

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES- ED 250

Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille

Par **Florent POURCIN**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Discipline : CHIMIE

Synthèse de nanoparticules de forme, taille et dispersion
contrôlées pour l'élaboration de couches composites aux
propriétés optiques modulables

Soutenu le 08/11/2018 devant le jury :

M. Dmitry ALDAKOV	CEA Grenoble	Rapporteur
Mme Isabelle LEDOUX-RAK	ENS Cachan	Rapporteur
Mme Suzanne GIORGIO	Aix-Marseille Univ	Examineur
M. Gérard BERGINC	Thales Optronics	Examineur
Mme Rose-Marie SAUVAGE	DGA/DS/MRIS	Membre invité
M. Jörg ACKERMANN	Aix-Marseille Univ	Directeur de thèse
M. Olivier MARGEAT	Aix-Marseille Univ	Co-directeur de thèse

Résumé

Les nanoparticules de métaux nobles possèdent des propriétés optiques étonnantes. Sous l'effet de la lumière, elles sont capables de résonner pour générer des plasmons de surface localisés. Ces plasmons absorbent ou diffusent la lumière aux longueurs d'ondes de ces résonances et sont fortement dépendants de la forme, de la taille et de l'environnement des nanoparticules. Pour l'or et l'argent, ces résonances se produisent dans le domaine spectral du visible jusqu'au proche infrarouge, colorant ainsi les solutions colloïdales et les matériaux dans lesquels elles sont introduites. Ces nanoparticules rentrent alors dans la composition de certains dispositifs nanostructurés tels que les photodétecteurs, les filtres optiques et les cellules photovoltaïques. Dans ce manuscrit, elles sont impliquées dans la conception de matériaux furtifs à des fins militaires.

Des nanoparticules d'argent de formes contrôlées ont été associées à un polymère pour élaborer de nouveaux matériaux hybrides déposables par voie liquide sous la forme de couches minces. L'un des avantages de cette méthode est de pouvoir modifier les propriétés optiques de ces matériaux en contrôlant l'organisation spatiale et la densité des nanoparticules dans la couche.

Un absorbeur quasi-parfait (98,8%) sur une gamme étroite de longueur d'onde a été obtenu en maintenant une très bonne dispersion des nanoparticules dans la couche, alors qu'un absorbeur large bande efficace (~90%) sur toute la gamme spectrale du visible a été réalisé en provoquant l'agrégation des nanoparticules. Une étude qualitative par microscopie et spectroscopie sur la densité et l'organisation des nanoparticules au sein de la couche mince a mis en évidence la présence de couplages plasmoniques de natures et d'intensités différentes en fonction de l'espacement entre les cubes. Il a été montré que les propriétés optiques mesurées étaient indépendantes de la nature du substrat utilisée, mais aussi indépendantes de l'angle de la lumière incidente sur une large gamme angulaire. Enfin, des systèmes multicouches déposés par voie liquide ont été explorés afin d'étendre l'absorption des couches jusqu'au proche infrarouge par l'ajout de matériaux tel que le l'oxyde de tungstène.

Abstract

Nanoparticles of noble metals have unexpected optical properties. Under the effect of light, they are able to resonate, generating localized surface plasmon resonances that are used in many applications. These plasmons absorb and scatter the light at the wavelengths of these resonances and are highly dependent on the shape, the size and the environment of the nanoparticles. For gold and silver, resonances occur in the spectral region ranging from visible to near infrared, dyeing their colloidal solutions and materials in which they are incorporated. These metal nanoparticles enter into the composition of nanostructured devices such as photodetectors, optical filters and photovoltaic cells.

In this thesis, they are applied for the design of stealth materials for military purposes. For this, controlled shapes of silver nanoparticles were blended within a polymer to develop new hybrid materials that are solution-processed as thin layers. One of the advantages of this method is to be able to modify the optical properties of these films by controlling the spatial organization and the density of the nanoparticles.

A quasi-perfect absorber (98,8%) in a precise range of wavelengths has been obtained by maintaining well-dispersed nanoparticles in the layer, while an effective broadband absorber (~90%) over the entire visible range has been achieved by triggering the aggregation of the nanoparticles. Microscopy and spectroscopy qualitative studies performed on the density and organization of the nanoparticles within the thin layers revealed the presence of plasmonic couplings of different natures and intensities as a function of the spacing between the cubes. It has been shown that the optical properties measured are independent of the nature of the substrates used and independent of the angle of the incident light on a wide angular range. Finally, solution-processing of multilayers systems was explored to extend the absorption of the layers to the near infrared by the addition of other materials such as tungsten oxide.

Mots-clés

Nanoparticules ; couches minces ; plasmonique ; absorbeur ; matériau hybride

Remerciements

Je tiens d'abord à exprimer mes sincères remerciements à Mme Isabelle Ledoux-Rak et M. Dmitry Aldakov pour avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteurs. Puis, s'ajoute à eux mes remerciements pour l'ensemble des autres membres invités ou examinateurs du Jury : Mme Suzanne Giorgio, M. Gérard Berginc et Mme Rose-Marie Sauvage.

Je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse Olivier Margeat et Jörg Ackermann pour leur confiance et leur soutien, mais également pour leurs nombreux conseils ainsi qu'en même temps la grande liberté laissée dans mon travail, ce que j'ai particulièrement apprécié.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Serge Nietzsche et Damien Chaudanson de l'équipe de microscopie du CINaM qui m'ont conseillé et parfois accompagné pendant les très nombreuses heures passées devant les microscopes électroniques. Mais aussi Igor Ozerov et Frédéric Bédu de la plateforme Planète du CINaM pour leurs précieux conseils, leur humour et leur enthousiasme.

Je tiens à remercier tous les membres de mon équipe (FUN) pour l'ambiance agréable et l'entraide quotidienne. Mais aussi toute l'équipe OPTO-PV du laboratoire IM2NP pour leur collaboration, leur sympathie ainsi que le temps qu'ils ont pris pour me conseiller et faire avancer ce travail.

Je remercie Miriam Carlberg avec qui j'ai particulièrement travaillé et appris sur le domaine de la simulation que je ne connaissais pas. Je remercie alors particulièrement Clément Reynaud qui a continué ce travail avec beaucoup de motivation dans les derniers mois de ma thèse.

Je remercie particulièrement mon amie et collègue de bureau Riva Alkarsifi, pour ses précieuses et longues discussions dans le but d'améliorer mon anglais. Je la remercie aussi pour sa gentillesse et tout le temps qu'elle a pris pour corriger mes présentations.

Un grand merci à mes amis Sadok Ben Dkhil et Yahia Didane pour m'avoir dès mon premier jour dans l'équipe considéré comme un ami, pour m'avoir formé aux différentes machines du laboratoire et surtout pour avoir gardé contact après leur départ.

Enfin, merci à mes amis Frédéric Brunel et Lucien Lavaud pour m'avoir permis de rire et apprécier encore plus la vie au laboratoire, mais aussi à l'extérieur lors de certaines soirées épiques.

Et bien-sûr, merci à ma famille sans qui tout cela serait évidemment impossible.

Je voudrais finir par remercier ma conjointe Julie pour son soutien et qui a accepté que je sois absent de nombreux jours, semaines, mois... pour écrire ce manuscrit.

Table des abréviations

LSPR	Résonances de Plasmon de surface localisé
FDTD	Finite Difference Time Domain
UV	Ultraviolet
DVLO	Derjaguin -Landau-Verwey-Overbeek
EG	Ethylène Glycol
PVP	Polyvinylpyrrolidone
MET	Microscope Electronique en Transmission
MEB	Microscope Electronique à Balayage
AFM	Microscope à Force Atomique
MC	Monocristallin
BC	Bi-cristallin
PC	Polycristallin
EM	Champ électromagnétique
CMO	Composites à matrices métalliques
CMC	Composites à matrices Céramiques
CMM	Composites à matrice métalliques
ALD	Atomic Layer Deposition
MIM	Métal-Isolant-Métal
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
CVD	Chemical Vapor Deposition
BAG	Boite à gants
TF-Ag	Trifluoroacétate d'argent
PVP 10	Polyvinylpyrrolidone 10 000 Mw
PVP 55	Polyvinylpyrrolidone 55 000 Mw
PVP 360	Polyvinylpyrrolidone 360 000 Mw
PVP 1,3M	Polyvinylpyrrolidone 1 300 000 Mw
DMSO	Diméthylsulfoxyde

Table des matières

Introduction.....	1
Chapitre I : Etat de l'art.....	8
Préambule	8
Introduction	8
I Nanoparticules d'argent, synthèse et propriétés optiques	9
I.1 Tendances et consommations	9
I.2 Les approches de synthèse	13
I.3 Réduction chimique en solution	16
I.4 Propriétés optiques des nanoparticules d'argent	26
II Les matériaux nanocomposites	33
II.1 Propriétés des matériaux composites	33
II.2 Les nanocomposites plasmoniques	35
II.3 Différents absorbeurs de lumière.....	38
III Notre démarche	42
Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques.....	52
Introduction	52
Contexte	52
I Synthèses et procédés	53
I.1 Les nanoprismes d'argent.....	54
I.2 Les nanocubes d'argent	57
I.3 La matrice hôte	63

II	Elaboration des couches absorbantes	69
II.1	Le choix de la forme des nanoparticules	69
II.2	Étude de la densité des nanocubes sur la réponse optique	74
III	Conclusion	91

Chapitre III : Réalisation d'un absorbeur large bande à base de nanocubes d'argent.....96

Introduction	96
---------------------------	----

Contexte	97
-----------------------	----

I	Agrégation des nanocubes dans la couche mince de PVP	98
----------	---	----

I.1	Agrégation en fonction de l'atmosphère	98
-----	--	----

I.2	Stabilité des nanoparticules en couches minces de polymère	100
-----	--	-----

I.3	Agrégation en boite à gants.....	103
-----	----------------------------------	-----

I.4	Agrégation à l'extérieur de la boite à gants.....	107
-----	---	-----

II	Élaboration d'une couche mince absorbante large bande	121
-----------	--	-----

II.1	Propriétés optiques	121
------	---------------------------	-----

II.2	Absorbeur large bande	125
------	-----------------------------	-----

III	Conclusion	126
------------	-------------------------	-----

Chapitre IV : Vers un absorbeur de l'UV-visible jusqu'à l'infrarouge..... 132

Introduction	132
---------------------------	-----

Contexte	133
-----------------------	-----

I	Synthèse et caractérisation des nanofils d'oxyde de tungstène	135
----------	--	-----

I.1	Nanofils d'oxyde de tungstène sous-stœchiométrique.....	135
-----	---	-----

II	Réalisation d'un matériau hybride métallique/oxyde-métallique	141
-----------	--	-----

II.1	Auto-organisation des nanofils observée par MET	142
------	---	-----

II.2	Croissance d'argent sur les nanofils de WO_{3-x}	143
II.3	Conclusion générale sur les nanofils de WO_{3-x}	149
III	Dispositifs multicouches	151
III.1	Système.....	152
III.2	Réalisation d'un absorbeur de très large bande entre 300 et 2,5 μ m	160
III.3	Etude de stabilité des nanofils de WO_{3-x} et des nanocubes d'argent	162
III.4	Conclusion.....	166
	Conclusion et perspectives.....	171
	Partie expérimentale	175
	ANNEXES	187
I	ANNEXE 1 : Utilisation des nanofils de Ag/WO_3 pour la détection du dioxyde d'azote	187
II	ANNEXE 2 : Synthèse des nanosphères d'argent	191
	Communications orales et par affiches	195

Introduction

Les révolutions technologiques majeures sont souvent le résultat d'une longue période de travail collectif et de compréhension d'un phénomène dont le point de départ est possible grâce au développement de nouvelles techniques de caractérisations. Ainsi, en 1959 lorsque Richard Feynman propose à la communauté scientifique d'orienter ses recherches vers l'infiniment petit ceci dans le but de pouvoir un jour manipuler les atomes, les outils pour y parvenir n'existent pas encore. C'est avec la découverte du microscope à effet tunnel (1983) [1] et du microscope à force atomique (1986) [2] permettant d'interagir sur la matière à l'échelle de l'atome que l'engouement autour des nanotechnologies a réellement commencé.

Aujourd'hui, le développement des nanotechnologies qui repose sur la maîtrise de l'infiniment petit continue et occupe une place toujours plus importante dans la recherche scientifique et chaque domaine semble trouver un intérêt à les utiliser [3]. Particulièrement, les secteurs aux forts potentiels industriels comme le biomédical, l'énergétique, l'électronique [4] et les nouveaux matériaux.

Parfois leur utilisation est remise en cause, notamment dans le secteur de l'agroalimentaire avec l'utilisation des nanoparticules en tant qu'agent de conservation ou antibactérien [5], [6], dont il est encore difficile de mesurer la toxicité et les conséquences sur la santé [7], [8]. Toutefois, dans le domaine militaire, les moyens financiers conséquents alloués aux nanosciences pour la défense témoignent que les nanotechnologies sont aujourd'hui d'une importance cruciale dans les thématiques de sécurité.

C'est notamment remarquable dans le développement des technologies de revêtements furtifs pour le matériel et l'effectif militaire qui comprend l'infanterie, les infrastructures mais aussi les véhicules terrestres et aériens. Généralement, les recherches sur la furtivité passive, qui définit les objets capables de soustraire eux-mêmes leurs signaux aux radars reposent en grande partie sur des principes de diffusion et d'absorption de la lumière basés sur la géométrie de l'objet [9] et de sa structuration de surface. Cette structuration est réalisée principalement par des procédés de gravures, d'évaporations ou de lithographies qui forment ainsi des structures nanométriques capables de limiter fortement la réflexion directe et de piéger efficacement la lumière incidente sans la laisser ressortir. En revanche, ces procédés ne sont souvent réalisables qu'à une échelle réduite et sont dépendants de la nature du support, ce qui limite alors les possibilités d'utilisations.

Les problématiques sur les terrains militaires évoluent et les conflits modernes demandent une plus grande adaptabilité de ces dispositifs. Cela implique de pouvoir changer facilement la réponse optique d'un objet pour répondre à une situation précise sans devoir repasser par des processus de fabrication longs et coûteux.

Le développement des matériaux nanostructurés par voie de synthèse chimique peut être une alternative. Le principal avantage de cette méthode est de pouvoir contrôler les propriétés optiques du matériau en modifiant directement sa composition avant même de l'appliquer comme revêtement. Ces matériaux sont des nanocomposites. Par définition, ils sont composés d'une matrice dans laquelle sont incorporés des nano-objets qui améliorent ou apportent de nouvelles propriétés spécifiques à l'ensemble. Ces nano-objets possèdent au moins une de leurs dimensions externes comprise entre 1 et 100 nm [10] et vont se différencier du matériau massif par un nombre accru d'atome de surface. Les caractéristiques physiques de ces objets nanométriques changent, et se traduisent par l'apparition de nouvelles propriétés chimiques, électriques et optiques surprenantes ou exacerbées.

Parmi ces nano-objets, les nanoparticules métalliques possèdent des propriétés étonnantes. Sous l'excitation de la lumière, les électrons libres de la bande de conduction de la nanoparticule commencent à osciller collectivement. Lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique incidente est identique à la fréquence de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance qui amplifie localement le champ électromagnétique autour et à l'intérieur de la nanoparticule. Les ondes lumineuses incidentes correspondantes à cette résonance sont alors absorbées et/ou diffusées par la nanoparticule. Ce phénomène est appelé résonance de plasmon de surface localisé (LSPR) et dépend de la morphologie de la nanoparticule, ainsi que de sa nature et son environnement proche. Pour les métaux nobles comme l'or et l'argent, ces résonances se produisent dans le domaine du visible jusqu'au proche infrarouge, colorant ainsi les solutions colloïdales et les matériaux les contenant. Historiquement, la coloration des vitraux et des céramiques au IV^e siècle par des nanoparticules d'or est la première utilisation connue des nanoparticules pour leurs propriétés optiques. L'objet le plus ancien étant la coupe de Lycurgue [11] arborant dans ses verres la couleur rouge caractéristique des nanoparticules d'or. En revanche, les premières synthèses volontaires de nanoparticules répertoriées sont réalisées qu'en 1857 par Michael

Faraday [12] dont les solutions très stables sont toujours observables au Faraday Museum de Londres.

Depuis l'avènement des microscopes électroniques, de nombreux progrès ont été réalisés ce domaine qui offre désormais un choix varié de synthèses de nanoparticules de tailles, de formes et de natures différentes. La position du pic LSPR dans le spectre d'absorption peut alors être précisément contrôlée et modifiée au besoin dans les limites de chaque matériau. Il devient alors possible, d'envisager la création d'une nouvelle famille de matériaux furtifs et originaux basés cette fois-ci sur l'absorption contrôlée de la lumière par des nanoparticules. Cependant, à l'intérieur de la matrice, le comportement des nanoparticules est différent de celui en solution. En effet, les résonances plasmoniques sont particulièrement sensibles à l'environnement proche autour de la nanoparticule. Ainsi, la présence de la matrice, du support ou d'autres nanoparticules peut impacter la position du pic LSPR mais également créer de nouvelles résonances. Il est donc indispensable pour chaque nouveau nanomatériau, de réaliser un travail sur la distribution spatiale des nanoparticules au sein de la matrice.

Le travail rapporté dans ce manuscrit de thèse est consacré à la réalisation et à l'étude optique de matériaux nanocomposites en couches minces. L'enjeu, est d'obtenir une meilleure compréhension des interactions entre la lumière et un matériau lorsque celui-ci contient des nanoparticules métalliques. En effet, l'introduction de ces nano-objets ajoute de l'absorption et de la diffusion qui influent alors grandement sur la réponse optique du matériau. Surtout lorsque celles-ci sont disposées de manière aléatoire au sein de la matrice.

Dans la pratique, cela revient à utiliser les nanoparticules pour contrôler la quantité de lumière traversant le matériau tout en minimisant celle réfléchi. L'objectif est par la suite de réaliser un absorbeur parfait capable de piéger complètement la lumière au sein de la couche. Dans ces couches, le polymère joue le rôle de la matrice et est transparent. Cela signifie que seul, il ne possède pas d'absorption dans la gamme d'étude spectrale. Ce système permet ainsi d'étudier plus clairement la contribution des nanoparticules au sein du matériau. Dans cette étude, les nanoparticules utilisées sont majoritairement en argent, seuls certains nanocomposites présentés dans le dernier chapitre contiennent de l'or et de l'oxyde de tungstène. La gamme spectrale de notre étude est alors limitée de l'UV jusqu'au proche infrarouge mais peut-être théoriquement étendue.

Ce travail est principalement expérimental. La totalité des nanoparticules utilisées dans ce manuscrit ont été synthétisées au laboratoire par voie chimique. Dans chaque cas, les conditions de mélange à un polymère ont été optimisées permettant de déposer ces nanocomposites sous forme de couches minces sur différents substrats. Les propriétés morphologiques des couches ont été étudiées par microscopie électronique, puis les propriétés optiques ont été déterminées avec des mesures de transmission, réflexion et diffusion appuyées dans certains cas par des mesures ellipsométriques ainsi que de la simulation réalisée en collaboration étroite avec l'équipe OPTO-PV de l'IM2NP (Aix-Marseille Université).

Cette bourse de thèse est financée par la Direction Générale de l'Armement (DGA) qui s'intéresse particulièrement à ces revêtements pour des applications de furtivité militaires. Cependant, ces travaux peuvent possiblement s'étendre à différents dispositifs utilisant les nanoparticules pour leur propriétés optiques comme par exemple : les filtres optiques, l'électronique ou encore les cellules solaires.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre principaux chapitres. Le **chapitre 1** commence par une introduction générale sur les nanoparticules d'argent, leurs synthèses et leurs propriétés optiques. Ensuite, un état de l'art sur les matériaux composites à base de nanoparticules et les absorbeurs parfaits est proposé.

Le **chapitre 2** est consacré à l'étude des nanoparticules dispersées dans la matrice de polymère sous forme de couche minces. Cette partie comprend les descriptions des synthèses, les choix des matériaux et leurs conceptions. Les effets de la densité des nanoparticules sur les propriétés optiques du matériau sont alors mis en évidence puis une couche d'absorption localisée quasi-parfaite dans l'UV est présentée.

Le **chapitre 3** s'intéresse au cas particulier où les nanoparticules s'agrègent dans la matrice. Dans cette partie, l'étude se concentre alors sur la compréhension et le contrôle de ce phénomène. Les nouvelles propriétés plasmoniques observées sont alors utilisées pour réaliser un absorbeur large bande sur toute la gamme spectrale du visible.

Dans le **chapitre 4**, des méthodes alternatives sont proposées pour élaborer un absorbeur large bande par l'empilement successif de couches contenant des nanoparticules de natures et de formes différentes. Plusieurs systèmes sont comparés puis un empilement à

base de nanofils d'oxyde de tungstène et de nanocubes d'argent est proposé pour réaliser un absorbeur très large bande de l'UV jusqu'au proche infrarouge.

Références

- [1] G. Binnig and H. Rohrer, "Scanning tunneling microscopy," *Surf. Sci.*, vol. 126, no. 126, pp. 236–244, 1982.
- [2] G. Binnig and C. F. Quate, "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986.
- [3] M. E. Vance, T. Kuiken, E. P. Vejerano, S. P. McGinnis, M. F. Hochella, and D. R. Hull, "Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 1769–1780, 2015.
- [4] "Plan nano 2022," 2018. [Online]. Available: <https://www.economie.gouv.fr/reunion-comite-executif-conseil-national-industrie>. [Accessed: 30-May-2018].
- [5] J. S. Kim, E. Kuk, K. N. Yu, J. H. Kim, S. J. Park, H. J. Lee, S. H. Kim, Y. K. Park, Y. H. Park, C. Y. Hwang, Y. K. Kim, Y. S. Lee, D. H. Jeong, and M. H. Cho, "Antimicrobial effects of silver nanoparticles," *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 3, no. 1, pp. 95–101, 2007.
- [6] A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, and N. von Goetz, "Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 4, pp. 2242–2250, 2012.
- [7] A. Jain, S. Ranjan, N. Dasgupta, and C. Ramalingam, "Nanomaterials in food and agriculture: An overview on their safety concerns and regulatory issues," *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 58, no. 2, pp. 297–317, 2018.
- [8] D. J. McClements and H. Xiao, "Is nano safe in foods? Establishing the factors impacting the gastrointestinal fate and toxicity of organic and inorganic food-grade nanoparticles," *npj Sci. Food*, vol. 1, no. 1, p. 6, 2017.
- [9] D. Howe, "Introduction to the Basic Technology of Stealth Aircraft: Part 2 — Illumination by the Enemy — Active Considerations," *Vol. 2 Aircr. Engine; Mar. Microturbines Small Turbomach.*, no. January 1991, p. V002T02A003, 1990.
- [10] the I. O. for Standardization, "ISO TS 80004-1," 2015. [Online]. Available: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004:-1:ed-2:v1:en>. [Accessed: 30-May-2018].
- [11] M. et al. Freestone, I., Meeks, N., Sax, "The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology," *Gold Bull.*, vol. 40, pp. 270–277, 2007.
- [12] M. Faraday, "The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 147, no. 0, pp. 145–181, 1857.

Chapitre I : État de l'art

Chapitre I : Etat de l'art

Préambule

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier le lien entre la structure d'un matériau nanocomposite et sa réponse optique, afin de réaliser un absorbeur parfait localisé ou sur une large bande spectrale. Plus particulièrement, lorsqu'il contient des nanoparticules métalliques générant sous l'effet d'un champ électromagnétique externe des plasmons de surfaces localisées. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur les métaux nobles (tels que l'or) et plus particulièrement sur l'argent qui présente, sous forme de nanoparticules, les réponses plasmoniques les plus intenses dans la gamme spectrale du visible. Puis nous avons étendu cette absorption jusqu'au proche infrarouge en utilisant des nanoparticules d'oxyde métallique (tungstène). Ces matériaux permettront d'ouvrir de nouvelles perspectives de recherches à la suite ces travaux de thèse.

Dans ce manuscrit, nous présenterons la fabrication de ces nanocomposites, puis leurs caractérisations optiques et morphologiques. Enfin nous appuierons nos données expérimentales par de la simulation FDTD et de l'ellipsométrie réalisées par nos collaborateurs.

Introduction

Le contrôle de la lumière est au cœur des problématiques concernant de nombreuses applications. En effet, certains dispositifs doivent en être protégés - parfois juste en partie - pour éviter d'être endommagés et d'autres au contraire l'utilisent et la transforment. Le développement des nanotechnologies a permis l'émergence de nouveaux matériaux pouvant répondre à ces besoins. En particulier, la faculté de structurer la matière à l'échelle de l'atome a considérablement augmenté la précision avec laquelle il est possible d'interagir sur la lumière et a permis d'ajouter de nouvelles propriétés physiques au matériau inhérentes au monde nanométrique. Cette nanostructuration permet maintenant de réaliser des nanomatériaux quasiment sur mesure pouvant répondre à des besoins ciblés. Par exemple, l'absorption, la diffusion et la réflexion d'un matériau peuvent être précisément contrôlées par l'ajout de nanoparticules métalliques dont les propriétés optiques dépendent principalement de leurs morphologies. La forme, la taille et la nature des nanoparticules

deviennent alors des paramètres pouvant être modifiés dans le but de changer la réponse optique globale d'un nanomatériau.

I Nanoparticules d'argent, synthèse et propriétés optiques

Une nanoparticule est un élément de matière composé de quelques atomes jusqu'à plusieurs millions d'atomes dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique. Plus précisément, lorsqu'elles n'excèdent pas 100 nanomètres. À cette échelle, la matière possède des propriétés physico-chimiques très différentes du matériau massif. En effet, le ratio d'atomes de surface sur celui dans le volume est beaucoup plus important. Cette caractéristique propre aux nanoparticules leur confère des propriétés physiques, chimiques, biologiques très attractives, et bien souvent différentes des matériaux classiques.

I.1 Tendances et consommations

Depuis une vingtaine d'année, l'intérêt de la recherche pour les nanoparticules d'argent ne cesse pas d'augmenter (voir Figure 1). Cette période peut être séparée en deux phases :

- Une première phase de développement des procédés de synthèses et de caractérisations qui ont permis d'obtenir des nanoparticules de tailles et de formes variées ;
- Puis une seconde phase de découverte correspondant à leurs applications dans les différents domaines de la chimie, physique et biologie.

La Figure 1 est un graphique représentant le nombre de publications contenant les mots « silver nanoparticles » en fonction de l'année de publication.

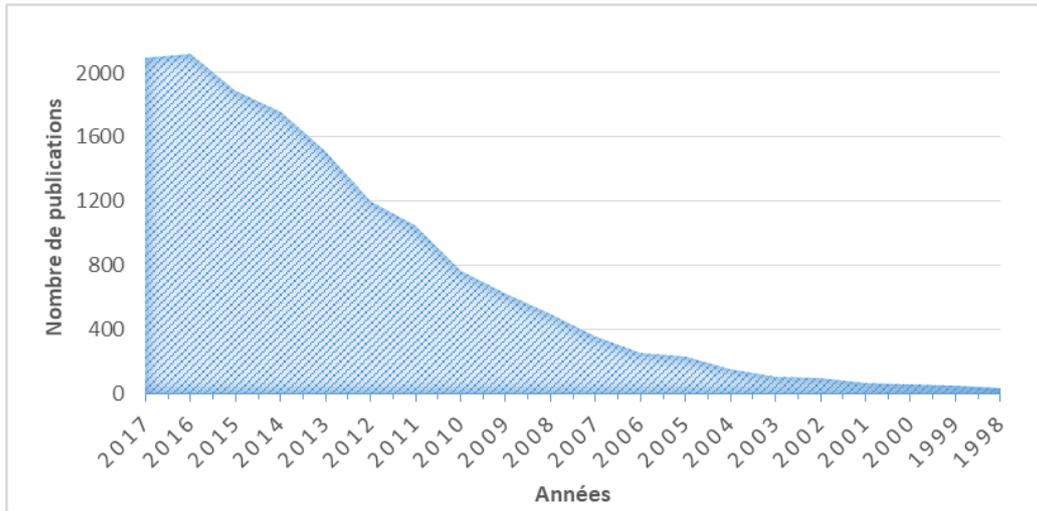


Figure 1 : Nombre de publications contenant "Silver nanoparticles" dans le titre selon la plateforme en ligne Web of Science en fonction de l'année de publication.

I.1.1 Applications générales

L'argent sous forme de nanoparticules possède des propriétés antibactériennes [1], [2] et [3], [4] remarquables. Ces nanoparticules sont alors utilisées depuis une dizaine d'années comme additifs dans de nombreux secteurs de l'industrie. La Figure 2 représente la consommation de nanoparticules en tonnes par secteur d'activité.

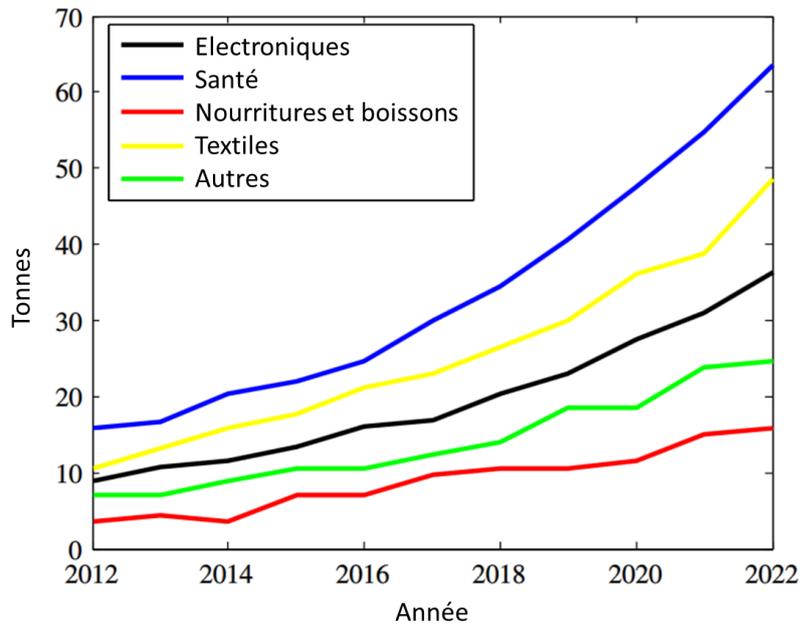


Figure 2 : Consommation estimée des nanoparticules d'argent en tonnes dans le monde par secteur et par année

Par exemple, elles sont présentes dans les textiles [5], [6], les emballages alimentaires [7], le matériel médical [8], [9] comme les scalpels et les cathéters ainsi que dans les résines et les implants dentaire [10], [11]. Mais plus surprenant encore, elles sont aussi présentes dans certains produits d'hygiène féminine et dans les dispositifs de contraception.

Le dernier secteur d'activité abordé ici est celui de l'électronique, où la demande en nanoparticules d'argent est en constante augmentation. Dans ce domaine, elles sont principalement utilisées pour leurs propriétés de conduction et leurs propriétés optiques. En effet, les nanoparticules d'argent rentrent dans la composition de nombreuses encres conductrices exploitées pour imprimer des circuits électriques [12], à relativement basse température [13], sur des supports qui peuvent être rigides ou flexibles [14], [15], comme les polymères et les textiles [16]. Les nanoparticules d'argent sont également très utilisées dans le domaine du photovoltaïque. En effet, ces encres permettent de réaliser l'une des deux électrodes conductrices de la cellule solaire. De plus, il a été démontré qu'il est possible d'obtenir des couches conductrices transparentes à base de nanoparticules d'argent [17], [18], ce qui pourrait représenter une innovation en rupture vis-à-vis de l'ITO (Oxyde d'Indium-Etain) qui est le matériau de référence dans cette catégorie. Pour rappel, les conducteurs transparents sont des matériaux utilisés pour les applications nécessitant de laisser passer la lumière tout en assurant la conductivité du matériau comme les OLEDs, les vitres intelligentes et les cellules photovoltaïques.

D'une manière générale, l'utilisation des nanoparticules d'argent directement en solution permet de baisser drastiquement les coûts de production des dispositifs électroniques. En effet, les méthodes classiques de dépôt des couches métalliques et notamment d'argent sont des techniques physiques d'évaporations sous vide qui sont plus onéreuses que la voie chimique en solution.

Les nanoparticules d'argent sont également utilisées pour leurs propriétés plasmoniques uniques. Elles rentrent dans la composition des détecteurs de composés chimiques ou biologiques dont l'objectif est d'utiliser l'exaltation du champ électromagnétique produite dans certaines conditions autour de la nanoparticule pour atteindre des seuils de détection inférieurs aux méthodes classiques tel que le test ELISA (10^{-9} ng/mL) [19],[20]. Cet effet est utilisé en spectroscopie de diffusion Raman exaltée par effet de surface (SERS) où le signal des molécules à la surface d'une nanoparticule d'argent

peut être améliorée de plusieurs ordres de grandeur ($10^5 - 10^{15}$) comparé à une analyse Raman classique [21],[22]. Il est alors possible dans certains cas de réaliser la détection d'une molécule unique [21],[23].

D'un point de vue purement optique, les nanoparticules d'argent rentrent dans la composition de nombreux matériaux nanocomposites comme les filtres optiques et les absorbeurs parfaits. Une revue des différents absorbeurs existants est présente à la fin de ce chapitre partie II.3.

I.1.2 Toxicité

Cette liste non exhaustive des utilisations parfois surprenantes des nanoparticules d'argent soulève aujourd'hui de nombreuses questions de santé publique. Aujourd'hui, la toxicité des nanoparticules d'argent une fois à l'intérieur du corps humain est encore à l'étude. Celle-ci est complexe et dépend à la fois de la morphologie [24], [25] des nanoparticules et de leurs stabilités [26], [27] une fois à l'intérieur du corps humain. En effet, lorsque les nanoparticules se dégradent sous l'effet de l'oxydation, elles relâchent des ions d'argent [28], [29] qui sont hautement cytotoxiques. Les nanoparticules sont donc parfois comparées à des chevaux de Troie capables de passer les barrières biologiques et certaines parois cellulaires, s'accumulant ainsi dans les différents organes [30]. Cette propriété est cependant utile lorsqu'il s'agit de transporter et délivrer des principes actifs médicamenteux [31]. Plusieurs études soupçonnent également les nanoparticules d'argent de provoquer des retards sur le développement et de nuire au système reproductif humain [32], [33]. L'impact sur l'environnement est également non négligeable. Les eaux usées [34] et les déchets contaminés par les nanoparticules sont aussi fortement nuisibles à l'environnement aquatique [35].

Au vu des prévisions de consommation déjà très élevées à court terme (voir Figure 2), la toxicologie des nanoparticules d'argent est donc plus que jamais d'actualité. En effet, la commission européenne a d'ores et déjà demandé l'avis du Comité Scientifique des Risques Sanitaires Emergents et Nouveaux (CSRSEN) qui s'occupe habituellement des crises et scandales alimentaires ou sanitaires. Dans son rapport de 2014, la CSRSEN a recommandé de mettre en place rapidement une évaluation des risques au cas par cas concernant l'utilisation des nanoparticules d'argent et d'encourager financièrement la recherche sur ce sujet. Au niveau national, l'agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) a repris ces recommandations en 2015 [36] rappelant que l'argent ne fait

pas parti de la liste des minéraux pouvant être utilisés en France comme additif alimentaire et recommandant l'utilisation des nanoparticules dans les applications uniquement si leur efficacité a préalablement été prouvée.

I.2 Les approches de synthèse

Depuis une vingtaine d'années, les procédés de fabrication des nanoparticules d'argent se sont multipliés. Il existe aujourd'hui de nombreuses voies de synthèses biologiques, physiques et chimiques [32],[33] permettant d'obtenir des nanoparticules adaptées aux besoins de l'utilisateur. Par exemple, pour des applications en biologie, les réactifs toxiques pour le corps humain sont évités car ils sont susceptibles de rester à la surface des nanoparticules en fin de synthèse [39]. Pour l'électronique, les synthèses sans ou avec peu de molécules organiques sont privilégiées afin de conserver la conductivité du matériau. Et enfin pour la plasmonique, les synthèses permettant de contrôler précisément la morphologie des nanoparticules sont les plus intéressantes. Les différentes voies de synthèses possibles pour la fabrication des nanoparticules d'argent sont résumées dans la Figure 3.

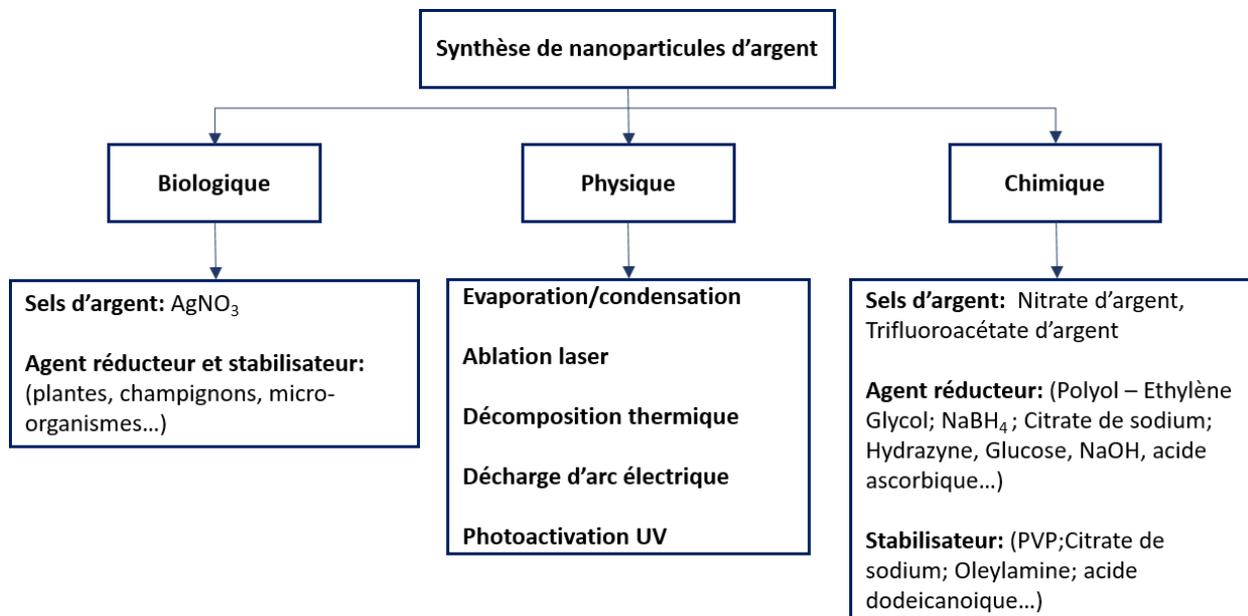


Figure 3: Différentes voies de synthèses pour la fabrication des nanoparticules d'argent

Toutes ces méthodes de synthèse peuvent être cependant séparées en deux catégories selon l'approche de construction utilisée pour la formation des nanoparticules.

I.2.1 Approche Top-Down

L'approche Top-Down - ou Descendante en français - présentée Figure 4 consiste à extraire directement d'un matériau massif des blocks nanométriques pour former des nanoparticules. Pour y parvenir, une grande quantité d'énergie doit être apportée au système. Ce qui est généralement réalisé par des méthodes mécaniques, thermiques et lithographiques à hautes énergies. Quelques exemples sont l'ablation laser [40], la décharge d'arc électrique [41], le broyage à billes [42] et la lithographie électronique [43].

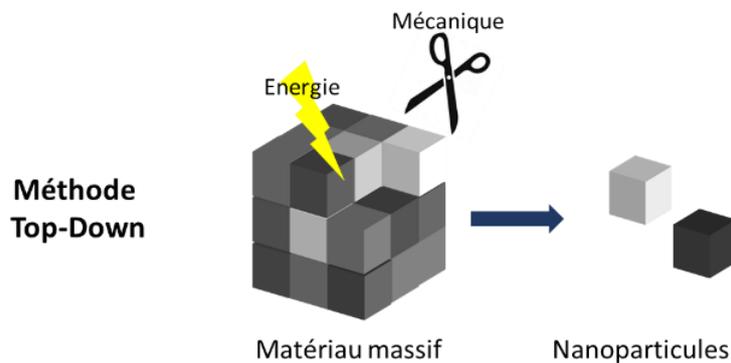


Figure 4 : Approche Top-Down ou Descendante

L'approche Top-Down est le plus souvent utilisée pour former directement des nanoparticules à la surface d'un substrat. Le nombre de nanoparticules synthétisées étant relativement faible, cette approche convient très bien aux applications où le besoin en nanoparticules reste localisé comme en lithographie. Cependant, dans cette approche, la qualité des nanoparticules est difficilement contrôlable, ce qui se traduit par la présence plus importante de défauts structuraux dans les nanoparticules. Certaines méthodes très énergétiques peuvent également modifier la nature cristalline de la nanoparticule. La cristallinité des nanoparticules peut alors ne pas correspondre à celle du matériau massif originel. Mais le principal inconvénient reste cependant le coût de production relativement élevé qui est déterminé par l'utilisation de techniques très consommatrices d'énergie ou utilisant le vide.

I.2.2 Approche Bottom-Up

Dans l'approche Bottom-up - ou Ascendante (voir Figure 5) en français - les nanoparticules sont construites à partir de précurseurs métalliques tels que des complexes ou des sels d'argent. Sous l'action d'un réducteur produit par voie chimique ou non chimique (température, irradiation...), les ions d'argent présents dans ces précurseurs sont réduits à l'état métallique puis, par de multiples collisions, des agrégats apparaissent et grossissent jusqu'à former des nanoparticules.

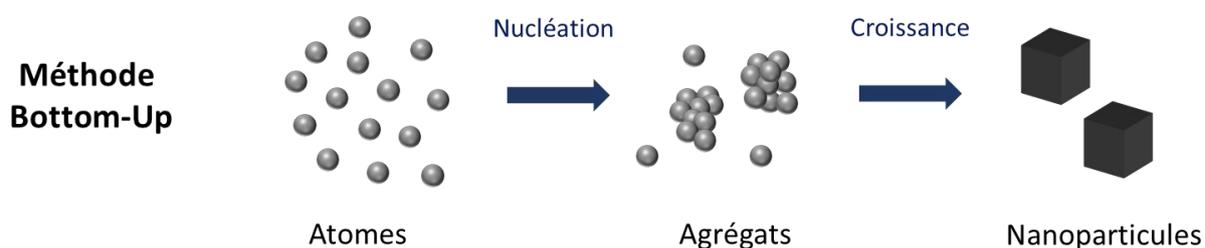


Figure 5: Approche Bottom-up ou Ascendante

Il existe de nombreux procédés de synthèses basés sur cette approche comme la photo-activation UV [44], la radiolyse [45], l'ALD (Atomic Layer Deposition) [46], la décomposition thermique [47], la synthèse hydrothermale [48], la sonochimie [49] et le procédé sol-gel [50]. Cependant, les méthodes de loin les plus utilisées pour synthétiser des nanoparticules d'argent sont aujourd'hui les réductions en solution de sels métalliques par l'action de réducteurs chimiques [51]–[55]. Le principal avantage de la réduction chimique en solution est de permettre un meilleur contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules. De nombreuses synthèses ont été développées et permettent aujourd'hui d'obtenir des nanoparticules d'argent de formes variées (voir Figure 6) dont voici quelques exemples : des cubes [56], [57], des prismes [58], des disques [59], des fils [52][60], des bâtonnets [52] ou encore des nanoparticules multi-branchées [61].

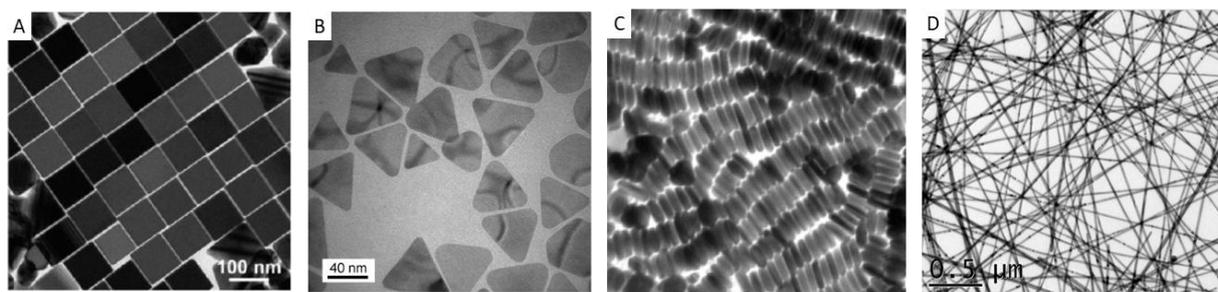


Figure 6: Images par microscope électronique en transmission de nanoparticules de formes : A) cubiques [52]; B) prismatique [58]; C) bâtonnets [52]; D) fils réalisés au laboratoire.

Toutes ces synthèses se différencient par la nature du réducteur, du solvant et du stabilisateur utilisés.

I.3 Réduction chimique en solution

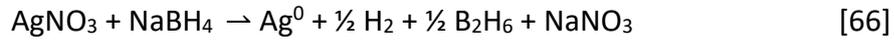
Les synthèses de nanoparticules d'argent par voie liquide respectent généralement le schéma suivant : un solvant, un agent stabilisateur et un agent réducteur en plus du sel d'argent. Dans le cas le plus simple, le solvant organique ou aqueux permet la solubilisation des différentes espèces et assure la diffusion des espèces. Le rôle de l'agent stabilisateur est quant à lui, d'éviter l'aggrégation des nanoparticules en fin de synthèse. Il existe alors deux mécanismes de protection des nanoparticules pour éviter l'aggrégation. Le premier est la répulsion électrostatique décrite par la théorie de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) [62] qui s'intéresse à la répulsion des particules entre elles par les charges présentes autour de leurs surfaces. Le second est thermodynamiquement un effet de nature entropique appelé « répulsion stérique » qui met en jeu l'espace occupé par les molécules à la surface des particules. Lorsque les deux phénomènes sont observés simultanément, la répulsion est appelée « électro-stérique ». Les agents stabilisateurs sont également appelés « ligands » et peuvent être des polymères ou des molécules. Enfin, le réducteur comme son nom l'indique permet la réduction des ions Ag^+ en argent métallique Ag^0 .

Pour comprendre cette réduction, il faut s'intéresser aux potentiels de réduction standard des différentes espèces de la solution. En effet, l'ion Ag^+ peut être réduit par de nombreux réducteurs chimiques courants. Cette capacité vient du fait que le couple redox $\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0$ a un potentiel standard de réduction dans l'eau de $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = + 0,799 \text{ V}$ [63], ce qui est assez élevé pour réagir ($\Delta E^0 = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^0_{\text{ox/Red}} > 0$) avec de nombreux agents réducteurs

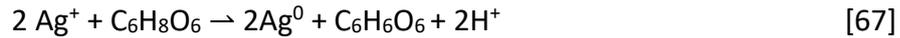
chimiques tels que le borohydrure de sodium (NaBH_4) $E^0 = -0,481 \text{ V}$ [64], le citrate de sodium $E^0 = -0,180 \text{ V}$ [63] et l'acide ascorbique $E^0 = +0,350 \text{ V}$ [65].

Réduction de AgNO_3 par :

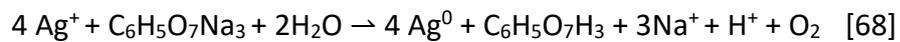
- Borohydrure de sodium :



- Acide ascorbique :



- Citrate de sodium :



I.3.1 Mécanismes de croissances

Le mécanisme de formation en solution des nanoparticules est difficile à étudier car ses différentes étapes ne sont présentes que dans un laps de temps très bref. Généralement, il est expliqué à l'aide du modèle théorique de LaMer et Dinegar (Figure 7) [69].

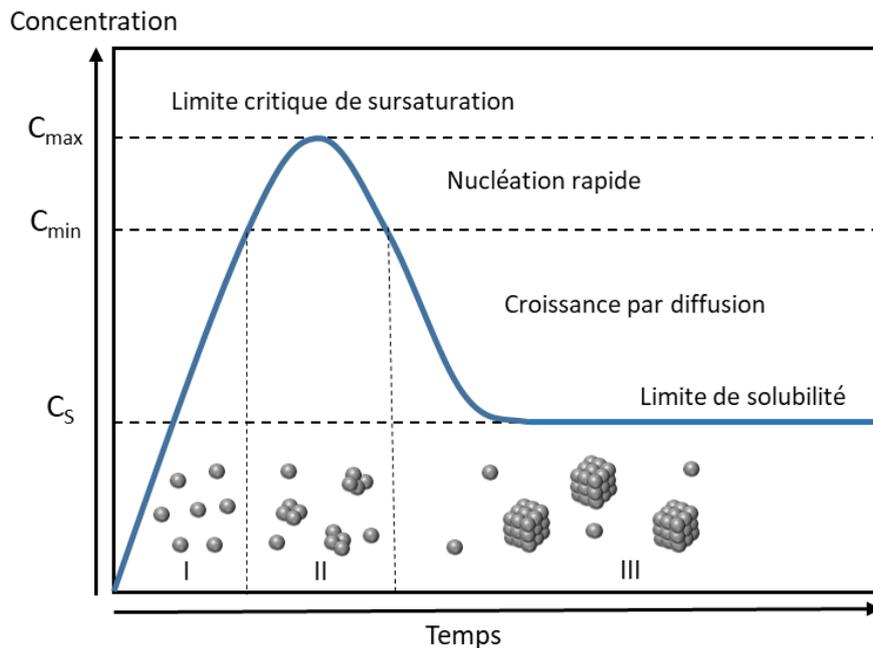


Figure 7: Processus de nucléation et croissance selon le modèle de LaMer [69].

Ce modèle décrit la formation de nanoparticules monodisperses à partir de solutions sursaturées en soluté. Sa particularité est de séparer la phase de nucléation et de croissance des nanoparticules en trois étapes distinctes.

Pendant la phase I de pré-nucléation, la réduction des ions Ag^+ produit des monomères dont la concentration augmente jusqu'à atteindre leur limite de solubilité (C_s). Il se forme alors des germes thermodynamiquement instables (de rayon $r < r_{\text{critique}}$) qui apparaissent et disparaissent tant que la limite critique de sursaturation n'est pas atteinte (C_{max}). Une fois atteinte, la phase II de nucléation rapide se produit sur une courte période de temps pendant laquelle des germes stables et homogènes sont formés. À ce stade, la concentration en monomère libre diminue brusquement et passe sous le seuil minimum de nucléation (C_{min}), entraînant l'arrêt de la nucléation. La phase III de croissance peut alors commencer avec la diffusion des monomères restant vers les germes qui grossissent et forment les nanoparticules jusqu'à l'épuisement du réactif.

Cependant, le modèle de LaMer est un modèle théorique qui ne peut pas s'appliquer directement à toutes les synthèses de nanoparticules. En effet, selon la nature des réactifs, de leurs stabilités et de la complexité des mécanismes de réductions mis en jeu, la formation des nanoparticules peut comporter des étapes supplémentaires ou encore des étapes peuvent se produire simultanément. Par exemple, la croissance peut démarrer alors que tous les germes ne sont pas encore créés. La dispersion en taille des nanoparticules en sera fortement impactée. De plus, en cas de problème de stabilité, les germes peuvent s'agréger et croître préférentiellement par ce mécanisme plutôt que par diffusion. Dans ce cas, il faut utiliser d'autres modèles qui intègrent l'instabilité des germes avec de nouveaux processus de croissances par coalescences [70][71].

Dans la partie suivante, nous avons choisi de présenter trois méthodes de synthèse par réduction chimique qui nous ont permis de réaliser les nanoparticules d'argent mais aussi celles d'or utilisées dans cette étude. Les motivations de ces choix seront discutées dans le chapitre 2 partie II.1. Pour l'instant, nous nous contenterons ici, d'évoquer les principes généraux de ces trois méthodes synthèses.

I.3.2 Méthode de Turkevich : réduction de HAuCl_4 par le citrate de sodium

La méthode de synthèse de John Turkevich [72] réalisée en 1951 est probablement encore aujourd'hui la plus utilisée pour réaliser une solution colloïdale de nanoparticules d'or. Evidemment, au cours des années, elle a été plusieurs fois revisitée [52][74] et parfois améliorée [75], mais le principe est resté sensiblement le même. La particularité de cette synthèse est d'utiliser l'ion citrate (voir Figure 8 d) comme agent réducteur de l'acide chloraurique (HAuCl_4) mais aussi comme agent de stabilisation des nanoparticules. Le mécanisme de cette synthèse a été de nombreuses fois discuté, mais celui le plus considéré aujourd'hui est le modèle proposé par Polte et al. [71] en 2010 basé sur ses observations expérimentales d'étapes intermédiaires de croissance par coalescence.

La simplicité de réalisation de cette synthèse est aussi un atout indiscutable. En effet, dans sa version originelle, une solution aqueuse d' HAuCl_4 est portée à ébullition puis est rajoutée une solution aqueuse de citrate de sodium. Enfin le mélange est laissé sous ébullition et agitation pendant 30 min pour obtenir des nanoparticules d'environ 20nm. Le citrate est un réducteur faible qui nécessite de la chaleur pour réduire le cation métallique. Son second rôle est d'assurer la répulsion électrostatique des nanoparticules, évitant ainsi l'agrégation. Comme évoqué précédemment, cette synthèse a été l'objet de nombreuses études. La première par Frens [76] a montré la possibilité d'ajuster la taille des nanoparticules entre 12 et 150 nm en modifiant le rapport HAuCl_4 /Citrate de sodium. Aujourd'hui, des chercheurs essaient encore d'en maîtriser tous les aspects. Par exemple, une récente étude s'est intéressée à l'influence du nombre de bulles de vapeur d'eau formées pendant l'ébullition sur la taille finale des nanoparticules (Figure 8) [77].

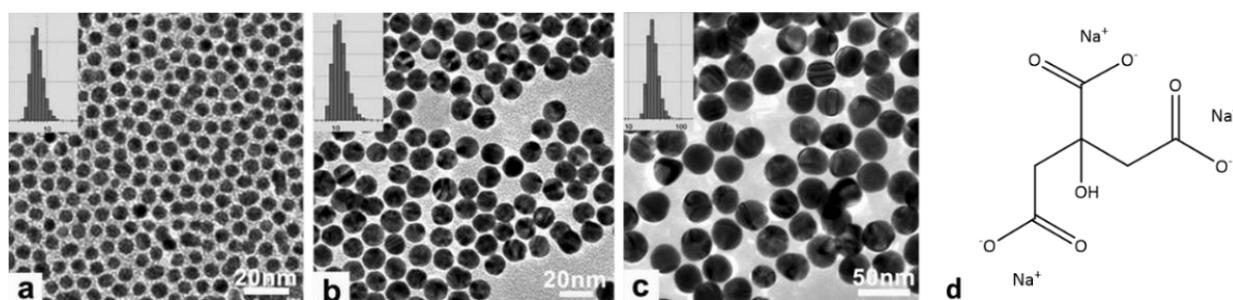


Figure 8 : Nanoparticules d'or sphériques dont le rapport HAuCl_4 /Citrate de sodium et les températures de chauffage ont été optimisés : a) 152°C avec 0,05wt% de citrate de sodium pour 0,01wt% d' HAuCl_4 ; b) 137°C avec 0,03 wt% de citrate de sodium pour 0,01wt% d' HAuCl_4 et c) 137°C avec 0,013wt% de citrate de sodium pour 0,015wt% d' HAuCl_4 [77] ; d) Structure moléculaire du Citrate de sodium

I.3.3 Synthèse en deux étapes : croissance contrôlée à partir de germes

La synthèse en deux étapes ou « seed-mediated growth » est très appréciée pour ses résultats reproductibles [58], [78] et son contrôle de la morphologie des nanoparticules d'argent [52], [79]. Elle repose sur le principe que les nanoparticules sont des sites de croissances privilégiés de la réduction des ions d'argent et que par conséquent l'ajout supplémentaire de précurseur va relancer la croissance, plutôt que de former de nouveaux germes, si toutefois le régime de nucléation est évité.

Le protocole de synthèse (voir la Figure 9) est généralement divisé en deux étapes séparées dans le temps, se rapprochant alors du modèle de LaMer (voir Figure 7), mais aussi parfois spatialement (nouveau milieu réactionnel) [80]. La première étape consiste à synthétiser une solution de petites nanoparticules de tailles homogènes et relativement stables. Il est parfois nécessaire d'ajouter un surfactant pour améliorer la stabilité du colloïde car il est impératif d'éviter les phénomènes de coalescence qui pourraient induire finalement une dispersion en taille importante.

Dans la seconde étape, une quantité variable de ces germes est prélevée pour être réintroduite dans un milieu réactionnel contenant un réducteur et éventuellement un autre surfactant. Une solution de précurseur d'argent est ensuite ajoutée progressivement. Il se produit alors une réaction d'autocatalyse [81], [82] qui va entraîner la réduction des ions argent directement à la surface des nanoparticules, démarrant ainsi le processus de croissance jusqu'à épuisement du précurseur d'argent.

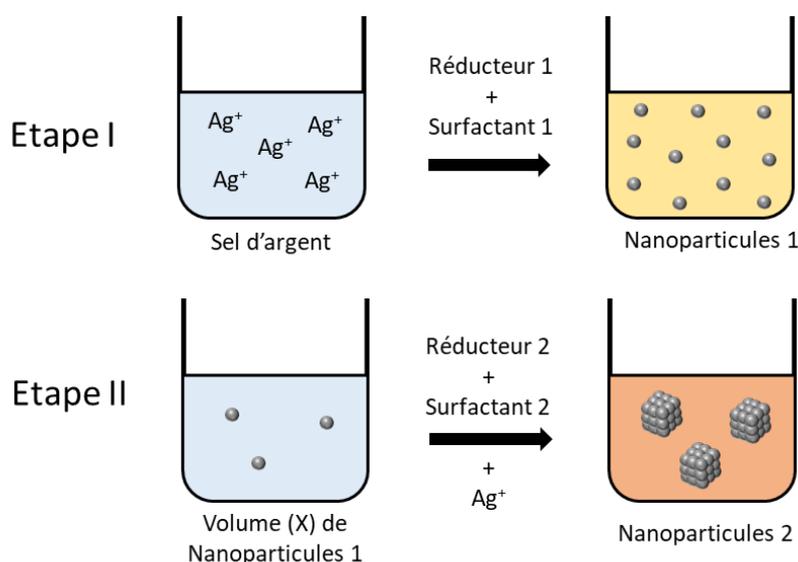


Figure 9 : Schéma de la synthèse avec étape intermédiaire utilisant des nanoparticules

La taille finale des nanoparticules peut être contrôlée en variant la quantité de germes introduite lors de la seconde étape et donc pour une quantité de précurseur d'argent identique : plus le nombre de germes sera grand, plus les nanoparticules seront petites [83].

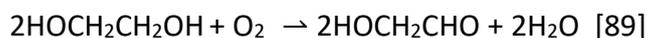
Les réducteurs les plus couramment utilisés lors de la formation des germes en milieu aqueux sont le borohydrure de sodium (NaBH_4) [58], et le citrate de sodium [84][85]. Le NaBH_4 est un réducteur fort qui va déclencher une phase de nucléation rapide avec l'apparition de nombreux germes mais de petite taille (<10 nm)[86]. Le citrate de sodium est lui un réducteur plus « doux » qui produit des nanoparticules de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre et peu monodisperses [86]. Ce dernier est donc souvent associé à un autre réducteur plus fort tel que le NaBH_4 [52][85] ou l'acide tanique [87] dont le rapport citrate/réducteur va permettre de contrôler la cinétique de formation des germes pendant la phase de nucléation et améliorer leurs morphologies. Il ne joue alors qu'un second rôle dans la réduction, mais permet une meilleure stabilisation que le NaBH_4 seul par exemple. En revanche, pour l'étape de croissance, le réducteur communément utilisé est l'acide ascorbique [58], [85] car c'est un réducteur plus faible que le citrate qui évite la création spontanée de nouveaux germes en solution.

Pour conclure, cette méthode de synthèse permet de modifier les espèces dans la solution entre l'étape de nucléation et celle de croissance. Le choix des réducteurs joue principalement sur la cinétique de l'étape de nucléation, ce qui a une influence directe sur la taille des germes et sur leurs dispersions. Alors que celui des surfactants peut avoir des conséquences sur la morphologie finale des nanoparticules.

I.3.4 Le Procédé Polyol

Le procédé Polyol est une méthode de synthèse en milieu organique qui permet de synthétiser une grande variété de nanoparticules d'argent [88]. Comme beaucoup d'autres synthèses, dans sa version la plus classique, elle fait intervenir un précurseur métallique, un agent réducteur et un agent stabilisateur. Cependant, étant donné sa robustesse et ses nombreuses variantes, c'est probablement le procédé par réduction chimique qui permet le contrôle le plus pointu des étapes de nucléation ainsi que de croissance, et par conséquent de la morphologie des nanoparticules.

Tout d'abord, un polyol est une espèce chimique composée de plusieurs groupements hydroxyle (OH) comme par exemple l'éthylène glycol (EG), le 1-5pentanediol et le 1,2-propanediol. Leur caractère polaire permet de solubiliser de nombreux sels métalliques tels que des acétates, des nitrates et des chlorures. L'éthylène glycol est le polyalcool le plus fréquemment utilisé. Dans la réaction, il joue le rôle du solvant mais également celui de l'agent réducteur. Pour cela, il doit être chauffé en présence de l'oxygène de l'air. En effet, sous l'effet de la température, généralement choisie autour de 150°C, il s'oxyde pour former un glycolaldéhyde.



Le glycolaldéhyde va être généré continuellement au cours de la réaction et sa vitesse de formation va être fortement dépendante de la température [89]. Le surfactant utilisé pour stabiliser les nanoparticules dans le cas de l'argent est très souvent le Polyvinylpyrrolidone (PVP), qui agit par effet stérique. Comme nous le verrons juste après, il a également un rôle très important dans la croissance des nanoparticules [90], [91].

La particularité du procédé polyol est de pouvoir obtenir des nanoparticules de formes très différentes en ne procédant qu'à des modifications expérimentales relativement simples de la synthèse. Younan Xia et son équipe qui sont très actifs dans ce domaine ont développé toute une série de synthèses de nanoparticules d'argent basée sur le procédé polyol. Ils ont étudié les effets de la PVP [92],[93], de l'introduction d'espèces oxydantes [94],[95], [96], ainsi que du changement de nature du précurseur [56] sur la morphologie des nanoparticules et la

stabilité de la réaction. Ils ont également découvert une méthode pour réduire le temps de formation des nanocubes d'argent à moins d'une heure contre plus de 24h auparavant [97]. Pour cela ils ont introduit un intermédiaire de réaction, le NaSH, qui accélère la formation des nanocubes en catalysant la réduction du sel d'argent par la formation d'un intermédiaire solide d'AgS₂. Aujourd'hui la liste des formes possibles des nanoparticules d'argent que l'on peut obtenir grâce au procédé polyol est conséquente [88], quatre d'entre elles sont présentées dans la Figure 10 ci-dessous.

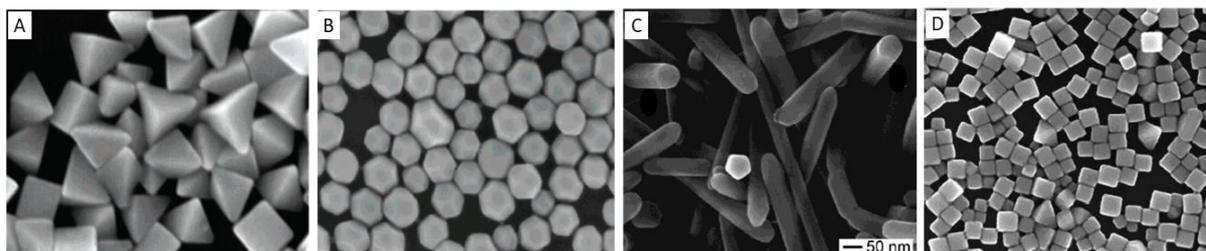


Figure 10: Nanoparticules synthétisées par procédé polyol : A) Bipyramide [96]; B) Cubes tronqués [95]; C) Fils [92] et D) Cubes [97].

Cependant ce procédé est très sensible aux contaminations extérieures et à la pureté des réactifs. Certains ions, même sous forme de traces, sont capables de perturber la formation des nanoparticules. Pour éviter cela, il faut suivre un protocole de nettoyage du matériel et certaines règles techniques très rigoureuses [97], afin d'assurer la bonne reproductibilité des synthèses.

I.3.5 Contrôle de la morphologie des nanoparticules dans le procédé polyol

Dans le procédé polyol, la forme des nanoparticules peut être contrôlée par deux principes distincts : la sélectivité des germes lors de l'étape de nucléation et la sélectivité des plans lors de l'étape de la croissance. Ces deux principes sont souvent combinés afin d'obtenir des nanoparticules monodisperses.

Pour comprendre comment se produit la sélection des germes lors de l'étape de nucléation, il faut s'intéresser à leurs structures cristallines. En effet, la forme des germes est déterminée par la structure cristallographique la plus énergétiquement favorable. Dans le cas de l'argent, qui cristallise dans un système cubique face centré (cfc), les plans cristallins formant les faces

des germes sont les {100}, {111} et {110} (voir figure 12). Trois types de germes peuvent alors se former : les germes monocristallins sans défaut apparent (voir Figure 11 A SC), les germes bi-cristallins (voir Figure 11 B) et les germes polycristallins [98]. La formation des germes polycristallins est énergétiquement plus favorable car ses faces sont composées principalement de plans {111} qui ont une énergie de surface inférieure aux plans {100} [99]. Ils ont donc tendance à être beaucoup plus nombreux que les germes monocristallins.

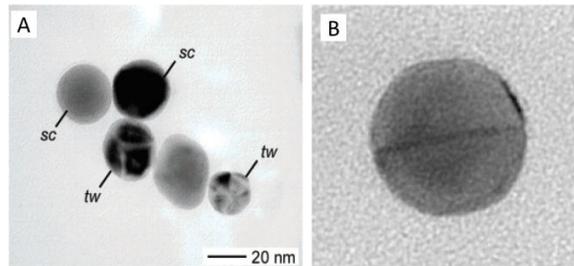


Figure 11: Image MET de germes d'argent avec ou sans joints de grain : A) germes monocristallin (SC) et polycristallin (tw) [95] ; B) germe bi-cristallin [96].

Généralement, les germes monocristallins (MC) sont des cuboctaèdres (voir Figure 12) qui lors de l'étape de la croissance peuvent aboutir à des sphères, des cubes et des octaèdres. Alors que les germes bi-cristallins (BC) permettent la formation de bipyramides (voir Figure 12) et les germes polycristallins (PC) de nanofils (voir Figure 12). Les différentes morphologies issues d'un même type de germe sont obtenues grâce à l'action de l'agent stabilisateur. Ce point est discuté dans la suite de cette partie.

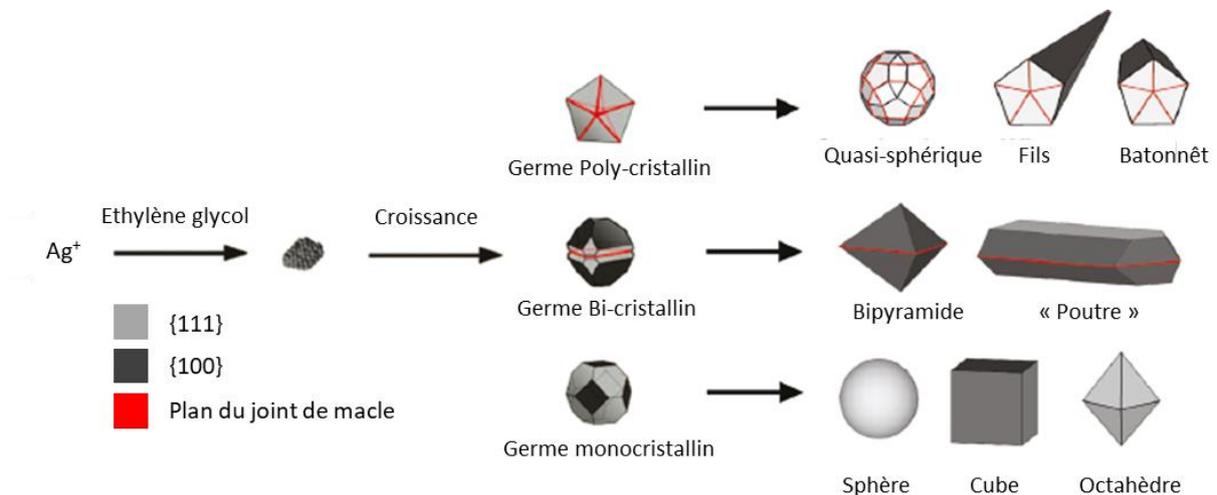


Figure 12: Illustration des différentes formes de nanoparticules d'argent possibles selon la nature du germe utilisé modifié à partir de la référence [88].

Cependant, la présence simultanée des trois types de germes ne permet pas d'obtenir des nanoparticules de forme monodisperse. La méthode pour y parvenir est d'introduire au début de la réaction des espèces chimiques qui vont favoriser la dissolution sélective des germes pour ne laisser finalement qu'une ou deux des trois structures cristallines. Ce procédé se base sur les différences de réactivités des germes vis-à-vis de l'oxydation. Il a été montré que les défauts de structure présents dans les germes PC et BC sont des sites catalytiques d'oxydation de la surface de l'argent [100]. Un moyen de contrôler cette oxydation est d'ajouter des ligands de coordinations tels que Cl^- et Br^- . Le couple Cl^-/O_2 va alors permettre de dissoudre les germes PC et BC ne laissant majoritairement que des germes MC [95]. Alors que le couple Br^-/O_2 moins réactif, ne va dissoudre que les germes PC [96], augmentant fortement la proportion de germe BC.

De manière inverse, pour favoriser l'apparition des germes PC, il est possible d'ajouter des ions fer(II) qui vont protéger la surface des germes de l'oxydation en désorbant les molécules d' O_2 [94].

Une fois la sélection des germes effectuée, il est également possible d'induire par le choix du surfactant une forme préférentielle aux nanoparticules lors de l'étape de croissance. Généralement, pour un cfc métallique, les énergies de surfaces des différents plans cristallins composant les faces du cristal suivent l'ordre suivant $\gamma\{111\} < \gamma\{100\} < \gamma\{110\}$ [99]. Cela signifie que la croissance favorisera l'apparition des faces dont le plan cristallin est $\{111\}$ dans le but de minimiser l'énergie de surface de la nanoparticule. Maintenant, pour induire une autre forme à la nanoparticule, il faut diminuer l'énergie surfacique du plan $\{100\}$ pour faciliter son expression. Un des moyens d'y parvenir est d'introduire un surfactant possédant une interaction préférentielle avec le plan $\{100\}$ qui va le stabiliser et inverser le rapport d'énergie : $\gamma\{111\} > \gamma\{100\}$. C'est notamment le cas du PVP, qui possède une forte préférence pour se lier avec les atomes du plan $\{100\}$ [101].

La Figure 13 ci-dessous illustre ce principe pour le cas d'un germe monocristallin [99].

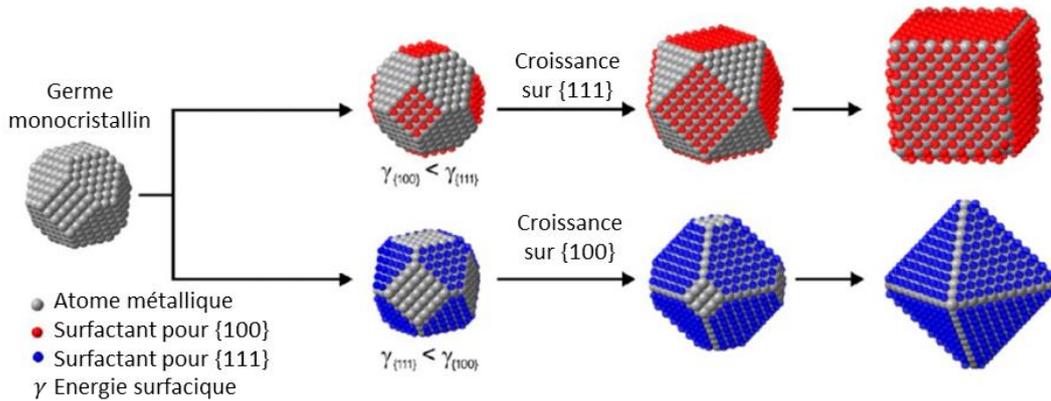


Figure 13: Illustration de l'étape de croissance d'une nanoparticule monocristalline en fonction du surfactant utilisé. Modifié à partir de la référence [99].

Sur cette figure est représentée en rouge, l'action d'un surfactant comme le PVP stabilisant les faces {100} ($\gamma_{\{111\}} > \gamma_{\{100\}}$) du germe dodécaédrique, permettant ainsi la croissance préférentielle sur les faces {111} pour former un cube. Et la figure montre, en bleu, un surfactant, comme le citrate, qui se lie majoritairement sur les plans {111} du germe [99], favorisant la croissance sur le plan {100} pour former un octaèdre. Dans les deux cas, le raisonnement reste valable tant qu'il y a assez de surfactants en solution pour recouvrir chaque nouvelle zone créée [93]. Sinon la croissance favorise de nouveau la face la moins énergétique.

I.4 Propriétés optiques des nanoparticules d'argent

La réponse optique d'un métal est conditionnée par sa structure électronique. Les électrons de conduction sont faiblement liés au noyau, ce qui leur permet de se déplacer sous l'effet d'un champ électromagnétique (EM) extérieur autour de leurs positions d'origines. Cette propriété est caractérisée par la permittivité diélectrique du matériau qui représente la manière dont un champ électrique influence l'organisation des charges électrique. Dans le cas spécifique des nanoparticules métalliques, le déplacement des charges sous un champ EM est confiné dans le volume de la nanoparticule. Cela peut conduire à des phénomènes de résonances amplifiant localement le champ EM à l'intérieur et autour de la nanoparticule. Ces résonances sont appelées « résonance de surface de plasmon localisées » (LSPR). Elles sont responsables de l'exaltation des phénomènes de diffusion et d'absorption observables pour les nanoparticules métalliques.

I.4.1 Résonance de plasmon de surfaces localisées : nanoparticules d'argent

Pour comprendre comment se crée la résonance de plasmon de surfaces localisées d'une nanoparticule métallique, il faut se placer dans le cas le plus simple, c'est-à-dire celui d'une nanoparticule sphérique de taille très inférieure à la longueur d'onde incidente. Dans ce cas, le champ électrique peut être considéré comme uniforme à l'intérieur de la nanoparticule. C'est l'approximation quasi-statique ou approximation dipolaire, utilisée notamment pour simplifier de nombreux calculs dans les simulations. Elle permet de décrire le phénomène de LSPR comme un dipôle électrique dont les électrons oscillent collectivement entre les pôles positifs et négatifs. La Figure 14 illustre le phénomène de LSPR avec cette approximation.

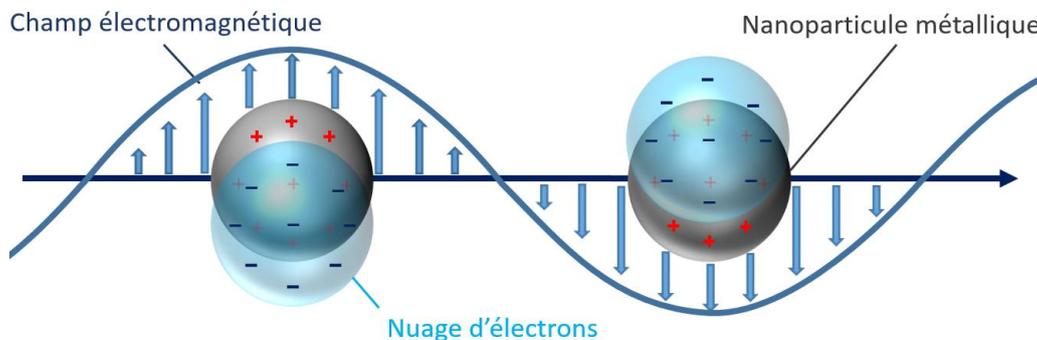


Figure 14: Représentation de la résonance de plasmon de surfaces localisées

Pour approfondir, lorsqu'une nanoparticule métallique est soumise à un champ électromagnétique externe dont les longueurs d'ondes sont plus grandes que la taille de la nanoparticule, les électrons de conduction se déplacent dans la direction opposée au champ électrique, puis sont ramenés à leur position d'équilibre par une force de rappel coulombienne avec le cœur cationique immobile de la nanoparticule. Le champ électrique est uniforme, le nuage d'électrons de la nanoparticule oscille alors collectivement. Il en résulte un excès de charges positives et négatives alternant de part et d'autre de la nanoparticule assimilable à un dipôle électrique. Deux phénomènes sont alors observables dès que la fréquence de l'onde incidente devient égale à la fréquence propre de cette oscillation : la diffusion et l'absorption de la lumière incidente.

La diffusion est la réémission élastique dans toutes les directions d'une partie des photons de la lumière incidente à la fréquence de résonance du dipôle. Tandis que l'absorption est le processus irréversible résultant de la conversion des photons incidents en énergie excitant et

déplaçant les électrons à la surface de la nanoparticule. En effet, pendant l'oscillation, les électrons perdent une partie de leur énergie par dissipation thermique sous forme de vibration (phonons) à cause de la résistance électrique du matériau.

Pour les nanoparticules de métaux nobles comme l'argent, la résonance se situe dans la gamme spectrale du visible.

I.4.2 Influence de la taille

Pour les petites nanoparticules d'argent dont le diamètre est inférieur à 30 nm, les modes de résonances sont majoritairement dipolaires [102]. Lorsque la taille de nanoparticule augmente, le champ électrique à l'intérieur de la nanoparticule n'est plus uniforme (voir Figure 15). L'onde électromagnétique incidente peut alors se coupler avec des résonances complexes d'ordres plus élevés. Ce sont par exemple des quadripôles, avec deux pôles positifs et deux pôles négatifs.

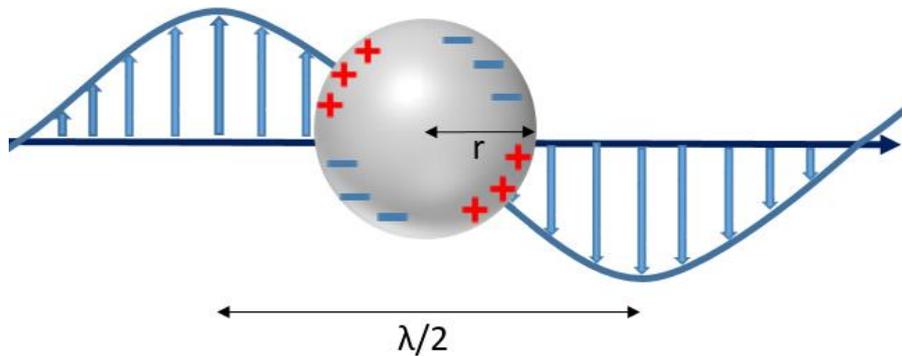


Figure 15 : Résonances multipolaires d'une particule de rayon r du même ordre de grandeur que la longueur d'onde λ

L'absorption est dominante pour les nanoparticules d'argent de petite taille (<50 nm) pour les modes dipolaire et quadripolaire [103]. Cependant lorsque la taille des nanoparticules augmente, le rapport s'inverse et la diffusion prend le dessus [103].

Chapitre I : État de l'art

L'augmentation de la taille provoque également un décalage de la résonance vers les basses énergies ainsi que l'élargissement du pic (voir Figure 16). En effet, plus la taille augmente, plus les charges s'éloignent de leurs positions d'origines. La force de rappel devient alors plus faible et la période augmente entre chaque oscillation. Cela se traduit par une résonance moins énergétique qui va se décaler vers le rouge [104]. Comme évoqué précédemment, le champ électrique dans les nanoparticules supérieures à 50 nm n'est plus homogène. Plusieurs modes de résonances complexes peuvent donc exister en même temps. Dans les nanoparticules supérieures à 50 nm, ces modes deviennent alors dominants et provoquent des effets de retards qui augmentent la largeur du pic d'absorption et provoquent un décalage également vers le rouge [105].

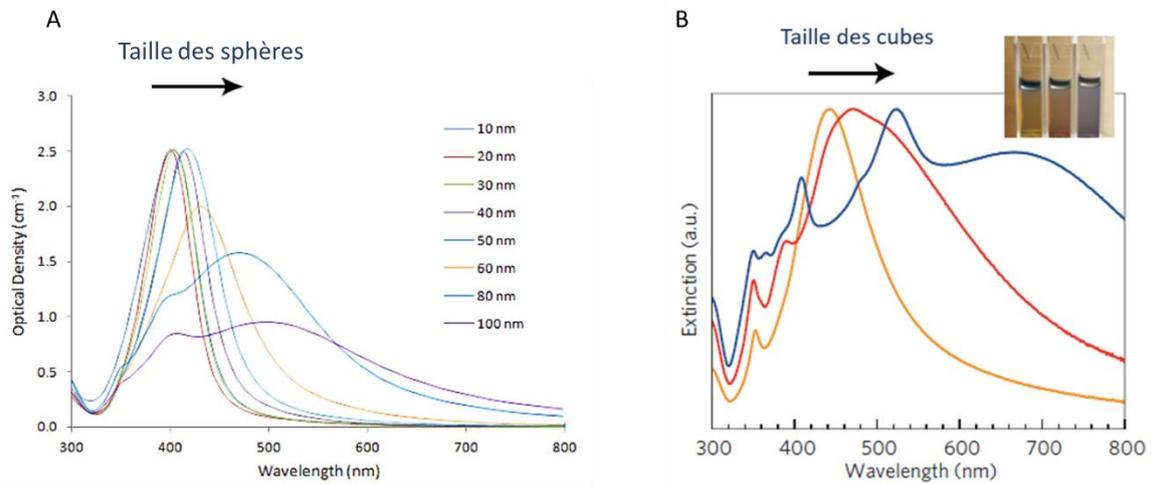


Figure 16: Effet de la taille sur la résonance de plasmon de surfaces localisées sur A) des sphères d'argent [106] et B) des cubes d'argent de 56nm ; 80nm et 130 nm dans l'eau [107].

I.4.3 Influence de la forme

La polarisation de surface (séparation des charges) est le facteur le plus important qui détermine la position du pic LSPR. Elle varie en fonction de la taille mais aussi en fonction de la forme des nanoparticules.

La Figure 17 montre les profils d'absorption, de diffusion et d'extinction (absorption + diffusion) calculés par DDA (Discrete Dipole Approximation) dans l'eau pour une sphère (A), un cube (B) et un prisme (C), tous de la même taille $d=40\text{nm}$.

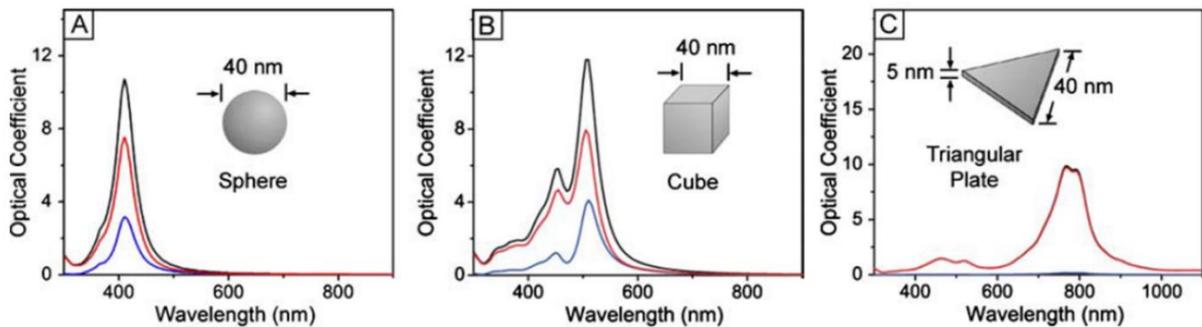


Figure 17: Effet de la forme sur la section efficace d'absorption en rouge, de diffusion en bleu et d'extinction en noir calculé par DDA pour A) une sphère de 40 nm, B) un cube de 40 nm et C) un prisme de 40 nm dans l'eau [108].

Dans le cas de la sphère, un pic dipolaire à 410 nm et un épaulement quadripolaire à 370 nm sont observés. Pour le cube et le prisme, les pics principaux sont fortement décalés vers le rouge. Dans ces derniers, les charges ont tendance à s'accumuler dans les coins pointus [109], le champ électrique en ces points est alors plus fort et induit une plus grande séparation des charges à la surface de la nanoparticule. Suivant le même raisonnement que l'effet de taille, une meilleure séparation des charges induite cette fois-ci par une différence de géométrie provoque un affaiblissement de la force de rappel et donc un décalage de la fréquence de résonance.

En comparant la sphère et le cube, le nombre de pics de résonance est plus important pour le cube. Il correspond au nombre de possibilité de polariser la nanoparticule. La différence entre la sphère et le cube est purement géométrique. Le cube possédant plus de mode d'excitation [110], de par l'abaissement de sa symétrie. Lorsque la symétrie de la forme est encore

abaissée comme dans le cas du prisme, la séparation des charges est encore plus efficace [104]. Ce qui explique la position quasiment dans l'infrarouge du pic principal du nanoprisme.

La Figure 18 permet de localiser les LSPRs en fonction de la forme des nanoparticules d'argent sur le spectre de la lumière visible. Cette représentation permet de remarquer qu'il est possible de couvrir l'intégralité du spectre visible en n'utilisant que des nanoparticules d'argent.

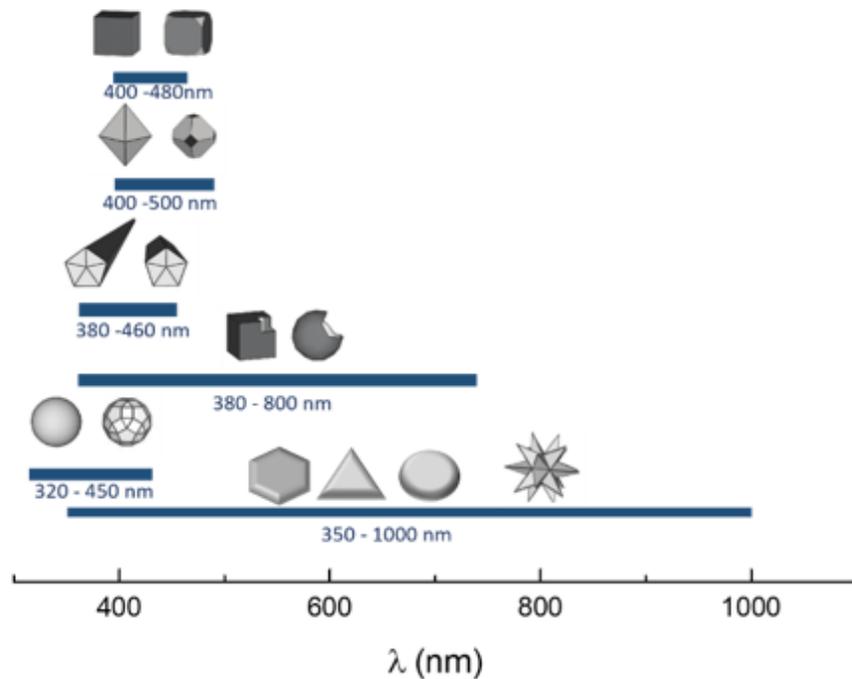


Figure 18: Localisation des LSPR de différentes formes de nanoparticule d'argent sur le spectre visible de la lumière.

I.4.4 Influence du milieu environnant

Les propriétés optiques des nanoparticules d'argent dépendent également de l'environnement proche. La Figure 19 illustre ce phénomène, où une nanosphère d'argent fixée sur un substrat de SiO_2 est recouverte successivement de liquides possédant des indices optiques différents. Le changement brutal d'indice entre celui de l'air ($n = 1$) et celui de l'huile ($n = 1,44$) provoque un fort décalage de la position du pic LSPR, visible sur le spectre entre la courbe **a** et la première des courbes **b**. Puis lorsque l'indice augmente encore, la résonance continue de se décaler vers le rouge avec une valeur de 1,6 nm par 0,01 d'indice [111].

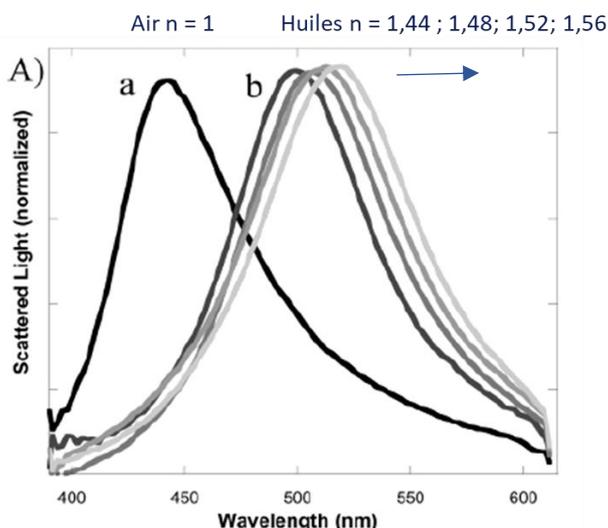


Figure 19: Effet de l'indice optique de l'environnement proche sur la LSPR d'une nanosphère d'argent sur un substrat de SiO_2 . a) $n=1$; b) $n= 1,44 ; 1,48 ; 1,52 ; 1,56$ [111]

Lorsque l'indice de réfraction du milieu environnant augmente, il se produit une accumulation de charges autour de la nanoparticule, c'est-à-dire une polarisation du milieu. La charge nette de la nanoparticule diminue, ce qui a pour effet une fois encore d'affaiblir la force de rappel sur les électrons et donc de décaler la LSPR vers le rouge.

Cela signifie que pour une forme et une taille de nanoparticules données, la position du pic LSPR en solution dépend du solvant utilisé mais également de la nature du greffage à la surface des nanoparticules. Le choix du procédé de synthèse est donc important car le stabilisateur utilisé (PVP, citrate...) reste à la surface des nanoparticules. Dans le cas d'un dépôt en couche mince ou lorsque les nanoparticules sont incluses dans un polymère, la couche protectrice formée par les ligands doit être également prise en compte dans la réponse optique du matériau. Pour s'en affranchir, il est possible de choisir une matrice de la même nature que le greffage utilisé pendant la synthèse. Si cela est impossible, un échange de ligand à la surface des nanoparticules peut être réalisé pour adapter la surface au milieu souhaité.

II Les matériaux nanocomposites

II.1 Propriétés des matériaux composites

Dans la partie précédente, nous avons vu comment synthétiser des nanoparticules métalliques de différentes morphologies, puis nous avons mis en évidence leurs propriétés optiques uniques. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à des matériaux utilisant les propriétés plasmoniques des nanoparticules pour des dispositifs optiques.

II.1.1 Les composites classiques

Pour commencer, un matériau composite est un assemblage de deux ou plusieurs matériaux non miscibles dont l'association apporte de nouvelles propriétés que l'on ne retrouve pas dans chacun des matériaux pris séparément. Dans le cas le plus simple, il est composé d'une phase continue appelée « matrice » et d'une phase discontinue micrométrique appelée « renfort » (Figure 20). La matrice assure la cohésion de l'ensemble et sa nature (verre, polymère, céramique) détermine les différentes applications envisageables. De leur côté, les renforts sont présents pour subir les efforts mécaniques et apporter des nouvelles propriétés (résistance à l'usure, allègement...) tout en occupant un espace limité du matériau [112].

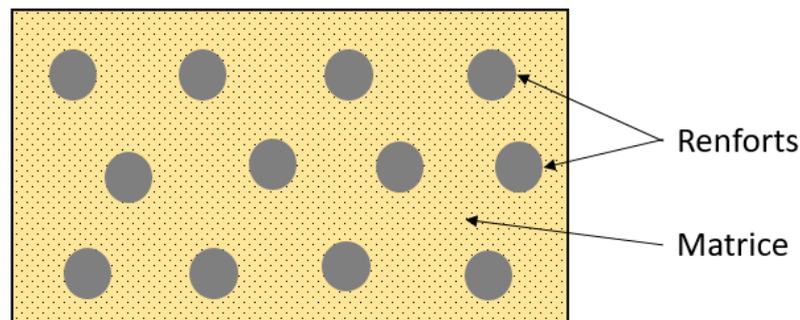


Figure 20: Représentation d'un matériau composite avec les renforts en gris et la matrice en jaune

Les matériaux composites sont classifiés en fonction de la nature de leur matrice. Ils sont généralement regroupés en trois grandes familles : les composites à matrices organiques (CMO), à matrices céramiques (CMC) et ceux à matrices métalliques (CMM). Les CMO sont de loin les composites les plus répandus. Ils sont élaborés pour la plupart à partir de polymères peu onéreux et possèdent un excellent rapport performance/prix. En effet, 95% de la

production des CMO est consacrée aux applications de grande diffusion qui se retrouvent dans la vie courante. Le reste des CMO (5%), les CMC et les CMM sont du fait de leurs coûts de production élevés utilisés pour des applications de haute technicité comme par exemple pour l'aérospatial, le militaire, le nucléaire et l'automobile.

II.1.2 Les nanocomposites

Les matériaux nanocomposites sont de la même composition que les matériaux composites classiques à la différence que l'un ou plusieurs des matériaux utilisés pour l'assemblage sont à l'échelle nanométrique [113]. Le rapport surface/volume d'un nano-objet est très élevé en comparaison d'un objet micrométrique. Les interfaces avec la matrice sont alors donc beaucoup plus grandes et nombreuses, ce qui améliore les échanges matrice-renforts et permet dans certains cas de surpasser mécaniquement les composites classiques. Dans d'autres cas, les renforts apportent de nouvelles propriétés indépendantes. Par exemple, l'utilisation de nanoparticules métalliques peut permettre de modifier les propriétés optiques, thermiques et électriques d'un matériau [114].

Les domaines d'applications des matériaux nanocomposites sont très variés [113],[115]. Ici, le choix a été fait de discuter seulement des matériaux utilisés pour leurs propriétés optiques afin de rester en adéquation avec notre sujet.

II.1.3 Les nanomatériaux en couches minces

La couche mince - ou film mince - est la forme privilégiée des nanomatériaux. Elle rentre parfaitement dans la recherche de miniaturisation des dispositifs électroniques et optiques car elle n'excède souvent pas l'épaisseur de la longueur d'onde de la lumière. Son principe est d'être déposé comme revêtement sur un dispositif ou un substrat. Pour y parvenir, de nombreuses techniques physiques et chimiques sont utilisées en fonction des applications souhaitées et de l'état du matériau précurseur. Lorsque le matériau précurseur est une solution, les films minces sont généralement déposés par spin coating, dip coating, et spray coating ou alors directement synthétisés sur la surface. En revanche, quand les matériaux précurseurs sont des solides, les couches obtenues sont réalisées par évaporation sous vide, pulvérisation cathodiques et ALD (Atomic Layer Deposition).

II.2 Les nanocomposites plasmoniques

Les nanocomposites plasmoniques (NCp) sont capables d'interagir avec la lumière et de la moduler. Ils peuvent être décrits simplement comme des matériaux hétérogènes constitués de nano-objets plasmoniques encapsulés ou disposés à l'interface d'une matrice diélectrique. Généralement les nano-objets sont des nanoparticules ou des nanostructures métalliques qui constituent les composants plasmoniques de la structure. La matrice elle, est un matériau diélectrique comme des polymères ou des verres. Les NCps trouvent leur intérêt dans les applications où contrôler la lumière est critique pour le bon fonctionnement du dispositif. Contrôler leur composition permet généralement de contrôler leurs propriétés optiques. Ils sont utilisés entre autres dans les dispositifs photovoltaïques [116], de détection [117] et d'absorption [118]. Dans cette partie, nous ne discuterons que des nanocomposites à base de polymère-nanoparticules.

Il existe deux méthodes possibles pour procéder à l'introduction des nanoparticules dans le polymère : soit en mélangeant les nanoparticules directement avec la matrice, soit en les synthétisant in situ.

II.2.1 Synthèse in situ des nanoparticules

La formation in situ des nanoparticules à l'intérieur d'une couche de polymère nécessite l'incorporation de sels métalliques (voir Figure 21) qui sont ensuite réduits pour former des nanoparticules. La réduction est souvent réalisée par des méthodes directement appliquées sur le polymère une fois déposé sur son substrat, telles que la thermolyse, la photo-réduction, la lithographie électronique, ou chimiquement par l'intermédiaire d'un agent réducteur [119].

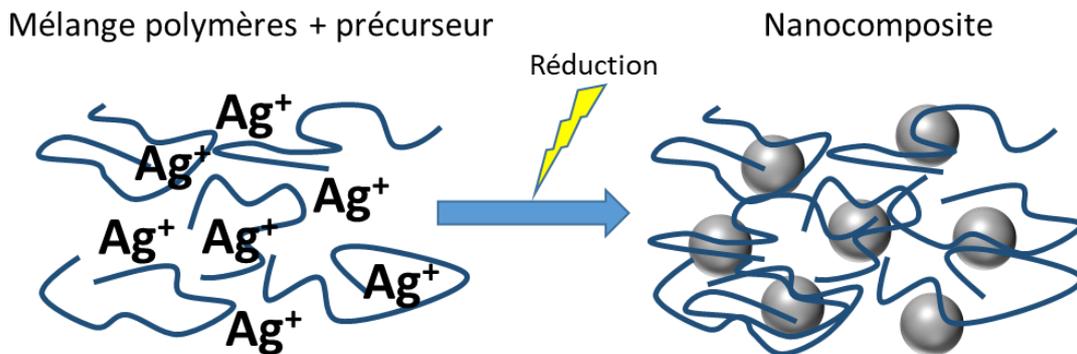


Figure 21 : Illustration de la formation des nanoparticules in-situ dans un polymère.

Il est cependant difficile d'obtenir des nanoparticules stables à la morphologie contrôlée. Pour s'en rapprocher, il est possible d'utiliser les propriétés de certains polymères qui permettent, du fait de leur structuration, d'induire une organisation des nanoparticules dans la matrice. Par exemple, Y.Murali Mohan et son équipe [120] ont utilisé un hydrogel polymère possédant de nombreuses cavités intermoléculaires. La forme, la taille et l'emplacement de ces cavités vont alors déterminer la morphologie des nanoparticules ainsi que leurs distributions. Ces cavités appelées « nanoréacteurs » permettent également de limiter l'agrégation des nanoparticules.

Notre système d'étude nécessite des nanoparticules de taille et de forme contrôlées. Or cela est très difficile à obtenir par le type de procédé *in situ*. Les nanoparticules obtenues sont très souvent dispersées en taille mais également en forme. Le choix du mélange de nanoparticules déjà synthétisées puis mélangées avec un polymère en solution semble le plus adapté.

II.2.2 Mélange polymère-nanoparticules

Ici, les nanoparticules et le polymère sont synthétisés séparément puis rassemblés pour former le matériau nanocomposite (voir Figure 22). Le principal avantage de cette méthode est de pouvoir contrôler plus précisément la morphologie des nanoparticules d'argent. Alors que la forme des nanoparticules formées *in situ* se rapproche souvent de la sphère, il existe de nombreuses synthèses - évoquées partie I.3 - permettant d'obtenir des nanoparticules monodisperses et de formes complexes. Ces géométries ont généralement des LSPRs plus intéressantes du fait de la présence de coins (cf partie I.4 propriétés optiques) permettant une exaltation du champ électromagnétique autour de la nanoparticule.

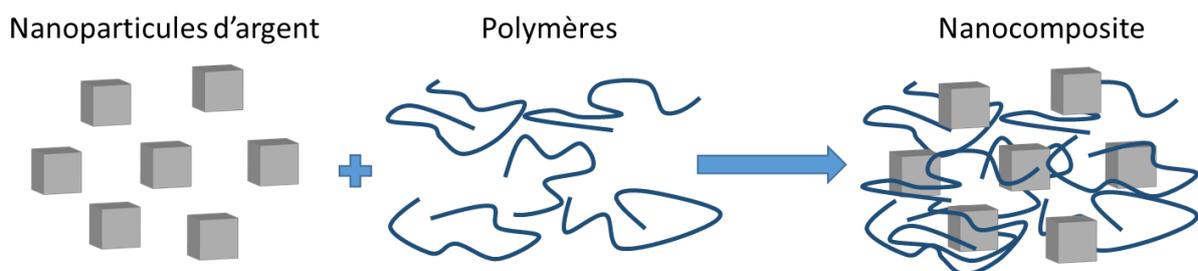


Figure 22 : Illustrations du mélange nanoparticules plus polymère pour la formation du matériau nanocomposite

Chapitre I : État de l'art

Avant l'introduction dans le polymère, la stabilité des nanoparticules est généralement assurée par des surfactants afin d'éviter les phénomènes d'agrégation. La nature de ce greffage peut avoir une influence directe sur le comportement des nanoparticules dans le polymère. Il doit être compatible, c'est-à-dire miscible, pour assurer la stabilité des nanoparticules. Dans le cas contraire, une séparation de phase ou des agrégats peuvent apparaître. Pour éviter cela, les greffages utilisés sont souvent des polymères chimiquement proches de celui utilisé pour la matrice. Cependant, ce n'est pas suffisant pour assurer la réussite du mélange. Il faut également prendre en compte la longueur de la chaîne greffée qui peut influencer la dispersion des nanoparticules dans le polymère [121], en diminuant ou en augmentant l'espacement entre les nanoparticules jusqu'à parfois l'agrégation.

La réponse optique du matériau va donc pouvoir être contrôlée en accord avec les effets décrits dans la partie I.4 par :

- la forme et la taille des nanoparticules introduites (effet de taille et forme),
- par les polymères utilisés pour former la matrice et le greffage (effet du milieu),
- par l'organisation des nanoparticules dans la matrice (effet de proximité des nanoparticules, décrit dans le chapitre II et III).

II.3 Différents absorbeurs de lumière

Même si notre étude se concentre exclusivement sur les absorbeurs de lumière nanocomposites plasmoniques à base de nanoparticules, il est intéressant de décrire brièvement les principaux dispositifs nanocomposites ou non utilisés pour absorber la lumière autre que notre système, dans un but de comparaison.

II.3.1 Absorbeur Métal-Isolant-Métal : classique et plasmonique

Les nanomatériaux Métal-Isolant-Métal (MIM) sont parmi les dispositifs les plus prometteurs en nanophotonique pour absorber, guider et propager la lumière à l'échelle nanométrique. Comme pour la plupart des absorbeurs qui seront présentés dans cette partie, ces dispositifs sont très intéressants pour des applications telles que les filtres optiques [122], l'imagerie thermique [123], ou le photovoltaïque [124].

Dans sa version la plus simple, un MIM est composé de deux couches métalliques séparées par une couche d'un matériau diélectrique (voir MIM Figure 23). La couche métallique inférieure est assez épaisse pour assurer la réflexion de la lumière et empêcher la transmission alors que l'épaisseur de la couche métallique supérieure est relativement fine (~5-20 nm) pour ne pas réfléchir directement la lumière incidente.

Dans un MIM une partie de la lumière incidente est piégée dans la cavité formée par le diélectrique. La cavité se comporte alors comme un résonateur qui par de multiples réflexions empêche une partie de la lumière de ressortir. Cette lumière est alors absorbée puis dissipée sous forme de chaleur à travers les couches métalliques. L'absorption est localisée et sa position dans le spectre dépend principalement de la nature et de l'épaisseur du diélectrique ainsi que de la nature des couches métalliques. Les métaux les plus utilisés sont l'or et l'argent, mais aussi le titane, le chrome et le tungstène en fonction de la gamme spectrale recherchée. Pour les matériaux diélectriques, sont utilisés des polymères comme le PMMA et des oxydes comme le SiO₂, AlO₃ et le TiO₂.

Dans une version plus complexe du MIM, il est possible d'augmenter le nombre de couches (voir Figure 23 MIMIMIM) pour créer un absorbeur large bande [125]. En effet, chaque cavité va résonner à une longueur d'onde différente et va par conséquent élargir le spectre d'absorption.

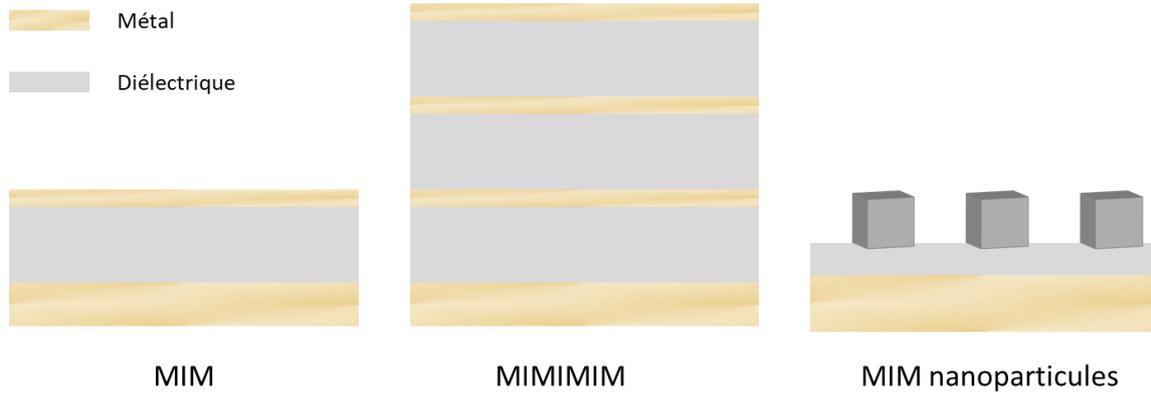


Figure 23 : Trois exemples de dispositifs MIM possibles pour absorber la lumière

Reprenant le concept du MIM, des nano-objets peuvent être utilisés afin de constituer la couche métallique supérieure du dispositif (voir Figure 23 MIM nanoparticules et Figure 24). Les nano-objets se comportent alors comme des antennes [118], capables de capter la lumière. Dans ce cas, l'absorption est due à un phénomène de résonance plasmonique appelé plasmon de gap situé entre la nanoparticule et le substrat, c'est-à-dire dans la cavité diélectrique (voir Figure 24). La résonance peut être modifiée par la géométrie et la taille des nano-objets ainsi que par l'épaisseur du diélectrique. Les structures MIM plasmoniques sont considérées comme des métamatériaux. Les métamatériaux sont des matériaux nanostructurés dont les propriétés électromagnétiques n'existent pas dans les matériaux naturels. Pour les MIM plasmoniques, cette résonance « artificielle » est capable d'absorber la lumière à plus de 99% [81].

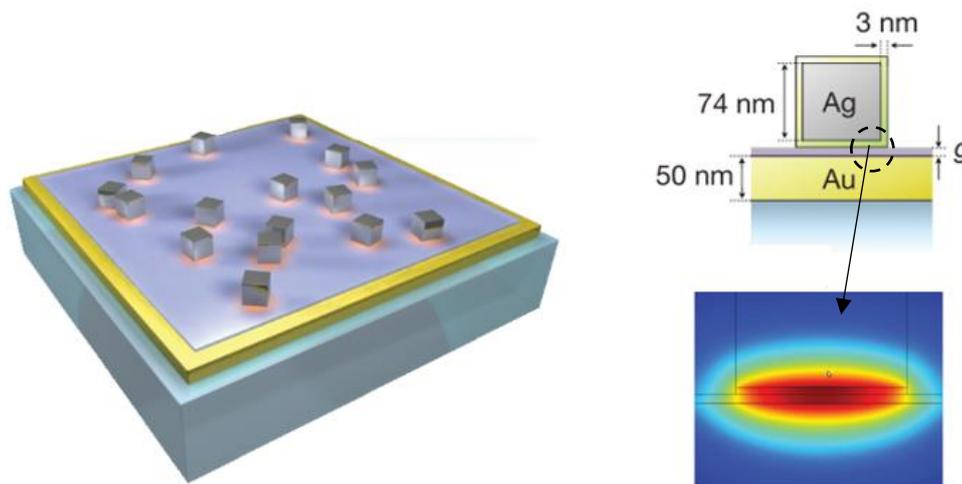


Figure 24 : Métamatériaux de type MIM avec nano-antennes composé d'une couche d'or, d'un espaceur optique en SiO_2 et de nanocubes d'argent [118].

Même si les MIM sont très efficaces pour absorber la lumière, leur fabrication nécessite souvent plusieurs étapes d'évaporation sous vide. Étendre ce dispositif sur de grandes surface est alors compliqué, puis couteux. De plus, en cas de dommages, le système perd de suite son efficacité et il est difficilement envisageable de le réparer.

II.3.2 Les surfaces noires ou Black Absorber

Il existe des matériaux dont l'absorption sur la gamme du visible est quasi-totale. Ces matériaux sont appelés « surface noire » du fait de leur apparence. En effet, pour certaines longueurs d'onde, l'absorption peut être supérieure à 99,9% donnant aux objets en 3D un aspect 2D (voir Figure 25)[126].



Figure 25 : Photographie de deux objets dont l'un est recouvert par un black absorber de type VANTA ; à gauche l'objet sans revêtement, à droite avec Vantablack [126].

Systématiquement, ils possèdent une très faible réflexion de la lumière visible. Ces matériaux sont obtenus par une nanostructuration extrême de la surface [127], qui permet de piéger la lumière sans jamais la laisser ressortir. Contrairement aux matériaux précédents, la dimension verticale du revêtement est souvent de plusieurs micromètres pour assurer un emprisonnement de la lumière optimal. La nanostructuration est appelée « forêt » car elle est composée de structures extrêmement denses tel que des fils, des pointes ou des tubes (voir figure 26).

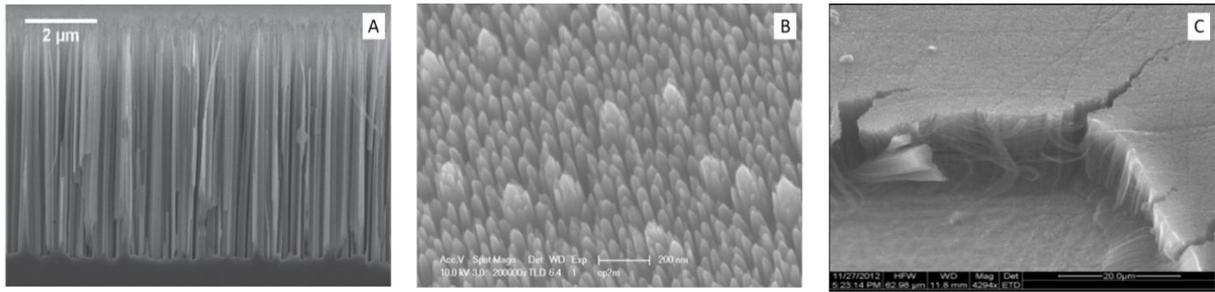


Figure 26: Black absorber réalisé à partir de A) surface obtenue par procédé MACE (metal-assisted chemical etching) d'un substrat de silicium par des nanoparticules d'argent pour former des nanofils [127] B) surface obtenue par gravure ionique d'un substrat de silicium pour former des nanopointes [128] ; surface obtenue par dépôt du matériau commercial vantablack composé de nanotube de carbone alignés verticalement [129].

Par exemple, les matériaux VANTA pour « Vertical Aligned Nanotube Array » (voir figure 25 C) font parties la famille des matériaux noirs les plus efficaces. Ils sont composés de nanotubes verticalement alignés très denses produits par CVD. Ils possèdent de nombreuses cavités pouvant piéger la lumière, à tel point que les nanotubes ne représentent pour certains d'entre eux que 0,05% du volume total [129]. Cette configuration ne permet qu'une très faible réflexion à l'extrémité des tubes. La quasi-totalité (jusqu'à 99,96%) de la lumière visible est alors absorbée par de multiples réflexions puis transformée en chaleur à l'intérieur des nanotubes.

Ces matériaux trouvent par exemple leurs utilités dans le domaine spatial (commercialisés sous le nom de Vantablack ; Vacuum Black ; Acktar Black ...), car ils possèdent une grande stabilité dans des gammes de températures extrêmes. Ils protègent les dispositifs photosensibles des satellites en absorbant la lumière parasite autour du détecteur. Ceux en silicium sont aussi utilisés dans les cellules solaires pour remplacer les antireflets conventionnels [130][127].

Les surfaces noires sont surement les matériaux les plus efficaces pour absorber la lumière du visible. Cependant, ils dépendent du substrat utilisé. Les recuits nécessaires à relativement haute température (~450°C pour le Vantablack) limitent les utilisations comme revêtement sur les matières souples de type plastique.

III Notre démarche

Dans ce premier chapitre, il a été montré que les nanoparticules et plus particulièrement celles d'argent sont étudiées dans de nombreux domaines de recherches tels que la médecine, l'électronique et l'optique. Au centre de ces études, ce sont souvent les propriétés catalytiques, cytotoxiques, conductrices et plasmoniques des nanoparticules d'argent qui sont mises en avant et exploitées pour réaliser les nouveaux matériaux de demain.

Nos travaux se concentrent sur l'étude et la réalisation de matériaux nanocomposites aux propriétés optiques modulables. L'objectif est de réaliser un absorbeur parfait couvrant toute la gamme spectrale du visible pouvant être appliqué comme revêtement sur de grandes surfaces que nécessitent les avions, l'infanterie ou les engins militaires. Les absorbeurs réalisés par gravure ou par des méthodes d'évaporation ne sont pas adaptés pour de telles applications. Ils sont coûteux à mettre en place et dépendants du substrat sur lequel ils sont déposés. De plus, en cas de dommage, leur efficacité n'est plus assurée et une réparation rapide n'est pas envisageable.

Notre démarche consiste à développer des matériaux absorbants synthétisés et déposés par voie liquide restant simple d'utilisation, peu coûteux ainsi que facilement réparables. Nous nous sommes donc orientés vers un système composé de nanoparticules métalliques incluses dans une matrice de polymère transparente.

Nous choisissons d'utiliser des nanoparticules d'argent car elles possèdent dans le visible, des propriétés plasmoniques permettant d'absorber ou de diffuser la lumière. Ces propriétés dépendent principalement de la forme, de la taille des nanoparticules, et de l'environnement dans lequel elles sont être introduites. Pour contrôler la réponse optique de notre absorbeur, il faut donc contrôler la morphologie des nanoparticules, puis contrôler leurs répartitions au sein du polymère.

Références

- [1] J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramírez, and M. J. Yacaman, "The bactericidal effect of silver nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, pp. 2346–2353, 2005.
- [2] M. Rai, A. Yadav, and A. Gade, "Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials," *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, no. 1, pp. 76–83, 2009.
- [3] K. J. Kim, W. S. Sung, B. K. Suh, S. K. Moon, J. S. Choi, J. G. Kim, and D. G. Lee, "Antifungal activity and mode of action of silver nano-particles on *Candida albicans*," *BioMetals*, vol. 22, no. 2, pp. 235–242, 2009.
- [4] A. Panáček, M. Kolář, R. Večeřová, R. Prucek, J. Soukupová, V. Kryštof, P. Hamal, R. Zbořil, and L. Kvítek, "Antifungal activity of silver nanoparticles against *Candida* spp.," *Biomaterials*, vol. 30, no. 31, pp. 6333–6340, 2009.
- [5] C. Y. Chen and C. L. Chiang, "Preparation of cotton fibers with antibacterial silver nanoparticles," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 21–22, pp. 3607–3609, 2008.
- [6] M. E. El-Naggar, S. Shaarawy, and A. A. Hebeish, "Bactericidal finishing of loomstate, scoured and bleached cotton fibres via sustainable in-situ synthesis of silver nanoparticles," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 106, pp. 1192–1202, 2018.
- [7] M. C. Siqueira, G. F. Coelho, M. R. de Moura, J. D. Bresolin, S. Z. Hubinger, J. M. Marconcini, and L. H. C. Mattoso, "Evaluation of Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles for Carboxymethylcellulose Film Applications in Food Packaging," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 7, pp. 5512–5517, 2014.
- [8] D. Roe, B. Karandikar, N. Bonn-Savage, B. Gibbins, and J. baptiste Roulet, "Antimicrobial surface functionalization of plastic catheters by silver nanoparticles," *J. Antimicrob. Chemother.*, vol. 61, no. 4, pp. 869–876, 2008.
- [9] D. M. Eby, H. R. Luckarift, and G. R. Johnson, "Hybrid antimicrobial enzyme and silver nanoparticle coatings for medical Instruments," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 7, pp. 1553–1560, 2009.
- [10] V. T. Noronha, A. J. Paula, G. Durán, A. Galembeck, K. Cogo-Müller, M. Franz-Montan, and N. Durán, "ScienceDirect Silver nanoparticles in dentistry," *Dent. Mater.*, vol. 33, pp. 1110–1126, 2017.
- [11] J. M. Corrêa, M. Mori, H. L. Sanches, A. D. Da Cruz, E. Poiate, and I. A. V. P. Poiate, "Silver nanoparticles in dental biomaterials," *Int. J. Biomater.*, vol. 2015, 2015.
- [12] Y. Li, Y. Wu, and B. S. Ong, "Facile synthesis of silver nanoparticles useful for fabrication of high-conductivity elements for printed electronics," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 10, pp. 3266–3267, 2005.
- [13] S. B. Walker and J. A. Lewis, "Reactive silver inks for patterning high-conductivity features at mild temperatures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 3, pp. 1419–1421, 2012.
- [14] W. Shen, X. Zhang, Q. Huang, Q. Xu, and W. Song, "Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity," *Nanoscale*, vol. 6, no. 3, pp. 1622–1628, 2014.
- [15] M. Park, J. Im, M. Shin, Y. Min, J. Park, H. Cho, S. Park, M. B. Shim, S. Jeon, D. Y. Chung, J. Bae, J. Park, U. Jeong, and K. Kim, "Highly stretchable electric circuits from a composite material of silver nanoparticles and elastomeric fibres," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 12, pp. 803–809, 2012.
- [16] J. Kastner, T. Faury, H. M. Außerhuber, T. Obermüller, H. Leichtfried, M. J. Haslinger, E.

- Liftinger, J. Innerlohinger, I. Gnatiuk, D. Holzinger, and T. Lederer, "Silver-based reactive ink for inkjet-printing of conductive lines on textiles," *Microelectron. Eng.*, vol. 176, pp. 84–88, 2017.
- [17] Y. Jin, D. Deng, Y. Cheng, L. Kong, and F. Xiao, "Annealing-free and strongly adhesive silver nanowire networks with long-term reliability by introduction of a nonconductive and biocompatible polymer binder," *Nanoscale*, vol. 6, no. 9, pp. 4812–4818, 2014.
- [18] R. Zhu, C. H. Chung, K. C. Cha, W. Yang, Y. B. Zheng, H. Zhou, T. Bin Song, C. C. Chen, P. S. Weiss, G. Li, and Y. Yang, "Fused silver nanowires with metal oxide nanoparticles and organic polymers for highly transparent conductors," *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 9877–9882, 2011.
- [19] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 6, pp. 442–453, 2008.
- [20] J. Liang, H. Liu, C. Huang, C. Yao, Q. Fu, X. Li, D. Cao, Z. Luo, and Y. Tang, "Aggregated silver nanoparticles based surface-enhanced raman scattering enzyme-linked immunosorbent assay for ultrasensitive detection of protein biomarkers and small molecules," *Anal. Chem.*, vol. 87, no. 11, pp. 5790–5796, 2015.
- [21] N. Shuming and R. E. Steven, "Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering," *Sci. (80-.)*, vol. 275, no. February, pp. 1102–1106, 1997.
- [22] E. C. Le Ru, E. J. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoin, "Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 37, pp. 13794–13803, 2007.
- [23] E. J. Blackie, E. C. Le Ru, and P. G. Etchegoin, "Single-molecule surface-enhanced raman spectroscopy of nonresonant molecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 40, pp. 14466–14472, 2009.
- [24] N. B. Abramenko, T. B. Demidova, E. V. Abkhalimov, B. G. Ershov, E. Y. Krysanov, and L. M. Kustov, "Ecotoxicity of different-shaped silver nanoparticles: Case of zebrafish embryos," *J. Hazard. Mater.*, vol. 347, pp. 89–94, 2018.
- [25] J. Seiffert, F. Hussain, C. Wiegman, F. Li, L. Bey, W. Baker, A. Porter, M. P. Ryan, Y. Chang, A. Gow, J. Zhang, J. Zhu, T. D. Tetley, and K. F. Chung, "Pulmonary toxicity of instilled silver nanoparticles: Influence of size, coating and rat strain," *PLoS One*, vol. 10, no. 3, pp. 1–17, 2015.
- [26] L. B. Fen, S. Chen, Y. Kyo, K.-L. Herpoldt, N. J. Terrill, I. E. Dunlop, D. S. McPhail, M. S. Shaffer, S. Schwander, A. Gow, J. Zhang, K. F. Chung, T. D. Tetley, A. E. Porter, and M. P. Ryan, "The stability of silver nanoparticles in a model of pulmonary surfactant," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 19, pp. 11232–40, 2013.
- [27] M. Tejamaya, I. Römer, R. C. Merrifield, and J. R. Lead, "Stability of citrate, PVP, and PEG coated silver nanoparticles in ecotoxicology media," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 13, pp. 7011–7017, 2012.
- [28] Y. J. Lee, J. Kim, J. Oh, S. Bae, S. Lee, I. S. Hong, and S. H. Kim, "Ion-release kinetics and ecotoxicity effects of silver nanoparticles," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 31, no. 1, pp. 155–159, 2012.
- [29] C. Beer, R. Foldbjerg, Y. Hayashi, D. S. Sutherland, and H. Autrup, "Toxicity of silver nanoparticles-Nanoparticle or silver ion?," *Toxicol. Lett.*, vol. 208, no. 3, pp. 286–292, 2012.
- [30] H. Wen, M. Dan, Y. Yang, J. Lyu, A. Shao, X. Cheng, L. Chen, and L. Xu, "Acute toxicity and genotoxicity of silver nanoparticle in rats," *PLoS One*, vol. 12, no. 9, pp. 1–16, 2017.

- [31] P. K. Brown, A. T. Qureshi, A. N. Moll, D. J. Hayes, and W. T. Monroe, "Silver nanoscale antisense drug delivery system for photoactivated gene silencing," *ACS Nano*, vol. 7, no. 4, pp. 2948–2959, 2013.
- [32] and M.-C. H. L. Braydich-Stolle, S. Hussain, J. J. Schlager, "In Vitro Cytotoxicity of Nanoparticles in Mammalian Germline Stem Cells," *Toxicol Sci.*, vol. 16, no. 2, pp. 1816–1826, 2010.
- [33] C. Castellini, S. Ruggeri, S. Mattioli, G. Bernardini, L. Macchioni, E. Moretti, and G. Collodel, "Long-term effects of silver nanoparticles on reproductive activity of rabbit buck," *Syst. Biol. Reprod. Med.*, vol. 60, no. 3, pp. 143–150, 2014.
- [34] L. Geranio, M. Heuberger, and B. Nowack, "The Behavior of Silver Nanotextiles during Washing," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 21, pp. 8113–8118, 2009.
- [35] P. V. Asharani, Y. Lian Wu, Z. Gong, and S. Valiyaveetil, "Toxicity of silver nanoparticles in zebrafish models," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 25, 2008.
- [36] Anses, "Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail," 2015. [Online]. Available: <https://www.anses.fr/fr/content/exposition-aux-nanoparticules-d'argent>. [Accessed: 04-Jun-2018].
- [37] E. I. Alarcon, M. Griffith, and K. I. Udekwu, *Silver Nanoparticle Applications*. 2015.
- [38] A. Syafiuddin, Salmiati, M. R. Salim, A. Beng Hong Kueh, T. Hadibarata, and H. Nur, "A Review of Silver Nanoparticles: Research Trends, Global Consumption, Synthesis, Properties, and Future Challenges," *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 64, no. 7, pp. 732–756, 2017.
- [39] S. Ahmed, M. Ahmad, B. L. Swami, and S. Ikram, "A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise," *J. Adv. Res.*, vol. 7, no. 1, pp. 17–28, 2016.
- [40] A. Pyatenko, K. Shimokawa, M. Yamaguchi, O. Nishimura, and M. Suzuki, "Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in pure water," *Appl. Phys. A*, vol. 79, no. 4–6, pp. 803–806, 2004.
- [41] H. Zhang, G. Zou, L. Liu, H. Tong, Y. Li, H. Bai, and A. Wu, "Synthesis of silver nanoparticles using large-area arc discharge and its application in electronic packaging," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 6, pp. 3375–3387, 2017.
- [42] T. Xing, J. Sunarso, W. Yang, Y. Yin, A. M. Glushenkov, L. H. Li, P. C. Howlett, and Y. Chen, "Ball milling: a green mechanochemical approach for synthesis of nitrogen doped carbon nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 5, no. 17, p. 7970, 2013.
- [43] T. D. Corrigan, S. H. Guo, H. Szmazinski, and R. J. Phaneuf, "Systematic study of the size and spacing dependence of Ag nanoparticle enhanced fluorescence using electron-beam lithography," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 10, pp. 2004–2007, 2006.
- [44] R. Sato-Berrú, R. Redón, A. Vázquez-Olmos, and J. M. Saniger, "Silver nanoparticles synthesized by direct photoreduction of metal salts. Application in surface-enhanced Raman spectroscopy," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, no. 4, pp. 376–380, 2009.
- [45] A. Bharti, A. K. Agrawal, B. Singh, S. Gautam, and N. Goyal, "Surface plasmon band tailoring of plasmonic nanostructure under the effect of water radiolysis by synchrotron radiation," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 24, no. 6, pp. 1209–1217, 2017.
- [46] S. S. Masango, L. Peng, L. D. Marks, R. P. Van Duyne, and P. C. Stair, "Nucleation and growth of silver nanoparticles by AB and ABC-type atomic layer deposition," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 31, pp. 17655–17661, 2014.
- [47] P. Jeevanandam, C. K. Srikanth, and S. Dixit, "Synthesis of monodisperse silver

- nanoparticles and their self-assembly through simple thermal decomposition approach," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 2–3, pp. 402–407, 2010.
- [48] J. Zou, Y. Xu, B. Hou, D. Wu, and Y. Sun, "Controlled growth of silver nanoparticles in a hydrothermal process," *China Particuology*, vol. 5, no. 3, pp. 206–212, 2007.
- [49] R. F. Elsupikhe, K. Shameli, M. B. Ahmad, N. A. Ibrahim, and N. Zainudin, "Green sonochemical synthesis of silver nanoparticles at varying concentrations of κ-carrageenan," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–8, 2015.
- [50] D. S. Ahlawat, R. Kumari, Rachna, and I. Yadav, "Synthesis and Characterization of Sol–Gel Prepared Silver Nanoparticles," *Int. J. Nanosci.*, vol. 13, no. 01, p. 1450004, 2014.
- [51] Z. Khan, S. A. Al-Thabaiti, A. Y. Obaid, and A. O. Al-Youbi, "Preparation and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 82, no. 2, pp. 513–517, 2011.
- [52] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, "Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio," *Chem. Commun.*, no. 7, pp. 617–618, 2001.
- [53] Z. Shervani, Y. Ikushima, M. Sato, H. Kawanami, Y. Hakuta, T. Yokoyama, T. Nagase, H. Kuneida, and K. Aramaki, "Morphology and size-controlled synthesis of silver nanoparticles in aqueous surfactant polymer solutions," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 286, no. 4, pp. 403–410, 2008.
- [54] X. Dong, X. Ji, H. Wu, L. Zhao, J. Li, and W. Yang, "Shape Control of Silver Nanoparticles by Stepwise Citrate Reduction Shape Control of Silver Nanoparticles by Stepwise Citrate Reduction," vol. 113, no. March, pp. 6573–6576, 2009.
- [55] D. Kim, S. Jeong, and J. Moon, "Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 16, pp. 4019–4024, 2006.
- [56] Q. Zhang, W. Li, L. P. Wen, J. Chen, and Y. Xia, "Facile synthesis of Ag nanocubes of 30 to 70 nm in edge length with CF₃COOAg as a precursor," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 16, no. 33, pp. 10234–10239, 2010.
- [57] S. Zhou, J. Li, K. D. Gilroy, J. Tao, C. Zhu, X. Yang, X. Sun, and Y. Xia, "Facile Synthesis of Silver Nanocubes with Sharp Corners and Edges in an Aqueous Solution," *ACS Nano*, vol. 10, no. 11, pp. 9861–9870, 2016.
- [58] D. Aherne, D. M. Ledwith, M. Gara, and J. M. Kelly, "Optical properties and growth aspects of silver nanoprisms produced by a highly reproducible and rapid synthesis at room temperature," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 14, pp. 2005–2016, 2008.
- [59] M. Maillard, S. Giorgio, and M. P. Pileni, "Silver nanodisks," *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 15, pp. 1084–1086, 2002.
- [60] H. Yang, T. Chen, H. Wang, S. Bai, and X. Guo, "One-pot rapid synthesis of high aspect ratio silver nanowires for transparent conductive electrodes," *Mater. Res. Bull.*, vol. 102, no. January, pp. 79–85, 2018.
- [61] Z. Zaheer and Rafiuddin, "Multi-branched flower-like silver nanoparticles: Preparation and characterization," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 384, no. 1–3, pp. 427–431, 2011.
- [62] N. V. Churaev, B. V. Derjaguin, and V. M. Muller, *Surface Forces*. 1987.
- [63] V. K. Tables, S. Electrode, M. Dekker, and N. York, "Electrochemical series," pp. 20–29.
- [64] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, and C. J. O'Connor, "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 9, pp. 3893–3946, 2004.
- [65] T. Matsui, Y. Kitagawa, M. Okumura, and Y. Shigeta, "Accurate Standard Hydrogen

- Electrode Potential and Applications to the Redox Potentials of Vitamin C and NAD/NADH," *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, no. 2, pp. 369–376, 2015.
- [66] L. Mulfinger, S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky, and C. Boritz, "Synthesis and study of silver nanoparticles," *J. Chem. Educ.*, vol. 84, no. 2, p. 322, 2007.
- [67] I. Sonđi, D. V. Goia, and E. Matijević, "Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 260, no. 1, pp. 75–81, 2003.
- [68] A. Šileikaitė, I. Prosyčėvas, J. Puišo, A. Juraitis, and A. Guobienė, "Analysis of Silver Nanoparticles Produced by Chemical Reduction of Silver Salt Solution," *Mater. Sci.*, vol. 12, no. 4, pp. 1392–1320, 2006.
- [69] V. LaMer and R. Dinegar, "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols," *J. Am. Chem. ...*, vol. 72, no. 8, pp. 4847–4854, 1950.
- [70] M. Ocaña, R. Rodriguez-Clemente, and C. J. Serna, "Uniform colloidal particles in solution: Formation mechanisms," *Adv. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 212–216, 1995.
- [71] J. Polte, X. Tuaev, M. Wuithschick, A. Fischer, A. F. Thuenemann, K. Rademann, R. Kraehnert, and F. Emmerling, "Formation mechanism of colloidal silver nanoparticles: Analogies and differences to the growth of gold nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 6, no. 7, pp. 5791–5802, 2012.
- [72] J., Turkevich, P., Cooper, Stevenson, and J. Hillie, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 11, no. c, pp. 55–75, 1951.
- [73] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, and A. Plech, "Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 32, pp. 15700–15707, 2006.
- [74] S. S. Shankar, S. Bhargava, and M. Sastry, "Synthesis of Gold Nanospheres and Nanotriangles by the Turkevich Approach," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 10, pp. 1721–1727, 2005.
- [75] S. K. Sivaraman, S. Kumar, and V. Santhanam, "Monodisperse sub-10nm gold nanoparticles by reversing the order of addition in Turkevich method - The role of chloroauric acid," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 361, no. 2, pp. 543–547, 2011.
- [76] G. FRENS, "Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions," *Nat. Phys. Sci.*, vol. 241, no. 105, pp. 20–22, 1973.
- [77] W. Ding, P. Zhang, Y. Li, H. Xia, D. Wang, and X. Tao, "Effect of latent heat in boiling water on the synthesis of gold nanoparticles of different sizes by using the Turkevich method," *ChemPhysChem*, vol. 16, no. 2, pp. 447–454, 2015.
- [78] S. SCHNEIDER, P. HALBIG, H. GRAU, and U. NICKEL, "Reproducible preparation of silver sols with uniform particle-size for application in surface-enhanced raman-spectroscopy," *Photochem. Photobiol.*, vol. 60, no. 6, pp. 605–610, 1994.
- [79] D. Steinigeweg and S. Schlücker, "Monodispersity and size control in the synthesis of 20-100 nm quasi-spherical silver nanoparticles by citrate and ascorbic acid reduction in glycerol-water mixtures," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 69, pp. 8682–8684, 2012.
- [80] N. D. Burrows, A. M. Vartanian, N. S. Abadeer, E. M. Grzincic, L. M. Jacob, W. Lin, J. Li, J. M. Dennison, J. G. Hinman, and C. J. Murphy, "Anisotropic Nanoparticles and Anisotropic Surface Chemistry," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 4, pp. 632–641, 2016.
- [81] M. A. Watzky and R. G. Finke, "Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: Slow,

- continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, no. 43, pp. 10382–10400, 1997.
- [82] V. V. Tatarchuk, A. P. Sergievskaya, T. M. Korda, I. A. Druzhinina, and V. I. Zaikovskiy, "Kinetic factors in the synthesis of silver nanoparticles by reduction of Ag⁺ with hydrazine in reverse micelles of triton N-42," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 18, pp. 3570–3579, 2013.
- [83] Q. Zhang, W. Li, C. Moran, J. Zeng, J. Chen, and V. Re, "Seed-Mediated Synthesis of Ag Nanocubes with Controllable Edge Lengths in the Range of 30 - 200 nm and Comparison of Their Optical Properties," no. 27, pp. 11372–11378, 2010.
- [84] Y. Wan, Z. Guo, X. Jiang, K. Fang, X. Lu, Y. Zhang, and N. Gu, "Quasi-spherical silver nanoparticles: Aqueous synthesis and size control by the seed-mediated Lee-Meisel method," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 394, no. 1, pp. 263–268, 2013.
- [85] J. M. Kelly and G. Keegan, "Triangular Silver Nanoparticles Their Preparation, Functionalisation and Properties.pdf," vol. 122, no. 2, pp. 337–345, 2012.
- [86] J. Polte, "Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 36, pp. 6809–6830, 2015.
- [87] N. G. Bastús, F. Merkoçi, J. Piella, and V. Puntes, "Synthesis of highly monodisperse citrate-stabilized silver nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic control and catalytic properties," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 9, pp. 2836–2846, 2014.
- [88] M. Rycenga, C. M. Copley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, and Y. Xia, "Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications," *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 6, pp. 3669–3712, 2011.
- [89] S. E. Skrabalak, B. J. Wiley, M. Kim, E. V Formo, Y. Xia, W. U. V, and S. Louis, "On the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures : Glycolaldehyde as a Reducing Agent 2008," pp. 1–5, 2008.
- [90] A. R. Tao, S. Habas, and P. Yang, "Shape control of colloidal metal nanocrystals," *Small*, vol. 4, no. 3, pp. 310–325, 2008.
- [91] K. M. Koczkur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S. E. Skrabalak, K. M. Koczkur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S. E. Skrabalak, P. Pvp, and R. S. Chem-, "Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis," 2015.
- [92] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia, "Polyol synthesis of uniform silver nanowires: A plausible growth mechanism and the supporting evidence," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. 955–960, 2003.
- [93] and Y. X. Xiaohu Xi, Jie Zeng, L. Kyle Oetjen, Qingge Li, "A Quantitative Analysis of the Role Played by Poly(vinyl pyrrolidone) in Seed-mediated Growth of Ag Nanocrystals Xiaohu," vol. 134, no. 3, pp. 1793–1801, 2012.
- [94] B. Wiley, Y. Sun, and Y. Xia, "Polyol synthesis of silver nanostructures: Control of product morphology with Fe(II) or Fe(III) Species," *Langmuir*, vol. 21, no. 18, pp. 8077–8080, 2005.
- [95] B. Wiley, T. Herricks, Y. Sun, and Y. Xia, "Polyol synthesis of silver nanoparticles: Use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal, truncated cubes and tetrahedrons," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 9, pp. 1733–1739, 2004.
- [96] B. J. Wiley, Y. Xiong, Z. Y. Li, Y. Yin, and Y. Xia, "Right bipyramids of silver: A new shape derived from single twinned seeds," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 765–768, 2006.
- [97] S. E. Skrabalak, L. Au, X. Li, and Y. Xia, "Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages," *Nat. Protoc.*, vol. 2, no. 9, pp. 2182–2190, 2007.
- [98] B. Wiley, Y. G. Sun, and Y. N. Xia, "Synthesis of silver wanostructures with controlled

- shapes and properties," *Acc. Chem. Res.*, vol. 40, no. 10, pp. 1067–1076, 2007.
- [99] Y. Xia, X. Xia, and H. C. Peng, "Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 25, pp. 7947–7966, 2015.
- [100] F. Buatier de Mongeot, A. Cupolillo, U. Valbusa, and M. Rocca, "O₂ dissociation on Ag(001): The role of kink sites," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 270, no. 3–4, pp. 345–350, 1997.
- [101] H. Feng and K. a Fichthorn, "Adsorption of Polyvinylpyrrolidone on Ag Surfaces: Insight into a Structure-Directing Agent," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 997–1001, 2012.
- [102] X. Lu, M. Rycenga, S. E. Skrabalak, B. Wiley, and Y. Xia, "Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 60, no. 1, pp. 167–192, 2009.
- [103] T. P. Otanicar, D. DeJarnette, Y. Hewakuruppu, and R. A. Taylor, "Filtering light with nanoparticles: a review of optically selective particles and applications," *Adv. Opt. Photonics*, vol. 8, no. 3, p. 541, 2016.
- [104] C. M. Cobby, S. E. Skrabalak, D. J. Campbell, and Y. Xia, "Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles for plasmonic and sensing applications," *Plasmonics*, vol. 4, no. 2, pp. 171–179, 2009.
- [105] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, *Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes*, vol. 105, no. 4. 2005.
- [106] "Silver Nanoparticle Properties." [Online]. Available: <http://www.cytodiagnosics.com/store/pc/Silver-Nanoparticle-Properties-d11.htm>. [Accessed: 18-Jun-2018].
- [107] S. Linic, P. Christopher, and D. B. Ingram, "Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 12, pp. 911–921, 2011.
- [108] B. J. Wiley, S. H. Im, Z. Y. Li, J. McLellan, A. Siekkinen, and Y. Xia, "Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 32, pp. 15666–15675, 2006.
- [109] J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith, and S. Schultz, "Plasmon resonances of silver nanowires with a nonregular cross section," *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 23, p. 235402, 2001.
- [110] R. Fuchs, "Theory of the optical properties of ionic crystal cubes," *Phys. Rev. B*, vol. 11, no. 4, pp. 1732–1740, 1975.
- [111] J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz, "Local refractive index dependence of plasmon resonance spectra from ...," *Nano Lett.*, pp. 485–491, 2003.
- [112] R. F. Gibson, "Principles of Composite Material Mechanics," *Isbn0070234515 9780070234512*, no. 205, 2011.
- [113] P. Henrique, C. Camargo, K. G. Satyanarayana, and F. Wypych, "Nanocomposites : Synthesis , Structure , Properties and New Application Opportunities," *Mater. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–39, 2009.
- [114] K. Müller, E. Bugnicourt, M. Latorre, M. Jorda, Y. Echegoyen Sanz, J. Lagaron, O. Miesbauer, A. Bianchin, S. Hankin, U. Bözl, G. Pérez, M. Jesdinszki, M. Lindner, Z. Scheuerer, S. Castelló, and M. Schmid, "Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields," *Nanomaterials*, vol. 7, no. 4, p. 74, 2017.
- [115] V. T. Rathod, J. S. Kumar, and A. Jain, "Polymer and ceramic nanocomposites for aerospace applications," *Appl. Nanosci.*, vol. 7, no. 8, pp. 519–548, 2017.
- [116] H. J. Hwang, S. J. Joo, S. A. Patil, and H. S. Kim, "Efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells using the shape/size-dependent plasmonic nanocomposite photoanodes

- incorporating silver nanoplates," *Nanoscale*, vol. 9, no. 23, pp. 7960–7969, 2017.
- [117] P. R. Ohodnicki, M. P. Buric, T. D. Brown, C. Matranga, C. Wang, J. Baltrus, and M. Andio, "Plasmonic nanocomposite thin film enabled fiber optic sensors for simultaneous gas and temperature sensing at extreme temperatures," *Nanoscale*, vol. 5, no. 19, pp. 9030–9039, 2013.
- [118] A. Moreau, C. Ciraci, J. J. Mock, D. R. Smith, R. T. Hill, A. Chilkoti, Q. Wang, and B. J. Wiley, "Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas," *Nature*, vol. 492, no. 7427, pp. 86–89, 2012.
- [119] S. W. Hsu, A. L. Rodarte, M. Som, G. Arya, and A. R. Tao, "Colloidal Plasmonic Nanocomposites: From Fabrication to Optical Function," *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 6, pp. 3100–3120, 2018.
- [120] Y. Murali Mohan, K. Lee, T. Premkumar, and K. E. Geckeler, "Hydrogel networks as nanoreactors: A novel approach to silver nanoparticles for antibacterial applications," *Polymer (Guildf)*, vol. 48, no. 1, pp. 158–164, 2007.
- [121] M. J. A. Hore and R. J. Composto, "Nanorod self-assembly for tuning optical absorption," *ACS Nano*, vol. 4, no. 11, pp. 6941–6949, 2010.
- [122] Z. Li, S. Butun, and K. Aydin, "Large-area, Lithography-free super absorbers and color filters at visible frequencies using ultrathin metallic films," *ACS Photonics*, vol. 2, no. 2, pp. 183–188, 2015.
- [123] A. Tittl, A. K. U. Michel, M. Schäferling, X. Yin, B. Gholipour, L. Cui, M. Wuttig, T. Taubner, F. Neubrech, and H. Giessen, "A Switchable Mid-Infrared Plasmonic Perfect Absorber with Multispectral Thermal Imaging Capability," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 31, pp. 4597–4603, 2015.
- [124] C. Wu, B. Neuner, J. John, A. Milder, B. Zollars, S. Savoy, and G. Shvets, "Metamaterial-based integrated plasmonic absorber/emitter for solar thermo-photovoltaic systems," *J. Opt.*, vol. 14, no. 2, 2012.
- [125] G. Kenanakis, C. P. Mavidis, E. Vasilaki, N. Katsarakis, M. Kafesaki, E. N. Economou, and C. M. Soukoulis, "Perfect absorbers based on metal–insulator–metal structures in the visible region: a simple approach for practical applications," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 123, no. 1, pp. 4–9, 2017.
- [126] Surrey, "Vantablack Surrey systems." [Online]. Available: <https://www.surreynanosystems.com/fr/vantablack/science-of-vantablack>. [Accessed: 21-Jun-2018].
- [127] B. G. Martin Otto ,* Michael Algasinger , Howard Branz, S. K. Thomas Gimpel , Kevin Füchsel , Thomas Käsebier , Stefan Kontermann, J. Z. Xiaopeng Li , Volker Naumann , Jihun Oh , Alexander N. Sprafke, and and R. B. W. Matthias Zilk, "Black Silicon Photovoltaics," vol. 3, pp. 147–164, 2015.
- [128] François Atteia; Ludovic Escoubas, "Travaux non publiés sur l'élaboration de Black Silicon d'un laboratoire partenaire (IM2NP)," 2017.
- [129] Surrey, "Vantablack Surrey systems." [Online]. Available: <https://www.surreynanosystems.com/media/images-videos>. [Accessed: 21-Jun-2018].
- [130] H. Savin, P. Repo, G. Von Gastrow, P. Ortega, E. Calle, M. Garín, and R. Alcubilla, "Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 7, pp. 624–628, 2015.

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

Introduction

Ce chapitre est dédié à la réalisation et à l'étude de matériaux nanocomposites absorbants en couches minces, composés de nanoparticules d'argent dispersées dans une matrice de polymère. Ces dispositifs tirent avantage des propriétés optiques uniques des nanoparticules métalliques pour absorber la lumière : les résonances de plasmon de surfaces localisées. Pour replacer ces travaux dans leur contexte, actuellement, il n'existe pas de dispositifs militaires qui utilisent uniquement le phénomène LSPR des nanoparticules pour réaliser un camouflage optique. L'objectif est donc de développer et d'étudier ces systèmes pouvant peut-être un jour ouvrir la voie à une nouvelle famille de matériaux hybrides (polymère – métal) absorbants dans ce domaine d'application.

Différentes formes de nanoparticules ont été synthétisées et caractérisées en solutions et en couches minces, puis l'une d'entre elle a été sélectionnée pour réaliser les premières couches fortement absorbantes.

Contexte

Nos travaux sont assistés par des études de modélisation réalisées en partie par le docteur en physique Miriam Carlberg lors de sa thèse financée par la DGA réalisée en collaboration avec notre équipe [1]. Commencée avec un an d'avance, elle s'est terminée en octobre 2017. Durant sa première année, des investigations ont été menées sur un système composé de nanoprismes d'argent inclus dans une matrice de polymères PEDOT:PSS qui est un mélange de deux polymères, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et le poly(styrène sulfonate de sodium). Le PEDOT:PSS est soluble dans l'eau, il est très populaire pour la réalisation de dispositifs électroniques en couches minces de type cellules solaires organiques [2]. Cependant, les propriétés optiques des nanoprismes en couches minces n'ont jamais pu être mesurées. En effet, il a été suspecté que le PEDOT:PSS utilisé était trop acide [1]. Les nanoprismes étaient dissouts dès l'étape du mélange en solution.

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

Notre collaboration a été complémentaire pendant les deux années communes à nos deux thèses. La partie chimique expérimentale a été réalisée par notre équipe et la partie physique de modélisation par Miriam Carlberg ainsi que son équipe au laboratoire IM2NP d'Aix-Marseille Université. Pour plus de précision concernant les calculs, l'ellipsométrie et la théorie associée à nos systèmes, nous invitons le lecteur à se référer à son manuscrit de thèse [1]. Nous aborderons, dans notre cas, un point de vue chimique expérimental dans la conception des matériaux absorbants.

I Synthèses et procédés

La première étape lors du développement d'un matériau nanocomposite hybride absorbant est de sélectionner les différents éléments le constituant. Les nanoparticules sont choisies en fonction de leurs propriétés plasmoniques, mais aussi du fait de leurs compatibilités avec la matrice hôte. Un autre paramètre déterminant est l'accessibilité des matériaux. En effet, il existe de nombreuses synthèses de nanoparticules d'argent, mais elles ne permettent pas toutes d'obtenir une quantité suffisante de nanoparticules pour réaliser des couches minces. C'est-à-dire, elles n'offrent pas toutes la possibilité d'obtenir assez de quantité de matières pour pouvoir multiplier les expériences en variant les paramètres de dépôt et de concentration. C'est notamment le cas des nanoparticules multi-branches réalisées à partir d'une faible quantité de germes en deux étapes « seed-mediated » (cf chapitre 1 partie 1.3.3) ou par oxydation chimiques [3]. Alors, même si ces formes expriment des résonances intéressantes, elles seront écartées au profit de formes plus simples mais produites en quantité plus importante.

Après une évaluation de la littérature, trois formes de nanoparticules d'argent ont été sélectionnées : prismatique, cubiques et sphériques. Le choix des prismes et des cubes est discuté par la suite partie II. La forme sphérique est étudiée dans le chapitre 4 en association avec d'autres nanoparticules.

I.1 Les nanoprismes d'argent

I.1.1 Synthèse des nanoprismes

Les nanoprismes ont été synthétisés par voie chimique selon un protocole en deux étapes réalisé à température ambiante décrit par D. Aherne et al [4].

Dans la première étape, une solution de germes d'argent est rapidement obtenue par la réduction par NaBH_4 du précurseur AgNO_3 en présence de poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) et de citrate de sodium comme agents stabilisateurs. Le PSS assure la stabilité du colloïde et participe avec le citrate à la formation de défauts (phase hexagonale compacte) entre les plans $\{100\}$ et $\{111\}$ de la structure cristalline cubique faces centrées des germes (voir Figure 27). Ces germes sont ensuite utilisés comme sites de croissances pour la formation des nanoparticules.

Le mécanisme de croissance des prismes est complexe car il fait intervenir les défauts du germe. La croissance est effectuée sur une quantité limitée de germes dispersés dans une solution aqueuse contenant de l'acide ascorbique (AA) qui est un réducteur faible. Puis, une solution aqueuse d' AgNO_3 est ajoutée au goutte-à-goutte au centre de l'agitation à l'aide d'un pousse seringue afin d'assurer la diffusion homogène et régulière de l'argent. La réduction des ions argent par l'AA est alors auto-catalysée à la surface des nanoparticules, mais avec une activité plus importante au niveau des défauts, provoquant une croissance rapide en 2-D des nanoparticules [4].

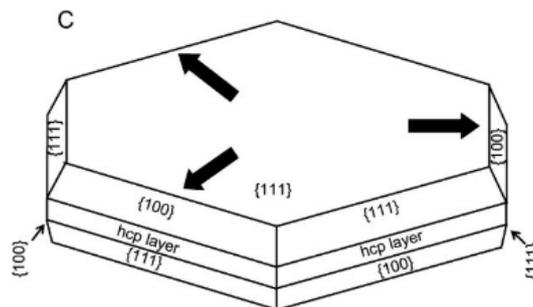


Figure 27: Mécanisme proposé par D.Aherne pour la formation des nanoprismes d'argent catalysés à partir de germes plats avec la présence de défaut de structures cristalline hexagonale compacte (hcp) dans la structure classique cfc du germe [4].

La présence de citrate va alors stabiliser les faces $\{111\}$ de la nanoparticule et favoriser leurs apparitions lors de la croissance [5].

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

En conservant le volume de la solution AgNO_3 constant lors de l'étape de croissance tout en variant la quantité de germes introduits, nous avons obtenus différentes tailles de prisme comprises entre 25 nm et plus de 100 nm de côté.

I.1.1 Caractérisations en solution

La synthèse est reproductible et la taille des nanoprismes est relativement contrôlable. Plus la quantité de germes introduite est élevée, plus les nanoprismes seront de petites tailles et inversement. Les absorbances normalisées en solution des différentes tailles obtenues en fonction de la quantité de germes utilisée ($V = 100 \mu\text{L} - 500 \mu\text{L}$) sont présentées dans la Figure 28A. Ces résultats confirment que les nanoprismes peuvent être utilisés pour couvrir l'intégralité du spectre du visible. L'observation MET (voir Figure 28B) met en évidence la présence de nanoparticules sphériques polycristallines ($22 \pm 2,5 \text{ nm}$). Ces nanoparticules minoritaires sont créées par l'agglomération des germes les moins stables. Une fois de taille supérieure à 10-20 nm et stables, elles ne sont plus transformées en nanoprismes [6].

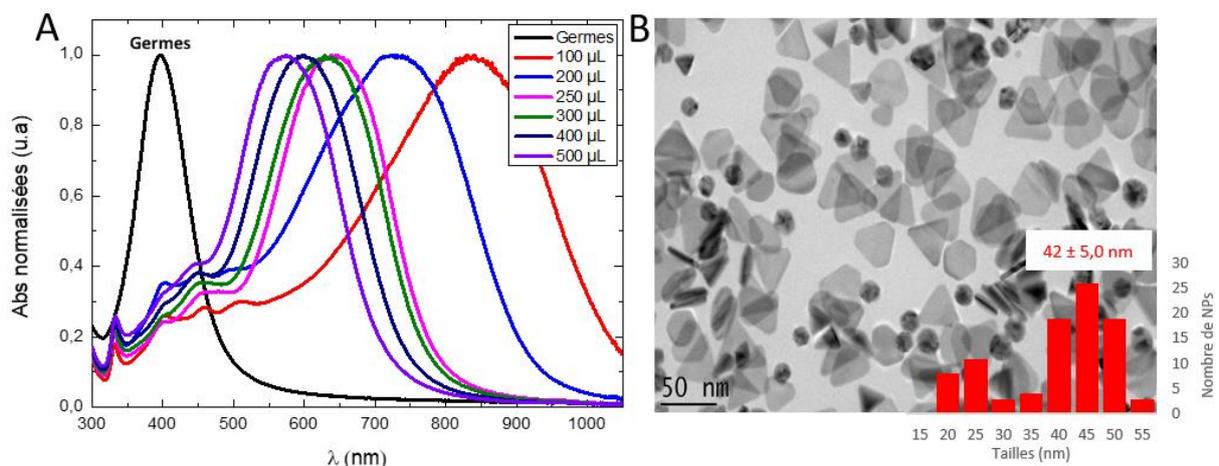


Figure 28: A) Spectre d'absorbance normalisés de solutions de nanoprismes dans l'eau, de tailles comprises entre 25 nm (courbe bleue) et 100 nm (courbe rouge) de côté et des germes d'argents utilisés pour leurs formations (courbe noire) ; B) Image par MET d'une synthèse de nanoprismes pour une quantité de germes égale à $V = 250 \mu\text{L}$ (courbe rose) et le graphique de distribution en taille associé.

Les nanoprismes d'argent en solution possèdent généralement quatre résonances plasmoniques différentes : deux dipolaires et deux quadripolaires (voir Figure 29). Pour les plus gros prismes, il est possible d'observer des résonances supplémentaires d'ordres supérieurs attribuées habituellement à des résonances octupolaires situées entre 450 et 550 nm (courbes rouge et bleue) [4]. L'épaisseur des prismes étant constante ($\sim 10 \text{ nm}$) pour toutes les nanoparticules, les résonances hors du plan sont très faiblement impactées par le changement

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

de longueur des côtés. En revanche, les résonances dans le plan se décalent vers le bleu lorsque la taille des prismes diminue et inversement (voir Figure 28A).

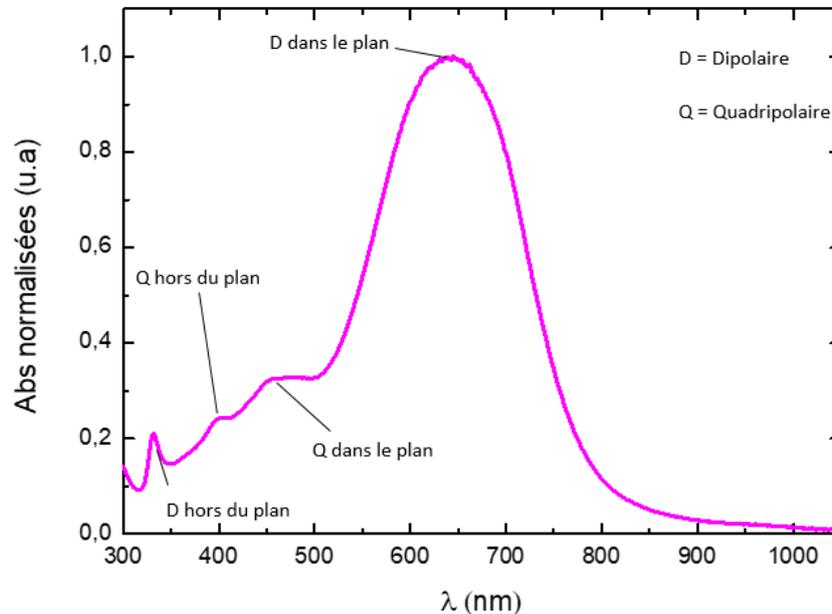


Figure 29: Spectre d'absorbance de la solution de nanoprismes d'argent réalisée à partir d'un volume de germes $V = 250 \mu\text{L}$ et identification des résonances.

La largeur à mi-hauteur du pic principal dipolaire peut être expliquée d'une part par la dispersion en taille mais aussi par les variations de la forme des prismes au sein d'une même synthèse comme observé et montré dans la Figure 30. Des études ont montré que les prismes tronqués (A) [7],[8], ou arrondis (B) [9],[10], possèdent une résonance décalée vers le bleu vis-à-vis des prismes pointu (C) de même taille. Une distribution plus dispersée entraîne alors un élargissement du pic dipolaire principal qui, lui, est particulièrement sensible aux effets de forme et de taille.

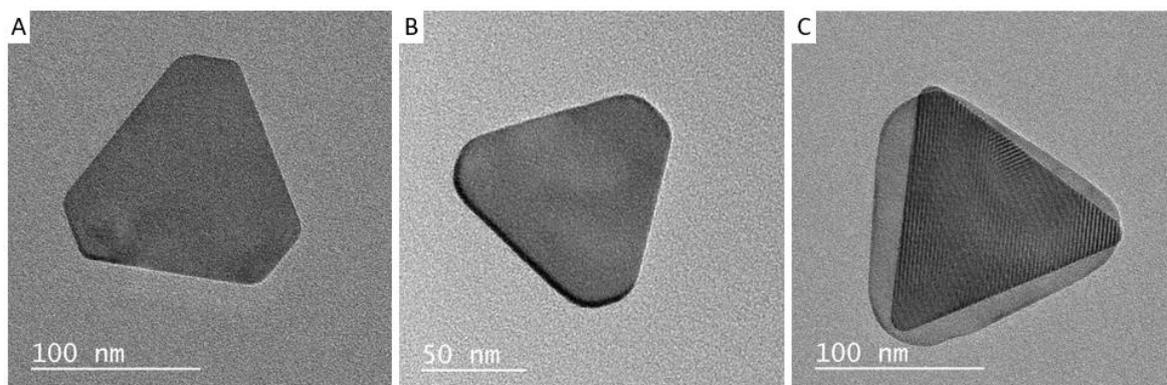


Figure 30: Images MET de différents nanoprismes issues de la même synthèse ($V = 100\mu\text{L}$) : A) tronqué ; B) arrondi ; C) pointu dessous ou dessus un arrondi.

I.2 Les nanocubes d'argent

Les synthèses des nanoparticules d'argent sphériques et cubiques sont élaborées selon le même procédé polyol. La seule différence est le temps de réaction. Ici, nous ne parlerons que de la version pour obtenir des nanocubes.

I.2.1 Synthèse des cubes

La synthèse pour réaliser ces nanoparticules a été développé par Younan Xia et son équipe [11]. Elle est le résultat d'une série d'optimisation qui permet maintenant de générer des nanocubes d'argent entre 30 et 70 nm de côté de manière contrôlée. Cependant, comme la plupart des synthèses réalisées à partir du procédé polyol, elle reste très sensible aux traces de polluant dans les solutions, aux matériels utilisés et aux variations des conditions de synthèse telles que la température et la qualité de l'environnement de réaction [11],[12]. Dans nos expérimentations, la synthèse a dû être adaptée à nos conditions d'expériences afin d'obtenir des nanocubes de tailles monodisperses et de manière reproductible.

En effet, à titre d'exemple, dans nos conditions, un réglage des bains d'huiles à une température de 150°C comme décrit dans la publication provoque l'échec systématique de la synthèse. En vérifiant la température de l'EG à l'intérieur du ballon, un écart de presque 25 °C a été observé avec celle du bain d'huile. Nous avons donc adapté notre protocole à une température de 170°C pour contrebalancer cet écart et obtenir une température avoisinant les 145°C à l'intérieur du ballon. Puis nous avons dû diminuer le temps de préchauffage de l'EG en le réduisant de 60-50 min à 25 min pour ne pas produire trop de réducteur par l'oxydation de l'EG dans la solution. Ces deux changements nous ont permis entre autres d'obtenir des nanocubes monodisperses de tailles contrôlées.

Nous reviendrons peu sur les mécanismes de croissance du procédé polyol qui ont déjà été développés dans le chapitre 1 partie I.3. Nous concentrerons notre attention sur les spécificités de cette synthèse, sur nos observations ainsi que les optimisations réalisées.

Les quantités de matières de départ ont été multipliées par quatre comparées à celles décrite dans la publication. La synthèse est réalisée dans l'éthylène glycol (EG) qui joue à la fois le rôle du solvant et du réducteur. L'EG est chauffé à 170°C pendant 25 min. Une partie s'oxyde alors pour former des glycolaldéhyde capables de réduire les ions Ag^+ en Ag^0 . Le précurseur métallique utilisé pour apporter ce cation est le trifluoroacétate d'argent (TF-Ag ;

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

CF₃COOAg). Il est utilisé en remplacement de l'AgNO₃ car le groupement trifluoroacétate est thermiquement plus stable que le nitrate. Aux températures atteintes pendant la synthèse, le groupement nitrate a tendance à se décomposer pour former des ions ou des gaz oxydants pouvant interférer pendant la croissance des nanoparticules [11]. L'autre intérêt d'utiliser le TF-Ag à la place de l'AgNO₃ est d'augmenter le temps de réaction de la synthèse. Habituellement le même procédé mais effectué avec du AgNO₃ dure moins de 10 min. Les cubes pouvant alors croître de 25 nm à 45 nm de côté en seulement 2 min [13]. Dans ces conditions il est difficile de stopper la réaction au bon moment pour sélectionner la taille des nanocubes. Le TF-AG thermiquement plus stable se décompose moins rapidement, la croissance est plus lente et le temps nécessaire pour obtenir des nanocubes de 45 nm de côté est d'environ 60 min et peut atteindre jusqu'à 90 min pour obtenir des nanocubes de 70 nm.

L'autre particularité de cette synthèse polyol est d'être assistée par la présence d'ion Cl⁻ et S²⁻ introduits par l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl) et d'hydrogénosulfure de sodium (NaHS). Le rôle de l'HCl est de se combiner à l'action de l'oxygène pour dissoudre par oxydation sélective les germes les plus réactifs, c'est-à-dire ceux possédant des défauts de structures, afin de ne laisser que les germes monocristallins nécessaires à la croissance des nanocubes [14]. Mais avant cela, il forme avec l'argent des particules d'AgCl insolubles ralentissant la cinétique de réduction de la réaction. Cela permet d'obtenir une meilleure homogénéité en taille des germes et au final des nanoparticules [15], mais la réaction est fortement ralentie (22h-25h). L'ajout de NaHS va permettre de catalyser cette réduction en formant des clusters d'Ag₂S constituants des sites de croissance possibles pour les germes d'argent [11]. Ce qui revient à d'abord diminuer le taux de réduction des ions Ag⁺ pour ensuite le catalyser de manière contrôlée par l'ajout de NaHS.

La forme et la stabilisation des nanoparticules cubiques sont assurées par le PVP qui va s'adsorber préférentiellement sur les faces {100} tout au long de la croissance des germes. Sa concentration dans la solution va influencer la forme finale des nanoparticules. Par exemple, le rapport molaire entre la PVP et le TF-Ag doit être généralement supérieur à 2:1 pour assurer la production de nanocubes. Mais il ne doit pas dépasser 5:1 sinon le PVP perd son caractère sélectif et forme une couche épaisse autour du cristal. Dans ce cas, la croissance devient alors isotrope et les particules formées seront sphériques [6].

À la fin de la synthèse, les nanocubes sont lavés à l'acétone, à l'éthanol ou à l'eau déionisée pour être débarrassés de l'excès de PVP ainsi que de l'EG et sont stockés dans l'eau.

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

L'importance du choix du solvant pour effectuer ce lavage sera discutée dans le chapitre III partie I.4.1. Les nanocubes sont ensuite conservés dans l'eau et restent stables pendant plusieurs mois.

Le procédé polyol est très sensible. La réussite ou l'échec de la synthèse dépend d'un contrôle parfait des conditions de réactions, mais également de la manière de procéder dans la préparation des réactifs. Même si les causes d'échecs sont décrites dans la littérature [12], elles sont difficiles à identifier par l'utilisateur car elles ont souvent toutes les mêmes conséquences sur la morphologie des nanoparticules. Les points critiques et les conséquences observés pendant nos travaux sont résumés dans le Tableau 1. Ces paramètres sont à prendre en compte avant même de réaliser la synthèse.

Tableau 1 : Observations réalisées lors des nombreuses tentatives de production de nanocubes par voie de synthèse Polyol.

Points critiques	Conséquences
Spatule de pesée en acier, présence d'ion Fer [II]	Empêche l'oxydation des germes avec défauts ; dispersion en forme
Choix du lot d'EG : Présence de trace d'ions Fe [II] et Cl ⁻	Dispersion en forme et en taille
Utilisation d'ultrason pour mélanger les solutions, dégazage de l'oxygène	Perturbation des processus d'oxydation ; dispersion en forme et en taille
EG ouvert à l'air (>2 semaines), qualité du solvant dégradée par la présence d'eau	Synthèse défailante (non analysable), dispersion en taille et en forme
Propreté de la verrerie et du barreau magnétique	Sites d'agrégations perturbant la réaction ; synthèse défailante
Hygroscopie du NaHS	Dispersion en taille
Conservation des solutions. Lumière (AgNO ₃) et stabilité (NaHS)	Synthèse défailante ; agrégation ; dispersion en taille
Variation de température du bain d'huile (> 5°C)	Dispersion en taille et en forme
Changement des paramètres de synthèse : verrerie et barreau de formes différentes	Synthèse défailante ou dispersion en taille et en forme
Changement de vitesse d'agitation	Dispersion en taille si inférieure à 300 rpm

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

Une attention particulière est attribuée au nettoyage de la verrerie avant la réaction. Les ballons et les agitateurs magnétiques sont nettoyés successivement par de l'eau déionisée, de l'eau régale (1/3 HNO₃ + 2/3 HCl), puis plusieurs fois par de l'eau déionisée et de l'acétone en terminant par l'eau déionisée avant d'être séchés sous flux d'argon pour finalement être entreposés dans une étuve à 80 °C.

I.2.2 Caractérisations en solution

La taille des nanocubes est contrôlée par le temps de réaction de la synthèse. La Figure 31A présente les spectres d'absorbances de nanocubes synthétisés pour t= 20 min, 30 min, 60 min et 75 min selon nos conditions de synthèse. Cela correspond respectivement à des nanocubes de 30 nm, 35 nm, 45 nm et 60 nm de côté pour des absorbances localisées à 420 nm, 430 nm 446 nm et 455 nm.

La première constatation est que le décalage vers le rouge de la résonance principale n'est pas aussi prononcé qu'avec les nanoprismes. En comparaison, le pic principal de résonance d'un cube de 35 nm dans l'eau se situe autour de 430 nm contre 630 nm pour un nanoprisme de même dimension. Les nanoparticules obtenues sont généralement monodisperses comme le montre la Figure 31B qui est une image réalisée par MET d'une synthèse de cubes de 35 nm avec un écart-type de seulement 2,2 nm. Cela se traduit sur le spectre d'absorbance par un pic étroit (courbe rouge).

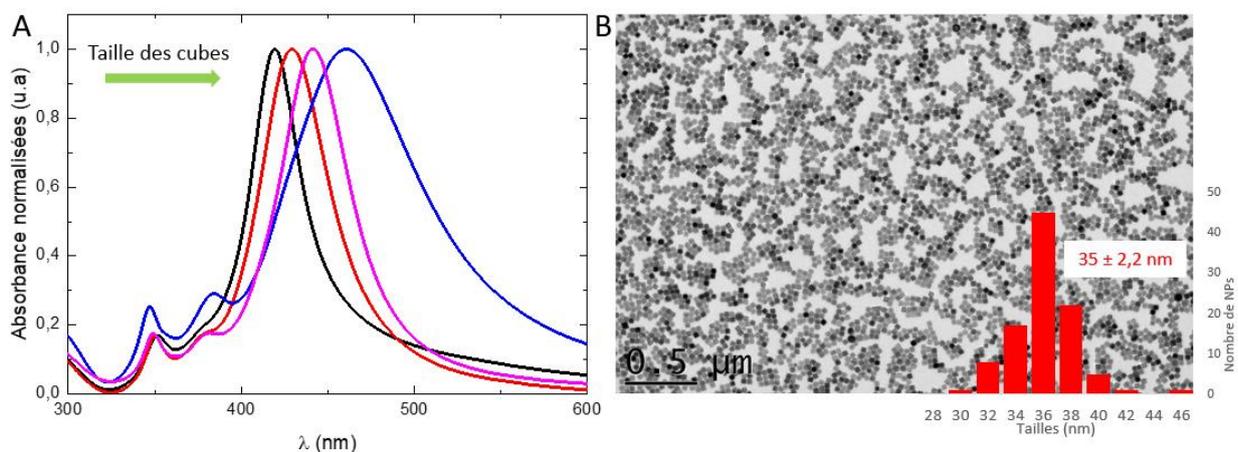


Figure 31: A Spectres d'absorbance dans l'eau de nanocubes de différentes tailles : de gauche à droite 30 nm, 36 nm, 45 nm et 60 nm. B Image MET de nanocubes de 35 nm de côté.

Cependant, il a été constaté que plus les cubes s'élargissent, plus la dispersion en taille est difficile à contrôler. Cet effet est probablement la conséquence d'un temps de réaction

long qui permet aux cubes ne possédant pas tous la même réactivité de croître à des vitesses sensiblement différentes.

L'attribution des modes de résonance sur le spectre d'absorbance des nanocubes d'argent dans l'eau est plus complexe que pour les nanoprismes (voir Figure 32). Si toutes les études s'accordent pour désigner le pic principal comme étant d'origine dipolaire [16],[17],[18], les deux autres pics situés à 350 nm et 385 nm dans le cas de nanocubes de 36 nm de diamètre sont toujours sujets à discussion. Les avis concernant le premier pic à 350 nm sont les plus divergents. Il est attribué parfois à un plasmon de volume [19],[20], ou encore à un mode quadripolaire selon Ashkarran et Deami [21]. Alors que Zhou et al. propose un modèle où la contribution quadripolaire est négligeable dans les cubes de taille inférieure à 50 nm [16]. Plus récemment Pellarin et al. l'ont attribué à un mode dipolaire dont l'intensité et la localisation dépendent de l'arrondissement des coins des cubes [17]. Pour cette indécision, ce pic est souvent peu discuté, voir évité dans la littérature. Cependant, nous avons observé expérimentalement que le pic à 350 nm est fin dans le cas des synthèses de cubes les mieux définies (voir Figure 32), et qu'il est large ainsi que peu intense dans le cas des synthèses à problèmes (voir Figure 33E). Cela semble indiquer qu'il est probablement lié à la qualité des coins des cubes comme peut le suggérer l'étude de Pellarin et al. .

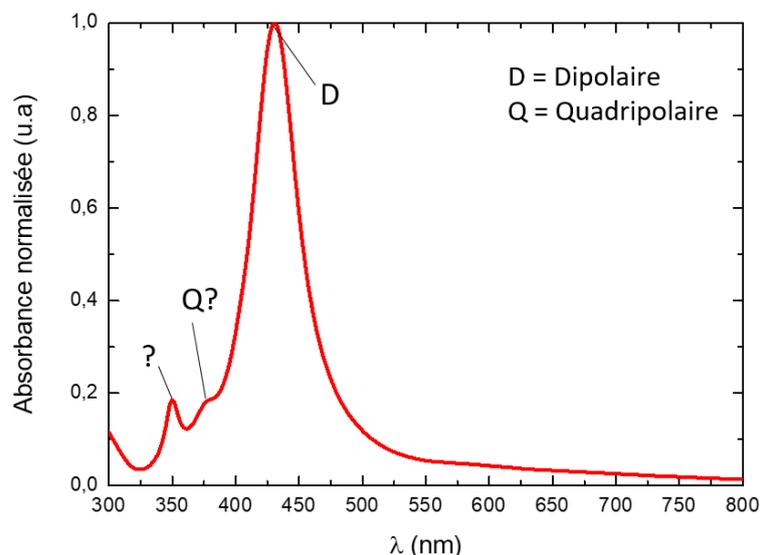


Figure 32: Spectre d'absorbance normalisé dans l'eau de nanocubes d'argent de 35 nm de côté.

Concernant le pic à 385 nm, les avis sont plus tranchés. Il est le plus souvent associé à un mode quadripolaire [17], [18]. Le modèle Zhou et al. le décrit cette fois-ci comme un mode hybride quadripolaire-dipolaire qui apparaît et devient plus intense lorsque la taille des cubes

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

augmente. Cet effet est observable sur la Figure 31 et plus précisément sur la courbe bleue correspondant aux nanocubes de 60 nm. Dans la suite de ce chapitre et pour l'étude des nanoparticules en couches minces, nous le désignerons comme un mode de résonance quadripolaire.

Avant de conclure la partie sur la synthèse de nanocubes, intéressons-nous aux méthodes pour identifier rapidement les problèmes survenus pendant la synthèse uniquement par spectroscopie UV-Visible. Plusieurs centaines de synthèses de cubes ont été réalisées. Les observer toutes par MET est trop chronophage et pas forcément nécessaire. Il est possible, en connaissance des points critiques de la synthèse, d'identifier rapidement par analyse spectroscopique UV-Visible les réactifs ou le matériel défectueux. Les Figure 33 A-D montrent les images TEM des défauts habituels que l'on peut trouver dans les synthèses :

- en A des nanoparticules parasites comme des bâtonnets, des fils, des prismes et des sphères
- en B une dispersion non descriptive de forme et de taille de nanoparticules et d'agrégats
- en C une forte dispersion en taille
- et en D des agrégats de nanoparticules irréversibles

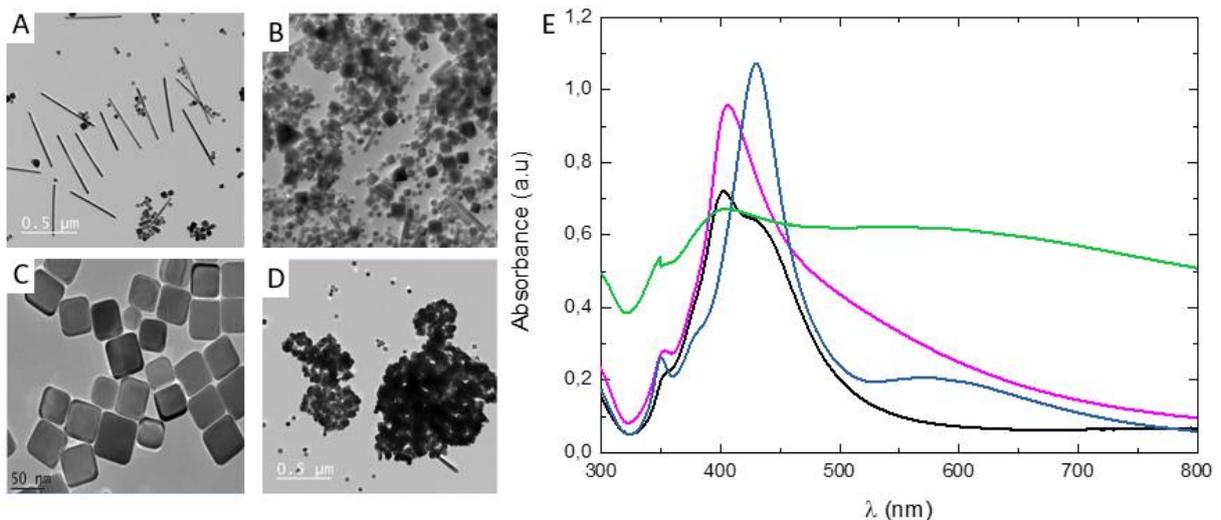


Figure 33: Image A, synthèse contenant des nanoparticules parasites. Image B, synthèse contenant des nanoparticules dispersées en forme et en taille. Image C, synthèse contenant des nanoparticules dispersées en tailles. Image D, synthèse contenant des agrégats de nanocubes. Figure E, spectres d'absorbances des solutions correspondantes aux synthèses présentées en A (courbe rose), B (courbe verte), C (courbe noire) et D (courbe bleue).

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

Les remarques données ci-après sont issues des observations que nous avons faites lors de nos synthèses. Parfois les causes des échecs sont multiples, il est alors préférable de recommencer toutes les solutions.

La Figure 33E est un exemple de spectres d'absorbances de solutions contenant ce type de défauts. Typiquement, la courbe bleue correspond à une synthèse contenant des cubes et des agrégats. L'origine de ces agrégats est difficile à déterminer car la synthèse est globalement réussie. La courbe verte est une synthèse globalement défailante comme dans la figure B. Assez rare, la cause provient directement de la qualité des réactifs ou de la verrerie sale. La courbe noire est caractéristique d'une dispersion en taille des nanoparticules. La cause principale peut être une variation de température lors du préchauffage ou pendant la réaction. Cela peut être également un problème lié à la concentration de la solution de NaHS. À noter que ce problème peut aboutir à des nanoparticules monodisperses mais qui ne grossissent pas avec le temps. La dernière courbe rose quant à elle montre qu'une grande partie des nanoparticules ne sont pas des nanocubes mais plutôt des nanobâtonnets, des sphères ou des nanofils. Généralement ils apparaissent sur un même batch de synthèse signifiant que la solution d'HCl est probablement en cause, car les nanoparticules avec défauts à l'origine de ces nanoparticules n'ont pas été complètement oxydées et détruites.

I.3 La matrice hôte

I.3.1 Le choix du polymère

La matrice hôte est le matériau qui va contenir nos nanoparticules afin de réaliser les couches minces. Dans notre cas, c'est un polymère choisi pour ses propriétés mécaniques, optiques et son affinité avec les nanoparticules. Comme évoqué précédemment avec l'exemple du PEDOT:PSS, la nature de la matrice est importante et peut ne pas être compatible avec un type de nanoparticules. La cause est souvent un problème d'affinité entre les molécules assurant la stabilisation des nanoparticules et la matrice, provoquant alors l'agrégation et/ou la destruction des nanoparticules.

Les nanoparticules d'argent présentées dans ces travaux sont toutes dispersables dans l'eau. Cette caractéristique permet d'envisager de n'utiliser qu'un seul polymère pour l'ensemble des nanoparticules.

Le choix du polymère a été relativement simple : le polyvinylpyrrolidone (PVP). Soluble entre autres dans l'eau, l'éthanol et l'EG, il est très souvent utilisé comme agent stabilisateur de

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

nanoparticules. Par exemple, Il est déjà présent autour des nanocubes en fin de synthèse (voir Figure 34B).

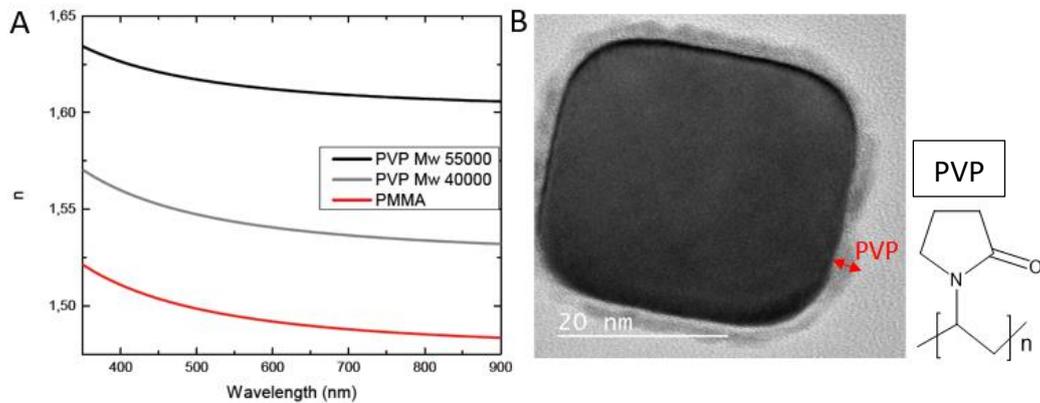


Figure 34 : La figure A, indices mesurés par ellipsométrie pour des couches de 300 nm d'épaisseurs déposés sur un wafer de silicium pour deux PVP de masse molaire moyenne en masse différentes (55 000 Mw et 40 000 Mw) et pour le PMMA [1]. En B, une image par MET d'une nanoparticule cubique d'argent où est visible la couche de PVP stabilisatrice.

De plus, il est déposable en couches minces et flexible. Ceci est important dans l'éventualité d'être utilisé sur des substrats souples. La question qui s'est posée est en revanche celle de ses propriétés optiques. Pour ne pas compliquer l'interprétation des mesures, la matrice doit être non absorbante dans la gamme des résonances des nanoparticules, c'est-à-dire dans le visible. Les indices optiques de deux différentes masses molaires de PVP et du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ont été mesurés par ellipsométrie figure A [1]. Les deux PVP ont des indices assez proches et constants sur la gamme spectrale du visible. Aucune absorption n'est présente entre 350 nm et 900 nm (indice k de valeur nulle non représenté sur la figure A).

Le PVP utilisé dans la synthèse des nanocubes a une masse molaire moyenne en masse de 55000 g.mol⁻¹ (PVP 55). Les résonances plasmoniques du cube étant dépendante du milieu proche environnant et de son indice [22], nous avons décidé de conserver, pour élaborer les couches minces, le même PVP 55 que celui déjà présent sur les nanocubes en fin de synthèse afin de ne pas compliquer les interprétations optiques. Enfin, une chaîne longue assure une meilleure stabilisation des nanoparticules car l'effet de répulsion pour le PVP est principalement stérique.

L'indice du PMMA a également été mesuré car il est utilisé dans certains dispositifs présentés dans le chapitre 4 partie III.

I.3.2 Élaboration des couches minces

Les mesures optiques de nos dispositifs sont réalisées sur des couches minces. Ces mesures sont effectuées grâce à différentes techniques dont l'épaisseur de la couche est un élément essentiel pour l'interprétation des résultats. Par exemple, l'absorption et la diffusion de la lumière de deux couches ne peuvent être comparées que si le trajet optique du faisceau incident dans le matériau est identique et connu. Pour l'ellipsométrie, les paramètres utilisés pour la détermination des indices optiques possèdent un vrai sens physique uniquement s'ils peuvent être corrélés avec la mesure d'épaisseur expérimentale de la couche [1]. Pour ces raisons, nous avons choisi d'utiliser l'enduction centrifuge - plus connue sous le nom de « spin coating » - qui permet de contrôler précisément l'épaisseur de dépôt d'une couche à partir d'une solution, de manière rapide et reproductible. Cette méthode consiste à étaler une faible quantité de matière en solution déposée sur un substrat en utilisant la force centrifuge (voir Figure 35). Pour cela, le substrat est lui-même fixé sur un axe rotatif pouvant tourner à grande vitesse. L'épaisseur de la couche est alors déterminée par la vitesse de rotation du rotor exprimée en rotation par minute (rpm) et par la viscosité de la solution.

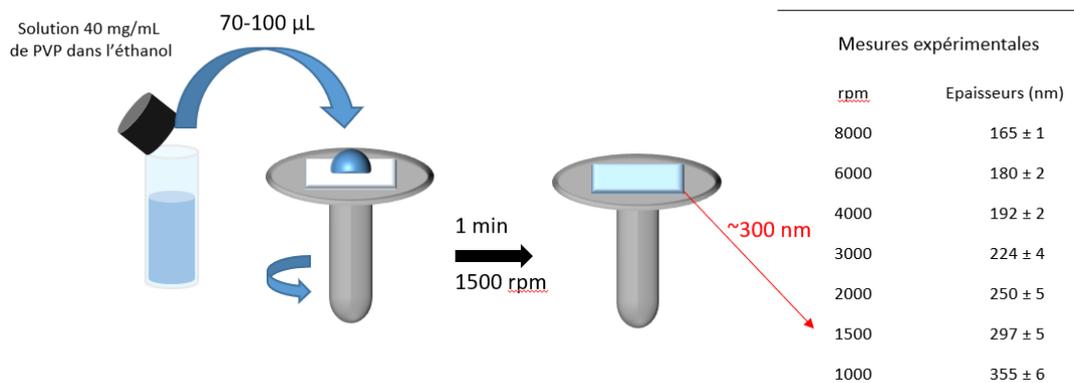


Figure 35 : Schéma explicatif du fonctionnement du spin coater et tableau des différentes épaisseurs obtenues pour une solution de 40mg /mL de PVP dans l'éthanol sur 5 échantillons par vitesse.

Le choix du solvant est également important. Un solvant avec un haut point d'ébullition s'évaporerait trop lentement. Alors le séchage sera trop lent et provoquera des inhomogénéités dans l'épaisseur de la couche. À l'inverse un solvant avec un point d'ébullition trop bas aura tendance à s'évaporer dès le dépôt de la goutte changeant alors la viscosité de la solution et

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

donc l'épaisseur de la couche. Un solvant couramment utilisé est par exemple l'éthanol, car il sèche rapidement une fois la couche déposée mais ne s'évapore pas tout de suite lors du dépôt de la solution. Les valeurs des épaisseurs d'une solution de PVP 55 de 40 mg/mL dans l'éthanol en fonction de la vitesse de rotation sont reportées dans le tableau de la Figure 35. Les mesures sont effectuées sur 5 échantillons différents pour chaque vitesse et montrent que le dépôt donne une épaisseur reproductible. Le dépôt est considéré comme homogène sur toute la surface du substrat, excepté sur les coins et les bords qui sont plus épais.

I.3.3 Élaboration des solutions

L'un des avantages de nos matériaux est de conserver un processus de fabrication très simple. Cette condition fait partie de nos objectifs initiaux et nécessite d'effectuer toutes les étapes de fabrication en solution. Pour être déposées en couches minces par spin coating, les nanoparticules doivent être mélangées au polymère directement en solution. Typiquement, 5 mL de solution de nanoparticules dans l'eau sont centrifugés pour ne récupérer que les nanoparticules. Elles sont ensuite lavées à l'éthanol pour éliminer les traces d'eau restantes puis sont recentrifugées et mélangées directement à un volume de 0,3 à 1,5 mL d'éthanol contenant 40 mg/mL de PVP (voir Figure 36).

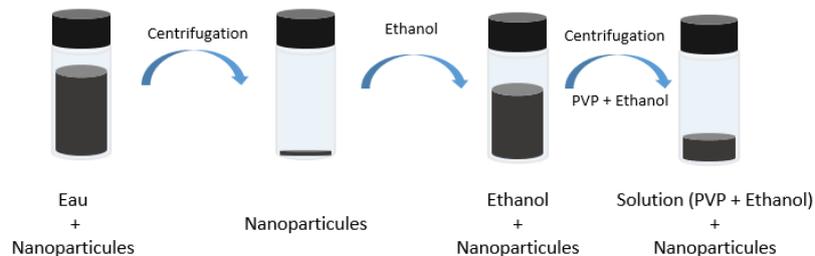


Figure 36: Schéma explicatif de la préparation des solutions pour le dépôt par spin coating.

La concentration en nanoparticules de la solution finale est donc déterminée en premier par le volume choisi de nanoparticules à centrifuger, puis à la fin par le volume ajouté de la solution d'éthanol contenant le PVP. Plus le volume ajouté sera faible, plus les couches déposées seront denses en nanoparticules. Il existe cependant une limite de solubilité des nanoparticules qui se manifeste lors du dépôt par l'apparition d'agrégats dans les couches. Le dépôt nécessite environ pour un substrat rectangulaire de 2,5x2 cm un volume compris entre

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

70 et 130 μL de solution en fonction de la nature du substrat et des traitements réalisés (lavages, UV-Ozone) qui ont un impact sur la mouillabilité de la solution.

La concentration de la solution de PVP a été choisie pour permettre de réaliser des couches minces assez épaisses pour être exploitables en ellipsométrie (100-500 nm). Le choix de l'éthanol a quant à lui déjà été justifié dans la partie précédente. Remplacer l'éthanol par de l'eau est également possible, mais la qualité des couches est alors dégradée par le séchage trop lent de la PVP lorsqu'elle est en présence d'eau.

I.3.4 Procédé de décollement des couches

Notre travail s'appuie en partie sur l'observation par microscopie électronique en transmission (MET) de nos couches minces. Une méthode a donc dû être développée afin de décoller les couches de leur substrat pour les déposer sur une grille de microscopie sans les déformer (voir Figure 37). Elle s'inspire d'un procédé de séparation des couches de polymères par flottaison décrit dans la littérature [23].

Notre procédé consiste à déposer une couche de 80 nm de PMMA (20mg/mL dans le toluène à 1500 rpm), puis de déposer par-dessus la couche de PVP contenant les nanoparticules. Les épaisseurs des deux couches sont visibles sur la Figure 37B. Le PMMA et le PVP ne sont pas solubles dans les mêmes solvants pour des raisons de polarités différentes. Le PMMA est soluble dans le toluène [24], mais pas dans l'eau et l'éthanol, alors que le PVP est insoluble dans le toluène. Pour ces raisons la couche de PVP peut être déposée sans endommager la couche de PMMA.

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

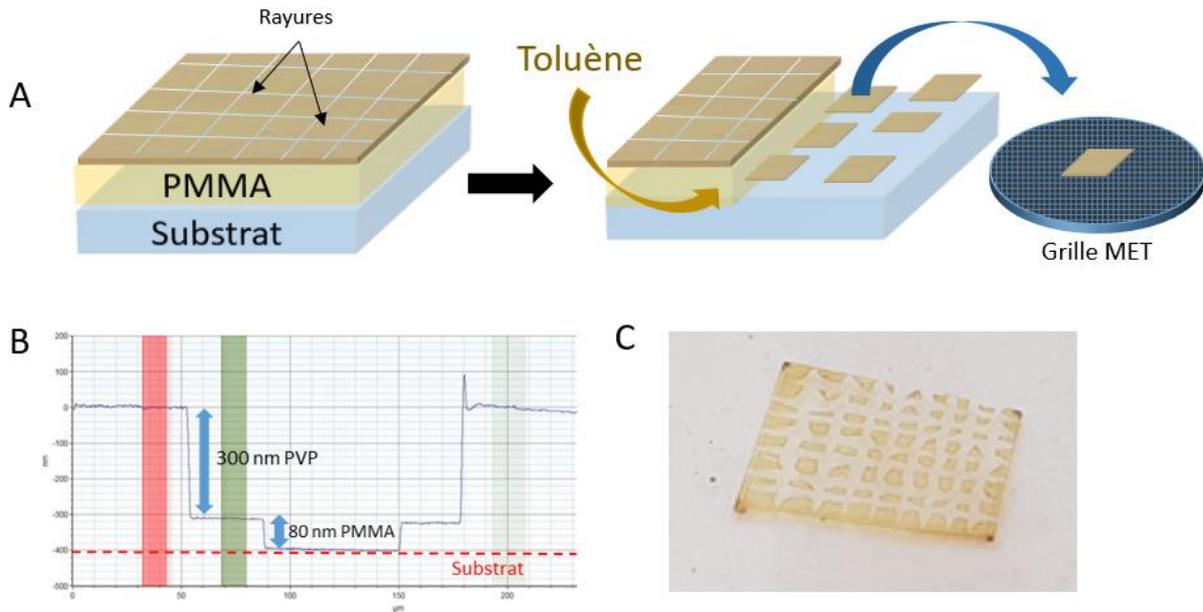


Figure 37 : En A les deux étapes pour décoller la couche de PVP contenant les nanoparticules. En B la mesure profilométrique des couches de PMMA et PVP. En C une photographie de la couche immergée dans le toluène en train de se décoller.

Habituellement, les couches sont rayées à l'aide d'une pointe en acier (pince ou tournevis fin) afin de former les morceaux qui vont se décoller et de faciliter l'infiltration du solvant sous la couche mince. L'échantillon est ensuite plongé dans le toluène pour dissoudre progressivement la couche de PMMA et libérer les morceaux de la couche de PVP comme illustré Figure 37A. Le temps pour dissoudre la couche de PMMA varie entre 20 à 40 minutes selon l'ancienneté (état de séchage) de l'échantillon. Quand les couches sont peu concentrées en nanoparticules, elles sont plus souples et ont tendance à s'enrouler sur elles-mêmes comme sur la figure C. Le prélèvement de la couche doit se faire alors dès les premiers signes de décollement.

II Elaboration des couches absorbantes

II.1 Le choix de la forme des nanoparticules

Les cubes et les prismes ont des comportements optiques différents vis-à-vis de la lumière. Dans cette partie nous exposerons brièvement leurs propriétés et pourquoi elles ont été choisies.

II.1.1 Les nanoprismes

Comme expliqué dans l'introduction de ce chapitre, le choix des nanoprismes a été fait avant même le début de nos travaux. Ce choix repose principalement sur les propriétés optiques exceptionnelles des nanoprismes. La Figure 38 est un calcul FDTD réalisé par Miriam Carlberg représentant la section efficace d'absorption (en noir) et de diffusion (en rouge) d'un nanoprisme de 40 nm de côté dans le PVP excité le long du plan [1]. Ce calcul met en évidence que les prismes d'argent diffusent très peu la lumière et que celle-ci est éteinte principalement par absorption. Cette caractéristique est idéale pour réaliser un absorbeur performant. De plus, l'absorption principale située à 700 nm (650 nm en solution) sur le spectre peut être déplacée sur l'intégralité du spectre du visible comme démontré expérimentalement Figure 28.

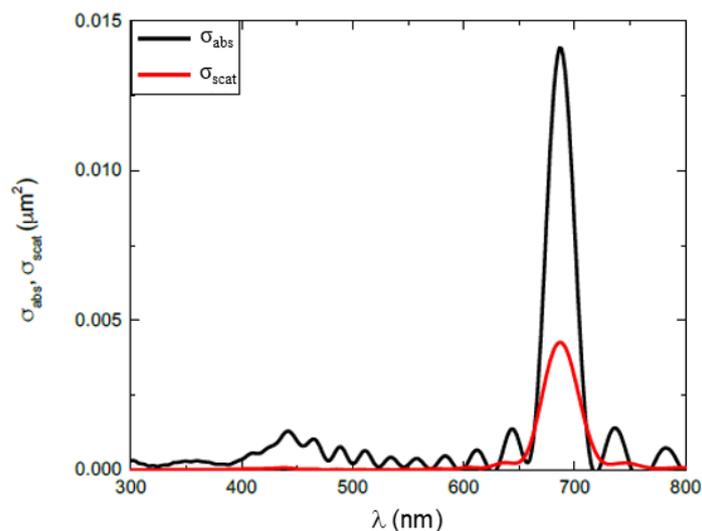


Figure 38: Section efficace d'absorption et de diffusion pour un nanoprisme de 40 nm de côté dans le PVP.

Cependant, l'utilisation des nanoprismes a soulevé de nombreux problèmes expérimentaux. L'instabilité est un défaut connu de ces nanoparticules qui limite la possibilité de les manipuler pour les déposer en couches minces [25],[26]. Par exemple, les

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

centrifugations successives arrondissent les coins des nanoprismes qui sont énergétiquement peu favorables. Le pic d'absorption devient alors beaucoup plus large. De plus, un simple lavage à l'éthanol suffit pour agréger irréversiblement les nanoprismes. Pour éviter cela, une étape supplémentaire doit être alors réalisée dans l'eau en remplaçant le citrate à leurs surfaces par le PVP pour assurer une répulsion stérique suffisante et transférer les nanoprismes dans la solution d'éthanol. Enfin, la quantité de matière obtenue à la fin d'une synthèse est trop faible ($< 0,3$ mg de nanoparticules) pour effectuer des couches possédant une forte absorption. Plusieurs synthèses doivent être regroupées pour espérer apercevoir une réponse optique une fois en couches minces. Les mesures optiques de l'unique couche étudiée contenant des nanoprismes sont présentées Figure 39 [1].

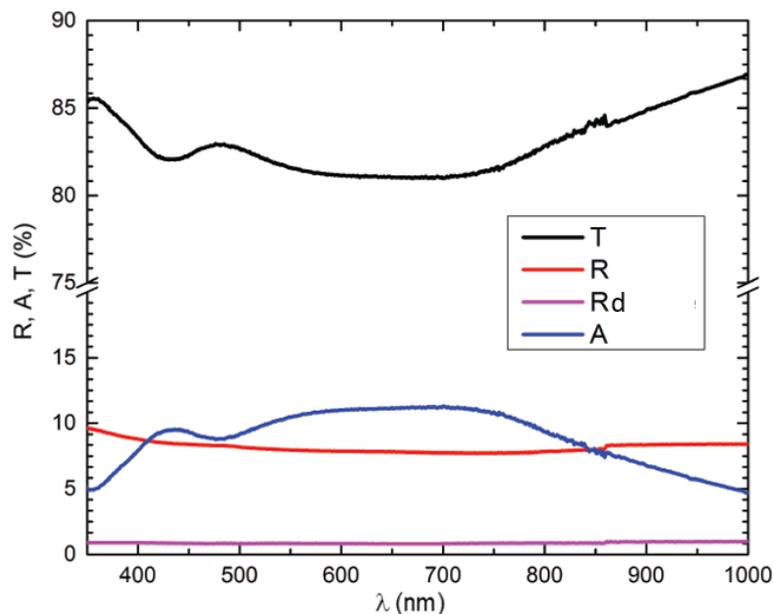


Figure 39 : Réflexion R, réflexion diffuse Rd, transmission T et absorption A d'une couche de nanoprismes dispersés dans une matrice de PVP de 300 nm d'épaisseur sur du verre [1].

Après avoir rassemblé quatre synthèses, l'absorption ne dépasse pas 12% et seulement deux résonances sont visibles sur le spectre. Le pic principal est très large (650 nm en solution) signifiant que les nanoprismes ont été dégradés lors des lavages et du dépôt en couches minces. Le pic à 430 nm est difficilement identifiable, il est attribué en partie aux nanosphères parasites de 20 nm présentes dans la synthèse (voir Figure 28B) [27].

Pour toutes ces raisons nous avons décidé d'arrêter nos investigations sur les nanoprismes. Cependant, cette étude nous a permis de comprendre quels étaient les points

importants à considérer dans le choix des nanoparticules pour réaliser notre absorbeur : la stabilité, les propriétés optiques et surtout la quantité de matière.

II.1.2 Les nanocubes

En suivant le protocole expérimental décrit partie I.2.1, chaque synthèse permet de récupérer environ 15 à 20 mg de nanocubes en fonction des pertes lors des lavages successifs des nanocubes. Cette quantité de matière est suffisante pour réaliser plusieurs couches minces. Le nombre exact dépendant de la densité de nanoparticules souhaitée. De plus, le PVP utilisé pendant la synthèse assure une très bonne stabilité des nanocubes dans l'eau pendant 6 mois sans modification des pics d'absorptions et donc de la forme. Les centrifugations abîment moins les cubes et ils sont facilement redispersables dans l'eau ou l'éthanol à l'aide d'ultrason.

Les sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion pour un cube de 36 nm de côté dans le PVP sont visibles sur la Figure 40. L'extinction de la lumière comprend une part de diffusion (courbe bleue $\sim 1/4$) et d'absorption (courbe rouge $\sim 3/4$). Contrairement aux nanoprismes, cette diffusion est non négligeable et est retrouvée expérimentalement dans toutes les couches contenant des nanocubes que nous avons réalisées.

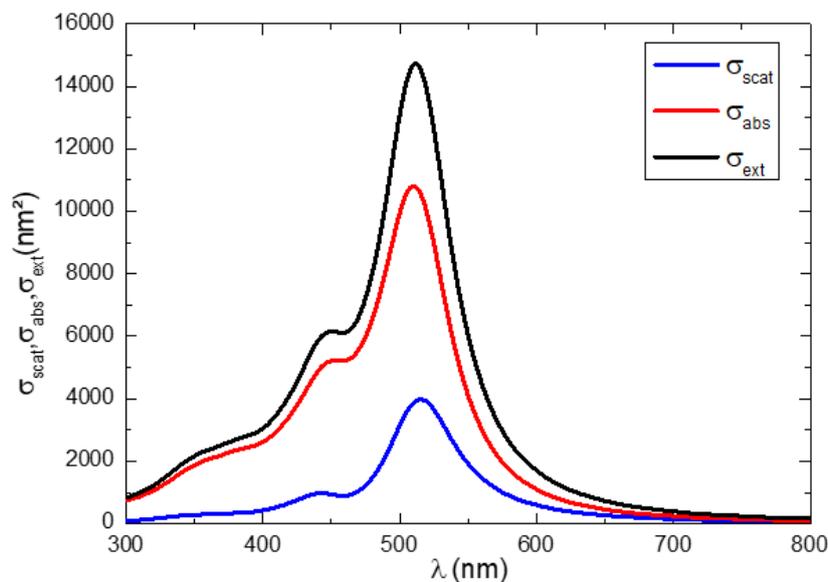


Figure 40: Section efficace d'absorption, de diffusion et d'extinction pour un nanocube de 36 nm de côté dans le PVP.

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

Les nanocubes utilisés dans cette étude font en moyenne 36 nm de côté avec un écart type relatif de 4,1%, soit un pic dipolaire mesuré expérimentalement autour de 430 nm dans l'eau. Cette taille correspond aux cubes synthétisés les mieux définis et les plus monodisperses. Ces deux paramètres sont importants car la résonance dipolaire principale des cubes est fortement dépendante de la taille et de la forme des nanocubes. En effet, l'arrondissement des coins des cubes de $r=0$ (cube parfait) à $r=6$ nm provoque un décalage vers le bleu de 34 nm du pic d'absorption (Figure 41A). Le champ électrique local sur les coins diminue car il est dispersé sur une plus grande surface dans le cas des cubes arrondis. Cet arrondi correspond à celui estimé à partir de clichés MET. De plus, l'efficacité d'absorption et de diffusion d'une nanoparticule d'argent dépend en grande partie de sa taille. L'absorption étant plus efficace lorsque les nanoparticules sont de petites tailles, tandis que la diffusion prend pas à pas le dessus lorsque la taille augmente [28].

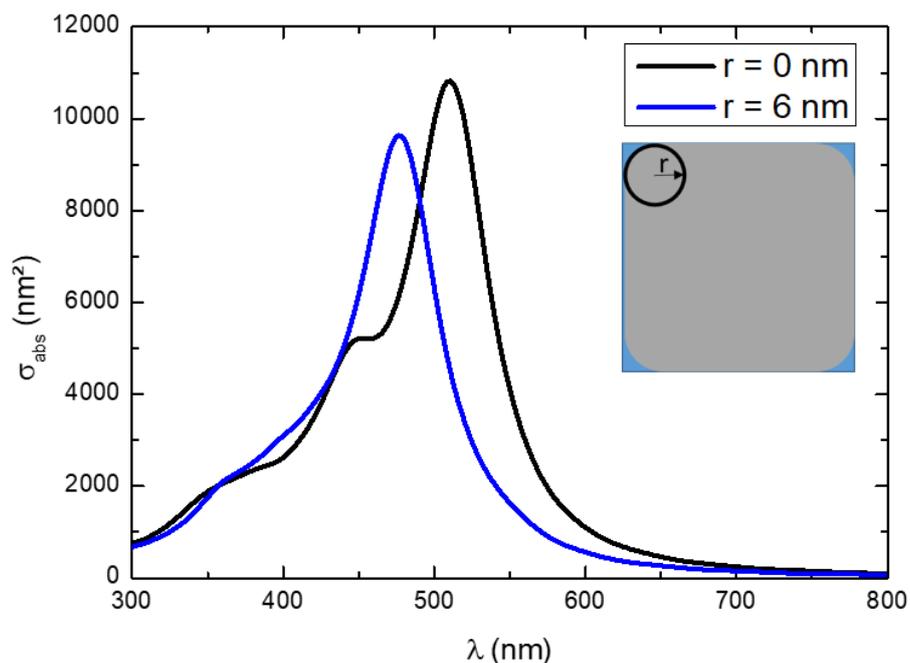


Figure 41: Figure A, sections efficaces d'absorption calculées pour un cube de 36 nm de côté carré et arrondi $r=6$ nm.

Les nanocubes ont aussi été utilisés comme sites de croissance pour d'autres formes de nanoparticules [3],[12],[29]. L'objectif étant d'obtenir une famille de formes pouvant couvrir par ses résonances l'intégralité du spectre du visible. Des coins plus pointus ont été recherchés pour obtenir une meilleure séparation des charges et donc un décalage de la

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

résonance vers les hautes longueurs d'onde. Un processus de galvanisation a aussi été expérimenté pour remplacer l'argent par de l'or [12]. La Figure 42 montre les images par MET d'octaèdre d'argent en A [30], et de nanocages d'or en B réalisées au laboratoire à partir de nanocubes d'argent de 36 nm de côté.

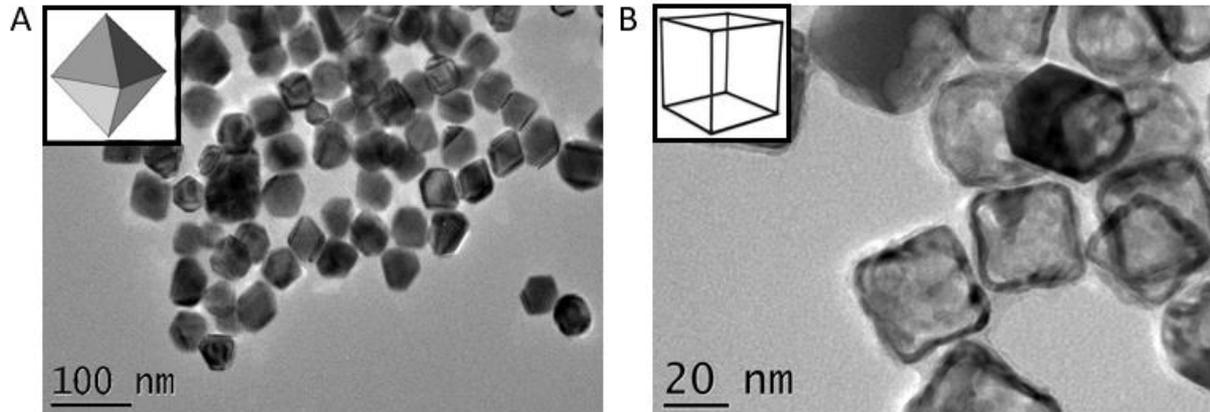


Figure 42: Images par MET d'une synthèse d'octaèdre d'argent en A et de nanocages d'or en B réalisée à partir de nanocubes d'argent de 36 nm de côté.

Cette idée a rapidement été abandonnée car elle a le même problème que celui soulevé par les nanoprismes : une trop faible quantité de nanoparticules pour réaliser des couches concentrées et fortement absorbantes.

Une autre possibilité pour décaler l'absorption des cubes vers les hautes longueurs d'onde consiste à rapprocher les nanocubes entre eux pour faire apparaître de nouvelles résonances plasmoniques. Cet effet de proximité entre les nanoparticules est appelé plasmon de couplage et s'intensifie au fur et à mesure que la distance entre les cubes diminue. L'exaltation du champ électrique étant au maximum lorsque les nanocubes ne sont séparés que par leurs couches de PVP de surface d'environ 1-2 nm. L'absorption de la lumière s'effectue dans ce cas alors principalement dans la cavité créée entre les deux faces des cubes adjacents. Ces couplages sont présents dans les couches où la densité de nanocubes est élevée ou lorsqu'ils sont agrégés. Le contrôle de la densité des nanoparticules est le sujet de la partie suivante. L'agrégation composera le cœur du chapitre III.

II.2 Étude de la densité des nanocubes sur la réponse optique

L'objectif de cette partie est de relier la densité des nanocubes aux propriétés optiques mesurées en couches minces.

Lorsque les cubes sont inclus dans le PVP, le changement d'indice optique de l'eau $n=1,33$ vers le PVP $n=1,55$ induit un décalage du pic principal de 20 nm vers le rouge. La résonance dipolaire apparaît donc maintenant à 450 nm au lieu de 430 nm comme mesurée Figure 43A. Des résultats similaires (~ 30 nm) sont retrouvés par le calcul pour des cubes $r=6$ nm (Figure 43B). Ce décalage étant particulièrement sensible à la forme des cubes, ce résultat confirme que la valeur moyenne de courbure choisie $r=6$ nm pour nos nanocubes est proche de la réalité.

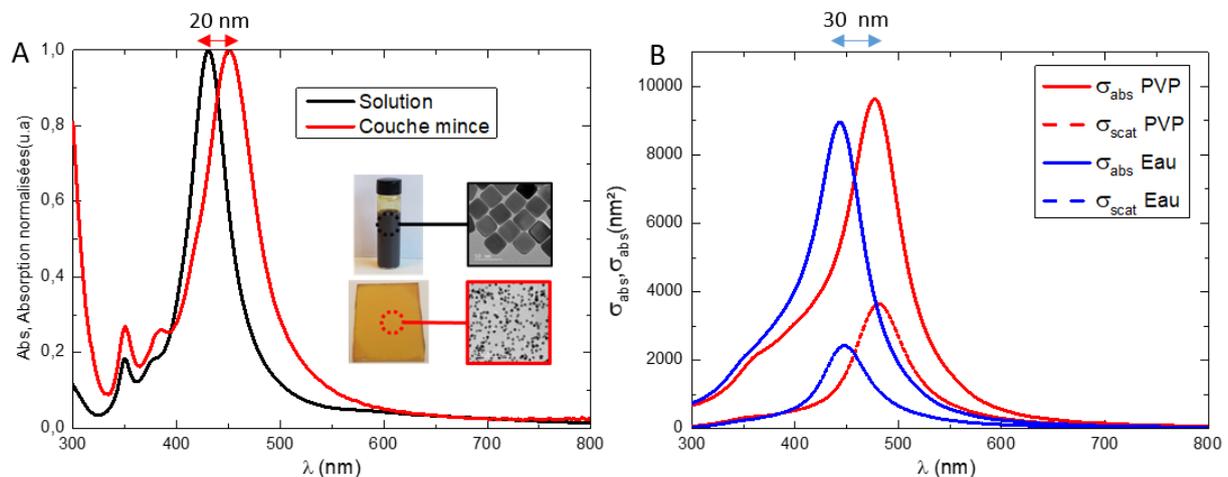


Figure 43: Figure A, spectres normalisés d'absorbance en noir et absorption en rouge de nanocubes de 36 nm de côté respectivement en solution et en couches minces. Figure B, sections efficaces d'absorption et de diffusion pour un nanocube de 36 nm de côté $r=6$ nm dans l'eau et dans la PVP.

II.2.1 Répartition des nanocubes dans le PVP

Dans cette étude une solution mère d'environ 30 mg/mL de nanocube dans le PVP a été préparée puis diluée plusieurs fois à concentration de PVP constante (40mg/mL) pour obtenir des densités de nanocubes différentes une fois déposées en couches minces à épaisseur constante. Les images par MET présentées sur la Figure 44 ont été réalisées à partir d'une série de couches déposées sur une fine couche de PMMA comme expliqué dans la partie I.3.4. Une deuxième série a été réalisée directement sur du verre pour être étudiée par spectrophotométrie UV-Visible. Les réponses optiques des deux séries ont été vérifiées pour pouvoir les relier aux informations morphologiques, et sont identiques.

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

L'étude porte sur sept densités de cube différentes (nommées de A à G) correspondant à des dilutions de la solution mère respectivement de 80 ; 40 ; 20 ; 8 ; 4 ; 2 et 1 fois.

La Figure 44 ci-dessous permet de suivre visuellement l'augmentation de la densité de nanocube et le changement de couleur associé des couches minces. Le premier constat est que les nanocubes restent dispersés lorsque la densité augmente, ce qui est dû en partie à la très bonne qualité des nanocubes. En effet, il a été observé que la présence d'objets plus grands comme des nanobâtonnets favorise l'accumulation des nanocubes lors du dépôt et forme des agrégats qui sont ensuite visibles sur le spectre optique.

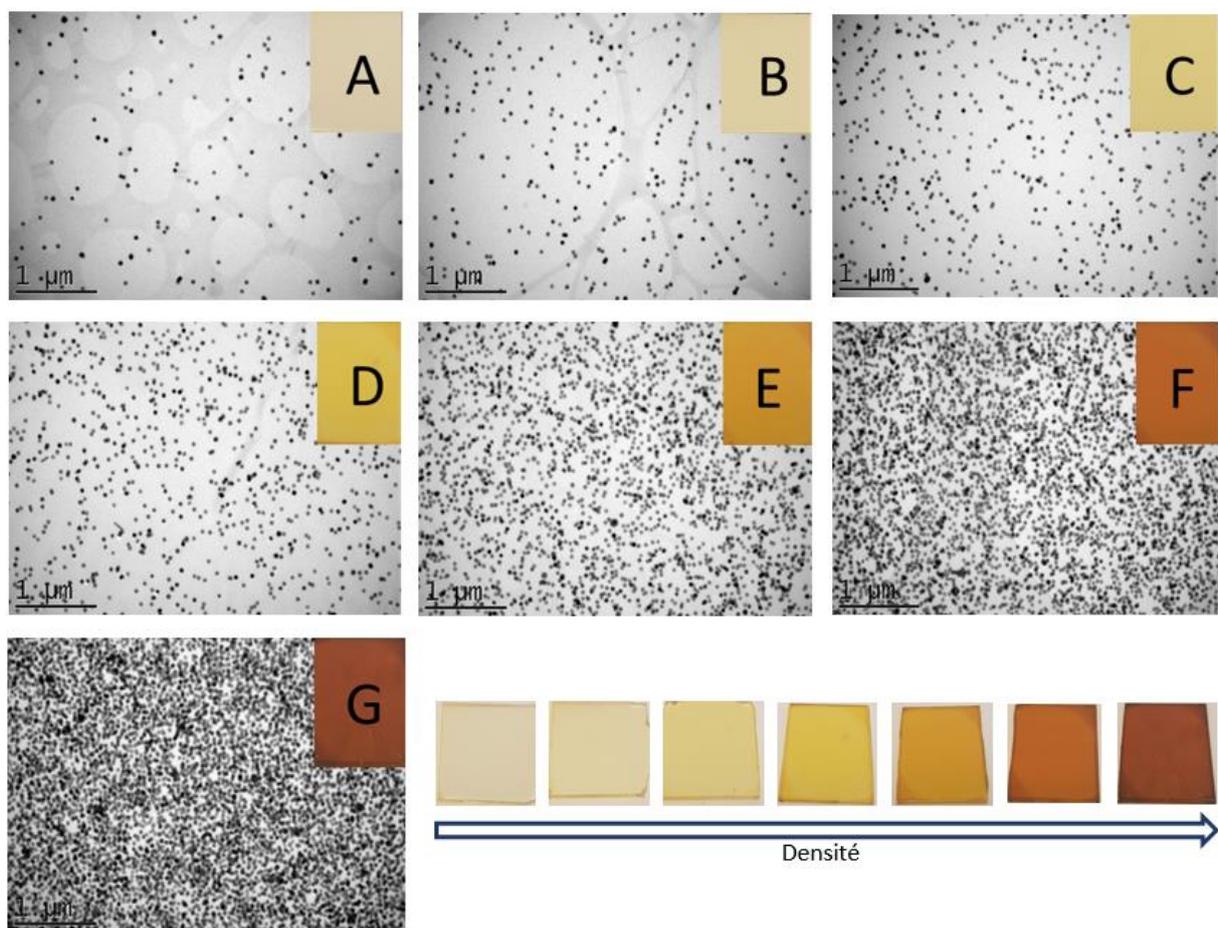


Figure 44: Etude de la dispersion des nanoparticules par MET Pour sept couches de densités différentes en nanocubes. Photographies des couches minces sur verre.

La présence de zones vides et de regroupements de nanoparticules particulièrement visibles sur l'image C et D peut signifier que le PVP joue un rôle dans la répartition spatiale des nanoparticules. Les travaux de Bhattacharya et al. ont montré que le PVP peut se structurer dans certaines conditions d'humidité et former des cavités capables de modifier localement

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

la concentration d'un réactif introduit [31]. Une autre explication est un déséquilibre causé entre les forces attractives de déplétion et celles stériques de répulsion [32]. La déplétion est une force attractive à courte distance qui est induite par une différence de concentration de polymères libres en solution entre et autour des nanoparticules. Lors du séchage, les nanoparticules vont alors se rapprocher si la répulsion stérique n'est pas suffisante.

Ces images permettent aussi de dégager des données statistiques qui sont résumées dans le Tableau 2. Les images par MET sont des projections 2-D des couches, c'est pourquoi nous avons choisi de quantifier par la suite nos mesures avec un nombre de nanocubes par μm^2 . Les nanocubes représentent au maximum 8% du volume du matériau. Cependant, leur très bonne dispersion permet de couvrir en projection jusqu'à 73% de la surface.

Tableau 2: Données recueillies et calculées à partir des images par MET de la Figure 44

Echantillons	Nombre de nanocubes/ μm^2 (rsd)	Fraction en volume de nanocubes (%)	Surface couverte par les nanocubes en projection (%)	Epaisseurs (nm)
A	11 (16%)	0.2	2.1	314
B	23 (16%)	0.3	3.7	313
C	32 (17%)	0.5	6.0	314
D	58 (15%)	0.9	9.6	312
E	167 (10%)	2.4	25.2	318
F	289 (15%)	4.1	45.0	328
G	519 (16%)	7.7	72.6	315

L'épaisseur des couches est constante. Cette donnée très importante va nous permettre par la suite de comparer directement l'effet de la densité aux propriétés optiques mesurées.

II.2.2 Caractérisation morphologique

Dans cette partie nous analysons la morphologie de nos couches à travers leurs états de surfaces par AFM et l'analyse en tranche par MEB avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés.

Une forte rugosité peut entraîner de la diffusion à la surface de la couche. Une partie de la lumière est alors réfléchie aléatoirement avant même d'entrer dans la couche. Cette diffusion est différente de celle créée par les nanocubes car son origine n'est pas plasmonique mais est produite en fonction de la taille et de la répartition d'objets à la surface de la couche. Dans notre cas, la rugosité est induite par les imperfections lors du dépôt de la couche ou par la présence des nanocubes proches de la surface. Elle est calculée à partir des images réalisées par AFM sous la forme d'une moyenne quadratique appelée RMS (Root Mean Square) qui est définie comme l'écart-type des valeurs en z pour la surface mesurée. Les topographies des couches A et G sont présentées sur la Figure 45. Dans les deux cas extrêmes, c'est-à-dire la couche mince faiblement concentrée (A ; $11 \text{ NCs}/\mu\text{m}^2$) et fortement concentrée (G ; $519 \text{ NCs}/\mu\text{m}^2$) en nanoparticules, les valeurs calculées de 0,29 nm et 1,05 nm correspondent à des rugosités très faibles. Cela signifie que les nanocubes sont pour la plupart situés à l'intérieur de la couche et ne dépassent que très peu comme le montrent les deux échelles en z sur la Figure 45. La diffusion due à la rugosité de surface est donc négligeable dans nos systèmes.

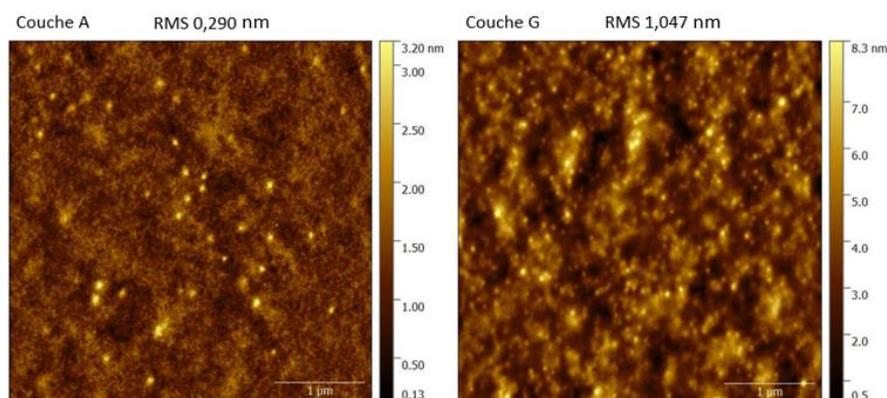


Figure 45: Images topographique par AFM réalisée en mode tapping sur la couche A sur verre et G sur verre.

Pour comprendre cette faible rugosité et comment les nanoparticules s'organisent à l'intérieur de la couche, les couches minces ont été observées en tranche par MEB en mode détecteur d'électrons rétrodiffusés. Ce mode permet d'observer et d'imager un matériau en fonction de la masse atomique de ses composants. Les atomes les plus lourds réémettent plus

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

d'électron vers le détecteur que les atomes légers. L'argent apparaît donc en clair dans les couches sur la Figure 46.

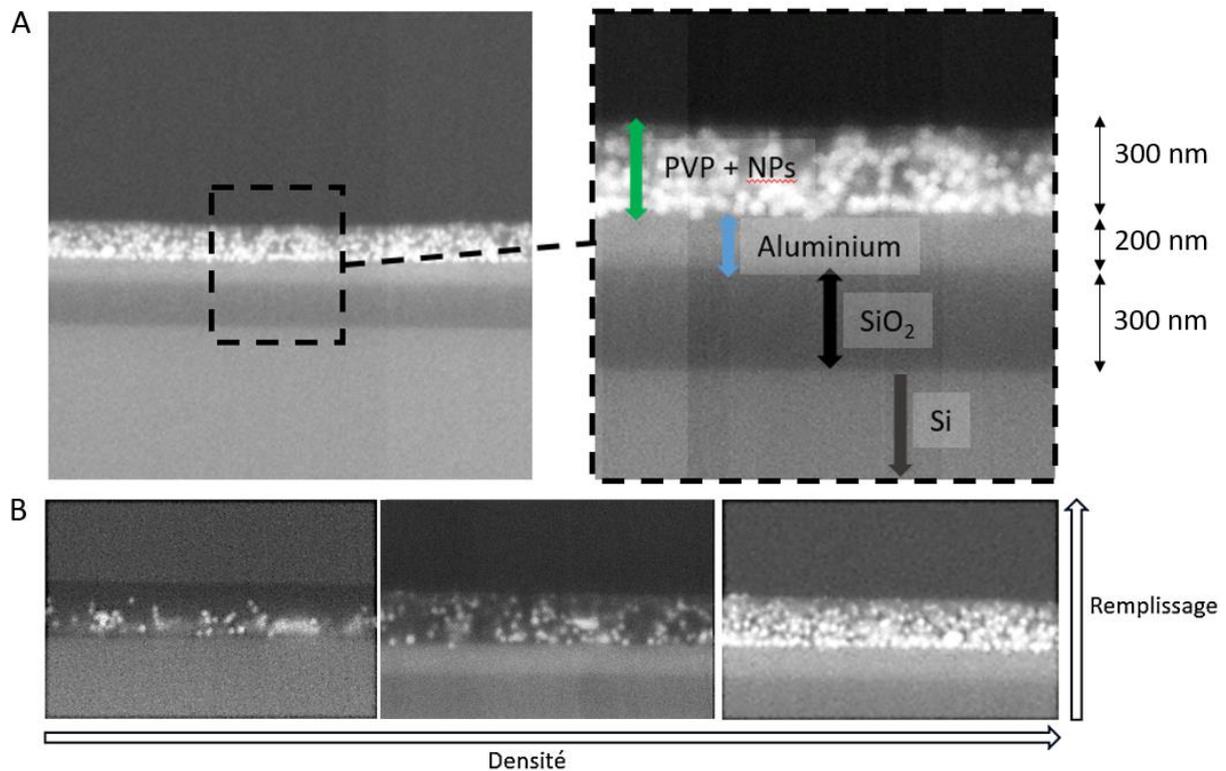


Figure 46: Figure A, image en tranche réalisés par MEB de la couche G sur aluminium. Figure B, images en tranches par MEB de couches de densités en nanoparticules augmentant progressivement (équivalentes en densité aux couches E, F et G).

La pénétration des électrons dans la matière est d'environ 400 nm, cela signifie que les images sont des projections 2-D des nanocubes sur cette distance. La figure A permet d'observer en détail la composition du substrat et de la couche nanocomposite G sur aluminium. La couche de SiO₂ de 300 nm n'a aucun intérêt optique particulier, elle est liée à la nature du wafer de silicium utilisé. La répartition des nanocubes semble à première vue relativement homogène au sein de la couche G. Cependant la figure B montre que dans le cas de couches moins denses, les nanocubes sont localisés préférentiellement dans la partie inférieure de la couche. Un gradient de concentration en nanocubes du bas vers le haut est alors observé dans la couche. Ce résultat est cohérent avec les très faibles rugosités observées à la surface par AFM.

II.2.3 Caractérisation optique

La majeure partie de l'étude présentée dans ce chapitre repose sur la caractérisation optique des couches minces réalisées par spectrophotométries avec une sphère intégrante. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir interpréter les interactions de la lumière avec les nanoparticules et la matrice à travers les mesures séparées de la transmittance **T**, de la réflectance **R** et de la réflectance diffuse **R_{Diff}**. La mesure de la lumière en ces trois composantes permet ensuite de calculer le pourcentage de lumière absorbé et celui réfléchi spéculairement selon les deux équations suivantes :

- Le facteur d'absorption $A = 100\% - T - R$
- La réflectance spéculaire $R_{\text{Spec}} = R - R_{\text{Diff}}$

Les schémas des montages pour effectuer les mesures optiques des couches minces sont présentés Figure 47. Pour la mesure de la transmittance, l'échantillon est placé à l'entrée de la sphère d'intégration avec la couche mince face au faisceau de lumière incident (Figure A). Pour les mesures de réflectance et de réflectance diffuse, l'échantillon est placé à l'arrière de la sphère d'intégration avec un angle de 8° par rapport à la lumière incidente. Cet angle est nécessaire pour la mesure de réflectance (**R_{Spec} + R_{Diff}**) car il permet de conserver la réflectance spéculaire au sein de la sphère (Figure B). À l'inverse, il permet dans le cas des mesures de réflectance diffuse (**R - R_{Spec}**) de l'éliminer facilement grâce à l'ouverture d'une trappe située à 8° dans la sphère (Figure C).

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

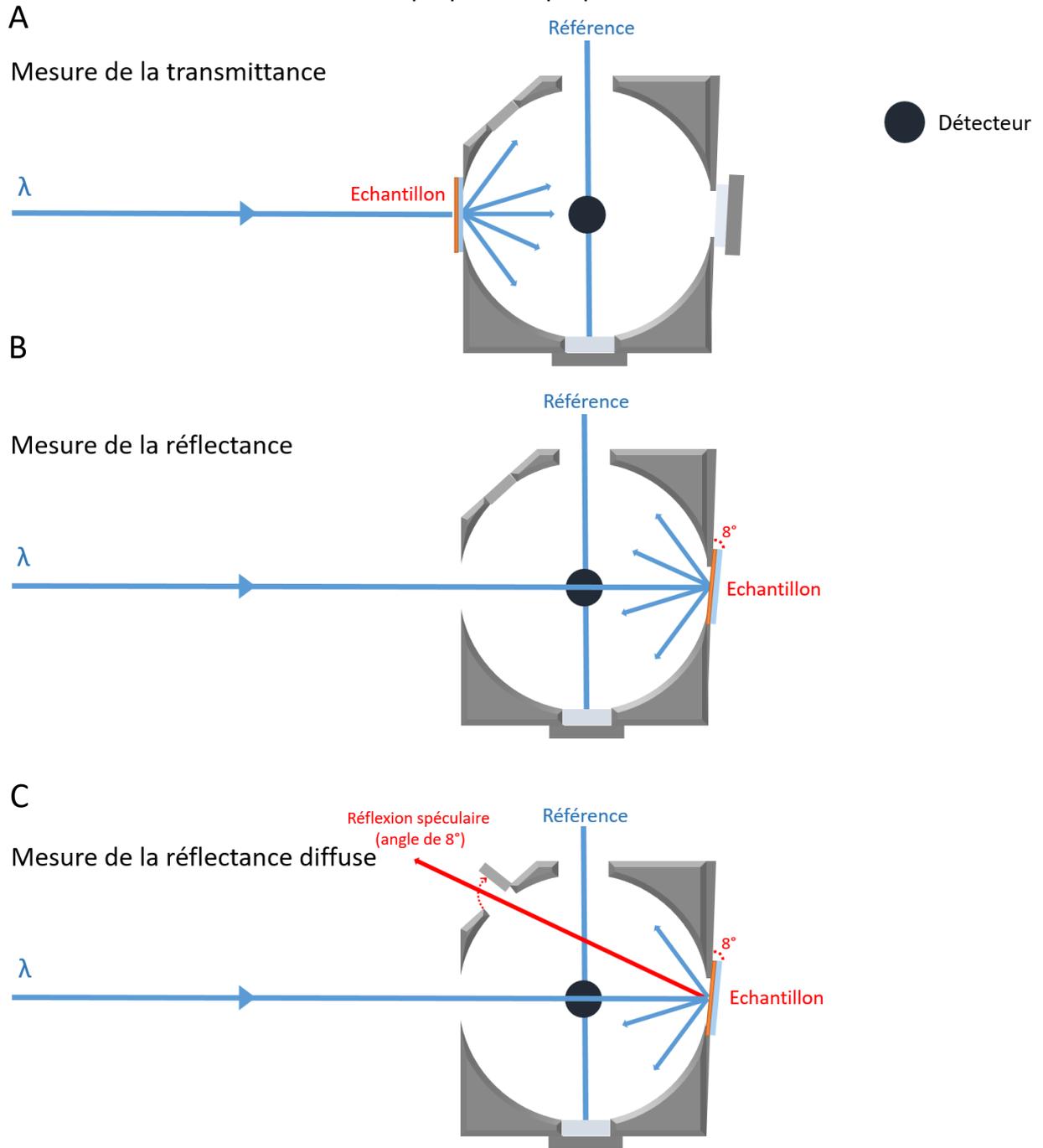


Figure 47 : Schémas de la sphère d'intégration permettant de réaliser les mesures de réflectance, de transmittance et de réflectance diffuse.

II.2.4 Propriétés optiques

La première mesure à mettre en relation avec les statistiques du Tableau 2 est la transmission (Figure 48). Expérimentalement, ces données nous informent que pour des cubes de 36 nm de côté, un peu moins de 300 nanocubes/ μm^2 sont nécessaires pour arrêter complètement la transmission de la lumière à travers la couche à la longueur d'onde du pic principal de résonance (Figure A courbe F ; Figure B).

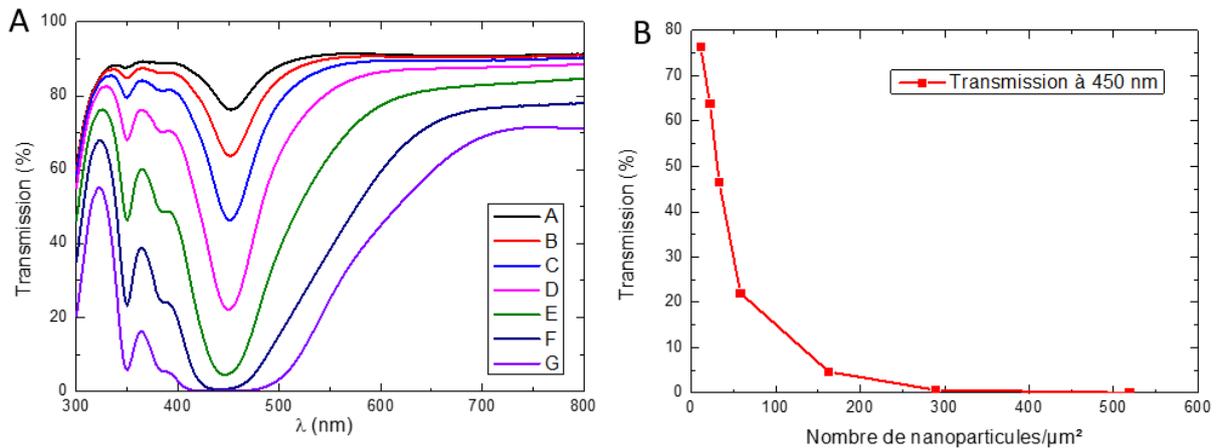


Figure 48 : Figure A, Transmission des couches minces sur verre. Figure B, transmission en fonction du nombre de nanoparticules/ μm^2 .

Cela correspond à seulement 45% de surface couverte en projection par les nanocubes. Le champ électrique généré par les LSPR est donc présent entre les cubes.

Les courbes d'absorption et de diffusion des couches A-G sont présentées sur la Figure 49. Elles permettent d'observer comment l'extinction est accomplie au sein de la couche par les nanocubes pour chacune des longueurs d'onde de la lumière.

Pour les couches les moins denses de A à C, le pourcentage de lumière absorbé et diffusé du pic dipolaire principal situé à 450 nm augmente linéairement avec la densité de cubes (Figure 49). Cela signifie que l'extinction de la lumière est causée par la somme des propriétés plasmoniques individuelles des nanocubes. Il n'y a donc pas de couplage entre les cubes. Le pic unique retrouvé à 450 nm sur leurs spectres de diffusion le confirme (Figure 49B). En revanche, pour les couches E à G plus denses, le pic principal d'absorption s'élargie (courbe E), puis se sépare légèrement en deux à 425 nm et à 470 nm (courbe F), pour finalement former deux pics distincts à 408 nm et à 490 nm (courbe G). L'apparition de ces nouveaux pics coïncide aussi avec la saturation de l'absorption à $\lambda=450$ nm autour de 80%

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

(Figure 49C). La diffusion est alors fortement impactée avec l'apparition de nouveaux pics très larges décalés vers le rouge.

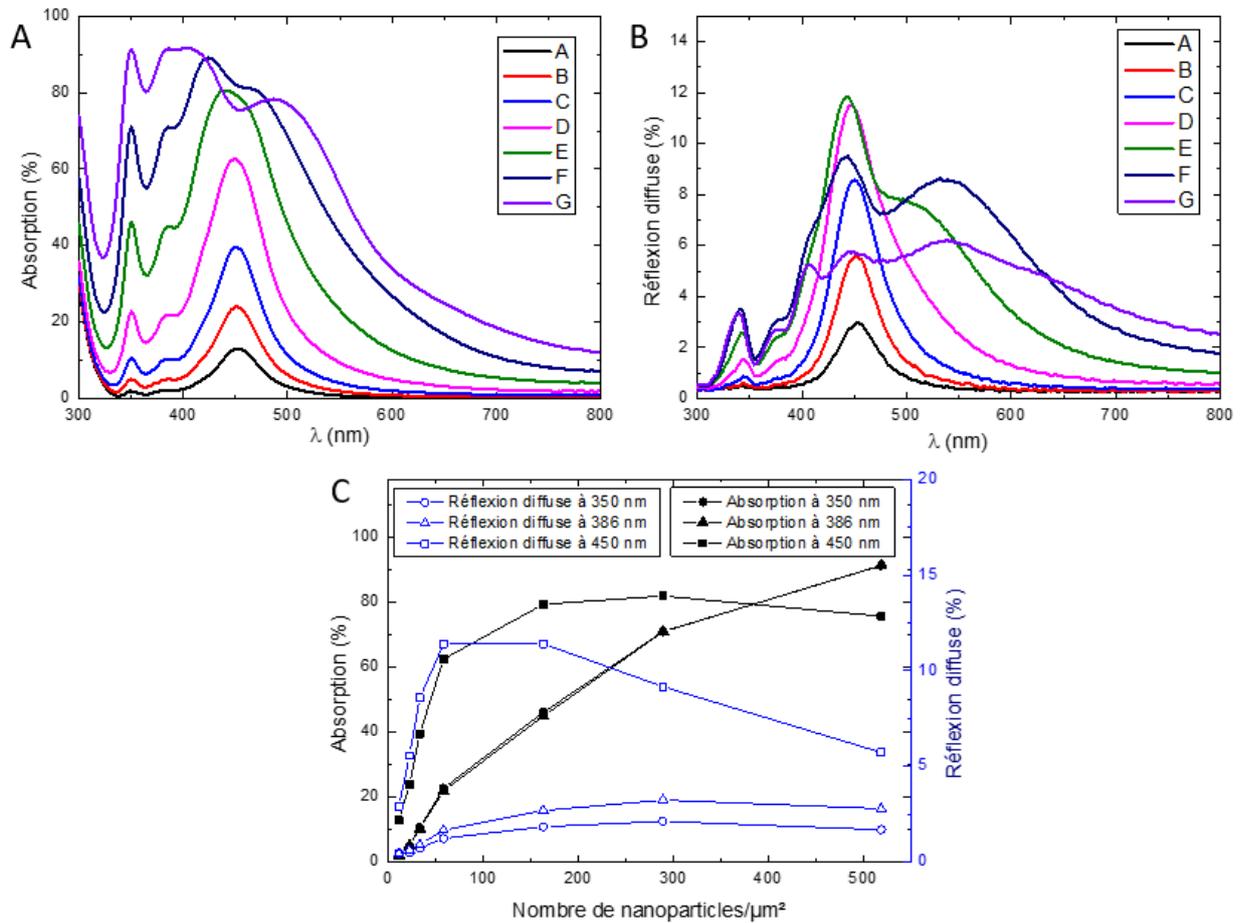


Figure 49: Absorption Figure A et Réflexion diffuse Figure B des couches minces A-G sur verre. Figure C Réflexion diffuse et absorption représentées en fonction du nombre de nanocubes/ μm^2 .

D'un autre côté, la résonance quadripolaire située à 386 nm et celle associée aux coins des cubes à 350 nm sont plus faiblement impactées par l'augmentation de la densité. En effet, leurs intensités augmentent linéairement mais sont composées principalement de la contribution du pic dipolaire [33], et les pics ne subissent quasiment pas de décalage sur le spectre. Ces deux résonances minoritaires à faible densité de nanocubes (courbes A à E) sont maintenant des maximums d'absorptions (91,5%), en plus du pic situé à 408 nm (A=91,5%) pour la courbe G.

II.2.5 Simulations et discussions

Pour expliquer ces nouvelles résonances, des calculs ont été initiés par Miriam Carlberg puis poursuivis par Clément Reynaud de l'IM2NP sur une configuration de quatre nanocubes alignés dont l'espacement diminue entre chaque calcul (voir Figure 50). L'objectif étant de faire apparaître les couplages plasmoniques présents dans les couches les plus denses lorsque les nanocubes sont forcés de se rapprocher. En réalité, il existe dans la couche de multiples configurations possibles et celles-ci sont souvent complexes au vu de la répartition spatiale en 3-D des nanocubes. La configuration que nous avons choisie est donc très simplifiée, elle permet cependant de mettre en évidence certaines tendances sur le comportement des résonances qui peuvent expliquer nos observations expérimentales.

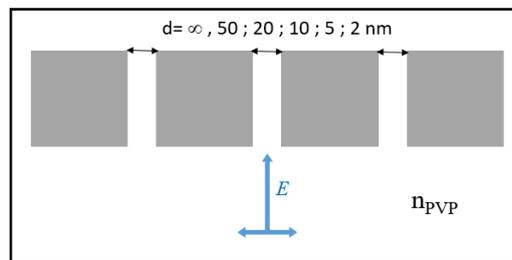


Figure 50: Schéma de la simulation utilisée pour expliquer le comportement des nanocubes dans la couche mince.

La Figure 51 montre les sections efficaces d'absorption et de diffusion calculées en fonction de l'espacement inter-cubes. L'absorption du pic dipolaire principal (carré bleu) diminue lorsque la distance entre les nanocubes diminue (50 nm \rightarrow 2 nm). Cela peut expliquer nos observations expérimentales sur ce pic et la raison de sa saturation passée une certaine densité de nanoparticules (Figure 49C courbes E-G). Au même moment, un pic large apparaît et se décale vers le rouge au fur et à mesure que l'espacement diminue (étoiles bleues). Ces pics sont également observés (Figure 49A sur la courbe F et G) dès que la quantité de nanocubes est très élevée et sont identifiés dans la littérature comme des couplages dipolaire-dipolaire [34], [35].

Le pic quadripolaire situé expérimentalement à $\lambda = 386$ nm est représenté ici (voir Figure 51) par un carré rouge. Sa localisation est très peu impactée par la diminution de la distance entre les nanocubes comme observé avec l'augmentation de la densité pendant nos mesures. Cependant, son intensité diminue et il est suspecté de participer à l'apparition d'une nouvelle résonance représentée sur le spectre par des triangles rouges partant du pic dipolaire principal

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

pour se décaler vers le bleu. Cette nouvelle absorption présente à courte distance pourrait expliquer le pic à 408 nm observé sur la Figure 49A courbe G. La nature de cette résonance serait une hybridation du pic quadripolaire et dipolaire n'interagissant qu'à très courte distance du fait du caractère confiné du pic quadripolaire [18].

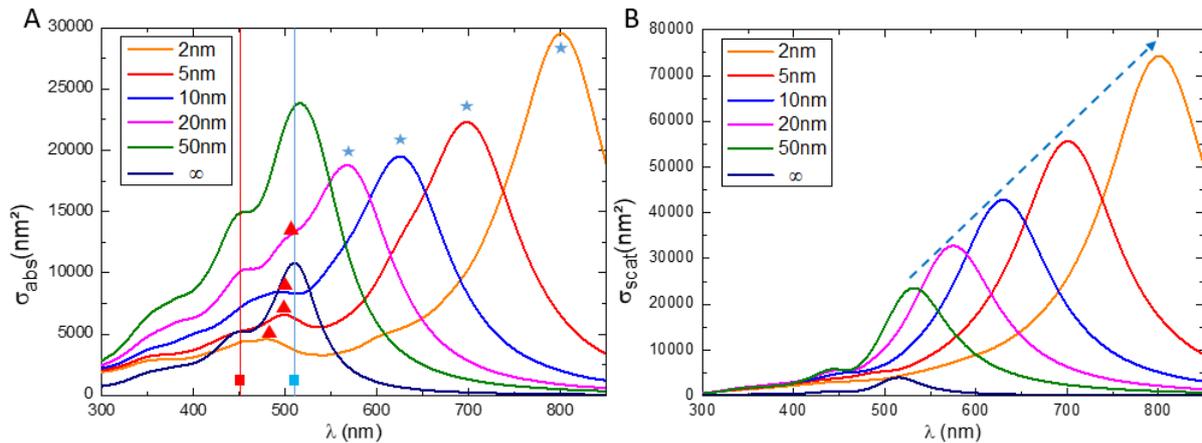


Figure 51: Figure A, sections efficaces d'absorptions calculées de 4 cubes de 36 nm de côté, $r=0$ nm alignés et espacés successivement de $d=\infty$, 50 ; 20 ; 10 ; 5 ; 2 nm. Figure B, section efficace de diffusions associées.

La rugosité de la surface étant très faible (cf partie II.1.2), la diffusion de la surface peut être négligée. Il est alors possible d'interpréter la diffusion mesurée Figure 49B comme provenant uniquement des nanocubes. La section efficace de diffusion a été calculée et est présentée Figure 51B. Ces calculs montrent que la diffusion est localisée sur le pic dipolaire principal pour les cubes isolés, puis guidée par la résonance issue du couplage dipolaire-dipolaire lorsque l'espacement entre les cubes diminue. La diffusion est alors fortement décalée vers le rouge. En accord avec ce qui a été observé expérimentalement, cela permet d'expliquer le profil de la diffusion du pic à $\lambda = 450$ nm (voir Figure 49C) qui augmente pour les couches A-D puis diminue lorsque les nanocubes commencent à se coupler (couches E-G). Cela met également en évidence que le rapprochement des cubes dans la couche mince va générer de plus en plus de diffusion. Cependant, celle-ci va être décalée et répartie sur les longueurs d'onde de basses énergies laissant l'opportunité de générer un absorbeur de très haute efficacité dans la gamme proche UV du visible.

II.2.6 Réflexion et absorbeur parfait

L'efficacité d'un absorbeur se mesure en partie à la quantité de lumière réfléchie, c'est-à-dire celle réémise de façon spéculaire et celle diffusée. La réflexion totale des couches A-G et les réflexions spéculaire, totale et diffuse de la couche G sont présentées respectivement Figure 52 A et B.

Le profil de la réflexion totale est fortement modifié par la densité des nanocubes (Figure 52A). Comme le montre la figure B, la nature de la réflexion varie en fonction de la longueur d'onde. Les deux minimums de réflexions pour la couche G sont atteints pour $\lambda = 350$ nm et $\lambda = 486$ nm soit deux des maximums d'absorption (Figure 49A), avec respectivement 2,8% et 2,9% de réflexion totale. Cependant, la transmission reste de l'ordre de 5 % à ces longueurs d'onde, ce qui ne permet pas de conclure clairement sur la qualité de cette couche absorbante. En revanche, la nature de cette réflexion est différente dans les deux cas. Sur les 2,8% de réflexion du pic à 350 nm, 1,7% est de la diffusion et 1,1% est spéculaire. Ce qui est très différent pour le pic situé à 386 nm où sur les 2,9% de réflexion, 2,65% sont de la diffusion et seulement 0,25% est de la réflexion spéculaire.

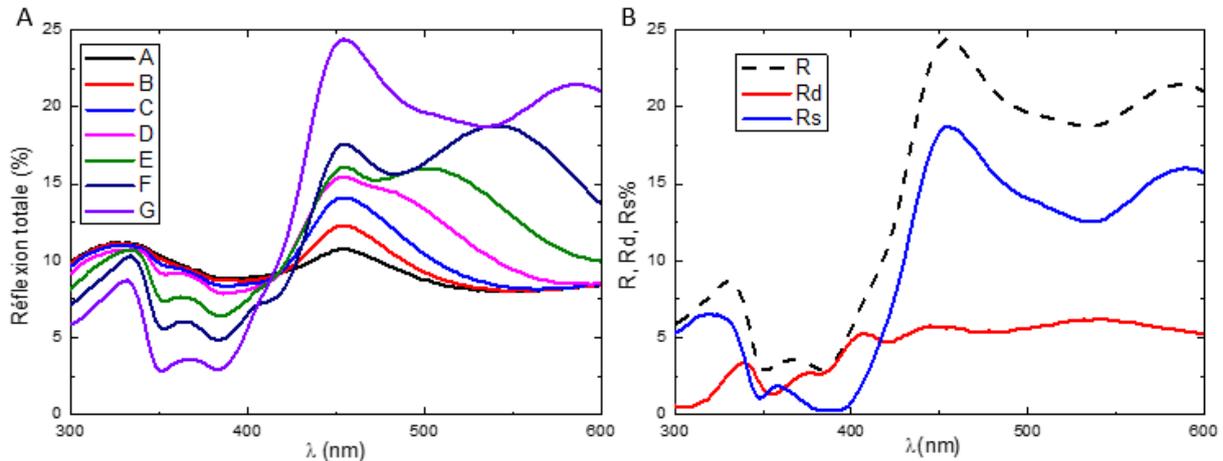


Figure 52: Figure A, réflexion totale des couches minces A-G sur verre. Figure B, réflexion totale, diffuse et spéculaire de la couche G.

L'origine de la réflexion est fortement liée à la nature de la couche mince. Les indices optiques réel n et imaginaire k pour une couche de nanocubes de faible densité dans le PVP ont été mesuré par ellipsométrie Figure 53 par Miriam Carlberg [36]. La Figure 53A montre la mesure expérimentale de la réflexion et la concordance du modèle théorique déterminé. La Figure 53B permet de constater que l'indice optique de la couche mince n'est pas homogène sur tout

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

le spectre du visible car les nanocubes d'une part absorbent la lumière (coefficient k) mais aussi contribuent à l'augmentation de l'indice optique n de la couche hors de leurs zones d'absorption. Le même profil se retrouve sur les mesures de réflexion spéculaire de la Figure 52B. L'abaissement local de l'indice optique observé Figure 53B est une hypothèse pour expliquer les faibles valeurs de réflexion mesurées expérimentalement. Cependant, l'indice doit se rapprocher de celui de l'air qui forme la première l'interface avec le matériau. Malheureusement, les mesures ellipsométriques en fonction de la densité de nanoparticules n'ont pas pu être réalisées par manque de temps. Cependant, une étude similaire menée par Yanbo Pei et al. a permis de montrer qu'une forte concentration de nanoparticules d'argent pouvait abaisser l'indice optique de la couche localement proche de celui de l'air [37].

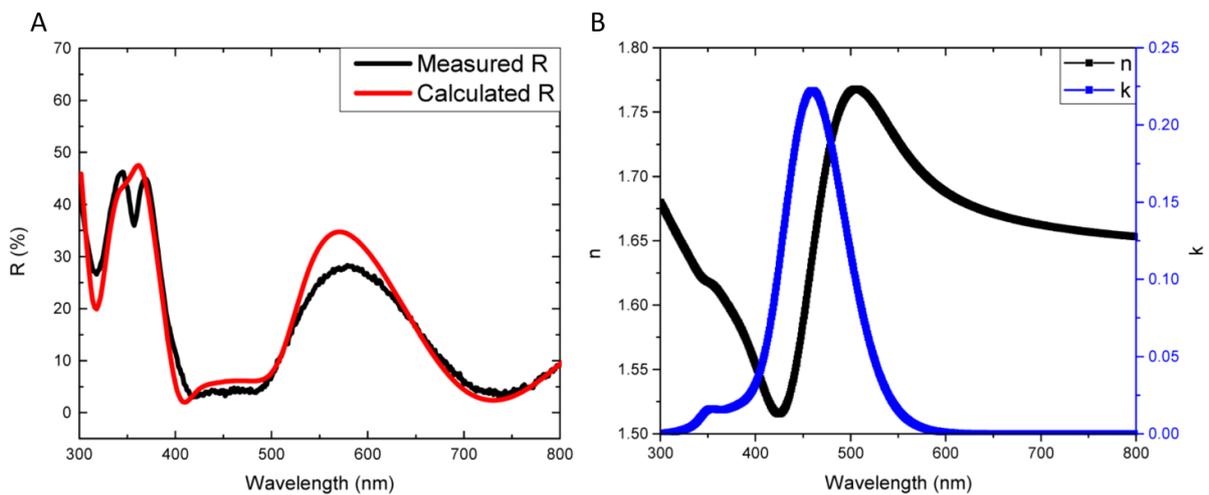


Figure 53: Figure A, réflexion mesurée et calculée dans le cas d'une couche de nanocube dans le PVP. Figure B, indices imaginaire et réel calculés déduit de ces mesures [36].

Pour explorer les limites de notre matériau, la densité de nanocube a été augmentée jusqu'au maximum réalisable par notre technique de dépôt (voir Figure 54). Cette couche extrêmement dense est réalisée en utilisant une solution où les nanocubes sont à leur limite de solubilité.

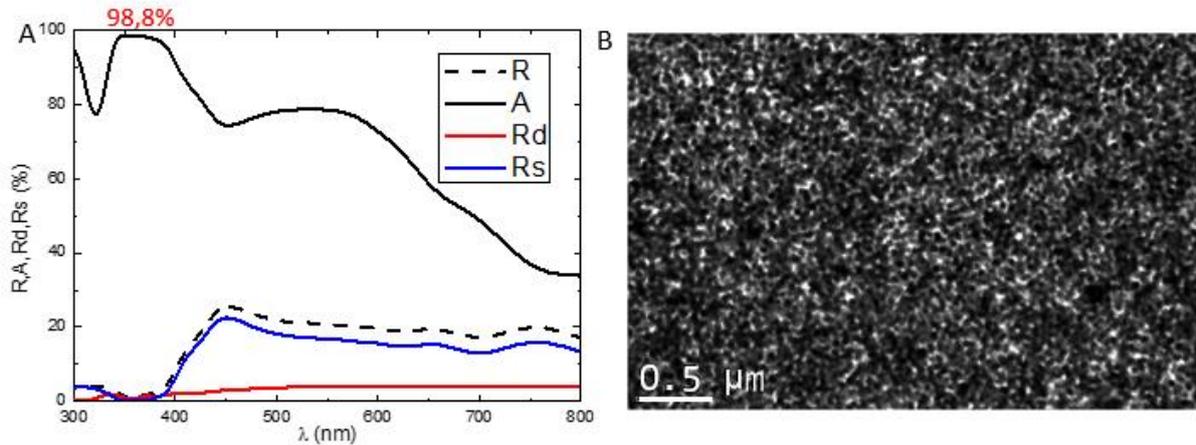


Figure 54 : Mesures optiques d'une couche de densité non-mesurable mais largement supérieure à la couche G. Image par MET de cette couche mince.

Une absorption supérieure à 98,5% est atteinte entre 346 nm et 370 nm. Comme attendu, la réflexion spéculaire est très faible allant de 0,15% à 0,40% sur cette gamme. La diffusion est quant à elle inférieure ou égale à 1% et la transmission nulle. À notre connaissance, ces performances sont identiques à celles réalisées par les métamatériaux utilisés comme absorbeur parfait [38],[39]. La particularité de notre système est de voir cette absorption se située dans le proche UV-début visible.

II.2.7 Tolérance angulaire

En application, lorsque la lumière arrive sur le dispositif absorbant, c'est avec un angle rarement parfaitement perpendiculaire à la surface. Les performances d'un absorbeur doivent donc être aussi mesurées en fonction de l'angle de la lumière incidente. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffusomètre goniomètre en mode réflexion spéculaire dont le principe de fonctionnement est schématisé sur la Figure 55B. Brièvement, une source de lumière monochromatique est envoyée sur l'échantillon avec un angle d'incidence compris entre 3° et 70° par rapport à la verticale. Pour chaque angle de mesure « X », un détecteur situé à 0°- X permet de récolter la quantité de lumière spéculairement réfléchi (Rs), sur une plage spectrale située entre 390 nm et 500 nm (limitation du spectre de la source).

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

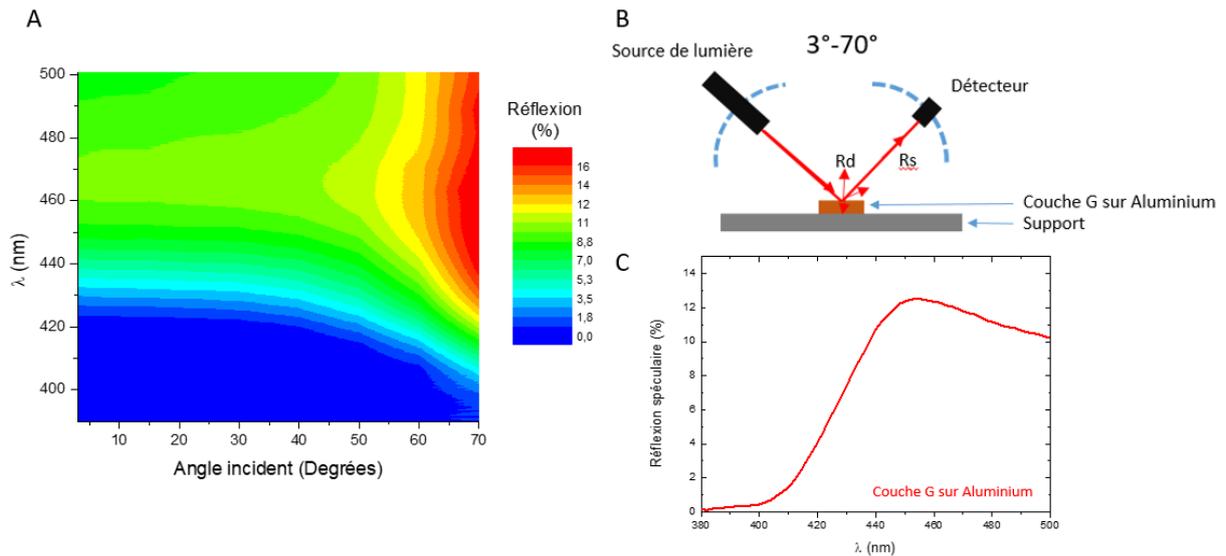


Figure 55 : Figure A, cartographie 2-D de la réflexion spéculaire en fonction de l'angle d'incidence de la lumière. Figure B, schéma du dispositif permettant les mesures. Figure C, spectre de réflexion spéculaire de la couche G sur aluminium.

La figure A est une cartographie 2-D des mesures de la R_s de la couche G déposée sur de l'aluminium, en fonction de l'angle d'incidence de la lumière et de la longueur d'onde. Les mesures montrent que la réflexion est constante et minimale entre 3° et 60° . Pour ces angles, elle est inférieure à 1% entre 350 nm et 410 nm ce qui est cohérent avec la mesure de la réflexion spéculaire (Figure C) issue de la spectroscopie UV-Visible. Puis, la R_s augmente brusquement à partir de 60° et atteint selon la longueur d'onde entre 2 et 8% pour 70° . La tolérance angulaire de notre matériau est alors considérée comme large car elle conserve une absorption maximale sur environ 60° par rapport à la verticale. Ces valeurs sont équivalentes aux métamatériaux absorbeurs plasmoniques les plus performants utilisant des nano-objets [38], [40]–[43]. Cependant ces derniers possèdent généralement des réflexions plus faibles que notre système. Dans notre cas, cette large tolérance à l'angle d'incidence de la lumière entre 0° et 60° peut s'expliquer par la dispersion et l'orientation aléatoire des nanocubes au sein de la matrice qui forment un matériau optiquement isotrope. L'effet contraire peut-être observé dans des systèmes utilisant une structuration à base de nano-objets 1-D ou 2-D réagissant qu'à une seule polarisation de la lumière et efficaces à de faibles angles de mesures [44],[45].

II.2.8 Indépendance du substrat

Les propriétés optiques des métamatériaux absorbeurs plasmoniques sont généralement dépendantes de la nature de la première couche déposée sur le substrat qui est souvent un métal noble ou un diélectrique. Cette condition limite alors fortement les possibilités d'applications de ces matériaux, notamment pour recouvrir de grandes surfaces.

L'objectif de cette partie est de montrer que notre matériau est indépendant du substrat sur lequel il est déposé. Pour cela, l'absorption ne doit dépendre que de la composition de la couche mince déposée.

Différents substrats ont été préparés pour correspondre à quatre surfaces de nature différentes : de l'or, de l'aluminium, du verre et du plastique (PET : Polytéréphtalate d'éthyle). Les substrats métalliques ont été réalisés en évaporant une couche d'or ou d'aluminium sur la surface d'un wafer de silicium. La couche déposée est épaisse (~200 nm) afin d'éviter complètement la transmission de la lumière et les possibles interférences entre la couche métallique et le substrat. Les mesures de réflexion de ces couches sont visibles sur la Figure 56A, en tirets noirs pour l'or et en tirets rouges pour l'aluminium.

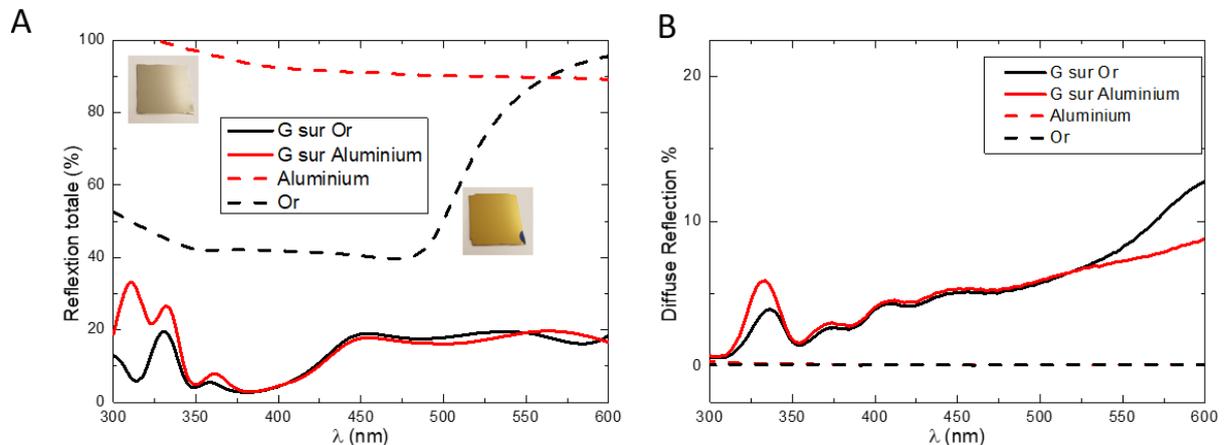


Figure 56 : En figure A les mesures de réflexion des substrats et des couches G sur Or et Aluminium. Figure B, les mesures de la diffusion.

L'or absorbe fortement la lumière entre 300 et 500 nm alors que l'aluminium possède dans cette gamme spectrale une réflexion supérieure à 90%. Pourtant lorsque la couche G est déposée (courbes rouge et noire) sur l'or et l'aluminium, les profils de la réflexion et de la diffusion sont quasiment identiques. La contribution de l'or ne peut être considérée qu'entre 300 et 330 nm qui est une zone de faible absorption du matériau (voir G sur verre Figure 49A

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

où la transmission est de 50% sur un substrat en verre). Cela confirme que la quasi-totalité de l'absorption est effectuée lors du premier passage de la lumière à travers la couche mince. Les phénomènes de réflexion et d'absorption liés aux substrats ne sont visibles qu'aux longueurs d'onde où la lumière est fortement transmise à travers le matériau.

Pour la couche déposée sur le verre et le PET qui sont des substrats transparents, le profil de la réflexion est le même que pour l'or et l'argent entre 350 nm et 600 nm. La Figure 57A superpose les mesures de réflexion pour les quatre substrats différents. Ce résultat confirme définitivement que les nanocubes n'interagissent pas ou peu avec la surface. La possibilité de déposer la couche mince indépendamment du substrat en conservant ses propriétés optiques dans la région spectrale de résonance des nanocubes est donc validée.

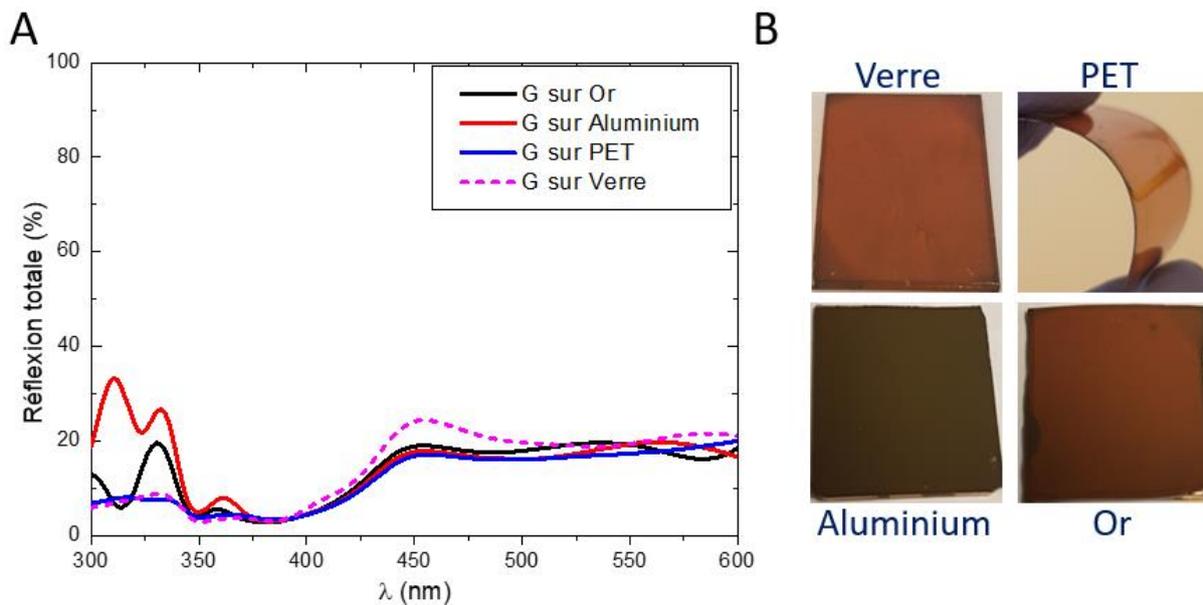


Figure 57: Spectres de réflexion totale sur différents substrats et photographie des couches déposées dessus.

Cela démontre également la possibilité de réaliser des dispositifs flexibles comme le suggère l'image avec le substrat en PET. La flexibilité du PVP est déjà exploitée pour la réalisation de couches conductrices flexibles dans le cas de nanocomposites PVP-ITO sur substrat de PET [46], ou de nanocomposite PVP-nanofils d'argent dans des diodes électroluminescentes organiques (OLED) flexibles [47]. L'étude optique en fonction des contraintes mécaniques appliquées au substrat n'a pas été réalisée au cours de ces travaux.

III Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les propriétés optiques des matériaux nanocomposites plasmoniques (cube et PVP) pouvaient être quantifiées et donc anticipées à l'avenir, en contrôlant la densité et la répartition des nanocubes au sein de la couche mince. Les performances obtenues dans le cas de la couche la plus concentrée (Figure 54) sont comparables aux métamatériaux. Pour la première fois, un absorbeur parfait (~99%) basé uniquement sur les propriétés LSPR des nanoparticules d'argent a été réalisé. Malheureusement, cette absorption est localisée dans l'UV et donc limite les applications de ce matériau, mais la possibilité est prouvée.

Sa tolérance en angle est cependant élevée (entre 0 °et 60°), et sa réponse optique est indépendante du substrat sur lequel il est déposé. Ces derniers travaux nous ont permis de tester sa flexibilité sans pour autant établir des données précises sur son fonctionnement.

Références

- [1] M. Carlberg, "Modeling, realization and optical characterization of heterogeneous layers containing nanoparticles," Aix-marseille université, 2017.
- [2] K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F. H. Isikgor, and J. Ouyang, "Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 7, pp. 4438–4462, 2015.
- [3] M. J. Mulvihill, X. Y. Ling, J. Henzie, and P. Yang, "Anisotropic etching of silver nanoparticles for plasmonic structures capable of single-particle SERS," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 1, pp. 268–274, 2010.
- [4] D. Aherne, D. M. Ledwith, M. Gara, and J. M. Kelly, "Optical properties and growth aspects of silver nanoprisms produced by a highly reproducible and rapid synthesis at room temperature," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 14, pp. 2005–2016, 2008.
- [5] Y. Xia, X. Xia, and H. C. Peng, "Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 25, pp. 7947–7966, 2015.
- [6] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, and Y. Xia, "Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of silver," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 11, no. 2, pp. 454–463, 2005.
- [7] 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," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, 2003.
- [8] R. Jin, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, A. Henglein, and M. A. El-Sayed, "Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms," *Science (80-.)*, vol. 294, no. 5548, pp. 1–4, 2015.
- [9] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles," *J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 15, pp. 6755–6759, 2002.
- [10] B. Grześkiewicz, K. Ptaszyński, and M. Kotkowiak, "Near and Far-Field Properties of Nanoprisms with Rounded Edges," *Plasmonics*, vol. 9, no. 3, pp. 607–614, 2014.
- [11] Q. Zhang, W. Li, L. P. Wen, J. Chen, and Y. Xia, "Facile synthesis of Ag nanocubes of 30 to 70 nm in edge length with CF₃COOAg as a precursor," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 16, no. 33, pp. 10234–10239, 2010.
- [12] S. E. Skrabalak, L. Au, X. Li, and Y. Xia, "Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages," *Nat. Protoc.*, vol. 2, no. 9, pp. 2182–2190, 2007.
- [13] and Y. X. Andrew R. Siekkinen, Joseph M. McLellan, Jingyi Chen, "Rapid synthesis of small silver nanocubes by mediating polyol reduction with a trace amount of sodium sulfide or sodium hydrosulfide," vol. 432, no. 4, pp. 491–496, 2006.
- [14] B. Wiley, T. Herricks, Y. Sun, and Y. Xia, "Polyol synthesis of silver nanoparticles: Use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal, truncated cubes and tetrahedrons," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 9, pp. 1733–1739, 2004.
- [15] H. I. Sang, T. L. Yun, B. Wiley, and Y. Xia, "Large-scale synthesis of silver nanocubes: The role of HCl in promoting cube perfection and monodispersity," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 14, pp. 2154–2157, 2005.
- [16] F. Zhou, Z. Li, and Y. Liu, "Quantitative Analysis of Dipole and Quadrupole Excitation in the Surface Plasmon Resonance of Metal Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 20233–20240, 2008.
- [17] M. Pellarin, J. Ramade, J. M. Rye, C. Bonnet, M. Broyer, M. A. Lebeault, J. Lermé, S.

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

- Marguet, J. R. G. Navarro, and E. Cottancin, "Fano Transparency in Rounded Nanocube Dimers Induced by Gap Plasmon Coupling," *ACS Nano*, vol. 10, no. 12, pp. 11266–11279, 2016.
- [18] S. Zhang and H. Xu, "Tunable dark plasmons in a metallic nanocube dimer: toward ultimate sensitivity nanoplasmonic sensors," *Nanoscale*, vol. 8, no. 28, pp. 13722–13729, 2016.
- [19] P. Zacharias and K. L. Kliewer, "Dispersion relation for the 3.8eV volume plasmon of silver," *Solid State Commun.*, vol. 18, no. 1, pp. 23–26, 1976.
- [20] O. Nicoletti, F. De La Peña, R. K. Leary, D. J. Holland, C. Ducati, and P. A. Midgley, "Three-dimensional imaging of localized surface plasmon resonances of metal nanoparticles," *Nature*, vol. 502, no. 7469, pp. 80–84, 2013.
- [21] A. A. Ashkarran and S. Daemi, "Tuning the Plasmon of Metallic Nanostructures: From Silver Nanocubes Toward Gold Nanoboxes," *Plasmonics*, vol. 11, no. 4, pp. 1011–1017, 2016.
- [22] N. Ahamad, A. Bottomley, and A. Ianoul, "Optimizing refractive index sensitivity of supported silver nanocube monolayers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 1, pp. 185–192, 2012.
- [23] G. H. Michler, *Electron microscopy of polymers*, Springer. 2008.
- [24] I. Y. Evchuk, R. I. Musii, R. G. Makitra, and R. E. Pristanskii, "Solubility of polymethyl methacrylate in organic solvents," *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 78, no. 10, pp. 1576–1580, 2005.
- [25] D. Aherne, D. E. Charles, M. E. Brennan-fournet, J. M. Kelly, and Y. K. Gun, "Etching-Resistant Silver Nanoprisms by Epitaxial Deposition of a Protecting Layer of Gold at the Edges," vol. 25, no. 27, pp. 10165–10173, 2009.
- [26] J. Haber and K. Sokolov, "Synthesis of Stable Citrate-Capped Silver Nanoprisms," 2017.
- [27] M. Carlberg, F. Pourcin, O. Margeat, J. Le Rouzo, R. M. Sauvage, G. Berginc, J. Ackermann, and L. Escoubas, "Optical response of heterogeneous layer containing silver nanospheres and nanoprisms," *Mater. Today Proc.*, vol. 4, pp. S3–S11, 2017.
- [28] D. et al. Evanoff, "Size-Controlled Synthesis of Nanoparticles. 2. Measurement of Extinction, Scattering, and Absorption Cross Sections," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 13957–13962, 2004.
- [29] H. Zhang, M. Jin, and Y. Xia, "Noble-metal nanocrystals with concave surfaces: Synthesis and applications," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 31, pp. 7656–7673, 2012.
- [30] X. Xia, J. Zeng, B. McDearmon, Y. Zheng, Q. Li, and Y. Xia, "Silver nanocrystals with concave surfaces and their optical and surface-enhanced raman scattering properties," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 52, pp. 12542–12546, 2011.
- [31] S. Bhattacharya, D. K. Sharma, S. Saurabh, S. De, A. Sain, A. Nandi, and A. Chowdhury, "Plasticization of poly(vinylpyrrolidone) thin films under ambient humidity: Insight from single-molecule tracer diffusion dynamics," *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 25, pp. 7771–7782, 2013.
- [32] S. Kim, K. Hyun, B. Struth, K. H. Ahn, and C. Clasen, "Structural Development of Nanoparticle Dispersion during Drying in Polymer Nanocomposite Films," *Macromolecules*, vol. 49, no. 23, pp. 9068–9079, 2016.
- [33] J. A. Bordley, N. Hooshmand, and M. A. El-Sayed, "The coupling between gold or silver nanocubes in their homo-dimers: A new coupling mechanism at short separation distances," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 5, pp. 3391–3397, 2015.
- [34] N. Grillet, D. Manchon, F. Bertorelle, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, J. Lerm, M.

Chapitre II : Dispersion de nanoparticules d'argent dans une matrice de polymère et propriétés optiques

- Hillenkamp, and M. Pellarin, "Plasmon coupling in silver nanocube dimers: Resonance splitting induced by edge rounding," *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 9450–9462, 2011.
- [35] M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, and Y. Xia, "Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications," *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 6, pp. 3669–3712, 2011.
- [36] M. Carlberg, F. Pourcin, O. Margeat, J. Le Rouzo, G. Berginc, R.-M. Sauvage, J. Ackermann, and L. Escoubas, "Spectroscopic ellipsometry study of silver nanospheres and nanocubes in thin film layers," *Opt. Mater. Express*, vol. 7, no. 12, p. 4241, 2017.
- [37] Y. Pei, F. Yao, P. Ni, and X. Sun, "Refractive index of silver nanoparticles dispersed in polyvinyl pyrrolidone nanocomposite," *J. Mod. Opt.*, vol. 57, no. 10, pp. 872–875, 2010.
- [38] G. M. Akselrod, J. Huang, T. B. Hoang, P. T. Bowen, L. Su, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen, "Large-Area Metasurface Perfect Absorbers from Visible to Near-Infrared," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 48, pp. 8028–8034, 2015.
- [39] A. Moreau, C. Ciraci, J. J. Mock, D. R. Smith, R. T. Hill, A. Chilkoti, Q. Wang, and B. J. Wiley, "Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas," *Nature*, vol. 492, no. 7427, pp. 86–89, 2012.
- [40] K. Aydin, V. E. Ferry, R. M. Briggs, and H. A. Atwater, "Broadband polarization-independent resonant light absorption using ultrathin plasmonic super absorbers," *Nat. Commun.*, vol. 2, no. 1, p. 517, 2011.
- [41] K. Liu, X. Zeng, S. Jiang, D. Ji, H. Song, N. Zhang, and Q. Gan, "A large-scale lithography-free metasurface with spectrally tunable super absorption," *Nanoscale*, vol. 6, no. 11, p. 5599, 2014.
- [42] S. Abedini Dereshgi, A. Ghobadi, H. Hajian, B. Butun, and E. Ozbay, "Ultra-Broadband, Lithography-Free, and Large-Scale Compatible Perfect Absorbers: The Optimum Choice of Metal layers in Metal-Insulator Multilayer Stacks," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2017.
- [43] F. Huang, S. Drakeley, M. G. Millyard, A. Murphy, R. White, E. Spigone, J. Kivioja, and J. J. Baumberg, "Zero-Reflectance Metafilms for Optimal Plasmonic Sensing," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 328–335, 2016.
- [44] L. Zhu, F. Liu, H. Lin, J. Hu, Z. Yu, X. Wang, and S. Fan, "Angle-selective perfect absorption with two-dimensional materials," *Light Sci. Appl.*, vol. 5, no. 3, p. e16052, 2015.
- [45] D. Lee, S. Y. Han, Y. Jeong, D. M. Nguyen, G. Yoon, J. Mun, J. Chae, J. H. Lee, J. G. Ok, G. Y. Jung, H. J. Park, K. Kim, and J. Rho, "Polarization-sensitive tunable absorber in visible and near-infrared regimes," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 12393, 2018.
- [46] T. Königler and H. Münstedt, "Influence of polyvinylpyrrolidone on properties of flexible electrically conducting indium tin oxide nanoparticle coatings," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 11, pp. 2736–2742, 2009.
- [47] J.-T. Hu, W.-J. Mei, K.-L. Ye, Q.-Q. Wei, and S. Hu, "Transparent conductive PVP/AgNWs films for flexible organic light emitting diodes by spraying method," *Optoelectron. Lett.*, vol. 12, no. 3, pp. 3–4, 2016.

Chapitre III : Réalisation d'un absorbeur large bande à base de nanocubes d'argent

Chapitre III : Réalisation d'un absorbeur large bande à base de nanocubes d'argent

Introduction

Dans le chapitre précédent, il a été démontré que lorsque les distances entre les nanocubes diminuent, les résonances plasmoniques se couplent et de nouvelles résonances hybrides apparaissent. Ces résonances sont alors fortement liées à la présence des coins des cubes qui sont responsables de l'exaltation du champ électrique autour de la nanoparticule. Cependant, lorsque les cubes sont très proches, une grande partie du champ électrique se retrouve alors délocalisée dans la cavité formée entre les faces adjacentes des cubes (Figure 58A) [1]–[3]. Cette nouvelle résonance collective appelée « plasmon de gap » [2], provoque le décalage de l'absorption principale vers le rouge (Figure 58B) au fur et à mesure que l'espacement des nanocubes diminue.

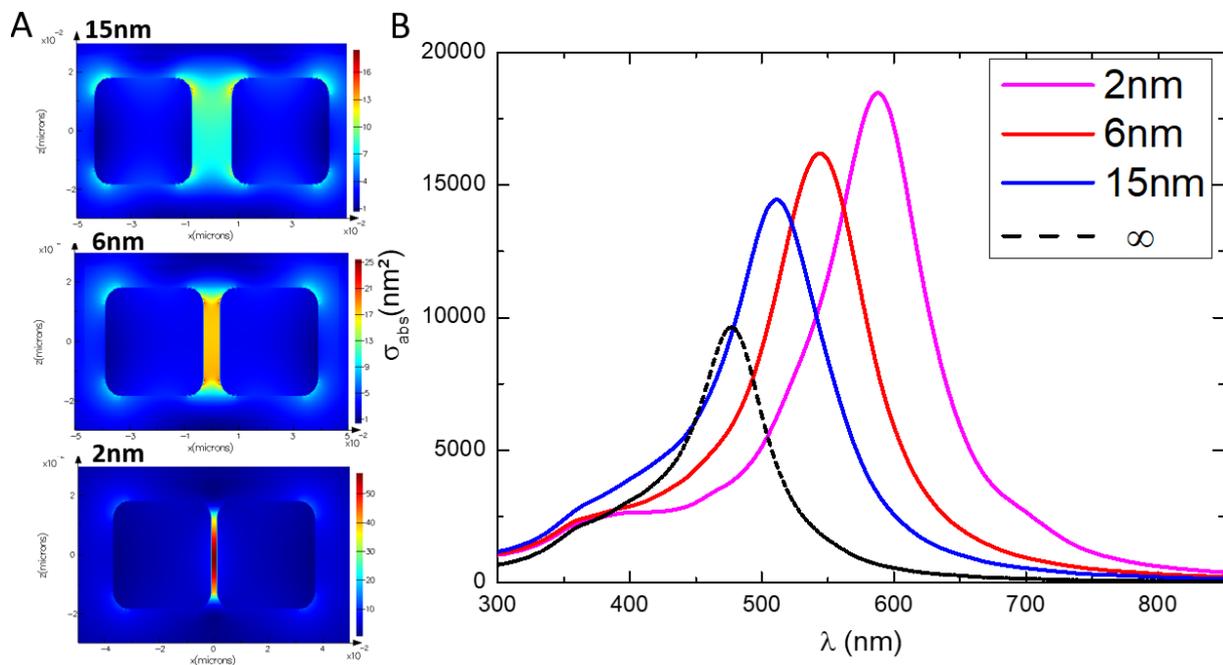


Figure 58: Figure A, cartographies de champs électrique d'un dimère de cubes d'argent de 36 nm de cotés espacé par 2 nm ; 6 nm et 15 nm réalisées à λ_{max} d'absorption. Figure B, sections efficaces d'absorptions associées.

Ces plasmons collectifs permettent d'envisager la création d'un absorbeur large bande car la résonance peut être déplacée sur l'intégralité du spectre visible. La stratégie envisagée pour y parvenir est d'induire de l'agrégation au sein de la couche mince pour forcer les nanocubes à se rapprocher. Il est attendu que l'espacement et le nombre aléatoire de cubes agrégés permettent de générer des résonances d'énergies différentes couvrant l'intégralité de la région visible.

Contexte

Les propriétés plasmoniques collectives des assemblages de nanoparticules inorganiques sont aujourd'hui utilisées entre autres pour l'exaltation Raman par effet de surface (SERS) [4],[5], en optique [6]–[8] mais aussi dans les détecteurs et l'imagerie [9]. L'exaltation du champ électrique entre les nanoparticules dépend alors principalement de la forme des nanoparticules [3], de l'espacement et de la géométrie des jonctions formées [1],[10].

Les méthodes pour réaliser ces assemblages sont généralement assez complexes et nécessitent par exemple l'utilisation de la lithographie électronique et des molécules d'ADN [6]. Récemment, Andrea R. Tao et son équipe ont montré qu'il était possible d'obtenir des agrégats de nanocubes de taille et d'orientation contrôlées (face-face ou arête-arête) à l'intérieur d'une couche mince, en utilisant des polymères comme surfactant [10],[11]. Cependant, le protocole est exigeant et demande plusieurs étapes de fonctionnalisation et de recuit qui s'étalent alors sur plus de 24h. Une autre méthode proposée par Younan Xia et al. consiste à modifier sélectivement la surface des cubes pour les rendre hydrophobiques [12]. Les nanocubes déstabilisés en milieu aqueux vont alors se rapprocher afin de minimiser leurs énergies de surfaces.

Dans ce chapitre, le procédé proposé est simple et permet en une seule étape de générer une couche mince de polymère contenant des nanocubes totalement ou partiellement agrégés. La génération puis le contrôle de cette agrégation sont alors un défi qui nécessite de comprendre les interactions présentes entre les nanoparticules, mais aussi celles entre les nanoparticules et la matrice ou encore celles entre les nanoparticules et le substrat.

I Agrégation des nanocubes dans la couche mince de PVP

I.1 Agrégation en fonction de l'atmosphère

En opposition aux méthodes évoquées précédemment, l'agrégation des nanocubes n'est pas induite par la modification volontaire de l'état de surface des nanocubes. Le point de départ des travaux présentés dans ce chapitre est issu d'une observation réalisée lorsque les couches minces sont déposées dans des environnements différents.

La configuration du laboratoire permet d'utiliser deux spin coaters différents dont l'un se trouve à l'intérieur d'une boîte à gants (BAG) sous atmosphère d'argon tandis que le second est à l'extérieur, c'est-à-dire à l'air libre. Pour éviter les contaminations et augmenter la qualité des couches minces, les dépôts sont généralement effectués à l'intérieur de la boîte à gants. Comme démontré dans le chapitre II, les cubes sont alors individuellement dispersés et les couches minces obtenues sont de couleurs jaunes, traduisant l'absorption principalement au niveau de la résonance dipolaire (Figure 59A courbe noire).

En revanche, en utilisant rigoureusement la même solution mais le spin coater en milieu extérieur, une couche de couleur grise est obtenue (voir Figure 59 B). Le changement de couleur se produit au cours du dépôt et intervient - une fois le substrat recouvert - environ 10 secondes après le lancement du spin coater. Cette période correspond à l'étape de séchage de la couche qui est juste après l'évacuation du surplus de solution.

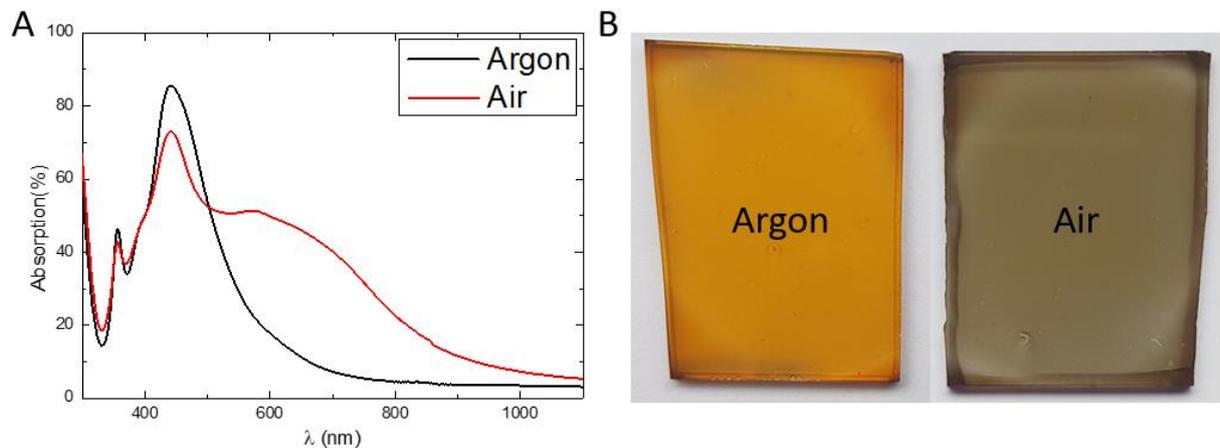


Figure 59 : Figure A, spectre d'absorption de deux couches de PVP contenant des nanocubes dont l'une est déposée sous argon à l'intérieur de la boîte à gant et l'autre à l'air. Figure B, photographie des deux couches correspondantes.

L'analyse UV-Visible de cette couche réalisée à l'air (Figure 59 A courbe rouge) met en évidence que l'absorption est étendue sur tout le spectre de la lumière visible. En effet, un

épaulement très large entre 500nm et 1 μ m apparaît, alors qu'inversement l'intensité du pic principal dipolaire diminue fortement. Ce comportement rappelle celui observé et décrit dans le chapitre II lorsque la densité en nanocube augmente et induit des couplages plasmoniques par la diminution de l'espacement entre les cubes, mais cette fois la densité de nanocubes est constante. Dans le cas présent, il est le signe de couplages plus intenses causés par l'agrégation des nanocubes.

La Figure 60 est composée d'images par MET des deux couches minces (jaune et grise). Les images figure B permettent de confirmer la présence d'agrégats dans le cas de la couche déposée à l'air. L'organisation des nanoparticules est alors modifiée : des chaînes et des paquets de cubes se sont formés au sein de la couche. Le même effet de « zones vides » sans nanoparticule est présent. Pour rappel, une hypothèse avait été émise (chapitre II partie II.1.1) sur le rôle du polymère et celui des forces de déléptions-attractions lors du séchage de la couche [13]–[15]. Cependant, le phénomène semble être ici amplifié et ceci jusqu'à l'agglomération des nanocubes entre eux.

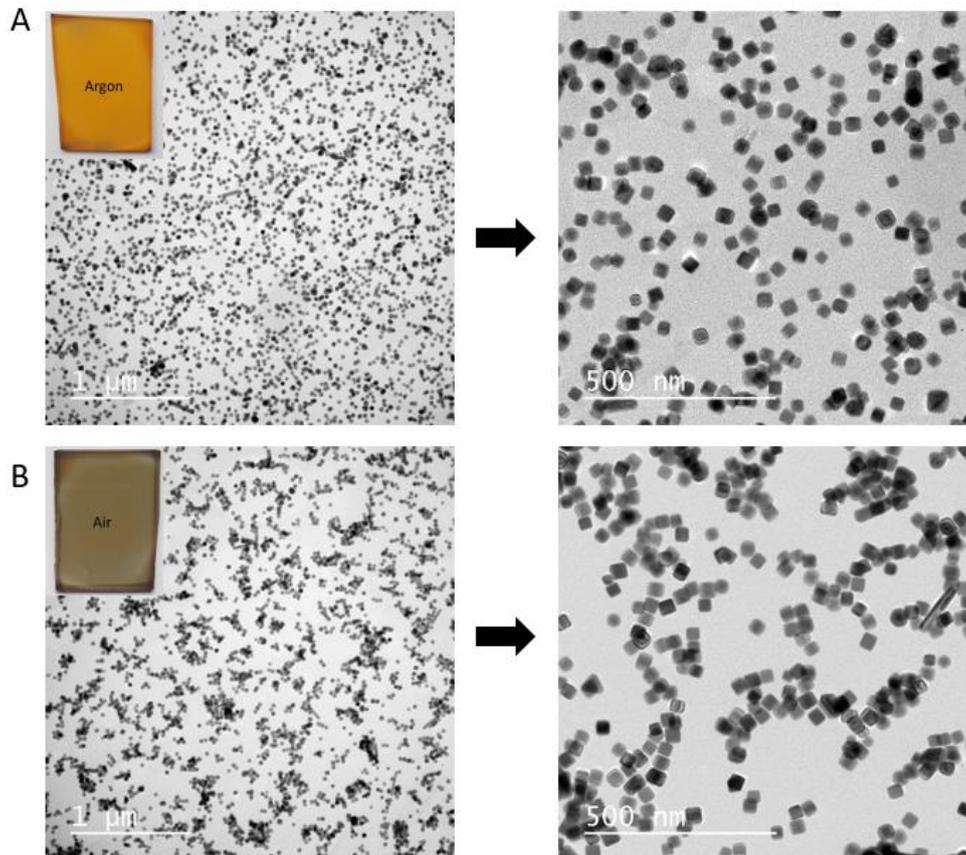


Figure 60 : Figure A, images par MET d'une couche mince de nanocubes dans le PVP déposée dans la boîte à gant. Figure B, images par MET d'une couche mince de nanocubes dans le PVP déposée à l'air libre.

La conclusion de cette observation est qu'il est possible d'élargir l'absorption de notre matériau sans augmenter la densité de nanocubes dans la couche (environ 240 NCs/ μm^2 pour la couche jaune et 280 NCs/ μm^2 pour la couche grise).

Notre étude va donc principalement s'intéresser à l'identification des différents paramètres responsables de l'agrégation des nanocubes, puis à la présentation d'un matériau fortement absorbant large bande basé sur cette stratégie.

I.2 Stabilité des nanoparticules en couches minces de polymère

I.2.1 État de l'art

Dans la littérature, l'agrégation et la dispersion des nanoparticules dans les matériaux de type nanocomposite à base de polymère sont régies par l'équilibre entre les forces attractives de déplétion et les forces stériques répulsives. Les forces stériques dépendent de la nature et de la taille du polymère greffé, alors que les forces de déplétion relèvent principalement des interactions entre le greffage et le milieu dans lequel les nanoparticules sont introduites.

De nombreuses études expérimentales ont montré que le paramètre décisif à contrôler pour assurer la stabilité des nanoparticules est le rapport entre la longueur de chaîne du polymère composant la matrice (P) et la longueur de chaîne du polymère greffé sur les nanoparticules (N), celui-ci noté habituellement $\alpha = P/N$ [16]–[18]. Pour chaque système, il existe alors une valeur maximum de α à ne pas dépasser sous peine de provoquer l'agrégation des nanoparticules. Ce maximum peut aussi être influencé par la nature, la forme, la taille des nanoparticules, ainsi que le solvant utilisé et la durée du procédé pour sécher la couche [19], [20]. Il est aussi dépendant des affinités chimiques entre le polymère greffé et celui utilisé pour la matrice [16]. Le choix se porte alors le plus souvent sur des polymères appartenant à la même famille (homopolymères) ou chimiquement proches. Cependant, cela ne suffit pas à garantir la stabilité des nanoparticules [15]. En effet, pour des conditions de dépôt identiques, si $P \gg N$, les nanoparticules greffées sont rejetées par la matrice et les nanoparticules s'agrègent. Le terme d'interaction « sèche » est alors parfois utilisé pour désigner ce phénomène. À l'inverse si N est suffisante, le greffage reste entremêlé avec la matrice et la stabilité est assurée (interaction « humide »).

En conclusion, lorsque N augmente, la tendance va vers la dispersion des nanoparticules. Cependant, cela n'est valable que dans le cas où les autres paramètres (procédé, solvant, forme des nanoparticules, etc.) ont peu d'influence sur la stabilité des nanoparticules. Au vu de la réponse différente obtenue à l'intérieur et à l'extérieur de la boîte à gants pour un greffage identique, il est suspecté dans notre cas l'intervention d'autres paramètres compliquant l'interprétation du mécanisme.

I.2.2 Effet de la masse molaire de la matrice

La masse molaire du PVP composant la matrice a été changée pour observer l'effet de la variation du nombre α sur notre système. La longueur de chaîne moyenne a donc été choisie plus courte que le PVP 55 avec le PVP 10 (10 000 Mw) et plus longue avec le PVP360 (360 000 Mw) et le PVP 1,3M (1 300 000 Mw)). Les mesures d'absorbance normalisées de ces couches minces sont présentées Figure 61.

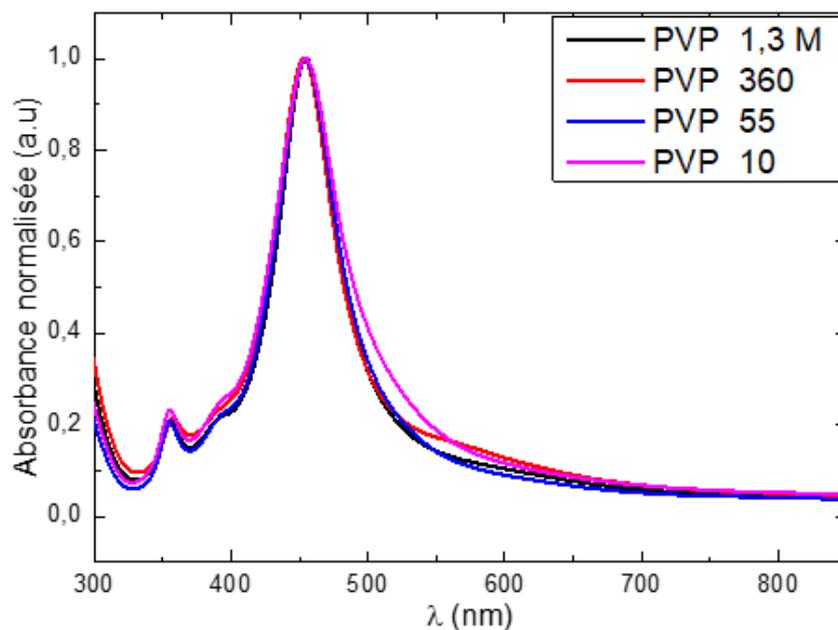


Figure 61: Spectre d'absorbances de couches de cubes déposés en boîte à gants pour différentes masses molaires de PVP.

Dans chaque cas, les nanocubes restent dispersés. Les couches élaborées avec du PVP 10 et PVP 55 sont sans défauts apparents. En revanche, pour le PVP 360 et 1,3M, des craquelures sont présentes sur la surface de l'échantillon. Les propriétés mécaniques de la couche

changent avec la longueur de chaînes des polymères. Il est probable que les contraintes appliquées pendant l'étape de séchage soient plus fortes dans ces deux cas.

Au vu des spectres d'absorbance, modifier la longueur de chaînes de la matrice ne modifie pas le comportement des nanocubes en couches minces. Ces résultats montrent que le phénomène d'agrégation dans notre système est de nature complexe et nécessite l'intervention de plusieurs facteurs pour déstabiliser les nanocubes. Cependant, sur le long terme, toutes les couches ne vieillissent pas de la même manière. En effet, les couches réalisées avec du PVP 55, 360 et 1,3 M sont stables depuis plus d'un an, conservées à l'air dans une boîte en plastique. Leurs réponses optiques ont peu varié. En revanche pour le PVP 10, systématiquement, les nanocubes finissent par s'agréger. Les spectres d'absorbance et les photographies de deux couches de nanocubes dans le PVP 10 prises juste après le dépôt et 14 mois après sont présentées Figure 62.

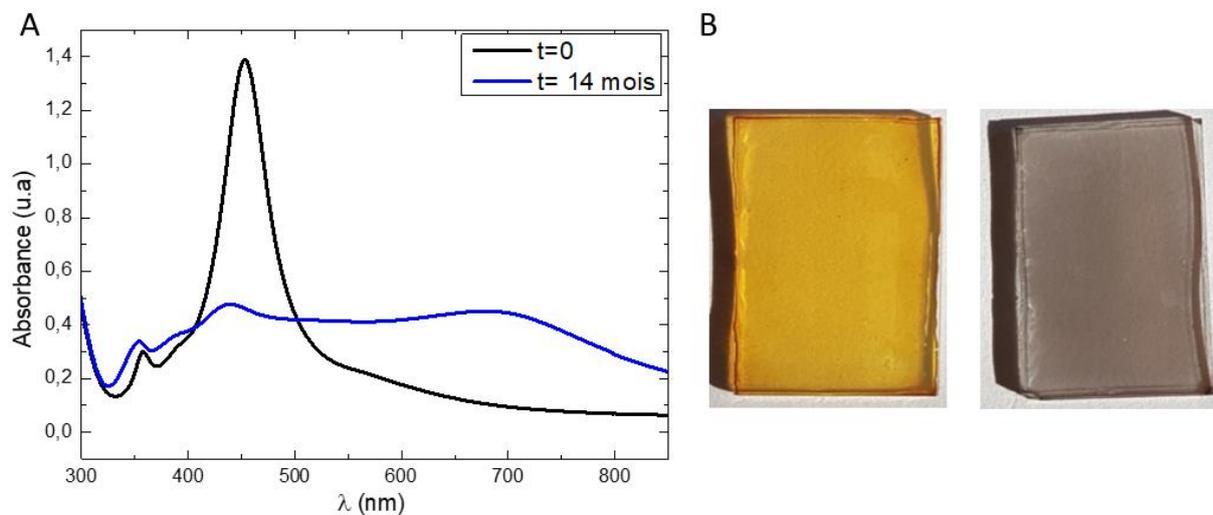


Figure 62 : Figure A, spectres d'absorbances de couches de cubes dispersés dans du PVP 10K après dépôt et 14 mois après. Figure B, photographie des couches associées.

Le changement de couleur du jaune vers le gris (Figure 62B) témoigne d'une agrégation presque totale des nanocubes. Cela est confirmé par le spectre d'absorbance dont la courbe bleue recouvre maintenant l'intégralité de la région visible. Cela signifie que les nanocubes continuent de diffuser dans la couche après le dépôt. Cependant, aucune information précise sur le temps nécessaire à ce processus n'a pu être recueillie. Il arrive dans de rares cas que des taches d'agrégation apparaissent sur les couches réalisées avec du PVP 55. Pour le PVP 360 et

1,3 M, il n'y a pas eu assez d'échantillons pour conclure sur leurs stabilités, mais les quelques couches réalisées sont optiquement identiques après 14 mois. Ces résultats montrent que la longueur de chaîne des polymères influe sur la mobilité des nanoparticules au sein de la matrice. En effet, la température de transition vitreuse (T_g) du PVP dépend fortement de sa masse molaire jusqu'à environ 40 000 Mw [21]. Elle est, en absence d'humidité, de 120 °C pour le PVP 10 000 Mw, 160 °C pour le PVP 55 000 Mw, puis 176°C pour le PVP 360 000 Mw et le PVP 1 300 000 Mw [22],[23]. La T_g du PVP 10 est donc largement inférieure aux autres PVP utilisés dans cette partie. De plus, une étude réalisée par Leonard N. Beel [21] montre qu'en fonction de la quantité d'humidité absorbée, la T_g du PVP 10, peut chuter jusqu'à la température ambiante. Cela peut donc expliquer pourquoi l'agrégation a été observée uniquement dans toutes les couches de PVP 10.

I.3 Agrégation en boîte à gants

Pour identifier le déclencheur de l'agrégation, il faut s'intéresser aux différences et aux similitudes entre le dépôt en boîte à gants et le dépôt à l'extérieur. La solution et le substrat sont identiques dans les deux cas. La nature de l'interface entre l'air et le substrat est aussi à écarter car le dépôt d'une couche de PMMA intercalée entre le matériau et le verre ne modifie pas l'agrégation. Il reste donc le milieu environnant qui est composé soit d'argon, soit d'air avec un certain taux d'humidité. Comme la qualité de l'air est difficilement maîtrisable, la stratégie adoptée a été d'induire de l'agrégation dans les couches déposées en boîte à gants où la composition de l'environnement est stable et contrôlée.

I.3.1 Effet de l'eau

Dans la boîte à gants, les niveaux d'humidité et d'oxygène sont quasiment nuls. À l'extérieur, l'humidité varie et le taux d'oxygène est important. À notre connaissance, l'oxygène n'est pas communément reporté comme un facteur pouvant modifier la structure d'une couche mince pendant un dépôt par spin coating. En revanche, l'humidité peut être problématique pour certains matériaux [24],[25]. De plus, le PVP est connu pour sa capacité à absorber l'eau présente dans l'air, ceci jusqu'à 40% en masse pour une humidité relative de 80% [26], faisant de lui un bon candidat pour les détecteurs d'humidité [27],[28]. L'absorption d'eau modifie alors ses propriétés mécaniques et physiques comme par exemple avec l'abaissement de sa température de transition vitreuse [29],[30].

Chapitre III : Réalisation d'un absorbeur large bande à base de nanocubes d'argent

L'étude consiste à déposer en boîte gants des solutions de cubes dispersés dans le PVP et éthanol contenant différents volumes d'eau pour simuler la présence d'humidité. Cette méthode a été préférée pour la raison évidente qu'il n'était pas concevable de contaminer l'intégralité de la boîte à gants en introduisant de l'humidité dans l'atmosphère d'argon. La quantité d'eau introduite représente entre 3% et 20% du volume total. Seules les couches sans eau ; 6% ; 7% et 10% sont représentées ici Figure 63 car elles correspondent aux gammes de concentration provoquant des changements majeurs observés lors de cette étude. Après plus de 10% d'eau ajouté, aucun effet supplémentaire n'est observé et la qualité de la couche se dégrade.

Une accumulation de matière plus prononcée qu'en absence d'eau est visible sur les bords du substrat. Cet effet appelé « effet de bords » est accentué par la présence de l'eau qui est un solvant moins volatile que l'éthanol : elle va donc mettre plus de temps à s'évaporer sur les extrémités du substrat.

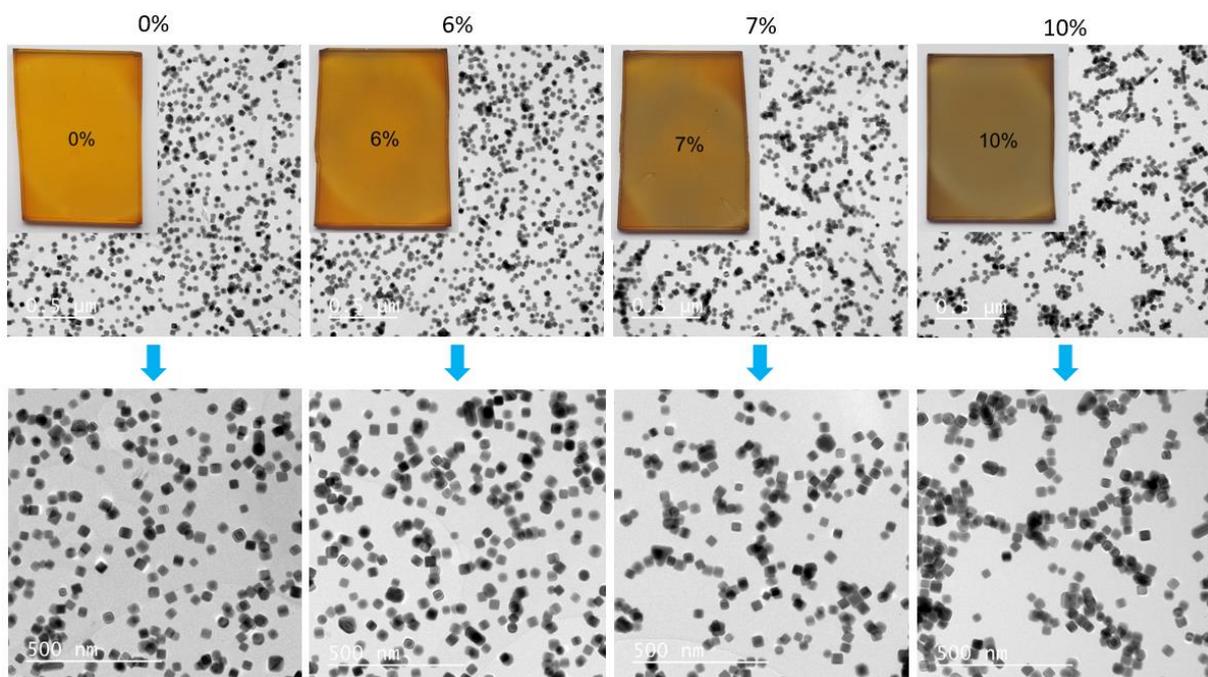


Figure 63 : Images par MET de couches minces déposées en boîte à gant avec différentes concentration d'eau (0-10%) ajoutées à la solution de dépôt.

L'ajout d'une quantité d'eau à la solution permet de déclencher l'agrégation des cubes lors du dépôt des couches en boîte à gants. Cette agrégation peut être contrôlée par le volume introduit et coïncide avec un changement de couleur progressif de la couche du jaune vers le

gris. Pour les étapes intermédiaires (6% et 7%), les deux couleurs coexistent. Lorsque le pourcentage d'eau dépasse 8%, la couche devient uniformément grise. Comme lors des dépôts à l'air, le changement de couleur se déclenche une dizaine de secondes après le lancement de la rotation du spin coater, lors de l'étape de séchage de la couche mince.

Les images par MET montrent clairement que l'agrégation des nanocubes est croissante avec la quantité d'eau introduite. Le nombre de cubes isolés diminue et la taille des agrégats augmente. En revanche, et comme prévu, la densité reste relativement similaire avec respectivement 235 ± 5 NCs/ μm^2 ; 258 ± 13 NCs/ μm^2 ; 250 ± 16 NCs/ μm^2 et 260 ± 20 NCs/ μm^2 pour les couches à 0%, 6%, 7% et 10%.

Ces résultats sont reproductibles dans nos conditions d'expérience et la quantité de cubes agrégés peut être contrôlée au pourcentage d'eau près introduit. Cependant, l'eau ralentit le séchage de la couche et augmente légèrement ses épaisseurs, qui varient alors entre 270 et 340 nm en fonction du volume d'eau introduit.

L'analyse UV-Visible présentée Figure 64A permet de suivre optiquement le phénomène d'agrégation. Les mesures sont en accord avec les observations morphologiques réalisées sur les images de la Figure 63. En effet, le pic dipolaire principal à $\lambda = 450\text{nm}$ diminue d'intensité lorsque le pourcentage d'eau introduit augmente, signifiant que le nombre de cubes isolés diminue. À l'inverse, un second pic de plus en plus large et intense apparaît vers les longueurs d'ondes supérieures, témoin de l'agrégation progressive des cubes. La réponse optique de la couche à 10% d'eau est alors semblable à celle sans eau déposée à l'extérieur de la boîte à gants (tirets verts). Les agrégats formés par l'addition d'eau en BAG sont donc de même configuration et de taille similaire que ceux formés à l'extérieur. Ceci est confirmé morphologiquement en comparant les images Figure 60B et Figure 61 avec la couche à 10%.

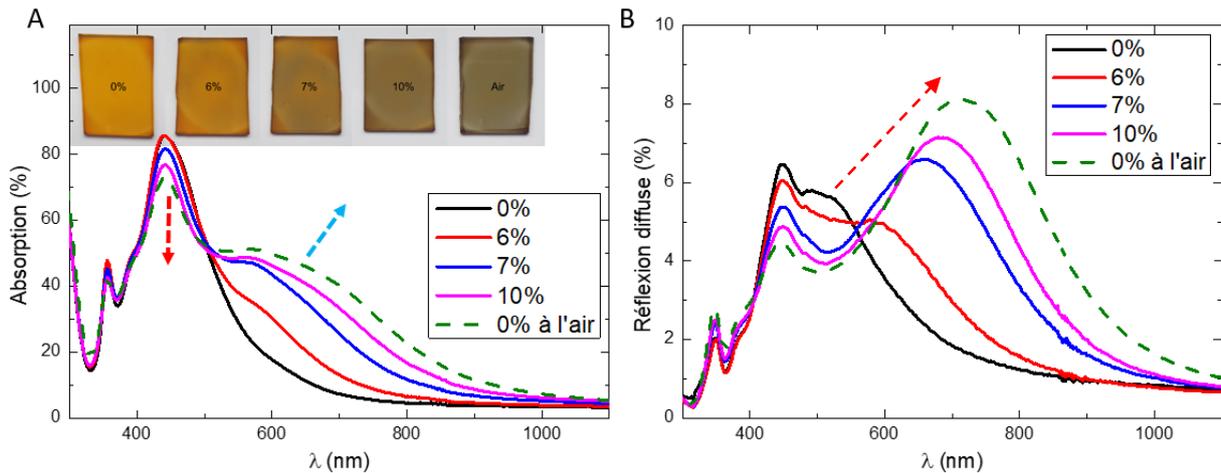


Figure 64: Figure A, spectres d'absorption de couches minces déposées en boîte à gant en fonction de la quantité d'eau introduite (0-10%) dans la solution avant le dépôt et déposée à l'air (traits verts). Figure B, spectres de réflexion diffuse correspondants.

De manière attendue, le nouveau maximum de diffusion (Figure B) se décale vers le rouge et augmente d'intensité lorsque l'agrégation apparaît. En revanche, il est plus surprenant de constater que ce maximum est déjà présent pour les couches les plus agrégées vers $\lambda=700-750$ nm. Cela laisse présager la possibilité de déplacer ce maximum hors du spectre du visible en augmentant encore davantage le nombre de cubes agrégés dans la couche. En effet, dans nos absorbeurs plasmoniques à base de nanoparticules, la diffusion intrinsèque des nanocubes est la principale contribution à la réflexion. Elle doit donc être minimisée sur la gamme d'absorption recherchée pour obtenir un absorbeur le plus performant possible.

1.3.2 Caractérisation morphologique

La répartition spatiale des nanocubes au sein de la matrice, suivant la direction normale au substrat, semble identique dans les deux cas : dispersée (0%) et agrégée (10%) (Figure 65). Les cubes se répartissent de plus en plus densément dans la couche du bas vers le haut comme le suggère les images par MEB réalisées sur la tranche de l'échantillon. Cette répartition minimise la présence de nanocubes proches de la surface et permet d'obtenir une fois encore des rugosités très faibles. Cependant, la rugosité est légèrement supérieure dans le cas de la couche réalisée avec une solution contenant 10 % d'eau. Cette différence peut être attribuée à la présence de gros objets (agrégats) dans la couche. La contribution de la diffusion liée à la rugosité de surface est donc négligeable dans les mesures réalisées par spectrophotométrie.

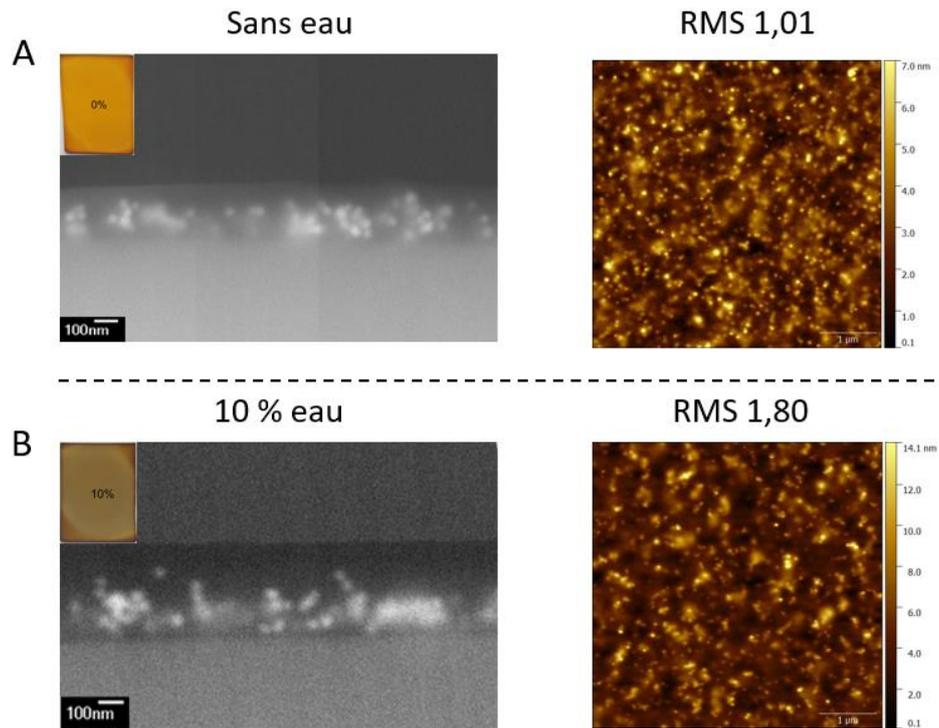


Figure 65 : Figure A, image MEB en tranche et AFM d'une couche contenant 0% d'eau déposée en boite à gant. Figure B, image MEB en tranche et AFM d'une couche contenant 10% d'eau déposée en boite à gants.

I.4 Agrégation à l'extérieur de la boite à gants

L'étude en boite à gants a permis de mettre en évidence que l'eau est un élément déclencheur de l'agrégation des nanocubes. Cependant, elle n'a pas apporté toutes les réponses nécessaires à la compréhension du phénomène. Car, à l'extérieur de la boite à gants, l'agrégation systématique des nanocubes lors du séchage de la couche au spin coater se produit sans apport d'eau dans la solution.

Dans cette partie, l'étude met en évidence que l'agrégation est causée par l'action simultanée de plusieurs paramètres. Elle liste les conditions à respecter pour obtenir au choix l'agrégation ou la dispersion des nanocubes dans la couche mince lorsque celle-ci est déposée à l'air libre.

I.4.1 Effet du procédé de lavage des nanocubes en fin de synthèse

L'étape de lavage des nanocubes en fin de synthèse permet de débarrasser les nanocubes du solvant ainsi que des réactifs ajoutés et transformés au cours de la réaction. En fonction du procédé utilisé pour le lavage, l'état de surface des nanocubes peut ne pas être identique. Le comportement des nanoparticules en couches minces peut être alors lié à la nature des solvants utilisés pour le lavage.

Une étape de « lavage » consiste à centrifuger la solution puis à redisperser le précipité dans un solvant. Les deux procédés utilisés sont résumés dans le schéma Figure 66. Le premier consiste à laver les nanocubes successivement deux fois par de l'éthanol absolu puis par l'eau distillée (1). Le second commence par deux lavages des nanocubes par de l'acétone pour finir par de l'eau distillée (2).

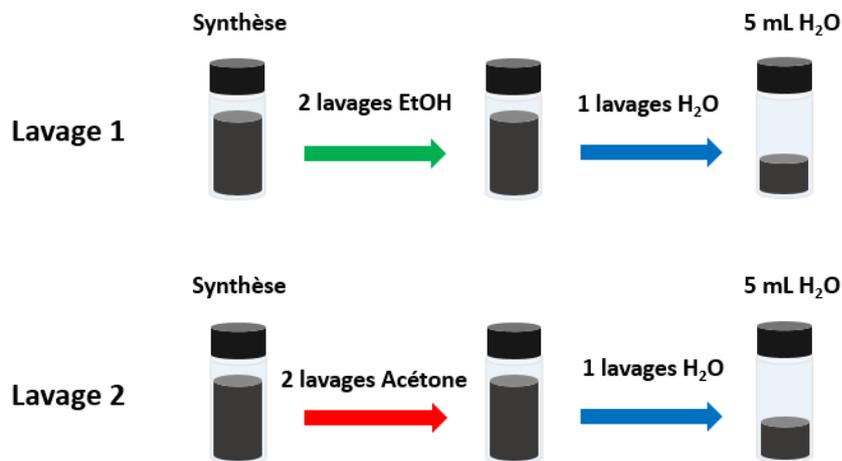


Figure 66: Schémas des deux procédés de lavages utilisés des nanocubes en fin de synthèse.

Le procédé numéro 1 est moins efficace que le second. En effet, les nanocubes ont besoin de 30 min de centrifugation pour précipiter au fond du flacon lorsqu'ils sont lavés à l'éthanol. Alors que 10 min seulement sont nécessaires pour obtenir une précipitation très dense et stable lorsque l'acétone est utilisée. La différence provient de l'acétone qui est plus efficace pour précipiter les nanocubes car c'est un non solvant du PVP tandis que l'éthanol - un excellent solvant - peut rapidement les disperser.

De notre expérience acquise avec les nanoprismes, les formes de nanoparticules pointues sont sensibles à la déformation lors de la centrifugation et il est alors parfois préférable de ne pas précipiter trop fortement les nanoparticules au fond du flacon. C'est pourquoi, le procédé 1 a longtemps été préféré, avant de constater que le procédé 2 était également sans danger pour les nanocubes et moins coûteux en temps.

De manière inattendue, le comportement des cubes dans la couche mince à l'extérieur de la boîte à gants est alors différent en fonction du procédé de lavage utilisé. En effet, les cubes lavés avec l'éthanol s'agrègent comme observé initialement Figure 60B alors que les cubes lavés à l'acétone restent dispersés.

Pour comprendre les différences apportées par ces procédés de lavage, une étude appuyée par de la spectroscopie Raman a été réalisée en collaboration avec Carmen Ruiz-Herrero du laboratoire IM2NP. En effet, associé avec la plasmonique, le phénomène Raman est amplifié de plusieurs ordres de grandeur (SERS : Surface-Enhanced Raman Spectroscopy). Le signal obtenu est alors assez intense pour observer la nature du greffage à la surface des nanoparticules. Cette étude montre qu'en fonction des solvants utilisés pour laver les cubes en fin de synthèse, le greffage à la surface des nanocubes est différent.

La Figure 67 ci-après est composée des spectres Raman de nanocubes, issues des procédés de lavage 1 et 2, déposés par gouttes sur un substrat de silicium.

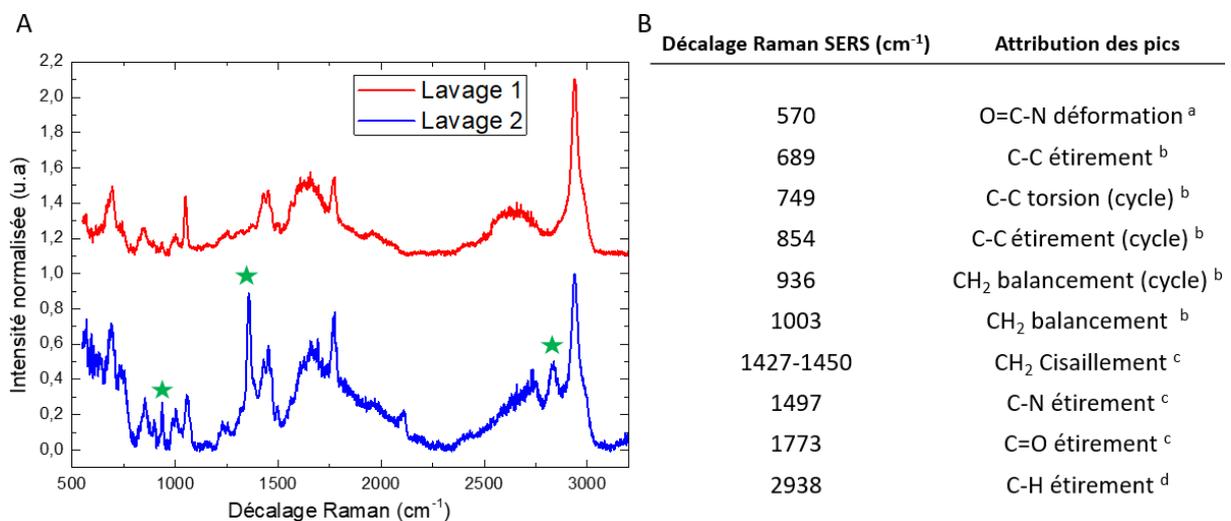


Figure 67 : Figure A, spectres Raman de nanocubes de 36 nm de côté déposés par goutte sur un substrat de silicium. Figure B, tableau des pics caractéristiques relevés et identifiés de la PVP en SERS Raman. L'attribution des pics a été réalisée grâce aux références [4],[31],[32],[33], respectivement notées a,b,c,d.

Les pics correspondants aux vibrations des liaisons du PVP ont été identifiés sur les spectres (Figure A) et attribués grâce à la littérature [4],[31]–[33]. Ils sont présentés dans le tableau Figure B. Ces pics sont présents dans les deux cas, signifiant que le PVP est bien fixé autour des nanocubes même après plusieurs étapes de lavage. Cependant, de nombreux autres pics

(750 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} ...) ne peuvent pas être assignés au PVP. Ils sont habituellement attribués aux sous-produits créés lors de la synthèse par la dégradation du PVP ou la formation de liaison entre les chaînes de PVP à relativement haute température de réaction (170°C) [4].

Dans le cas des nanocubes lavés à l'acétone (procédé 2), ceux-ci possèdent encore des pics supplémentaires comparés à ceux lavés par l'éthanol (procédé 1) et sont représentés sur le spectre par des étoiles vertes. Cela confirme que l'état de surface est différent en fonction du lavage. Il est en revanche difficile d'identifier ces espèces car les réponses en SERS sont dépendantes de nombreux paramètres dont certains sont liés à la nature des nanoparticules, à leurs formes et à leurs tailles [31],[34],[35]. En effet, comparé aux spectres Raman classiques, certains modes de vibration peuvent apparaître ou disparaître, mais aussi être fortement décalés [4]. L'utilisation des tables Raman classiques n'est donc pas pertinente.

Une interprétation possible de ces spectres est de considérer que les nanocubes obtenus après le procédé 1 ont leur surface plus fortement lavée de par la compatibilité du solvant vis-à-vis de la couche de greffage. Les lavages successifs de l'éthanol et de l'eau découpent alors la surface pour ne laisser qu'une épaisseur minimum de couche de greffage qui contient du PVP et éventuellement des molécules formées pendant la synthèse lorsque le PVP est chauffé à haute température (170°C) [4]. À l'inverse, le procédé 2 fait précipiter rapidement les nanocubes, laissant supposer une voie moins efficace pour retirer le surplus de ligand à la surface des nanocubes. Les espèces qui ont été retirées lors du procédé de lavage 1 ne le sont donc pas forcément dans le cas du procédé de lavage 2.

Les conclusions de cette étude est qu'il est suspecté que les nanocubes lavés par l'acétone (procédé 2) possèdent une couche de greffage épaisse contenant plusieurs espèces chimiques. Les nanocubes mieux lavés, c'est-à-dire par le procédé 1 (éthanol), possèdent moins d'espèces différentes et par conséquent une couche de greffage moins importante.

I.4.2 Étude par MEB de la couche de greffage

Le PVP à la surface des nanocubes peut être facilement observé à l'aide d'un MEB. En effet, sous l'intensité du faisceau d'électron, la couche évolue et s'étale sur la surface du substrat. La Figure 68 est composée de deux images par MEB d'un cube (procédé 2) pris à 5 minutes d'intervalle en laissant le faisceau d'électron focalisé sur le cube.

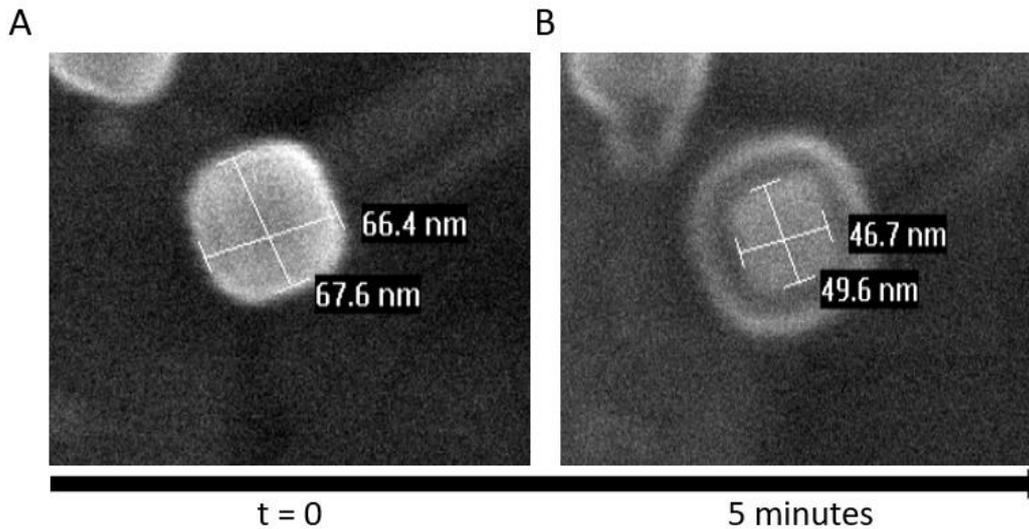


Figure 68 : Figure A, image par MEB d'un cube de 66 nm de côté. Figure B, véritable taille du cube révélée après 5 min d'exposition sous le faisceau d'électron.

Le cube présenté ci-dessus est issu d'une synthèse où la taille moyenne des cubes a été déterminée par TEM et est de 50 nm de côté. Cependant, sur l'image Figure A, le cube semble plus large. En effet, le PVP qui est amorphe et organique est très faiblement contrasté sur les images par TEM, mais par MEB, il se charge et apparaît en clair. Après 5 minutes d'exposition sous le faisceau d'électron, le PVP fond et s'étale sur le substrat. Il laisse alors apercevoir le cube d'argent de 50 nm débarrassé du surplus de PVP (Figure B). Cette expérience permet de mettre en évidence la couche épaisse de PVP à la surface des cubes, cependant il est difficile de donner une valeur exacte car les effets de bords (auréole brillante) lorsque la PVP se charge faussent la mesure de l'épaisseur réelle du greffage à la surface des cubes.

En revanche, il a été constaté que dans le cas des cubes lavés par le procédé 1 (Figure 69B), la quantité de PVP retirée des cubes était nettement inférieure à ceux lavés par le procédé 2 (Figure 69A). De plus, certains cubes proches des 50 nm de côté semblent peu impactés par le faisceau, laissant présager la présence d'une couche de greffage minimum pour assurer la stabilité de la nanoparticule.

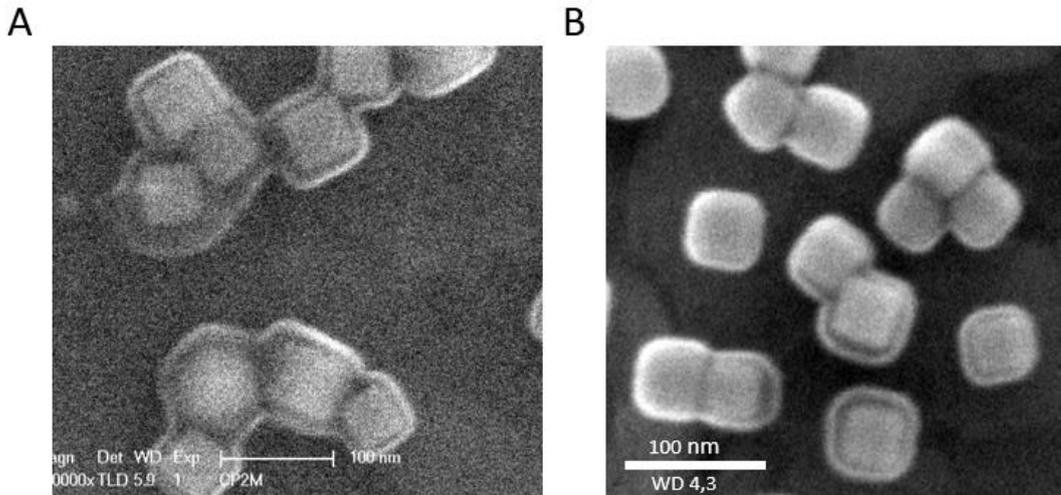


Figure 69 : Figure A, image par MEB de nanocubes de 50 nm de cotés lavés selon le procédé 2 après 5 minutes d'exposition sous le faisceau d'électrons. Figure B, image par MEB de nanocubes de 50 nm lavés selon le procédé 1 après 5 minutes d'exposition sous le faisceau d'électrons.

Il est possible de supposer que l'épaisse couche de PVP autour des cubes lavés selon le procédé 2 soit suffisante pour s'opposer aux forces de déléptions lors du séchage, ce qui expliquerait l'impossibilité d'observer leur agrégation lors du dépôt à l'air. Pour le confirmer, d'autres analyses plus qualitatives seraient nécessaires et pourraient être appuyées par de la simulation.

La suite de ces travaux se concentre sur les cubes lavés à l'éthanol (procédé 1), c'est-à-dire ceux s'agréant systématiquement à l'extérieur de la boite à gants (BAG).

I.4.3 Stabilité du greffage

Il a été montré que la stabilité des nanoparticules lors du dépôt de la couche mince peut dépendre de l'état de leur surface. Dans le cas des cubes les mieux lavés (procédé 1 ; partie I.4.1), il est toutefois observé que cet état est temporaire et se modifie une fois introduit dans la solution d'éthanol/PVP pour les dépôts. En effet, il est fortement suspecté que la présence de PVP en forte concentration (40 mg/mL) finisse au cours du temps par recouvrir l'intégralité de la surface des nanocubes par échange de ligand ou d'empilement. Une expérience simple Figure 70 ici permet de mettre en évidence ce phénomène, où la solution de nanocubes (éthanol/PVP) est laissée vieillir volontairement avant d'être utilisée pour le dépôt.



Figure 70 : Photographies de couches minces déposées à des temps différents $t=0$; $t=1$ jour et $t=3$ jours

Il a été observé que la couche déposée juste après l'élaboration de la solution mère ($t=0$) est agrégée. La seconde couche ($t=1$ jour) est réalisée avec la même solution de départ mais laissée vieillir un jour. Dans ce cas, l'agrégation est partielle, signifiant qu'une partie des nanocubes sont déjà fortement stabilisés par le PVP. Enfin, après trois jours, il n'y a presque plus de nanocubes agrégés et les nanocubes se comportent comme après un lavage à l'acétone, qui pour rappel est suspecté de conserver une couche épaisse de PVP à la surface des nanocubes. Ces résultats sont reproductibles. L'interprétation la plus probable est que la PVP introduite en excès finisse par former une couche épaisse autour des nanocubes qui deviennent alors protégés de l'agrégation.

Pour simuler cette évolution, une quantité de PVP a été introduite dans une solution aqueuse de nanocubes (36 nm de côté) lavés selon le procédé 1 puis laissés vieillir une semaine en solution. Les nanocubes ont ensuite été lavés selon le procédé 1 et analysés par Raman (Figure 71A). La courbe noire (A) correspond aux cubes lavés selon le procédé 1 et la courbe rouge (B) correspond aux mêmes cubes laissés une semaine avec du PVP en excès puis lavés une seconde fois selon le procédé 1.

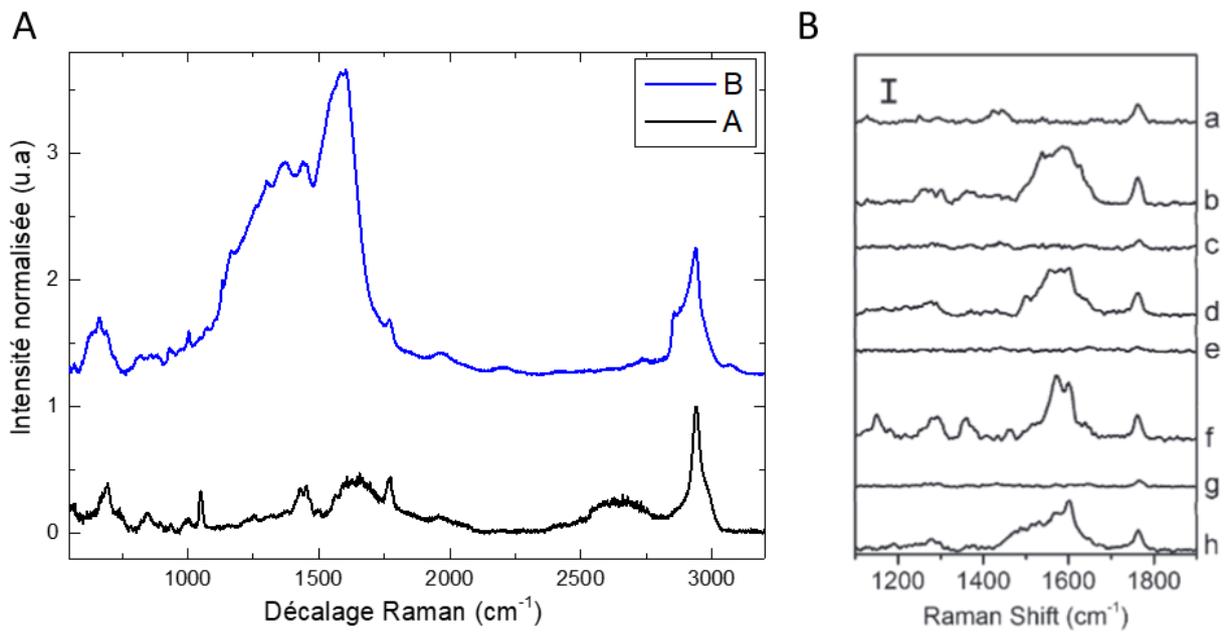


Figure 71: Figure A, spectres SERS de nanocubes de 36 nm de côté lavés selon le procédé 1 (A) et exposé à un excès de PVP pendant une semaine (B) normalisés selon le pic situé à 2939 cm^{-1} . Figure B, spectres SERS issus de la référence [32] pour des cubes recouverts de PVP séchés à l'étuve a ; c ; e ; g et mouillés par une goutte d'eau b ; d ; f ; h.

Pour pouvoir comparer les intensités, les spectres ont été normalisés selon un pic commun aux deux mesures situé à 2939 cm^{-1} . La figure A montre que le greffage à la surface des nanocubes a évolué. En effet, une bande large et très intense est apparue entre 1100 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} . Cet effet a déjà été observé par Younan Xia et son équipe [32] (Figure B) lorsque les nanocubes recouverts de PVP sont séchés (a ; c ; e ; g) puis hydratés à l'aide d'une goutte d'eau (b ; d ; f ; h). En effet, l'eau s'intercale entre les chaînes de PVP et modifie la structure de la couche de greffage. Les vibrations sont alors favorisées lorsque l'eau hydrate le PVP et oriente perpendiculairement à la surface du cube le groupement carbonyle du PVP. Les vibrations sont en revanche amorties lorsque le PVP se densifie parallèlement à la surface de la nanoparticule lors de l'évaporation de l'eau.

La différence observée entre les deux spectres sur la Figure 71A peut donc être causée soit par une organisation différente du PVP à la surface des cubes, soit, comme suspecté, par la quantité plus importante de PVP en contact avec la surface.

Pour mettre en évidence l'évolution de l'épaisseur de la couche de greffage lorsque les cubes sont laissés en solution en présence de PVP, des mesures par diffusion dynamique de la

lumière (DLS : Dynamic Light Scattering) ont été réalisées sur les solutions utilisées précédemment pour l'étude Raman (voir Figure 71). Les mesures sont présentées (voir Figure 72).

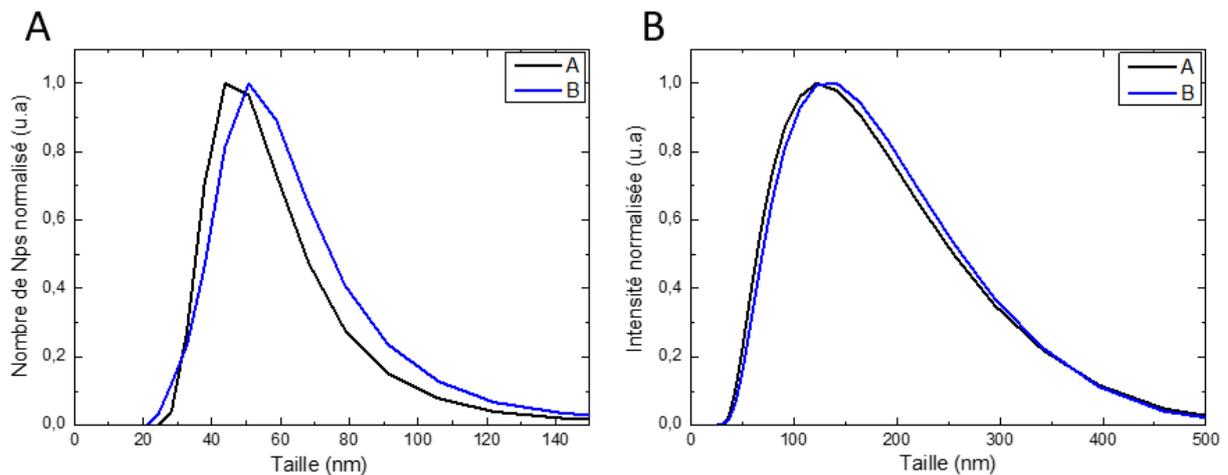


Figure 72 : Figure A, mesure par diffusion dynamique de la lumière d'une solution de nanocubes de 36 nm de côté lavés selon le procédé 1. Figure B, même solution exposée à un excès de PVP pendant une semaine (B) puis lavé selon le procédé 1.

La DLS permet de mesurer la distribution en taille de nanoparticules en suspension dans une solution. Plus précisément, elle mesure le diamètre hydrodynamique qui comprend ici la nanoparticule et sa couche diffuse qui est composée de la couche (électriquement neutre) de PVP.

Les mesures d'intensités (Figure B) montrent que les nanocubes de la solution A sont plus petit que ceux de la solution B. En effet, un léger décalage des pics est visible entre les deux mesures. La distribution en nombre (Figure A), calculée par le logiciel associé à l'appareil de mesure DLS (Zetasizer), donne respectivement une taille moyenne d'environ 50 nm et 60 nm pour les solutions A et B. Ces valeurs sont cependant à prendre avec précaution car le calcul considère les nanoparticules comme sphériques. Mais la tendance confirme que les nanocubes laissés en présence d'un excès de PVP acquièrent au cours du temps une couche de greffage plus importante.

Cette couche de greffage est alors résistante aux lavages et apparaît de manière reproductible comme une condition nécessaire pour empêcher l'agrégation des nanocubes lors de leurs dépôts en couches minces à l'extérieur de la boîte à gant.

I.4.4 Effet de l'eau dans le processus d'agrégation

Une fois synthétisés et avant le lavage, les nanocubes sont stockés dans l'eau. Pour être utilisés, ils sont alors centrifugés, lavés à l'éthanol (procédé 1) et dispersés dans le mélange éthanol/PVP. Les cubes expriment alors un comportement différent en couche mince en fonction du temps initial passé dans l'eau (voir Figure 73). En effet, lorsque les cubes sont lavés puis déposés directement après la synthèse, ils ne s'agrègent pas. En revanche, après être restés au moins un jour dans l'eau - avant le lavage et la déposition - l'agrégation est confirmée.

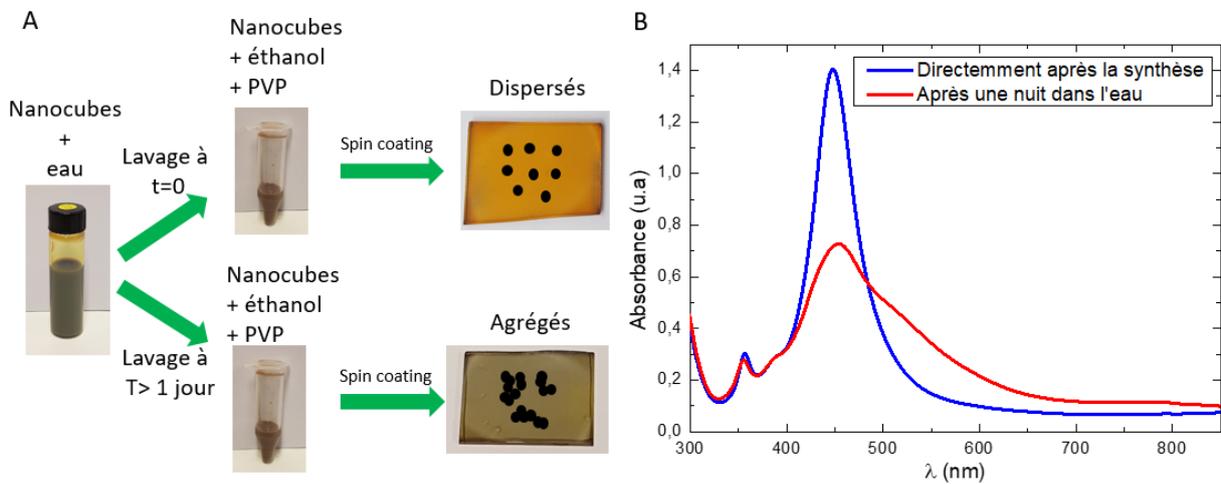


Figure 73 : Figure A, schéma explicatif des différentes étapes de réalisation de couches minces permettant de mettre en évidence la nécessité d'introduire de l'eau dans la solution de dépôt des nanocubes. Figure B, spectres d'absorbances de couches minces déposées à partir de cubes synthétisés le jour même et laissés un jour dans l'eau.

Comme démontré dans la partie précédente (voir Figure 71), l'eau peut pénétrer dans la couche de greffage des nanocubes. Lorsque la couche de greffage est moins épaisse (procédé 1), cette eau participe au phénomène d'agrégation. Lorsque la couche devient épaisse après une exposition des nanoparticules à un excès de PVP, cette eau n'a plus d'effet. Cela montre que le processus d'agrégation nécessite la combinaison de plusieurs paramètres pour se produire. Une hypothèse sur l'action possible de l'eau lors du dépôt en couche mince est présentée dans la partie suivante.

I.4.5 Effet du temps de séchage

Lors des dépôts de couches minces de nanocubes agrégés en boîte à gants et à l'extérieur, des similitudes ont été observées. En effet, le temps entre le lancement du spin coater et le changement de couleur de la couche signifiant l'agrégation des cubes est sensiblement le même : environ 10 sec. Dans les étapes classiques d'un dépôt par spin coating, la solution est d'abord déposée sous forme d'une goutte couvrant l'intégralité du substrat (Figure 75, étape 1), puis lors du lancement de la rotation, l'excès de solution est évacué sur les côtés du substrat (Figure 75, étape 2). Il s'en suit alors une période d'évaporation du solvant où les nanoparticules s'organisent (Figure 75, étape 3).

Il est suspecté dans notre cas que la présence d'eau dans la sphère proche des nanocubes ralentisse cette étape 3 d'organisation des nanoparticules. En effet, l'éthanol plus volatile que l'eau s'évapore rapidement augmentant localement la concentration en eau provenant des nanocubes. Lors de son évaporation celle-ci participerait à l'agrégation des cubes (étape 4). À cette échelle de la matière, les forces impliquées sont difficiles à définir. Les forces attractives de déplétions sont le plus souvent mises en cause pour expliquer le rapprochement des nanoparticules mais d'autres forces de type capillarité peuvent aussi intervenir [36].

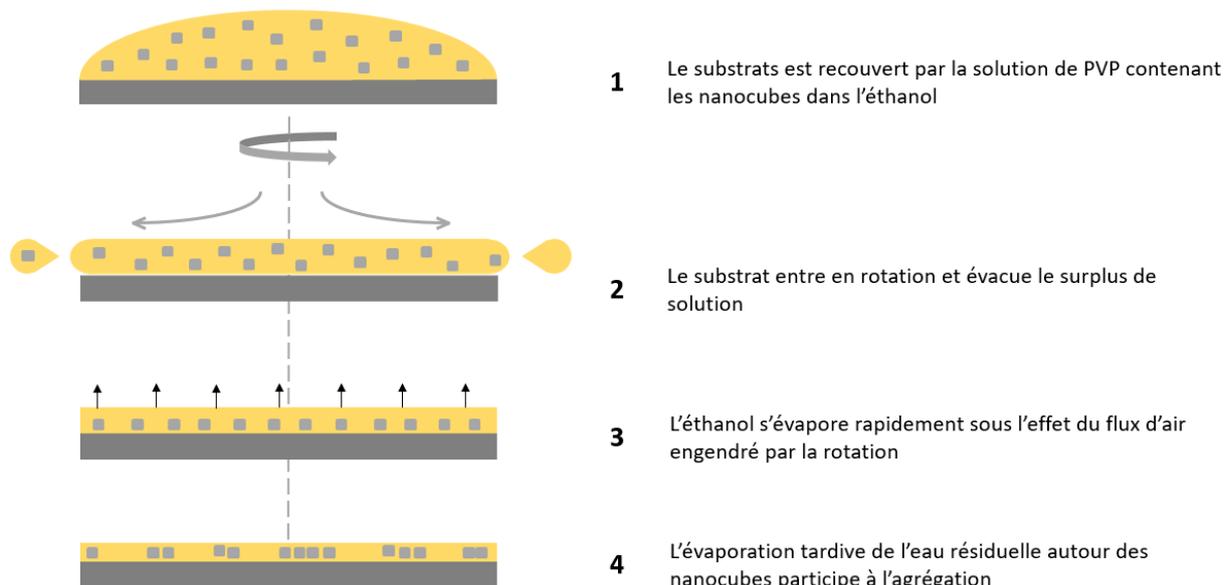


Figure 74 : Schéma des différentes étapes d'un dépôt par spin coating adapté à nos conditions d'expériences

Les vitesses d'évaporation des solvants dépendent en grande partie de la composition du milieu extérieur et donc des pressions partielles des solvants déjà présents.

Par exemple à l'extérieur de la BAG, la couche est en présence de l'humidité de l'air. Lors d'un dépôt par spin coating, celle-ci peut influencer le processus d'évaporation des solvants [25]. Particulièrement lorsque le solvant est l'eau ou en contient. Pour rappel, l'humidité relative ($\varphi(\%)$) de l'air est directement reliée à la pression partielle (P_{vap}) d'eau dans l'atmosphère et à la pression de vapeur saturante (P_{sat}) pour une température donnée.

$$\varphi(\%) = \frac{P_{\text{vap}}}{P_{\text{sat}}} * 100$$

Cela signifie que plus l'humidité est importante, plus l'évaporation de l'eau est difficile, car l'air est proche de son niveau de saturation. À l'inverse, dans la boîte à gants, une atmosphère dépourvue d'humidité qui est renouvelée et purifiée en permanence permet aux solvants de s'évaporer plus rapidement.

Cela peut expliquer pourquoi à l'intérieur de la boîte à gants une importante quantité d'eau (jusqu'à 10% en volume) est nécessaire pour obtenir le même résultat.

L'effet de l'humidité de l'air sur le ralentissement de l'étape d'évaporation peut être discuté car le taux d'humidité n'a pas été contrôlé au cours de cette étude. Il reste cependant notre explication la plus probable pour expliquer la différence de morphologie des couches entre l'extérieur et l'intérieur de la BAG.

D'autres expériences permettent d'appuyer l'impact du temps de séchage sur la stabilité des particules. En effet, d'autres composés très peu volatiles comme l'éthylène glycol ou le glycérol ont été introduit à la place de l'eau en faible quantité (1-3%) dans la solution d'éthanol (voir Figure 75), et déclenchent pour de faibles concentrations de nanocubes une agrégation dans la couche mince en BAG. Ces molécules sont généralement utilisées comme plastifiants du PVP, améliorant sa souplesse et sa flexibilité [23]. Elles abaissent également sa température de transition vitreuse.



Figure 75: Photographies de couches minces déposées en BAG avec 3% d'éthylène glycol, 3% de glycérol et la couche de référence.

Même si l'agrégation est visible dès l'arrêt du spin coater, le séchage complet de la couche nécessite plusieurs heures. Cela complique fortement le procédé car les couches se déforment facilement et sont moins homogènes. Par exemple, de nombreux trous sont présents dans les couches contenant du glycérol.

I.4.6 Utilisation d'un surfactant

Une solution alternative pour induire de l'agrégation dans nos systèmes est d'introduire un ligand pouvant forcer les cubes à se rapprocher. En se basant sur un échange de ligand dans l'éthanol, un dithiol (le 1,8-Octanedithiol) a été greffé à la surface des cubes pour remplacer le PVP. L'idée derrière cette expérience est d'utiliser l'affinité des groupements thiols avec l'argent pour former des jonctions par liaisons covalentes entre les nanocubes, ou du moins déstabiliser assez les nanocubes pour les forcer à se regrouper. Les expérimentations ont montré que les cubes commencent à s'agréger rapidement en solution après l'introduction du ligand. Visuellement, un changement de couleur se produit du jaune vers le vert. Cette agrégation est également visible sur le spectre d'absorbance (Figure 76) avec l'apparition d'un pic large à 750 nm. En comparant ce pic avec nos simulations et la littérature sur ce sujet [7], il est alors possible d'estimer la taille de ces agrégats à quelques nanocubes (2-4 cubes). Cette agrégation est cependant partielle comme en témoigne la présence du pic dipolaire principal $\lambda=430$ nm caractéristique des cubes isolés. De plus, les nanocubes ne sont stables que pendant une vingtaine de minutes puis ils précipitent irréversiblement vers le fond du flacon.

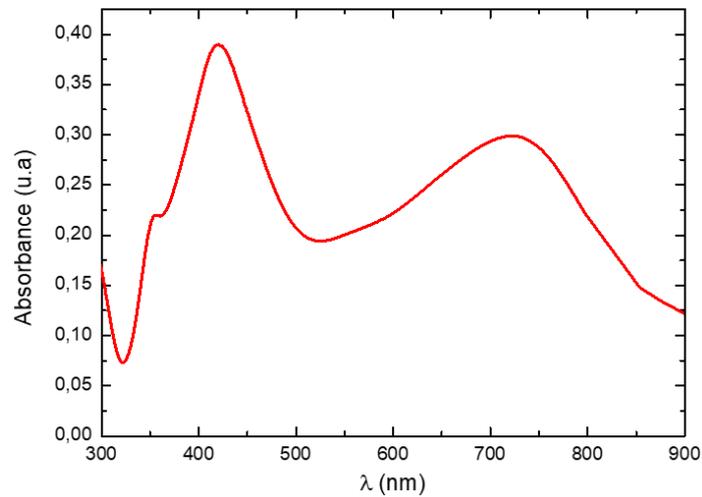


Figure 76: Spectre d'absorbance de nanocubes d'argent fonctionnalisés par de l'1,8-Octanedithiol dans l'éthanol.

Malheureusement, il n'est pas possible de centrifuger la solution sans agréger les cubes définitivement. Cela compromet fortement la possibilité de réaliser des couches concentrées. Les dépôts réalisés à faibles concentrations ont également mené à une agrégation macroscopique des nanocubes qui apparaissent alors comme des points argentés sur le substrat. Cette méthode a donc été abandonnée car elle n'est pas adaptée à un dépôt par spin coating.

II Élaboration d'une couche mince absorbante large bande

II.1 Propriétés optiques

II.1.1 Effet de la densité de nanocubes

Contrairement à l'étude réalisée au chapitre II, la densité n'est pas le moteur principal du rapprochement des cubes, mais participe en revanche à augmenter la taille des agrégats. Les images par MET de la Figure 77 illustrent ce phénomène.

La couche présentée figure B est trois fois moins concentrée que celle figure A. La taille moyenne des agrégats est alors supérieure dans la couche concentrée. Les cubes « supplémentaires » semblent se répartir de manière relativement homogène. Autrement dit, il n'y a aucun signe d'agrégats de taille micrométrique synonymes d'une agrégation non contrôlée.

Cette information est à mettre en relation avec le fait que le changement de couleur du jaune vers le gris n'intervient qu'après 10 secondes de spin coating. Cela permet de supposer que les nanocubes sont d'abord homogènement dispersés dans cette couche, certes humide mais où la densité finale de nanocubes est atteinte (couche de couleur jaune), puis les nanocubes s'agglomèrent lors du séchage (couche de couleur grise).

La conséquence directe est une agrégation relativement homogène dans la totalité de la couche mince. L'image par MET à faible grandissement (Figure 77B) et des mesures optiques identiques sur différentes zones d'un même échantillon (non montrés ici) le confirment.

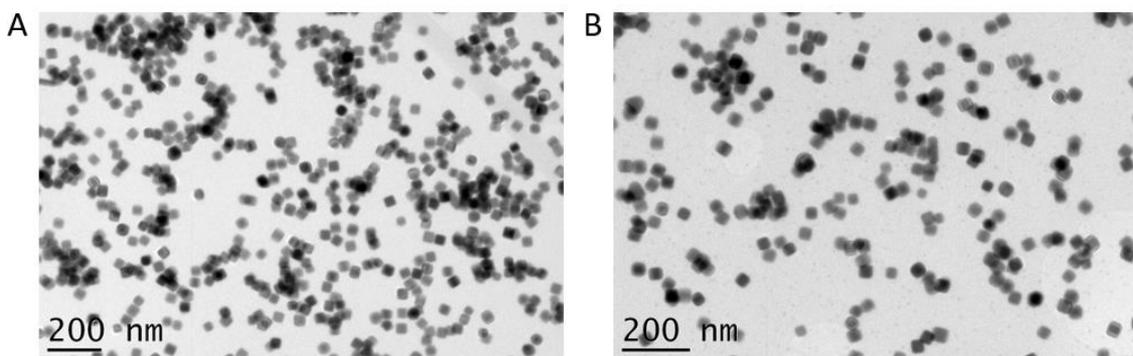
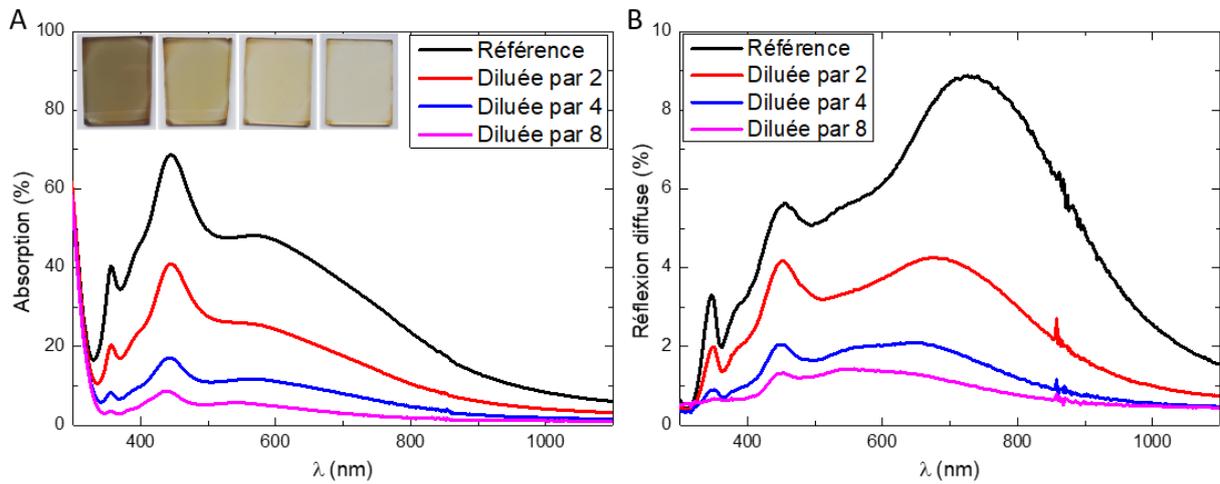


Figure 77 : Figure A, image par MET de d'une couche contenant des nanocubes agrégés. Figure B, images par MET d'une couche contenant des nanocubes agrégés trois fois moins concentrée que la figure A.

Pour compléter cette étude, des mesures optiques sur des couches de différentes densités de cubes agrégés dans le PVP déposés à l'air ont été réalisées (Figure 78 A et B). La solution de

référence a été diluée avant le dépôt par 2, 4 et 6 fois en nanocubes alors que la concentration en PVP est restée identique afin de garder des épaisseurs de couches constantes.



Le pic large de l'agrégation est présent sur tous les spectres d'absorption, y compris sur la couche la plus diluée estimée à seulement 10 NCs/ μm^2 d'après les analyses MET. Ces résultats confirment définitivement que la densité de nanocubes dans la solution (et donc dans la couche formée) n'a pas ou très peu d'influence sur le déclenchement de l'agrégation. Une densité plus élevée ne fait donc qu'augmenter l'absorption de la couche mince. Les courbes de réflexion diffuse, Figure B, permettent d'observer un décalage du pic maximum vers le rouge. Ce comportement, qui a déjà été observé Figure 64B correspond à la formation d'agrégats de plus en plus gros et complexes.

L'effet de la taille des agrégats sur la réponse optique de la couche a été simulé par Clément Reynaud du laboratoire IM2NP. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

II.1.2 Effet de la taille des agrégats

Il a été montré à plusieurs reprises que la distance inter-particules est un facteur important dans la réponse optique de notre matériau. Maintenant, dans le cas des couches de nanocubes agrégés, une partie de l'attention doit être portée sur la dimension des agrégats. Les images A et B de la Figure 79 A et B représentent les sections efficaces d'absorption calculées pour un alignement de 2 et 4 cubes respectivement espacés de $d=2$ nm ou $d=5$ nm. Cette modélisation permet de montrer efficacement que le nombre de cubes formant l'agrégat détermine en partie la réponse optique de l'ensemble. En effet, dans les deux cas, un nombre plus important de cubes agrégés décale l'absorption vers le rouge. Cet effet est d'autant plus prononcé que la distance inter-particules est faible. Cela s'explique par l'exaltation du champ électrique entre les cubes qui est plus importante lorsque les cubes sont à très courte distance (cf Figure 58 A).

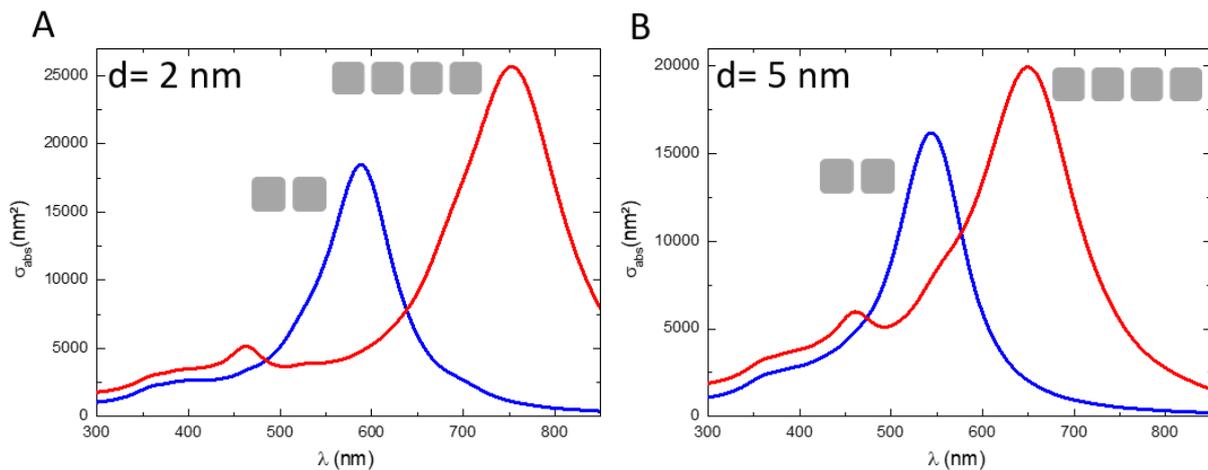


Figure 79: Figure A, sections efficaces d'absorptions calculée pour deux ou quatre cubes de 36 nm de côtés $r=6$ nm espacés de 2nm. Figure B, sections efficaces d'absorptions calculée pour deux ou quatre cubes de 36 nm de côtés $r=6$ nm espacés de 5nm

Alors que ces quatre configurations proposées suffisent à couvrir la quasi-intégralité de la région visible, dans le cas de la morphologie réelle des couches expérimentales, les configurations, les espacements et le nombre de cubes impliqués sont aléatoires. Cela rend alors possible un nombre presque illimité de réponses plasmoniques différentes. L'absorption large bande constatée sur tous les spectres optiques est donc l'addition de toutes ces résonances.

Les images A et B de la Figure 80 représentent les sections efficaces de diffusion de ces configurations ($d=2$ nm et $d=5$ nm pour 2 et 4 cubes).

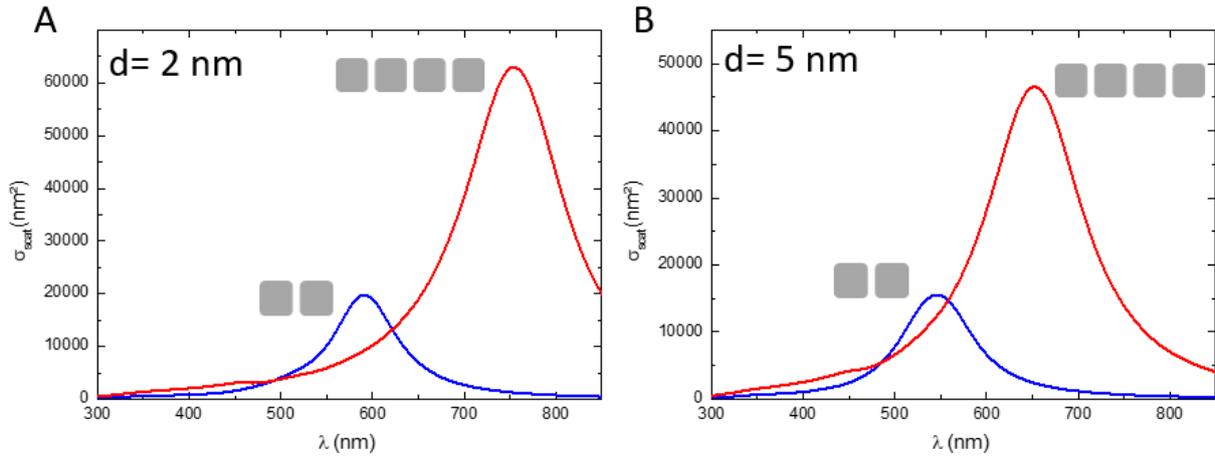


Figure 80 : Figure A, sections efficaces de diffusion calculée pour deux ou quatre cubes de 36 nm de côtés $r=6$ nm espacés de 2 nm. Figure B, sections efficaces de diffusion calculée pour deux ou quatre cubes de 36 nm de côtés $r=6$ nm espacés de 5 nm.

Les calculs confirment les observations expérimentales réalisées parties I.3.1 et II.1.1 (Figure 64B et Figure 78B). C'est-à-dire que la diffusion augmente et se décale vers le rouge lorsque la taille des agrégats augmente. En effet, lorsque la configuration passe de 2 à 4 cubes, la diffusion augmente fortement et devient plus importante que l'absorption présentée Figure 79.

Dans un système fortement absorbant large bande, il faut s'attendre à retrouver de la diffusion qui sera de plus en plus importante pour les grandes longueurs d'onde.

II.2 Absorbeur large bande

La maîtrise de l'agrégation à l'intérieur et à l'extérieur de la boîte à gants a permis d'élaborer de nombreuses couches absorbantes larges bandes. La couche la plus performante est présentée dans cette partie. Elle correspond à la couche la plus dense en nanocubes agrégés (à partir d'une solution de concentration maximale en nanocubes). Les mesures optiques de la couche, sa photographie et son observation par MET sont présentées Figure 81.

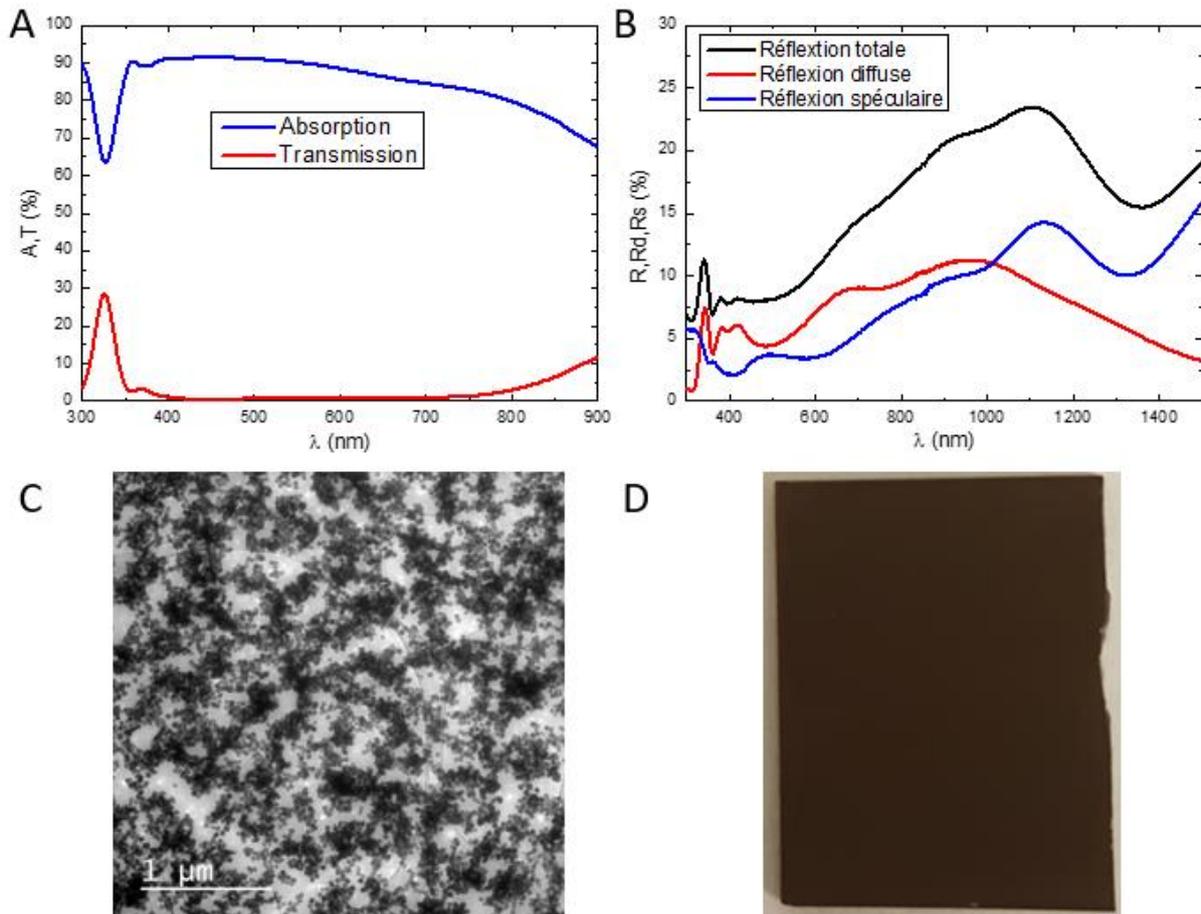


Figure 81 : Figure A, spectre d'absorption et de transmission d'une couche de nanocubes agrégés fortement concentrée. Figure B, spectres de réflexion totale, diffuse et spéculaires associés. Figure C, image par MET de la couche. Figure D, photographie de l'échantillon.

La Figure C permet de constater visuellement que l'agrégation des cubes est totale. Les agrégats sont de tailles importantes et ils forment un réseau avec la présence de zones très denses en nanoparticules ainsi que des zones qui en sont dépourvues.

La Figure A montre l'absorption et la transmission de la couche mince. La lumière transmise est quasiment nulle sur la totalité du spectre du visible et l'absorption est supérieure à 90% entre 400nm et 600 nm puis décline lentement tout en restant supérieure à 80 % jusqu'à 800

nm. La couche obtenue est d'aspect visuel très foncé, de couleur entre le noir et le marron (Figure D). Pour une couche de seulement 300 nm d'épaisseur, ces performances sont intéressantes, d'autant plus compte-tenu de la facilité du procédé de dépôt, mais elles restent inférieures à certains métamatériaux à base de nanoparticules comme ceux réalisés par Mady Elbahri et son équipe (95-99% sur l'intégralité du spectre du visible) [37].

L'absence de transmission permet de déterminer les valeurs précises de la diffusion et de la réflexion spéculaire de notre matériau (voir Figure 81B). Comme espéré, l'augmentation en taille des agrégats a décalé le maximum de réflexion diffuse hors de la région visible (vers 1 μm), cependant celle-ci reste non négligeable sur la zone intéressée.

En effet, la réflexion totale varie entre 8% et 15 % sur la gamme spectrale du visible. Elle est composée d'une partie de lumière diffuse (entre 5% et 8%) et de lumière réfléchie spéculairement (entre 2% et 6%). La réflexion spéculaire est liée aux changements d'indices optiques entre l'air et la couche. Cela signifie qu'il est possible dans l'absolu de la supprimer en appliquant un revêtement de surface antireflet. En revanche la réflexion diffuse est causée par les résonances plasmoniques des cubes et est alors inévitable dans ce système. Une meilleure répartition des agrégats (qui reste aléatoire) pourrait cependant diminuer ou déplacer cette diffusion.

Au final, la facilité du procédé de dépôt et les performances élevées observées pour une couche de seulement 300 nm font de ce matériau un absorbeur large bande intéressant pour de nombreuses applications optiques et mérite plus d'investigation.

La suite de ces travaux consisterait à modifier la morphologie des cubes pour trouver la forme ou la taille induisant le minimum de diffusion. Par manque de temps, cette étude s'arrête à ce stade.

III Conclusion

Cette étude propose une méthode originale pour réaliser un absorbeur large bande à base de nanoparticules sur l'intégralité de la gamme spectrale du visible. Un seul type de nanoparticules a été utilisé : les nanocubes d'argent. En effet, les nanocubes expriment de forts couplages plasmoniques collectifs dans cette région du spectre lorsqu'ils sont séparés par de faibles distances. Il a été montré que ces phénomènes pouvaient être contrôlés par la gestion de l'agrégation des nanocubes dans la couche mince, et ceci à l'intérieur ou à

l'extérieur de la boîte à gants. Les paramètres responsables de cette agrégation ont été découverts, mais des recherches supplémentaires sont encore nécessaires pour mieux comprendre le phénomène.

La couche la plus dense en nanocubes agrégés a permis d'obtenir une absorption proche de 90% sur l'intégralité du spectre visible. Ceci reste toutefois moins performant que certains métamatériaux absorbant large bande utilisant des nanoparticules (95-99%) [37]. Cependant, la réalisation de notre matériau en une seule étape de dépôt par voie liquide est beaucoup plus simple.

De plus, La réflexion spéculaire peut être traitée relativement facilement par l'application de revêtements antireflets, ce qui pourrait augmenter la part de lumière absorbée.

La présence de diffusion intrinsèque aux nanoparticules reste toutefois un problème. Les perspectives de ce travail seraient de jouer sur la nature des cubes (formes, tailles, alliages...) pour tenter de la minimiser ou de favoriser une population d'agrégats dont la diffusion s'exprime en dehors du spectre visible.

Références

- [1] J. A. Bordley, N. Hooshmand, and M. A. El-Sayed, "The coupling between gold or silver nanocubes in their homo-dimers: A new coupling mechanism at short separation distances," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 5, pp. 3391–3397, 2015.
- [2] M. Pellarin, J. Ramade, J. M. Rye, C. Bonnet, M. Broyer, M. A. Lebeault, J. Lermé, S. Marguet, J. R. G. Navarro, and E. Cottancin, "Fano Transparency in Rounded Nanocube Dimers Induced by Gap Plasmon Coupling," *ACS Nano*, vol. 10, no. 12, pp. 11266–11279, 2016.
- [3] N. Grillet, D. Manchon, F. Bertorelle, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, J. Lermé, M. Hillenkamp, and M. Pellarin, "Plasmon coupling in silver nanocube dimers: Resonance splitting induced by edge rounding," *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 9450–9462, 2011.
- [4] M. A. Mahmoud, C. E. Tabor, and M. A. El-Sayed, "Surface-enhanced raman scattering enhancement by aggregated silver nanocube monolayers assembled by the Langmuir-Blodgett technique at different surface pressures," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 14, pp. 5493–5501, 2009.
- [5] R. Kodiyath, S. T. Malak, Z. A. Combs, T. Koenig, M. A. Mahmoud, M. A. El-Sayed, and V. V. Tsukruk, "Assemblies of silver nanocubes for highly sensitive SERS chemical vapor detection," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 8, pp. 2777–2788, 2013.
- [6] Q. Y. Lin, J. A. Mason, Z. Li, W. Zhou, M. N. O'Brien, K. A. Brown, M. R. Jones, S. Butun, B. Lee, V. P. Dravid, K. Aydin, and C. A. Mirkin, "Building superlattices from individual nanoparticles via template-confined DNA-mediated assembly," *Science (80-.)*, 2018.
- [7] T. A. F. König, P. A. Ledin, M. Russell, J. A. Geldmeier, M. A. Mahmoud, M. A. El-Sayed, and V. V. Tsukruk, "Silver nanocube aggregation gradient materials in search for total internal reflection with high phase sensitivity," *Nanoscale*, pp. 5230–5239, 2015.
- [8] J. A. Fan, C. Wu, K. Bao, J. Bao, R. Bardhan, N. J. Halas, V. N. Manoharan, P. Nordlander, G. Shvets, and F. Capasso, "Self-assembled plasmonic nanoparticle clusters," *Science (80-.)*, vol. 328, no. 5982, pp. 1135–1138, 2010.
- [9] Z. Nie, A. Petukhova, and E. Kumacheva, "Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 1, pp. 15–25, 2010.
- [10] B. Gao, G. Arya, and A. R. Tao, "Self-orienting nanocubes for the assembly of plasmonic nanojunctions," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 7, pp. 433–437, 2012.
- [11] K. L. Gurunatha, S. Marvi, G. Arya, and A. R. Tao, "Computationally Guided Assembly of Oriented Nanocubes by Modulating Grafted Polymer-Surface Interactions," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 11, pp. 7377–7382, 2015.
- [12] M. Rycenga, J. M. McLellan, and Y. Xia, "Controlling the assembly of silver nanocubes through selective functionalization of their faces," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 12, pp. 2416–2420, 2008.
- [13] S. Bhattacharya, D. K. Sharma, S. Saurabh, S. De, A. Sain, A. Nandi, and A. Chowdhury, "Plasticization of poly(vinylpyrrolidone) thin films under ambient humidity: Insight from single-molecule tracer diffusion dynamics," *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 25, pp. 7771–7782, 2013.
- [14] S. Kim, K. Hyun, B. Struth, K. H. Ahn, and C. Clasen, "Structural Development of Nanoparticle Dispersion during Drying in Polymer Nanocomposite Films," *Macromolecules*, vol. 49, no. 23, pp. 9068–9079, 2016.

- [15] M. J. A. Hore and R. J. Composto, "Nanorod self-assembly for tuning optical absorption," *ACS Nano*, vol. 4, no. 11, pp. 6941–6949, 2010.
- [16] M. J. A. H. and R. J. Composto, "Using Miscible Polymer Blends To Control Depletion–Attraction.pdf," *Macromolecules*, vol. 45, pp. 6078–6086, 2012.
- [17] S. A. Egorov and K. Binder, "Effect of solvent quality on the dispersibility of polymer-grafted spherical nanoparticles in polymer solutions," *J. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 9, 2012.
- [18] M. J. A. Hore, A. L. Frischknecht, and R. J. Composto, "Nanorod assemblies in polymer films and their dispersion - Dependent optical properties," *ACS Macro Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 115–121, 2012.
- [19] S. W. Hu, Y. J. Sheng, and H. K. Tsao, "Self-assembly of organophilic nanoparticles in a polymer matrix: Depletion interactions," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 2, pp. 1789–1797, 2012.
- [20] N. Jouault, D. Zhao, and S. K. Kumar, "Role of Casting Solvent on Nanoparticle Dispersion in Polymer Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 47, no. 15, pp. 5246–5255, 2014.
- [21] L. N. Bell, "Investigations regarding the determination of glass transition temperatures from moisture sorption isotherms," *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 21, no. 14, pp. 1649–1659, 1995.
- [22] D. T. Turner and A. Schwartz, "The glass transition temperature of poly(N-vinyl pyrrolidone) by differential scanning calorimetry," *Polymer (Guildf.)*, vol. 26, no. 5, pp. 757–762, 1985.
- [23] Asland, "Polyvinylpyrrolidone Polymers," *Performance-Enhancing Products*, 2012. [Online]. Available: https://www.brenntag.com/media/documents/bsi/product_data_sheets/material_science/ashland_polymers/pvp_polymers_brochure.pdf. [Accessed: 20-Aug-2018].
- [24] M. S. J. Jaczewska, A. Budkowski, A. Bernasik, I. Raptis, J. Raczowska, D. Goustouridis, J. Rysz, "Humidity and Solvent Effects in Spin-Coated Polythiophene–Polystyrene Blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 21, pp. 67–79, 2006.
- [25] P. N. Plassmeyer, G. Mitchson, K. N. Woods, D. C. Johnson, and C. J. Page, "Impact of Relative Humidity during Spin-Deposition of Metal Oxide Thin Films from Aqueous Solution Precursors," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 7, pp. 2921–2926, 2017.
- [26] TA Instruments, "Moisture Sorption Analysis of Pharmaceuticals," 2010. [Online]. Available: http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA329a_Moisture_Sorption_Analysis_of_Pharmaceuticals.pdf. [Accessed: 11-Aug-2018].
- [27] D. Matatagui, O. V. Kolokoltsev, N. Qureshi, E. V. Mejía-Uriarte, and J. M. Saniger, "A novel ultra-high frequency humidity sensor based on a magnetostatic spin wave oscillator," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 210, pp. 297–301, 2015.
- [28] G. M. Ashley, P. B. Kirby, T. P. Butler, R. Whatmore, and J. K. Luo, "Chemically Sensitized Thin-Film Bulk Acoustic Wave Resonators as Humidity Sensors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 12, p. J419, 2010.
- [29] N. Weiß, L. Müller-Meskamp, F. Selzer, L. Bormann, A. Eychmüller, K. Leo, and N. Gaponik, "Humidity assisted annealing technique for transparent conductive silver nanowire networks," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 25, pp. 19659–19665, 2015.
- [30] J. Teng, S. Bates, D. A. Engers, K. Leach, P. Schields, and Y. Yang, "Effect of Water Vapor Sorption on Local Structure of Poly(vinylpyrrolidone)," *J. Pharm. Sci.*, vol. 99, no. 9, pp. 3815–3825, 2010.
- [31] Q. Zhang, W. Li, C. Moran, J. Zeng, J. Chen, and V. Re, "Seed-Mediated Synthesis of Ag

- Nanocubes with Controllable Edge Lengths in the Range of 30 - 200 nm and Comparison of Their Optical Properties," no. 27, pp. 11372–11378, 2010.
- [32] C. H. Moran, M. Rycenga, Q. Zhang, and Y. Xia, "Replacement of poly(vinyl pyrrolidone) by thiols: A systematic study of Ag nanocube functionalization by surface-enhanced raman scattering," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 44, pp. 21852–21857, 2011.
- [33] D. P. McDermott, "Vibrational assignments and normal-coordinate analyses of .gamma.-butyrolactone and 2-pyrrolidinones," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, no. 12, pp. 2569–2574, 1986.
- [34] Y. Borodko, S. M. Humphrey, T. D. Tilley, H. Frei, and G. A. Somorjai, "Charge-transfer interaction of poly(vinylpyrrolidone) with platinum and rhodium nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 17, pp. 6288–6295, 2007.
- [35] Y. Borodko, S. E. Habas, M. Koebel, P. D. Yang, H. Frei, and G. a Somorjai, "Probing the interaction of poly(vinylpyrrolidone) with platinum nanocrystals by UV-Raman and FTIR," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 46, pp. 23052–23059, 2006.
- [36] P. A. Kralchevsky and N. D. Denkov, "Capillary forces and structuring in layers of colloid particles," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 6, no. 4, pp. 383–401, 2001.
- [37] M. K. Hedayati, M. Javaherirahim, B. Mozooni, R. Abdelaziz, A. Tavassolizadeh, V. S. K. Chakravadhanula, V. Zaporojtchenko, T. Strunkus, F. Faupel, and M. Elbahri, "Design of a perfect black absorber at visible frequencies using plasmonic metamaterials," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 45, pp. 5410–5414, 2011.

Chapitre IV : Vers un absorbeur de l'UV-visible jusqu'à l'infrarouge

Chapitre IV : Vers un absorbeur de l'UV-visible jusqu'à l'infrarouge

Introduction

L'étude précédente a montré qu'il était possible de générer un absorbeur large bande sur toute la gamme spectrale du visible, basé sur les résonances plasmoniques collectives de nanocubes agrégés. Cependant, une part non négligeable de réflexion diffuse est engendrée par ces agrégats. En effet, elle augmente et se décale vers l'infrarouge avec la taille des agrégats. Ainsi, augmenter la densité des nanoparticules, et donc la taille des agrégats à l'intérieur de la couche n'est pas une méthode efficace pour élargir l'absorption de notre matériau jusqu'à l'infrarouge. Les limites de l'utilisation des nanocubes d'argent agrégés semblent donc être atteintes.

La réponse plasmonique d'une nanoparticule dépend en premier de sa structure électronique. Pour cette raison, la localisation des résonances sur le spectre est conditionnée en grande partie par la nature de la nanoparticule (Figure 82) [1].

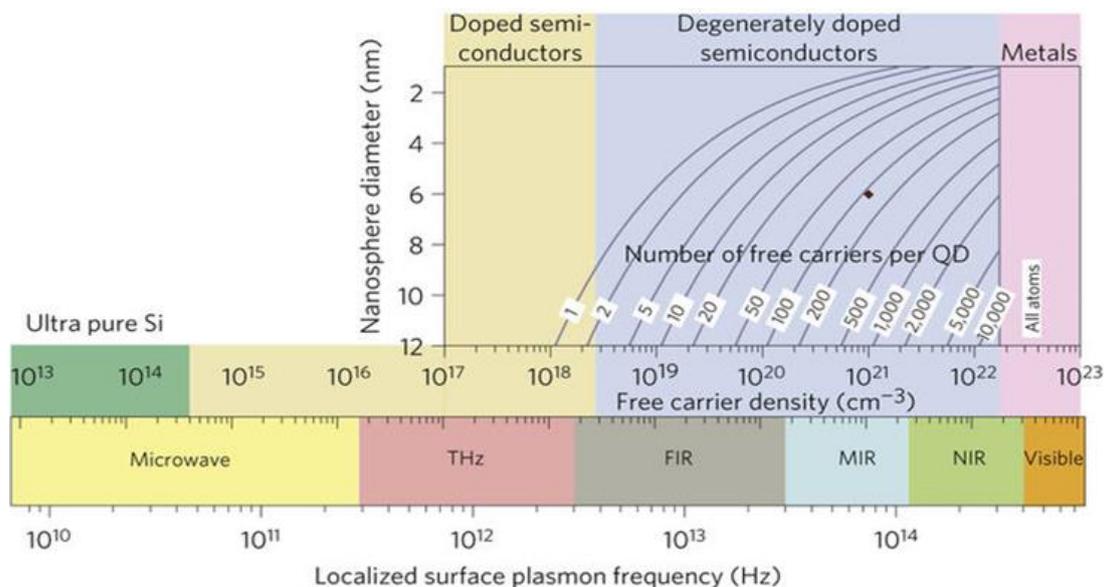


Figure 82 : Localisation sur le spectre des plasmons de surfaces localisés pour des nanoparticules sphériques en fonction de la nature du matériau et de la présence de dopage [1].

Ainsi, les résonances plasmoniques pour des nanosphères d'aluminium se trouvent généralement dans l'UV, alors que celles de l'argent commencent au début du visible [2]. Pour

l'or, les premières réponses plasmoniques apparaissent après 500 nm [3]. Tous ces métaux possèdent principalement des résonances plasmoniques dans la gamme spectrale de l'UV-visible et au mieux au début du proche infrarouge [4]. Il existe cependant, des catégories de matériaux capables d'absorber la lumière au-delà de la gamme spectrale du visible. En effet, les nanoparticules métalliques ne sont pas les seules à pouvoir exprimer un comportement plasmonique. C'est également le cas par exemple de certains semi-conducteurs cristallins dopés ou non comme le silicium et l'oxyde de tungstène [5],[6].

Contexte

Certaines technologies de détections militaires fonctionnent sur la gamme spectrale de l'infrarouge. En effet, la plupart des radiations thermiques - liées à une production de chaleur - émises par les objets sont situées dans l'infrarouge. Il est alors possible de détecter dans la nuit les variations de températures produites par des objets ou par des êtres vivants. Les caméras infrarouges thermiques sont basées sur la détection de ces émissions. L'utilisation d'une source émettrice infrarouge (LED, laser) invisible à l'œil nu, permet également obtenir par réflexion une image qui peut être ensuite électroniquement convertie sur un écran. C'est le principe de fonctionnement de certaines caméras infrarouges.

Il existe alors un véritable intérêt à développer des revêtements simples à produire pour camoufler les émissions liées à la chaleur dégagée d'un objet ou d'un être humain (émission $\sim 12\mu\text{m}$), mais aussi à empêcher la réflexion d'une onde provenant d'une source infrarouge de détection ou de guidage ($\sim 1\mu\text{m}$).

Un exemple d'application issu des travaux de Hongrui Jiang et son équipe est présenté dans la Figure 83 [7].

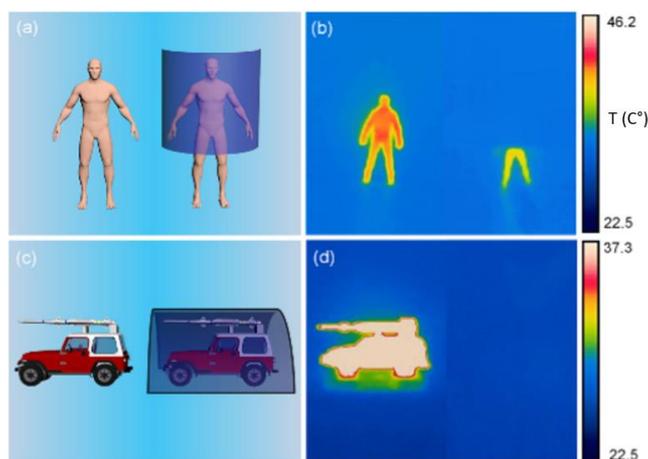


Figure 83 : Effet de d'un filtre infrarouge sur des images prises par une caméra infrarouge thermique FLIR (Forward looking Infrared : imagerie infrarouge frontale) [7].

Les images montrent l'effet « camouflage » provoqué par leur matériau absorbant dans l'infrarouge lorsqu'il recouvre un objet filmé à l'aide d'une caméra thermique (8-14 μm). La partie protégée par le filtre disparaît alors sur l'image. Le matériau utilisé est un nanocomposite hybride réalisé par différentes techniques de lithographies contenant des nanofils de silicium, des nanoparticules d'argent et un polymère (polyimide). La réflexion et la transmission sont inférieures à 5 % entre 2,5 μm et 15 μm .

Dans ce chapitre, l'objectif est de réaliser un travail préliminaire expérimental sur la conception de nouveaux nanomatériaux absorbant de l'UV-visible jusqu'à l'infrarouge en conservant un procédé de réalisation simple par dépôt en voie liquide. Cette étude se concentre principalement sur les nanofils d'oxyde de tungstène qui possèdent des propriétés optiques et chimiques très intéressantes. La première partie est donc consacrée à l'étude de ces nanofils qui sont des nanoparticules connues pour leur absorption dans l'infrarouge. La seconde partie est ensuite dédiée à la réalisation d'un nouveau matériau hybride métal/semi-conducteur à partir de ces nanofils avec une absorption UV-visible, puis le chapitre se conclut sur l'élaboration d'un absorbeur UV-visible-proche infrarouge basé sur un système de couches empilées.

I Synthèse et caractérisation des nanofils d'oxyde de tungstène

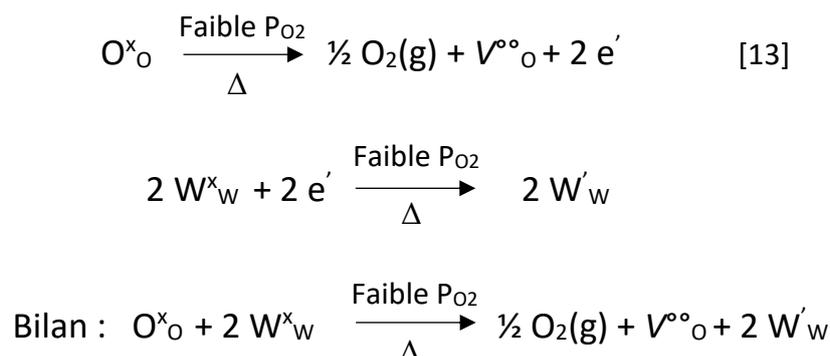
La majorité des recherches sur les résonances de plasmons de surfaces localisées (LSPR) se concentre sur l'étude des nanoparticules métalliques. En effet, les métaux sont stables et possèdent une densité de porteurs de charges libres (électrons) importante dans leurs bandes de conduction participant à la résonance collective à l'origine du plasmon. Il existe cependant d'autres catégories de matériaux exprimant des LSPR.

Les semi-conducteurs cristallins sont des matériaux dont il est commun de modifier la quantité de porteur de charge par le biais de dopages (ions, défauts) pour modifier leurs propriétés de conduction. Un dopage très important permet dans certains cas d'apporter suffisamment de porteurs de charge libres dans la bande de conduction pour induire un comportement plasmonique à un semi-conducteur. D'un point de vue optique, ces matériaux deviennent alors très intéressants car en plus des propriétés particulières des semi-conducteurs, leurs réponses optiques peuvent être directement modifiées et contrôlées par l'ajustement de la stœchiométrie du cristal. C'est le cas par exemple de l'oxyde d'indium-étain, de l'oxyde de tungstène et l'oxyde de zinc [8]–[12].

I.1 Nanofils d'oxyde de tungstène sous-stœchiométrique

I.1.1 Propriétés optiques

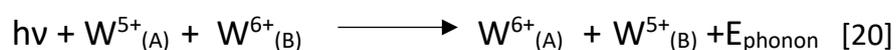
Les nanoparticules présentées dans cette partie sont des nanofils d'oxyde de tungstène. L'oxyde de tungstène (WO_3) est connu pour absorber la lumière efficacement dans le visible et l'infrarouge lorsque qu'il est dopé avec des ions (Cs_xWO_3) [11], ou présente de nombreuses lacunes d'oxygène (WO_{3-x}) [8], [13], [14]. En effet, une lacune d'oxygène génère dans la structure généralement deux électrons supplémentaires qui modifient localement les degrés d'oxydation du tungstène. Le mécanisme est représenté en utilisant la notation de Kröger-Vink.



W^x_W et W^y_W représentent respectivement W^{6+} et W^{5+} . P_{O_2} pour pression partielle d'oxygène.

Les propriétés électriques et optiques du matériau dépendent alors du nombre de lacunes présentes dans la structure qui correspondent généralement à des stœchiométries de WO_{3-x} précises telles que $WO_{2,72}$ ($W_{18}O_{49}$), $WO_{2,80}$ (W_5O_{14}), $WO_{2,83}$ ($W_{24}O_{68}$) et $WO_{2,9}$ ($W_{20}O_{58}$). Le plus performant pour absorber l'infrarouge étant celui avec le plus de défauts ($WO_{2,72}$) [15].

Cependant, l'origine physique de cette absorption est encore aujourd'hui discutée. Notamment sur le $WO_{2,72}$ ($W_{18}O_{49}$) où des études contradictoires attribuent son origine soit à des phénomènes de résonance plasmonique (LSPR)[16]–[19], soit à l'absorption de polarons [20]–[22]. Contrairement aux LSPR où les électrons sont libres dans la bande de conduction, un polaron est un électron couplé avec champ de polarisation local dans la structure. Dans ce cas l'absorption d'un photon provoque un saut (« polaron hopping ») de l'électron entre deux cations de tungstène de degrés d'oxydation différents avec une désexcitation par vibration du réseau (chaleur).



Cependant, peu d'études prennent en considération la morphologie des nanoparticules. Or, les propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs comme le WO_{3-x} en sont fortement dépendantes [23]–[25]. C'est pourquoi il n'est pas pertinent de faire une conclusion générale sur la nature exacte de l'absorption concernant une structure de WO_{3-x} qui peut autant concerner des nanofils 1-D (épaisseur proche du nanomètre) que des nanoparticules sphériques de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre.

I.1.2 Synthèse

Les nanofils (NWs) d'oxyde de tungstène ont été synthétisés suivant un procédé solvothermal élaboré au laboratoire en 2014 par Jincheng Liu et al. [14]. Le procédé solvothermal permet de faire réagir plusieurs précurseurs dans un solvant organique en milieu confiné (autoclave) à des températures élevées pouvant dépasser le point d'ébullition du solvant. La pression peut alors être supérieure à la pression ambiante, permettant des réactions chimiques qui se produisent normalement à plus hautes températures.

La synthèse comprend plusieurs étapes schématisées Figure 84 à réaliser avant l'introduction de la solution dans l'autoclave.

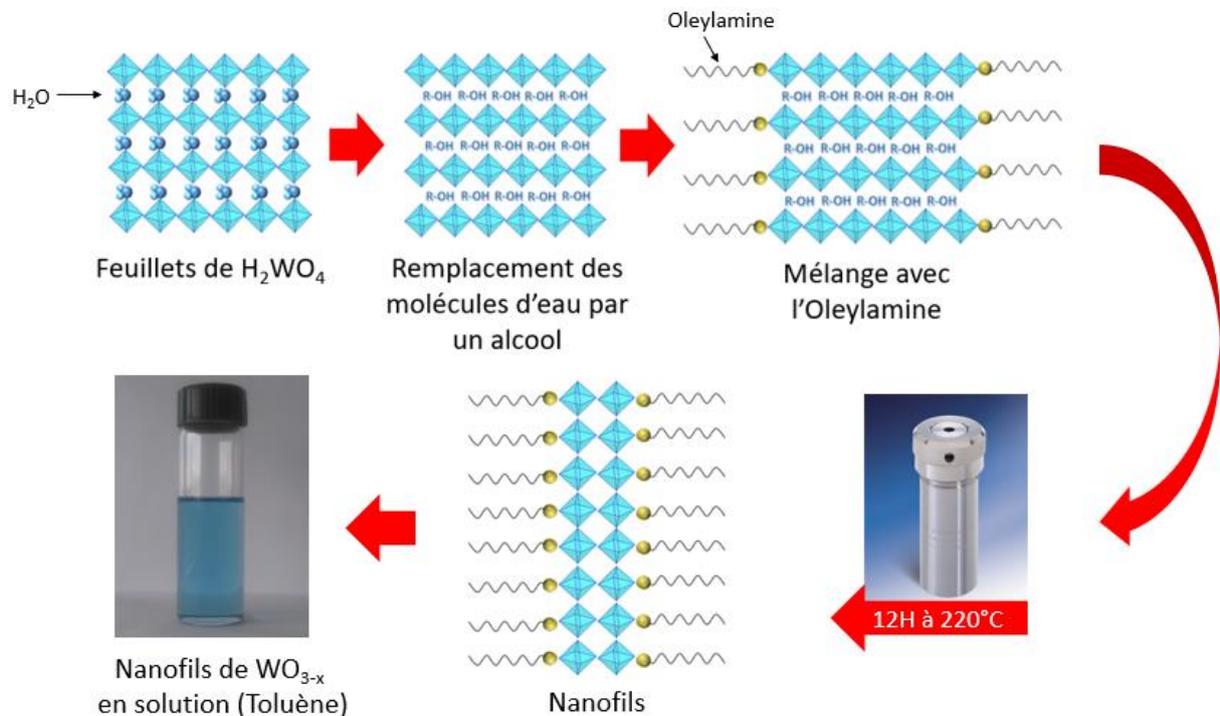


Figure 84: Schéma des différentes étapes de synthèse des nanofils d'oxyde de tungstène, reproduit à partir de la référence [14].

Dans la première étape, le précurseur de tungstène (Na_2WO_4) est introduit dans l'eau en présence d'acide nitrique. La réaction de l'acide avec le tungstène forme un précipité de couleur jaune composé de nano-feuillets d'acide tungstique (H_2WO_4) dans lesquels sont intercalées dans la structure des molécules d'eau. Ce précipité est alors ensuite lavé deux fois avec un alcool (isopropanol, alcool benzylique, éthanol, méthanol), pour remplacer l'eau présente entre les feuillets par des molécules d'alcool. Le précipité est ensuite dissout dans l'oéylamine puis la solution est introduite dans un autoclave où elle est dégazée sous flux

d'argon pour chasser l'oxygène de la solution avant d'être scellée et chauffée pendant 12 heures.

L'approche de cette synthèse est à la fois bottom-up et top-down. En effet, les nano-feuillets d'acide tungstique sont formés à partir d'un sel métallique (bottom-up). Cependant, lors de la réaction dans l'autoclave, ils sont consommés pour former les nanofils de WO_{3-x} (top-down). La cinétique de cette dernière étape dépend alors de la taille de l'alcool introduit entre les feuillets. En effet, plus l'alcool est imposant (dans l'ordre croissant : méthanol, éthanol, isopropanol, alcool benzylique), plus la décomposition des feuillets est rapide et les nanofils obtenus seront longs et fins. La dimension des nanofils peut ainsi être modifiée de 50 à 400 nm de longueur pour 1,5 à 3 nm de large [14]. En fin de synthèse, les nanofils sont lavés deux fois avec de l'éthanol absolu et conservés dans du toluène à l'intérieur de la boîte à gant sous argon.

I.1.3 Caractérisations

Pour nos études, l'alcool intercalé entre les feuillets est l'isopropanol. Les nanofils obtenus sont alors de taille comprise entre 100 à 150 nm de long sur 1,7 à 2 nm de large (Figure 85B). L'atmosphère inerte (argon, faible pression partielle d'oxygène) pendant la synthèse autorise la formation de lacunes d'oxygène dont la proportion par rapport au WO_3 stœchiométrique a été mesurée par les auteurs de la synthèse à $x=0,23$ (soit $WO_{2,77}$, structure cristalline monoclinique) [14]. La solution de nanofils est conservée sous atmosphère inerte à l'intérieur de la boîte à gants car l'oxygène présent dans l'air peut s'incorporer dans la structure (réaction inverse de l'équation bilan partie I.1.1) avec pour principale conséquence de diminuer le nombre de porteur de charge libre dans la structure [8].

La Figure 85A compare les spectres d'absorbance en solution de nanofils juste après la synthèse (WO_{3-x} courbe bleue) et des nanofils exposés à l'air pendant 3 jours (WO_3 courbe rouge). L'absorption large bande induite par la présence de lacunes d'oxygène est très clairement visible sur la courbe bleue Figure 85A entre 500 nm et plus de 1,4 μm . Lorsque la solution est exposée à l'air, elle perd progressivement sa couleur bleue caractéristique. Sur le spectre, cela correspond à la diminution de la bande large d'absorption jusqu'à sa totale disparition (Figure 85A courbe rouge).

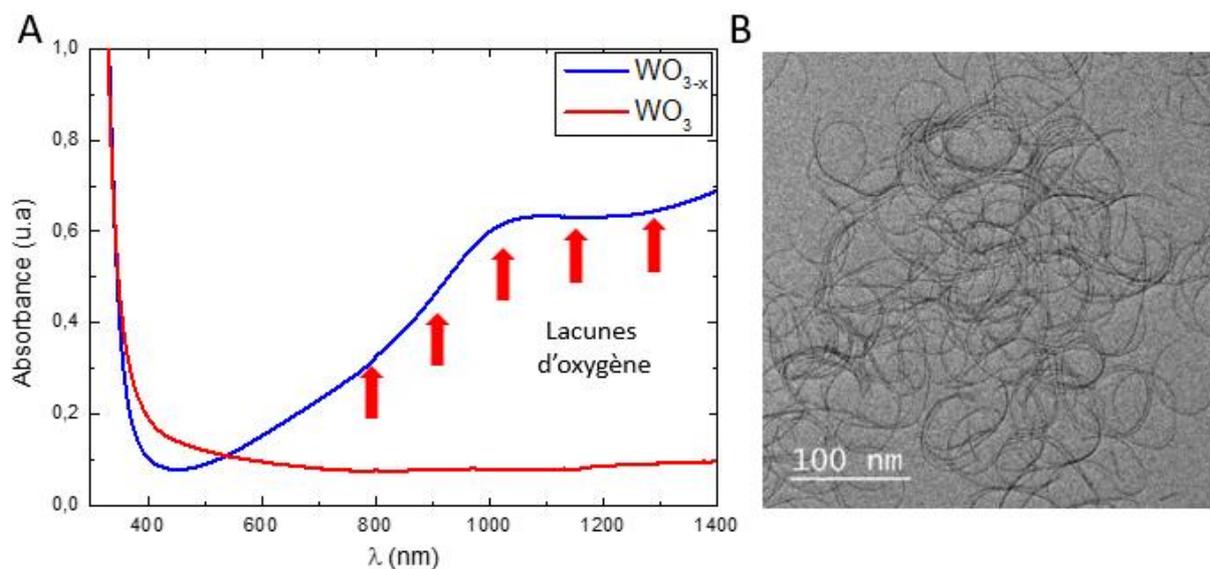


Figure 85: Figure A, spectre d'absorbance d'une solution de nanofils de WO_{3-x} et WO_3 dans le toluène. Figure B, image par MET des nanofils associés.

Les nanofils ont ensuite été déposés en couche ($\sim 1\mu\text{m}$ d'épaisseur) par spin coating à faible vitesse de rotation (200 rpm ; 12 mg/mL) sur un substrat en verre, les mesures sont présentées Figure 86.

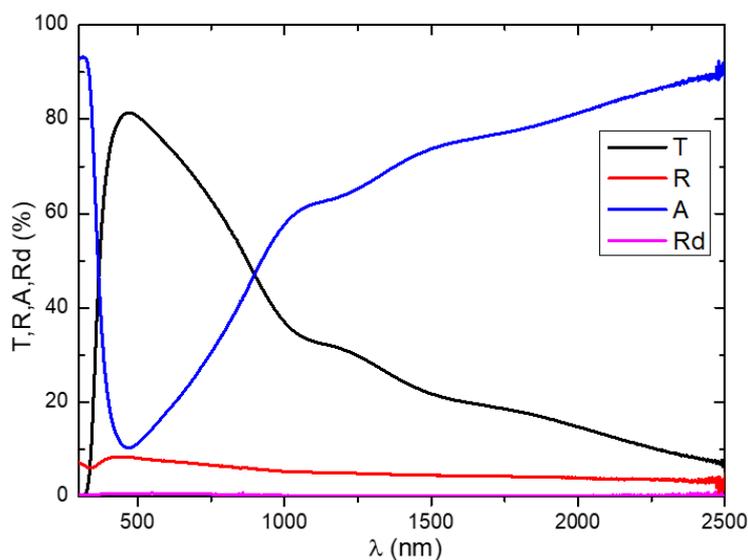


Figure 86: Caractérisation optique d'une couche micrométrique de nanofils d'oxyde de tungstène déposés sur un substrat en verre. T= transmission ; R= réflexion totale ; A= absorption et Rd= réflexion diffuse.

L'absorption (courbe bleue) des nanofils continue d'augmenter dans l'infrarouge jusqu'au moins $2,5\mu\text{m}$. Des mesures supplémentaires en FTIR pourraient déterminer avec précision la gamme complète d'absorption du matériau. Cependant, le point le plus intéressant concerne

la réflexion diffuse (courbe rose) qui est quasiment nulle sur toute la gamme spectrale mesurée. En effet, contrairement aux nanocubes d'argent (chapitre II et II), les nanofils de WO_{3-x} diffusent très peu la lumière, ce qui signifie que la réflexion totale est composée principalement de réflexion spéculaire et peut donc être éliminée au besoin par des procédés antireflets.

Malheureusement, sous forme de couches minces et directement exposés à l'air, les nanofils de WO_{3-x} sont aussi évidemment instables. En effet, la couche bleue de nanofils commence rapidement à s'oxyder et perd sa couleur pour devenir incolore en quelques heures.

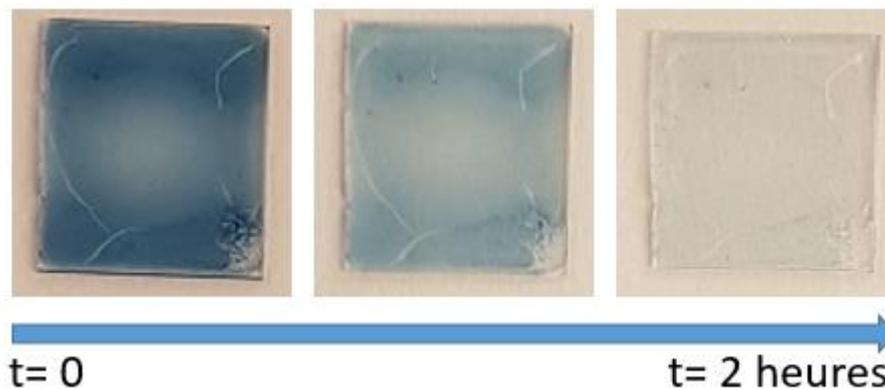


Figure 87: Evolution de la couleur de la couche de nanofils de WO_{3-x} lorsqu'elle est exposée à l'air.

Cette réaction relativement rapide peut s'expliquer par les caractéristiques morphologiques des nanofils. En effet, leur rapport d'aspect (longueur/largeur) est d'environ 90 avec un diamètre de seulement 1,7 nm, ce qui implique une très grande surface relative par rapport au volume (rapport surface/volume $\sim 1 \text{ nm}^{-1}$) et donc une réactivité avec l'oxygène accrue. Les nanofils ne peuvent donc pas être utilisés sans être protégés de l'oxygène (dispositif présenté dans la partie III.3.1).

L'investigation sur ces nanofils a cependant été poursuivie car ils possèdent de nombreuses caractéristiques chimiques et physiques intéressantes qui sont exploitées dans la partie II avec l'élaboration d'un nouveau matériau hybride.

II Réalisation d'un matériau hybride métallique/oxyde-métallique

Les lacunes d'oxygènes présentes dans les nanofils de WO_{3-x} leur procurent un faible pouvoir réducteur chimique qui peut être utilisé pour réduire directement en solution certains sels métalliques à leurs surfaces. Ce procédé a l'avantage de ne nécessiter aucun agent chimique supplémentaire (ligands, réducteurs) [26]. Il permet ainsi d'obtenir un matériau hybride métal/semi-conducteur par croissance d'argent à la surface des nanofils. La création d'un tel matériau répond à la volonté de combiner les propriétés optiques et morphologiques de l'oxyde de tungstène avec celles de l'argent. Cette étude, menée en parallèle de celles des nanocubes chapitres II et III, explore la possibilité de créer un absorbeur large bande de l'UV-visible jusqu'à l'infrarouge en utilisant l'oxyde de tungstène comme matériau principal. Cependant, sa forte absorption dans l'infrarouge est directement reliée à la présence de charges libres créées par les défauts d'oxygène. Cela signifie qu'utiliser ces charges pour réduire le précurseur d'argent peut forcément diminuer, voire supprimer cette absorption. Le domaine d'absorption attendu du matériau est alors situé dans l'UV (énergies du gap de WO_3) et dans le visible grâce à la présence des nanoparticules d'argent.

Une des motivations supplémentaires de ces travaux de recherche, est la possibilité qu'offre la morphologie unique 1D des nanofils de créer des systèmes organisés. Même si cela n'est pas le sujet principal de cette étude, certains comportements prometteurs ont pu être observés. Un exemple est présenté succinctement dans la partie suivante, avec l'exemple de formation de spirales auto-organisées.

II.1 Auto-organisation des nanofils observée par MET

Les nanofils de WO_{3-x} ont tendance à adopter une courbure régulière lorsqu'ils sont déposés sur un substrat, ce phénomène est observable sur la Figure 85B. Lors de certaines analyses par MET, nous avons observé en plus, sur de grandes surfaces (plusieurs μm^2), des nanofils organisés en spirale de 50 nm de diamètre extérieur (Figure 88). L'utilisation de ces nano-spirales comme support d'un métal pour former un matériau hybride nous semble très attractif. En effet, les structures métalliques organisées à l'échelle nanométrique sont très intéressantes pour réaliser des dispositifs magnétiques, optiques et électroniques. De plus, les méthodes par voie liquide comme celle employée ici, permettent de recouvrir de plus grandes surfaces que les méthodes classiques par lithographie électronique et sont beaucoup moins coûteuses en argent et en temps [27].

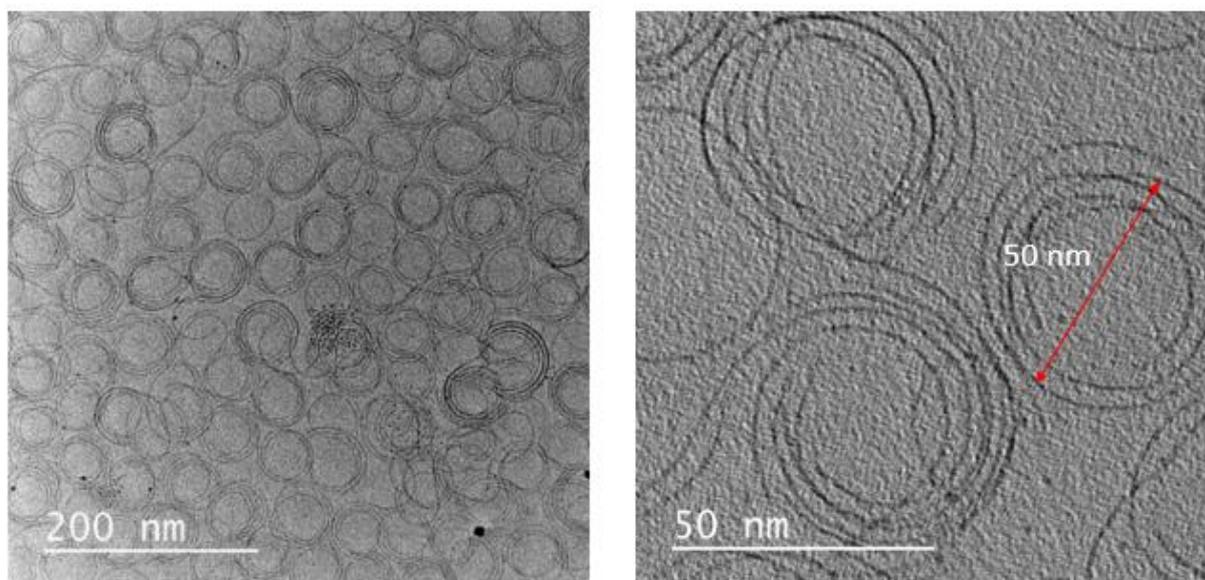


Figure 88 : Images par MET de deux grossissements différents de nanofils auto-organisés en spirale.

Des expériences ont alors été conduites pour comprendre l'origine de la formation de ces nano-spirales. La conclusion de cette étude est que l'organisation des nanofils est étroitement liée à la quantité d'oleylamine dans la solution lors du dépôt des nanofils sur la grille TEM. Pour rappel, l'oleylamine est le ligand introduit pour induire la forme des nanoparticules pendant la synthèse, il stabilise également les nanofils en solution. Alors, pour un volume introduit de $10\mu L$ d'oleylamine dans 1 mL de solution de nanofils (1,2 mg/mL) dans le toluène,

les nanofils se rassemblent et s'enroulent sur eux-mêmes pendant le séchage. Le diamètre extérieur de 50 nm mesuré pour chaque spirale est probablement déterminé par les limites mécaniques de courbure des nanofils. Dans la partie II suivante, il a été tenté de reproduire ces spirales recouvertes de nanoparticules d'argent.

II.2 Croissance d'argent sur les nanofils de WO_{3-x}

Les procédés permettant de faire croître des nanoparticules d'argent sur des structures d'oxyde de tungstène sont généralement réalisés en solution aqueuse sur des structures tailles relativement importantes [26],[28],[29]. A notre connaissance, il n'existe pas de procédé décrit dans la littérature pour réaliser la croissance de nanoparticules métalliques sur des nanoparticules de WO_{3-x} dans un solvant apolaire (toluène) comme présenté ici. La morphologie du matériau obtenue est donc supposée unique.

II.2.1 Procédé de croissance

La synthèse doit se dérouler sous argon pour éviter l'incorporation d'oxygène dans la solution qui peut diminuer les capacités réductrices des nanofils en comblant les lacunes d'oxygène.

La synthèse consiste à introduire progressivement une quantité de sel d'argent ($AgNO_3$) dans la solution contenant les nanofils de tungstène. L' $AgNO_3$ est non soluble dans le toluène, il doit donc être en premier solubilisé dans du DMSO (Diméthylsulfoxyde) qui lui est miscible avec le toluène avant d'être ajouté à la solution de nanofils.

Afin d'obtenir une meilleure distribution en taille des nanoparticules d'argent, la solution de DMSO contenant le sel d'argent doit être introduite en plusieurs étapes. La première consiste à introduire une faible quantité de sel d'argent pour former à la surface des nanofils de nombreux germes pouvant par la suite former les sites de croissances des nanoparticules d'argent. Pendant cette étape, la solution change progressivement et lentement de couleur du bleu vers le vert-jaune (voir Figure 89). Ce changement de couleur correspond à la diminution du nombre de porteur de charge dans les nanofils de WO_{3-x} (bleu vers incolore) provoquée par la réduction des ions Ag^+ en Ag^0 et à l'apparition de petites nanoparticules d'argent (jaune) sur les nanofils de WO_{3-x} .

Chapitre IV : Vers un absorbeur de l'UV-visible jusqu'à l'infrarouge



Figure 89 : Photographies des changements de couleurs lors de la première injection de la solution d'argent

Cette méthode en 2 étapes (germes-croissance) s'inspire des travaux de Chao Wang et son équipe qui ont réalisé la croissance de nanoparticules métalliques sur des structures micrométriques de WO_3 en solution aqueuse [26].

La croissance se poursuit ensuite avec de nouvelles injections de solution d'argent répétées toutes les heures jusqu'à obtenir la taille de nanoparticule d'argent souhaitée.

II.2.2 Caractérisations morphologiques par MET

La croissance des nanoparticules d'argent a été suivie par l'observation par TEM (Figure 90) des différentes étapes d'injection du précurseur d'argent. Les images A ; B ; C et D correspondent respectivement à l'introduction de 0% ; 10% ; 15% et 20% en masse de précurseur d'AgNO₃ par rapport à la masse de nanofils dans la solution.

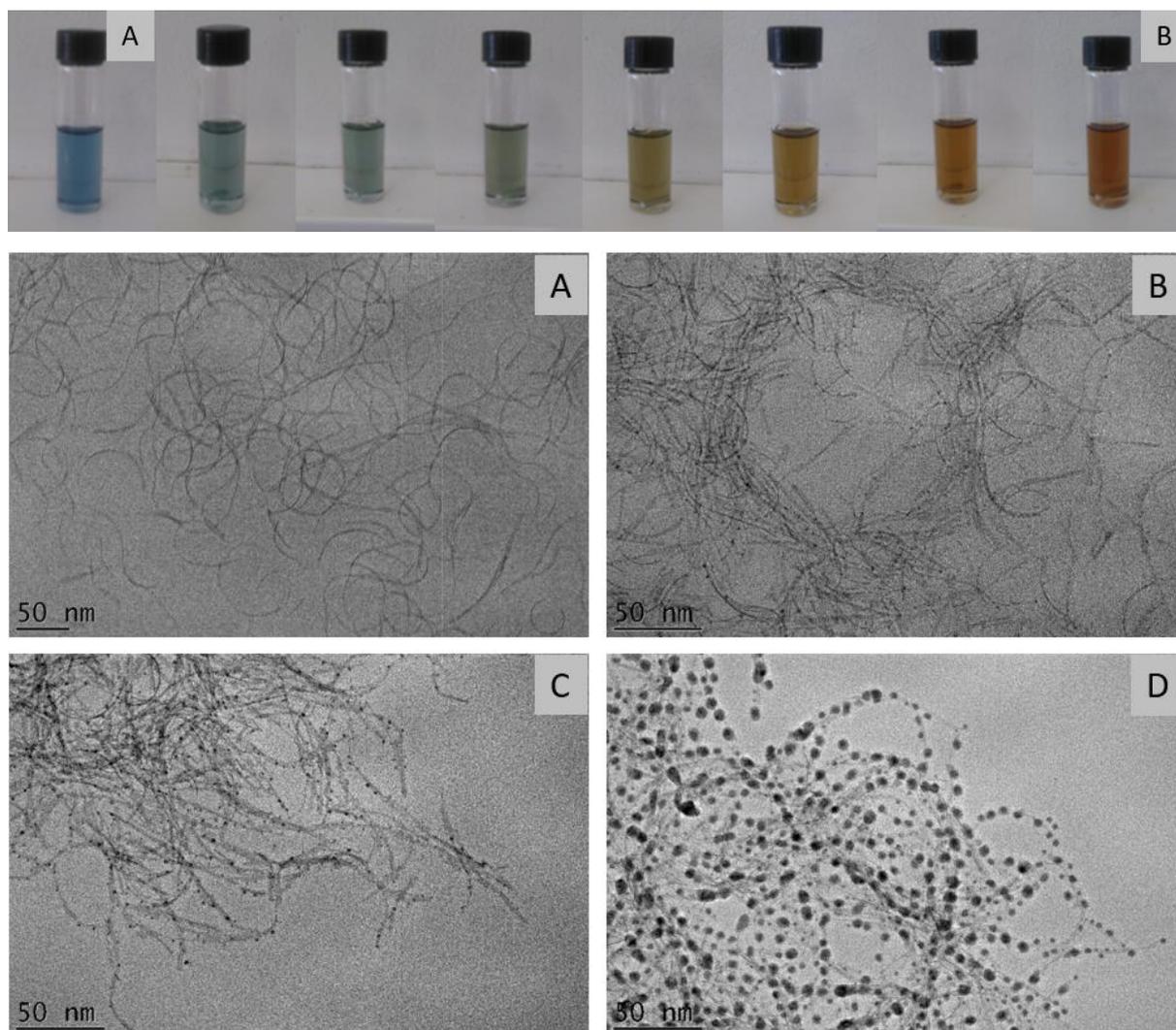


Figure 90: Photographies de l'évolution des couleurs des solutions de nanofils avant l'apparition des nanoparticules et après. Images par TEM des différentes étapes de croissance des nanoparticules d'argent sur les nanofils de tungstène. Les images A ; B ; C et D correspondent respectivement à l'introduction de 0% ; 10% ; 15% et 20% en masse de précurseur AgNO₃.

Ces images montrent que les premiers changements de couleurs (étape A à B Figure 90) de la solution sont principalement dus à la diminution de porteurs de charge libres dans les nanofils. En effet, de l'étape A à B (voir Figure 90) les nanoparticules d'argent sont très peu nombreuses et/ou trop petites pour être responsables de la coloration de la solution. Ensuite, de C à D les

nanoparticules d'argent grossissent et absorbent la lumière pour donner cette couleur marron-orange observée. L'apparition de nanoparticule d'argent change également la miscibilité des nanofils Ag/WO₃ dans le toluène, ils précipitent alors rapidement (voir Figure 91B). En effet, les lavages en fin de synthèse retirent le surplus d'oleylamine et ne laissent qu'à la surface une couche minimum de ligands sur les nanofils. L'addition de nanoparticules d'argent augmente alors fortement la surface totale à recouvrir pour assurer la stabilité du nouveau matériau hybride. Il n'y a alors pas assez de ligands et les nanofils d'Ag/WO₃ précipitent. Cependant, cela ne perturbe pas la croissance des nanoparticules qui peut être continuée. En fin de synthèse, rajouter 1µL d'oleylamine pour 10 mL de solution (Ag/WO₃ dans le toluène) suffit à redisperser parfaitement le précipité.

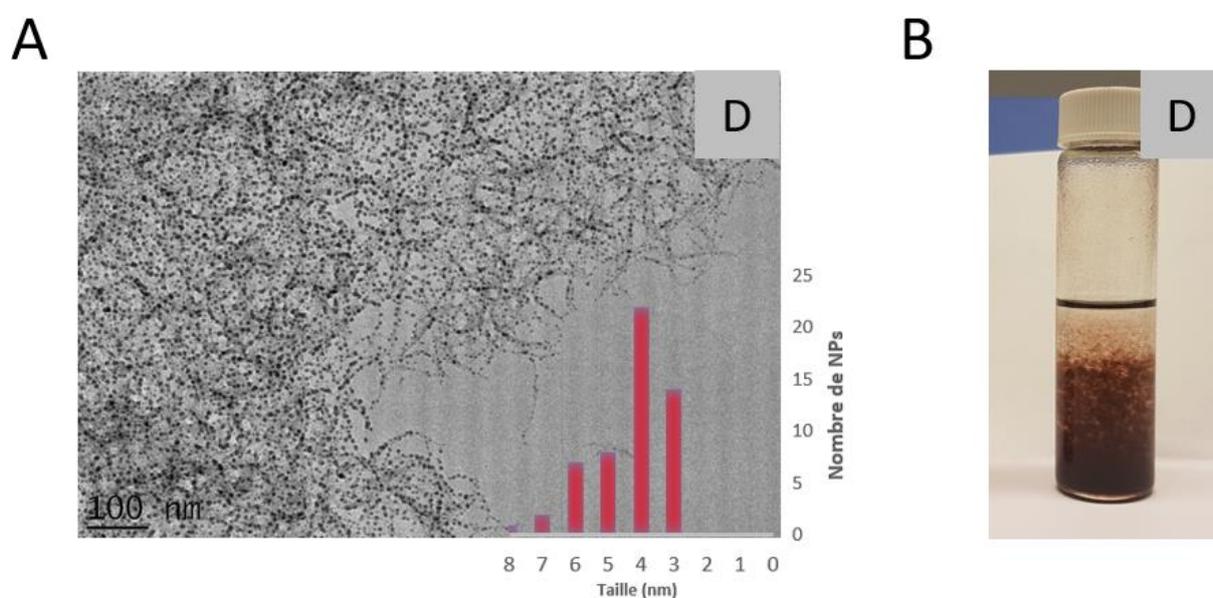


Figure 91 : Figure A, image par TEM de nanofils de WO₃ recouverts par des nanoparticules d'argent et la distribution en taille associée. Figure B, Photographie de la solution

Pour un même volume final de solution d'argent introduit, il a été constaté qu'augmenter le nombre d'étapes d'injections permet d'obtenir des nanoparticules plus homogènement réparties sur les nanofils avec une meilleure distribution en taille (voir Figure 91 A). La croissance est donc réalisée généralement en 3 ou 4 étapes d'injections.

Cependant, après une certaine quantité d'argent introduite, la croissance devient moins homogène et des agrégats composés seulement d'argent se forment en solution (Figure 92). En effet, des nanoparticules d'environ 10 nm de diamètres ont été obtenues par l'ajout de 50 % en masse d'AgNO₃ comparée à celle des nanofils. Mais dans ce cas, des agrégats composés uniquement d'argent de plusieurs centaines de nanomètres ont été observés. Cela signifie que les nanofils ne sont plus assez réducteurs pour réduire le sel d'argent uniquement sur les nanofils. Cette observation montre également que les nanofils de WO_{3-x} ne peuvent pas être recouverts intégralement par de l'argent, du moins par ce procédé de croissance. De plus, lorsque de l'oleylamine est ajouté, l'auto-assemblage des nanofils ne se reproduit plus en présence d'argent.

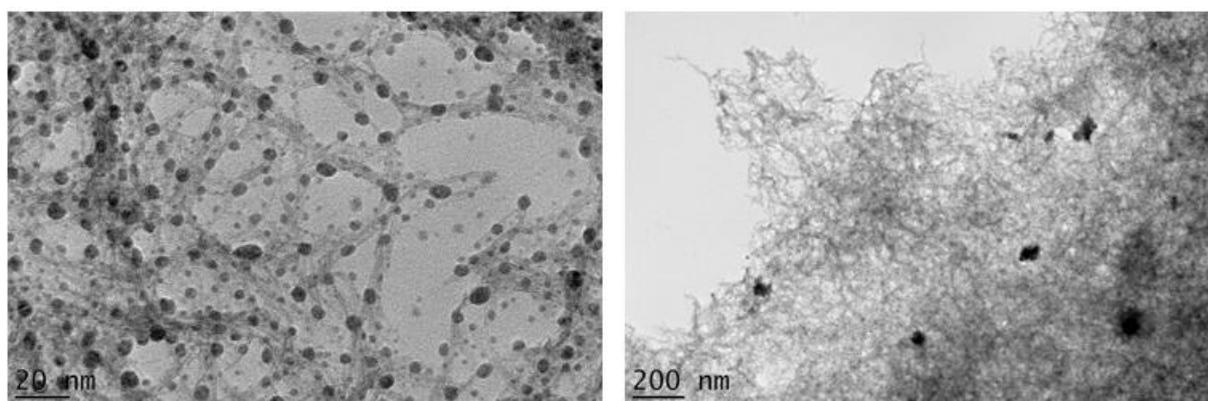


Figure 92 : Images par TEM de nanoparticules contenant 50% en masse d'AgNO₃ selon deux grandsissements différents.

II.2.3 Caractérisations optiques

Comme attendu avec l'utilisation des porteurs de charges libres pour réduire les cations d'argent, le profil d'absorbance des nanofils évolue fortement lorsque le système passe de WO_{3-x} à celui comprenant les nanoparticules d'argent. Le changement de comportement est facilement identifiable sur le spectre d'absorbance Figure 93 A.

En effet, la bande large d'absorption située après 500 nm jusqu'à plus de $2,5\mu\text{m}$ (voir Figure 86) disparaît rapidement (Figure 93A courbe noire) et coïncide avec les premiers changements de couleurs (Figure 90 de A à B). Dans le même temps, les nanoparticules d'argent se forment et grossissent. Ce phénomène est visible par l'apparition d'un pic de résonances plasmoniques qui commence à 430 nm puis se décale vers le rouge avec une absorption maximale à 500 nm quand la taille des nanoparticules augmente (Figure 93B)

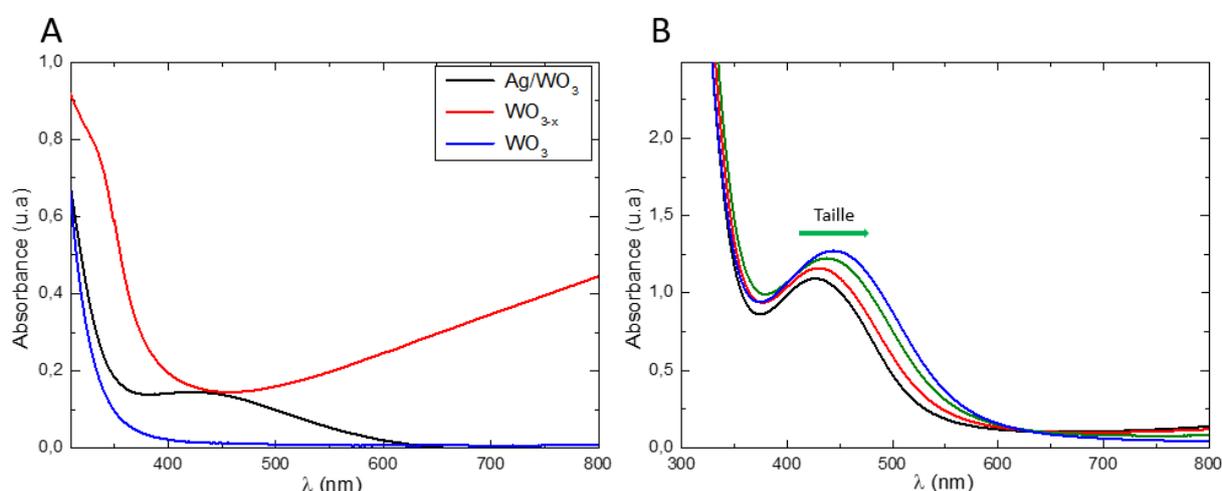


Figure 93 : Figure A, spectres d'absorbances des nanofils de WO_3 à l'état stœchiométrique, non stœchiométrique et en présence de nanoparticules d'argent à leurs surfaces. Figure B, spectres d'absorbance d'une solution pour trois injections d'argent successives.

D'un point de vue plasmonique, ce nouveau matériau ne permet pas de reproduire les performances d'absorption large bande réalisées avec les nanocubes vus aux chapitres II et III. La forme sphérique des nanoparticules d'argent et leur faible taille limitent fortement la gamme d'absorption du matériau. De plus, les quelques essais de dépôt en couche mince de ce matériau ont montré que pour obtenir une absorption visible sur le spectre, la couche doit être d'épaisseur micrométrique.

Cependant, les nanofils d' Ag/WO_3 synthétisés dans cette partie présentent des caractéristiques morphologiques hors normes. En effet, la dimension presque 1-D des nanofils

($l = 150 \text{ nm}$; $L = 1,7 \text{ nm}$) implique une surface relative au volume extrêmement élevée comparée aux autres morphologies de nanoparticules (sphères, cubes, bâtonnets, prismes...). Or, la surface d'un matériau joue un rôle primordial dans de nombreuses applications telles que la photocatalyse, la catalyse et la détection de gaz. De plus, les nanoparticules d'argent sont connues pour leurs propriétés catalytiques. La combinaison des deux matériaux peut être alors très intéressante pour les applications précédemment citées. A notre connaissance, l'utilisation d'une telle structure d'Ag/WO₃ dont l'une des dimensions est proche du nanomètre dans les capteurs de gaz n'a jamais été reportée.

Ce travail sur les nanofils Ag/WO₃ a occupé en temps une part importante de cette thèse. Après la décision de les abandonner pour une application en optique, ils ont été valorisés par une application en détecteur de gaz qui est en cours de publication. Le détail du fonctionnement de ce détecteur est présent en annexe 1 (proceeding).

II.3 Conclusion générale sur les nanofils de WO_{3-x}

L'aspect faiblement réducteur des nanofils de WO_{3-x} a permis de réaliser la croissance d'ilots d'argent directement à la surface des nanofils. Ce nouveau matériau hybride est potentiellement très intéressant pour des applications en photocatalyse et en détecteur de gaz. Cependant ses propriétés optiques sont limitées et ne permettent pas de réaliser un matériau fortement absorbant.

D'un point de vue optique, les nanofils d'oxyde de tungstène sous-stœchiométriques possèdent un potentiel intéressant d'absorption dans l'infrarouge, car leur réflexion diffuse est très faible. Le profil de la transmission présenté Figure 86 partie I.1.3 est complémentaire de celui des nanocubes discuté chapitres II et III. En effet, le domaine d'absorption des nanocubes se situe entre 350 nm et environ 900 nm alors que celui des nanofils commence vers 500 nm et est maximum de 900 nm jusqu'à plus de 2,5 μm . Cette complémentarité presque idéale ouvre la voie à une possibilité de combiner les deux matériaux pour réaliser un matériau nanocomposite hybride d'absorption très large bande de 350 nm jusqu'à l'infrarouge.

Cependant, l'étude a révélé que les nanofils étaient instables à l'air. En effet, déposés en couche mince, les lacunes d'oxygène qui sont à l'origine des défauts de structures

Chapitre IV : Vers un absorbeur de l'UV-visible jusqu'à l'infrarouge

responsables de l'absorption sont rapidement comblés par l'intégration du dioxygène de l'air dans la structure des nanofils. Il y a donc une nécessité de les protéger d'un contact direct avec l'atmosphère.

La dernière partie de ce chapitre est une ouverture vers la combinaison de plusieurs matériaux à travers la présentation de systèmes absorbants composés de plusieurs couches minces empilées les unes sur les autres (multicouches).

III Dispositifs multicouches

L'intérêt principal d'un matériau déposé en couche mince est de pouvoir être intégré facilement à un dispositif. Il peut alors servir de revêtement de surface ou être associé dans un système composé de plusieurs couches minces empilées les unes sur les autres. Cette dernière configuration est très intéressante car elle permet de cumuler les propriétés physiques-chimiques des couches et/ou d'en créer de nouvelles. Par exemple, des empilements de couches d'épaisseurs spécifiques alternées de TiO_2 et de SiO_2 permettent d'élaborer des filtres de lumières dichroïques [30], en jouant sur la réflexion de la lumière provoquée par les différences d'indices entre les deux matériaux. Les systèmes multicouches se retrouvent aussi dans les cellules solaires organiques où les couches sont sélectionnées en fonction de la complémentarité de leurs propriétés électriques, pour extraire les charges formées dans la couche active vers les électrodes [31].

Dans le domaine de l'optique, les dispositifs absorbant MIMs (cf chapitre 1 partie II.3.1) sont également basés sur le principe d'alternance entre des couches minces métalliques réfléchissantes et une couche mince isolante dans laquelle la lumière se retrouve piégée. Enfin, ajouter une couche mince à un dispositif peut servir uniquement à le protéger de l'extérieur, comme de l'oxygène et de l'humidité [32],[33]. Elle peut également servir d'interface entre deux matériaux naturellement incompatibles ou augmenter l'adhésion entre le substrat et une couche à déposer. Cependant, chaque nouvelle couche ajoutée crée une interface supplémentaire qui complexifie la réalisation du dispositif. En effet, de nouvelles problématiques d'adhésion, de rugosité, de diffusion et de procédé d'élaboration apparaissent et nécessitent de développer une ingénierie spécifique à chaque matériau.

Dans cette partie, l'objectif est de réaliser un dispositif d'empilement de couches minces pour élargir l'absorption de notre matériau en introduisant dans ces couches des nanoparticules de forme et/ou de nature différentes.

Pour commencer, des systèmes composés de trois couches dont deux contenant des nanoparticules cubiques ou sphériques ont été réalisés puis étudiés par ellipsométrie en collaboration avec Miriam Carlberg du laboratoire IM2NP. Ensuite, différents matériaux ont été combinés jusqu'à la réalisation d'un absorbeur très large bande (UV-Visible-NIR) mixte à base de nanoparticules métalliques et d'oxyde métalliques

III.1 Système

Le système étudié dans ce chapitre est composé de trois couches de polymères empilées sur un substrat (Figure 94). Les deux couches optiquement actives de 300 nm d'épaisseur contenant les nanoparticules sont en PVP. La troisième couche d'environ 20 nm qui est située au milieu, entre les deux couches de PVP, est composée de PMMA (120000 mw). Le PMMA va constituer l'interface entre les deux couches de PVP qui ne peuvent pas être déposées directement l'une sur l'autre car le solvant utilisé est le même et dissout systématiquement la couche de PVP sous-jacente. Ce système repose alors sur le principe que le PVP et le PMMA ne sont pas miscibles dans les mêmes solvants. Le PMMA est déposée avec du toluène alors que les couches de PVP sont déposées dans l'éthanol.

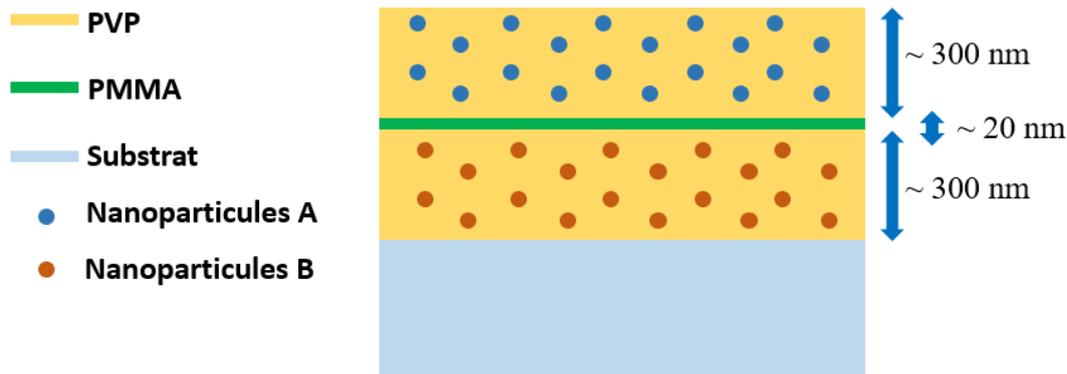


Figure 94 : Schéma du système d'empilement à trois couches étudiées dans ce chapitre.

D'un point de vue optique, le PMMA est transparent sur toute la gamme spectrale du visible, il possède néanmoins un indice optique mesurée (voir chapitre II partie I.3.1) légèrement inférieur ($\sim 1,5$) à celui du PVP ($\sim 1,6$).

Les couches de PVP font chacune 300 nm d'épaisseur comme pour les études précédentes aux chapitres II et III. L'épaisseur de la couche de PMMA a quant à elle été optimisée à 20 nm pour permettre de déposer la couche supérieure de PVP dans les meilleures conditions.

III.1.1 Optimisation des conditions de dépôt

Cette étape d'optimisation a impliqué un fort investissement en temps car les couches minces réalisées sont particulièrement consommatrices de nanoparticules, ce qui nécessite à chaque fois de reproduire de nouvelles synthèses. En effet, le comportement des couches (viscosité, mouillabilité) change en fonction de la densité des nanoparticules introduites. De plus, l'un des critères de qualité est visuel : il consiste à observer les changements de couleurs indiquant la présence de défauts, l'apparition d'agrégats ou d'une dispersion inhomogène des nanoparticules. Les trois couches de polymères sont également transparentes et incolores sans nanoparticules.

De cette étude, il a été conclu que la réussite du dépôt multicouche repose en grande partie sur deux paramètres de dépôts qui concernent la couche intermédiaire de PMMA.

Le premier concerne son épaisseur qui doit être la plus faible possible, mais assez résistante pour ne pas craquer lors du dépôt de la couche supérieure. Un compromis étant une épaisseur d'environ 20 nm (20mg/mL dans le toluène à 4000 rpm).

La Figure 95 ci-dessous compare deux empilements multicouches avec un cas extrême obtenu pour une couche de PMMA de 77 nm (1500 rpm) à droite comparée à une couche de 20 nm à gauche. Une couche trop épaisse induit des problèmes d'adhésion sur certaines parties de la couche de PMMA (zones claires). Cet effet, sans doute causé par un problème de mouillabilité, se manifeste généralement par la création de couches inhomogènes, ce qui diminue la reproductibilité des échantillons. Il a été constaté que diminuer l'épaisseur de la couche de PMMA à environ 20 nm améliorerait fortement la qualité de la couche supérieure.

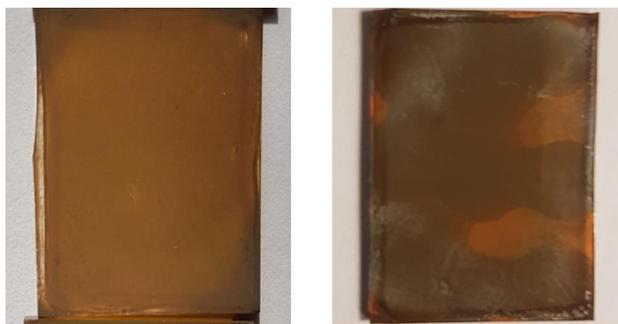


Figure 95 : Photographies de systèmes multicouches composés d'une première couche de PVP de cubes dispersés, une couche intermédiaire de PMMA de 20 nm (gauche) et 77 (nm) droite et d'une couche supérieure de nanocubes agrégés.

Le second point, qui est également relié à l'épaisseur de la couche de PMMA, concerne le temps et le procédé de séchage de cette couche de PMMA avant le dépôt de la dernière couche de PVP. Les conditions optimales sont de sécher la couche de PMMA après son dépôt pendant une minute supplémentaire à 1500 rpm avant de déposer sans attendre la dernière couche de PVP.

Le temps entre les deux dépôts va déterminer le degré de « séchage » de la couche de PMMA. Lorsque la couche de PMMA est encore humide, la couche de PVP déposée sur celle-ci contient alors de nombreux trous (Figure 96A). En revanche, si la couche de PMMA est trop sèche, comme après un recuit, la mouillabilité du PVP sur celle-ci est impactée et la couche est inhomogène. Un exemple extrême, mais néanmoins reproductible, est présenté Figure 96 B et C où la couche de PMMA est séchée à 80 °C pendant 2 minutes pour permettre d'évaporer tout le toluène.

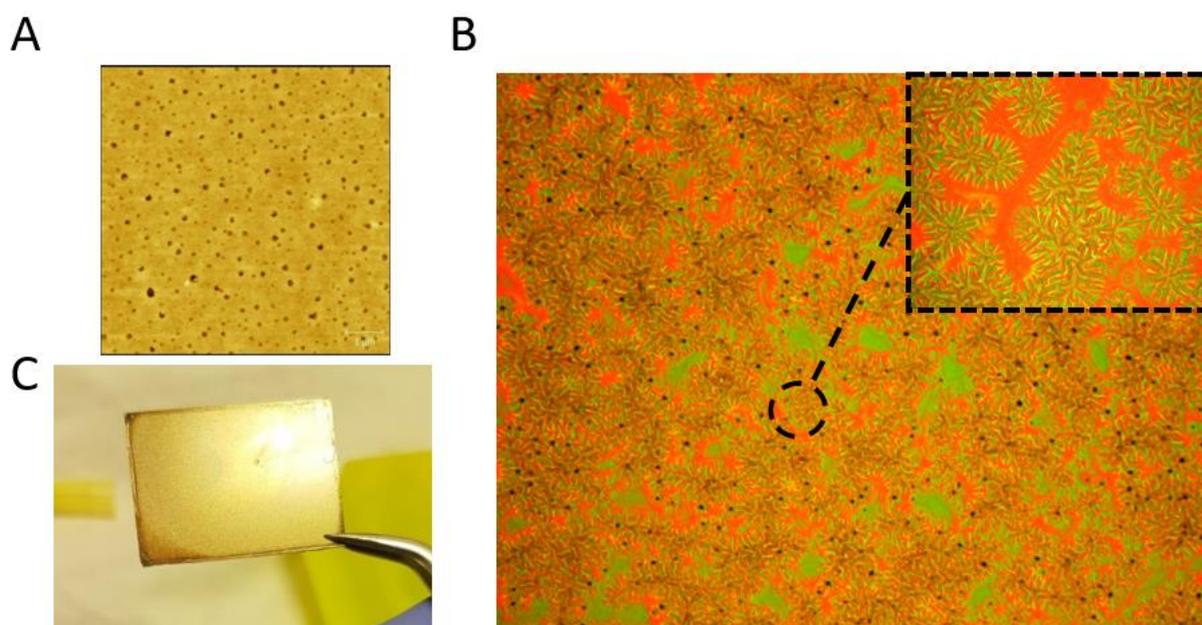


Figure 96: Figure A, image AFM $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ d'une couche de PVP (contenant des nanoparticules d'argent dispersées) déposée sur une couche de PMMA contenant trop de toluène. Figure B, image par microscope optique de la couche supérieure. Figure C, photographie d'un système multicouches ayant subi un recuit de 2 min à 80 °C après le dépôt du PMMA.

Dans cet exemple, la couche diffuse fortement la lumière et cet effet est visible à l'œil nu (figure C). L'aspect de la couche est irrégulier et une observation à l'aide d'un microscope optique permet de constater à la surface de la couche une rugosité micrométrique avec de

nombreux trous (points noirs) d'environ un micromètre de diamètre. Ces structurations montrent clairement que le matériau PVP minimise sa surface de contact avec le PMMA.

Grace à ces optimisations au niveau de l'épaisseur de la couche de PMMA et de la méthode de séchage, les premiers dispositifs multicouches ont pu être réalisés.

III.1.2 Système multicouches : sphères et cubes

Cette étude repose sur le principe que l'absorption de notre système peut être étendue par l'empilement de couches minces successives possédant individuellement une absorption localisée dans le spectre de la lumière. Pour valider ce modèle, un système d'une seule couche composée d'un mélange de nanoparticules d'argent sphériques et cubiques, et un système où ces mêmes nanoparticules sont séparées dans des couches différentes empilées l'une sur l'autre ont été étudiés (Figure 97).

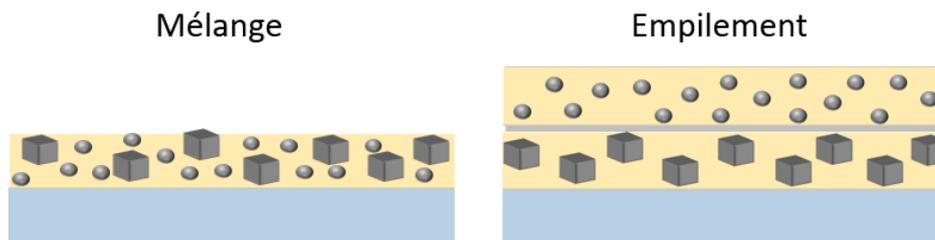


Figure 97: Schémas des deux systèmes "particules mélangées" et "particules empilées"

Les nanosphères d'argent ont été réalisées en utilisant le même procédé de synthèse que celui des nanocubes décrit dans le chapitre II partie I.2.1 [34], avec pour seule différence, un temps de réaction réduit à 7min 30 sec au lieu de 30 min (plus de détails sur la synthèse sont fournis en annexe 2). L'objectif est de conserver la même synthèse pour conserver un état de surface identique entre les cubes et les sphères dans le but de ne pas compliquer l'interprétation des mesures optiques.

En plus des deux systèmes présentés Figure 97, les cubes et les sphères ont été étudiés séparément en couche mince. Au final, quatre systèmes différents ont été réalisés puis analysés en ellipsométrie par Miriam Carlberg. Cette étude a fait l'objet d'une publication où ces systèmes sont présentés plus en détails [35].

La Figure 98 regroupe tous les coefficients d'extinctions k qui ont été extraits pour ces systèmes. Sur la figure B, la dénomination « CPS stack » correspond à l'empilement présenté Figure 97.

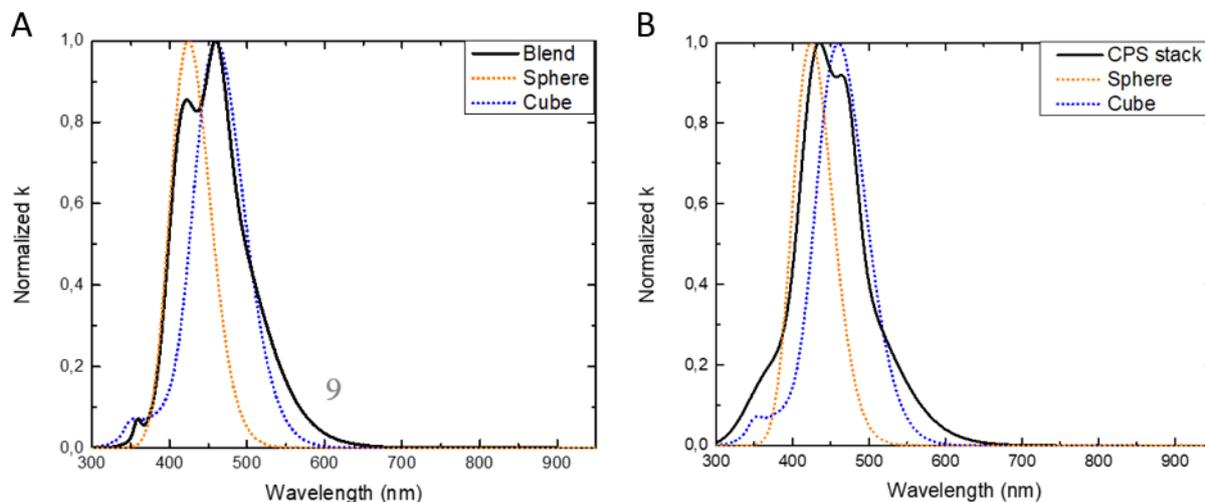


Figure 98 : Figure A, comparatif du coefficient k normalisé pour des couches de PVP contenant des nanocubes et de nanosphères mélangés (blend), des nanosphères seules et des nanocubes seuls. Figure B, comparatif du coefficient k normalisé pour des couches de PVP contenant des nanocubes et de nanosphères empilés (CPS stack), des nanosphères seules et des nanocubes seuls[35].

La figure A compare les mesures de la couche contenant le mélange sphères/cubes aux couches de cubes seuls et de sphères seules. Ces résultats montrent que dans un mélange parfaitement dispersé, c'est à dire sans couplage entre les nanoparticules, la réponse optique du mélange est une addition des réponses optiques de celle des sphères et de celle des cubes. En effet, les profils de k des couches des nanocubes et des nanosphères forment, une fois additionnés, le même profil que le mélange. Le même constat peut être réalisé pour le système d'empilement présenté figure B. Les deux modèles sont donc validés.

Néanmoins, expérimentalement, le modèle basé sur le mélange de nanoparticules est incompatible avec notre objectif d'étendre l'absorption du système vers la gamme spectrale de l'infrarouge. En effet, pour obtenir des couches fortement absorbantes dans le visible, les solutions utilisées sont déjà saturées en nanoparticules. Il est alors impossible de rajouter une seconde morphologie de nanoparticules sans devoir faire un compromis de concentration sur la première. De plus, dans un mélange à forte concentration, des couplages devront être envisagés compliquant alors l'interprétation optique. C'est pourquoi le système d'empilement de couches est plus adapté à notre étude.

III.1.3 Exemples d'empilements de couches minces réalisés

Pendant cette étude, de nombreux empilements de couches minces contenant des nanoparticules de formes et de natures variées ont été réalisés. Cette partie présente brièvement deux systèmes qui ont orienté nos choix sur les matériaux à utiliser et les considérations à prendre en compte pour réaliser un absorbeur efficace.

Une des idées avancées au début de ces travaux était d'élargir l'absorption sur le spectre du visible par des nanocubes de tailles différentes. La Figure 99 montre les réponses optiques de nanocubes de 30 nm et 50 nm de côté dans le PVP en couches individuelles et empilées dans un ordre puis inversées.

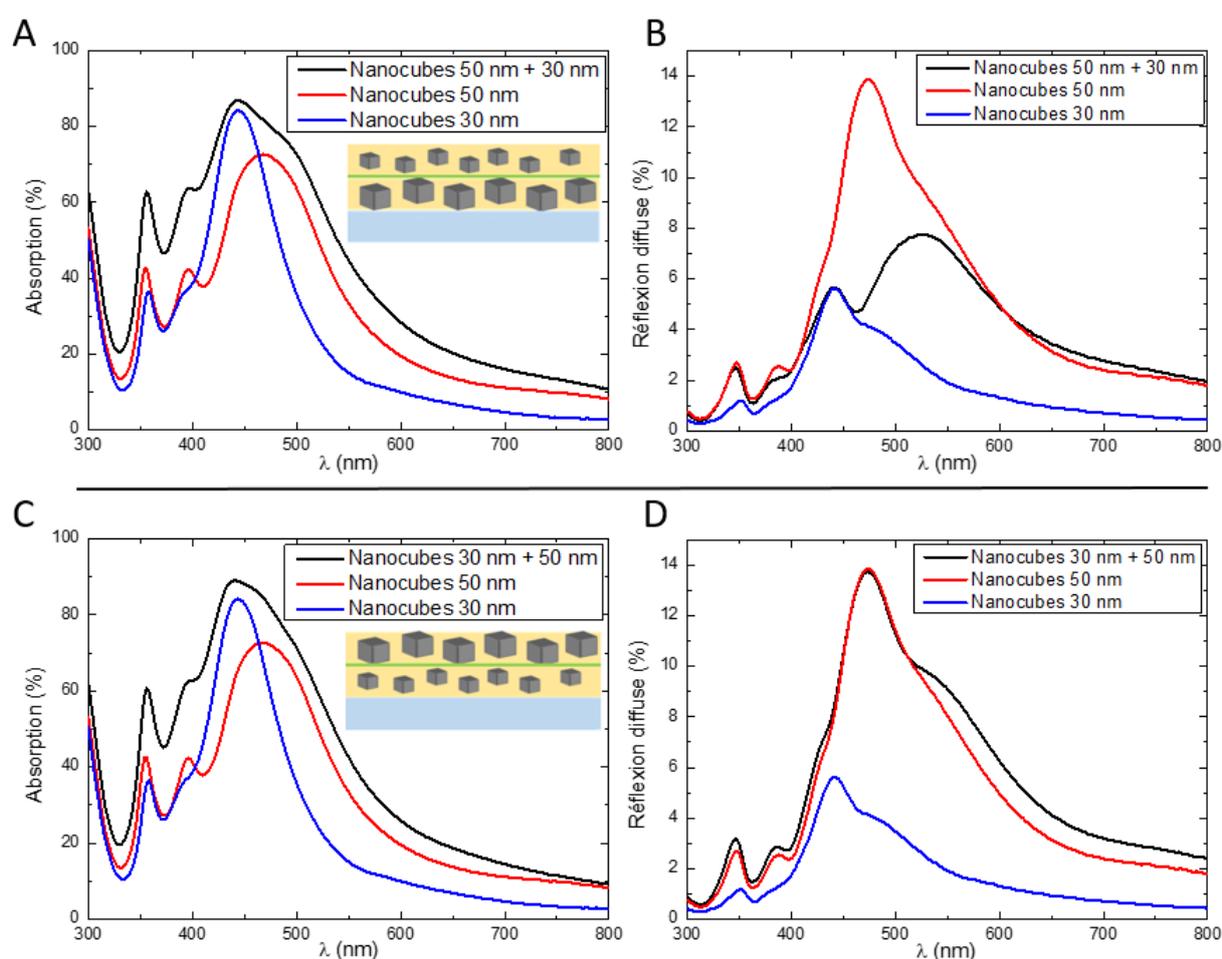


Figure 99 : Figure A, spectres d'absorption de couches de PVP contenant des nanocubes de 30 nm, 50 nm et un empilement de ces deux couches. Figure B, spectres de diffusion associés. Figure C, spectres d'absorption de couches de PVP contenant des nanocubes de 30 nm, 50 nm et un empilement de ces deux couches inversées. Figure D, spectres de diffusion associés.

Le décalage plasmonique engendré par l'augmentation en taille des nanocubes n'est pas assez important pour espérer couvrir efficacement l'intégralité de la gamme spectrale du visible. En effet, le décalage du pic dipolaire plasmonique entre un cube de 30 nm de côté et 50 nm de côté, sur le spectre est de seulement 25 nm (Figure A courbes rouge et bleue). Cela est confirmé avec les deux empilements (Figures A et C courbes noires) qui ne couvrent efficacement que la gamme spectrale comprise entre 400 nm et 500 nm. De plus, la diffusion augmente fortement lorsque la taille du cube augmente (Figure B courbe rouge).

En revanche, l'ordre de l'empilement change fortement le profil de la réflexion diffuse (Figures B et D courbe noire). Lorsque les petits nanocubes sont placés dans la couche supérieure, la réflexion diffuse est moins importante. Inversement, quand les plus gros nanocubes sont placés dans la couche supérieure (figure D courbe noire), la réflexion diffuse est plus importante et a quasiment le même profil que celle des nanocubes de 50 nm de côté dans le PVP (figure D courbe rouge).

Cette étude confirme donc que les nanoparticules les moins diffusantes doivent être placées dans la couche supérieure. En effet, pour une densité de nanocubes élevée et aux longueurs d'onde d'absorption des nanocubes, la lumière incidente interagit majoritairement avec la couche supérieure de l'empilement. Elle est directement absorbée par les nanocubes et seulement une plus faible partie est transmise jusqu'à la couche inférieure (ici 5% de transmission à 450 nm pour la courbe bleue figure A). Alors, lorsque les spectres des résonances plasmoniques se chevauchent, la réflexion diffuse de l'empilement va être fortement déterminée par les nanoparticules situées dans la couche supérieure.

Le chapitre III a permis de conclure que les nanocubes, même agrégés, ne permettent pas d'élargir l'absorption du matériau dans l'infrarouge. L'étude présentée dans la Figure 100 est une étude préliminaire qui introduit un nouveau matériau autre que l'argent dans notre système. En effet, des nanosphères d'or de 20 nm de diamètre ont été synthétisées et introduites dans une couche de PVP, puis dans un empilement avec des nanocubes. La densité en nanocubes d'argent a été volontairement choisie basse pour pouvoir observer clairement les résonances des nanoparticules d'or.

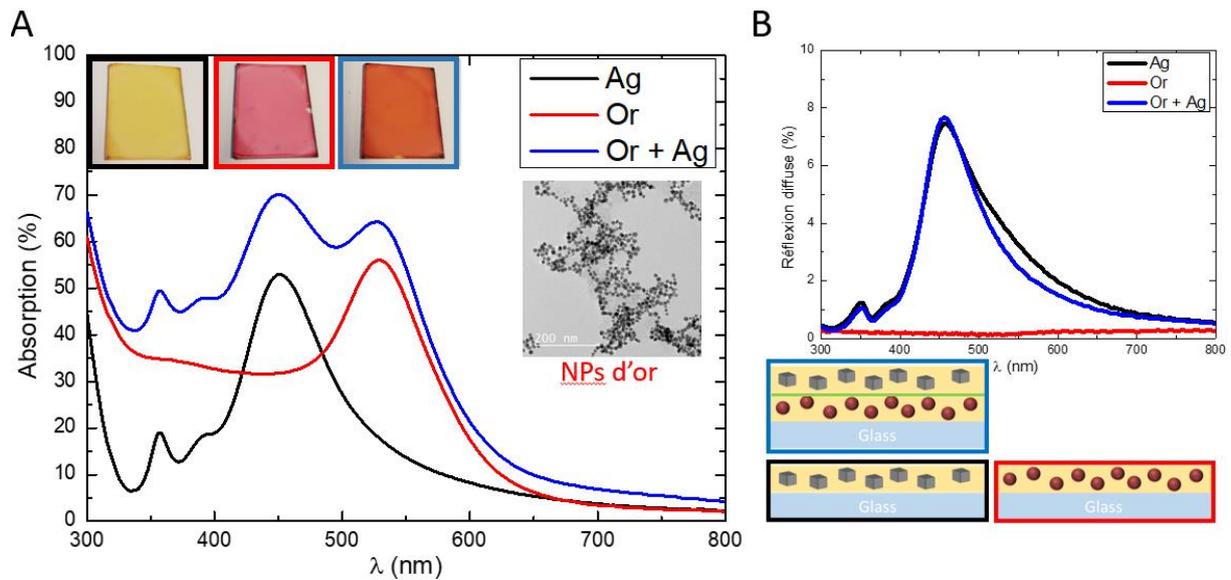


Figure 100 : Figure A spectres d'absorption de couches de PVP contenant des nanocubes de 36 nm, des nanosphères d'or de 20 nm et un empilement de ces deux couches. Figure B, spectres de diffusions associés et schéma des couches et empilements.

Le profil d'absorption des nanoparticules d'or dans le PVP est visible sur la figure A courbe rouge. Dans le PVP, la résonance dipolaire des nanosphère est localisée à 530 nm. L'absorption qui précède ce pic est liée aux transitions interbandes qui, dans le cas de l'or, sont situées dans le visible [36]. La gamme spectrale d'absorption de l'empilement (Figure A courbe bleue) est comparable à celle observée avec les nanocubes de tailles différentes sur les Figure 99 A et C. Cependant, les nanosphères d'or ne génèrent pas de diffusion au sein de la couche, contrairement aux cubes de 50 nm (Figure 99 B courbe rouge). Cela rend ce système finalement plus intéressant. La partie suivante exploite ce principe avec cette fois-ci les nanofils de WO_{3-x} présentés dans la partie I de ce chapitre.

III.2 Réalisation d'un absorbeur de très large bande entre 300 et 2,5 μm

Dans cette partie, les recherches développées pour réaliser les systèmes multicouches a été appliquée en combinant deux des matériaux ayant montré les réponses optiques les plus intéressantes. C'est-à-dire les nanocubes dispersés (chapitre II) fortement concentrés et les nanofils de WO_{3-x} sans nanoparticules d'argent. Le système développé est légèrement plus complexe et est composé de 4 couches successives. La première de PVP et celle de PMMA, sont présentes respectivement pour améliorer l'adhésion des nanofils sur le substrat et pour protéger les nanofils de l'introduction résiduelle d'eau provenant de la couche supérieure de PVP (Figure 101).

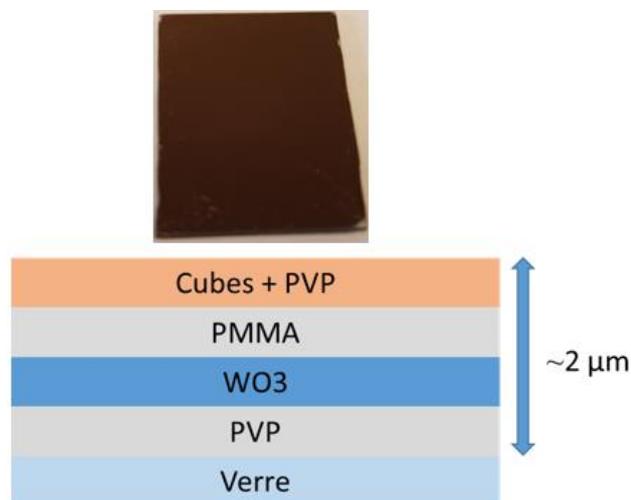


Figure 101 : Photographie du système et schéma d'empilement des différentes couches déposées.

L'épaisseur totale du système est d'environ 2 μm dont 300 nm de couche de PVP sans nanoparticule et 20 nm de PMMA. Les dépôts sont réalisés en boîte à gants pour éviter l'interaction de l'oxygène avec les nanofils.

Les analyses optiques de cette couche sont présentées dans la Figure 102 suivante.

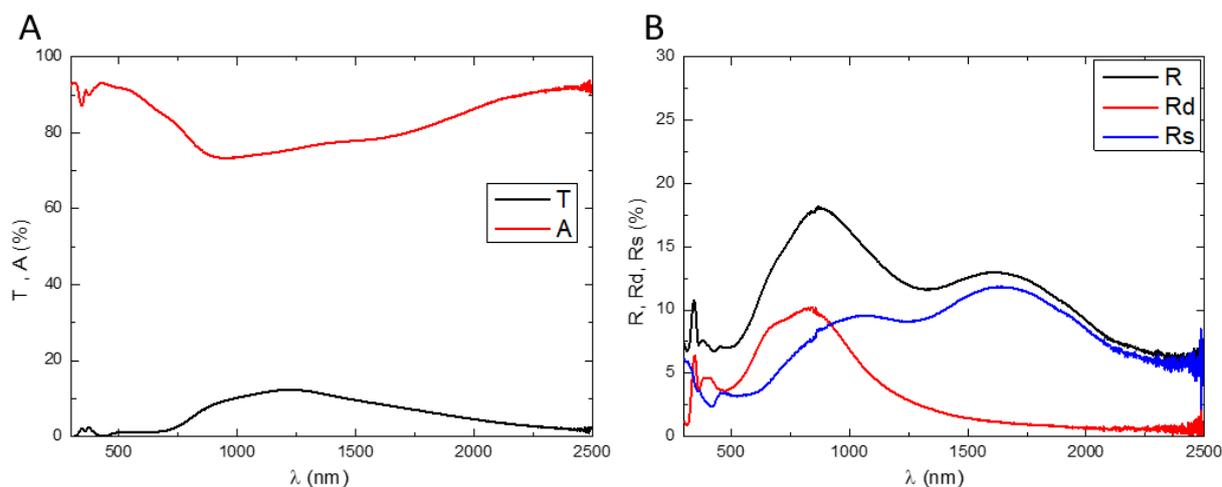


Figure 102 : Figure A, spectre d'absorption et de transmittance du système multicouches hydride métal/oxyde de métal/polymères à base de nanoparticules d'argent et d'oxyde de tungstène. Figure B, spectres de réflexion, réflexion diffuse et réflexion spéculaire associés.

La complémentarité optique des deux matériaux est confirmée, les nanocubes accomplissant la majorité de l'absorption dans l'UV et le visible alors que les nanofils complètent cette absorption jusqu'à plus de 2,5 μ m (figure A). Ce système multicouche permet ainsi d'obtenir une absorption entre 93% et 78% sur l'ensemble de la gamme spectrale étudiée. Par manque de temps, la région infrarouge moyen (3 μ m-50 μ m) n'a pas pu être étudiée. Une étude en transmission et réflexion FTIR pourrait déterminer l'étendue totale cette absorption.

La figure B confirme que ce système est bien une simple addition des propriétés optiques des deux matériaux. En effet, le profil caractéristique de la réflexion diffuse des nanocubes dispersés mais très concentrés (chapitre II partie II.1.3) est visible entre 300 nm et 1 μ m (courbe rouge) alors que la réflexion diffuse est très faible dans l'infrarouge comme pour les nanofils seuls (partie I.1.3).

Pour diminuer la diffusion des nanocubes, une solution possible serait d'inverser l'ordre des couches pour placer la couche de WO_{3-x} avant celle des nanocubes. En effet, la couche diffusante (nanocubes) est placée au-dessus de celle peu diffusante (nanofils) comme dans l'exemple Figure 99D, inverser les couches permettrait au WO_{3-x} d'absorber une partie de la lumière avant qu'elle soit diffusée par les cubes entre 500 nm et 1 μ m. Malheureusement, la couche de WO_{3-x} est trop instable en présence d'oxygène pour être placée en haut de l'empilement. En revanche, dans la configuration actuelle, c'est-à-dire inclus entre plusieurs couches de polymère, les nanofils montrent une stabilité accrue. Ce dernier point est discuté dans la partie suivante.

III.3 Etude de stabilité des nanofils de WO_{3-x} et des nanocubes d'argent

III.3.1 Stabilité du WO_{3-x} inclus dans un système multicouches

L'étude optique des nanofils de WO_{3-x} a montré que leur stœchiométrie évolue lorsqu'ils sont en présence de l'oxygène de l'air. La forte absorption dans le visible et l'infrarouge qui porte l'intérêt de leur utilisation pour des dispositifs optiques peut alors être complètement éteinte. Cependant, pour le dispositif présenté dans la partie précédente, l'absorption est toujours présente plusieurs semaines après le dépôt. Le suivi dans le temps de l'empilement nanocubes/ WO_{3-x} est présenté dans la Figure 103 ci-dessous (même séquence d'empilement que sur la Figure 101).

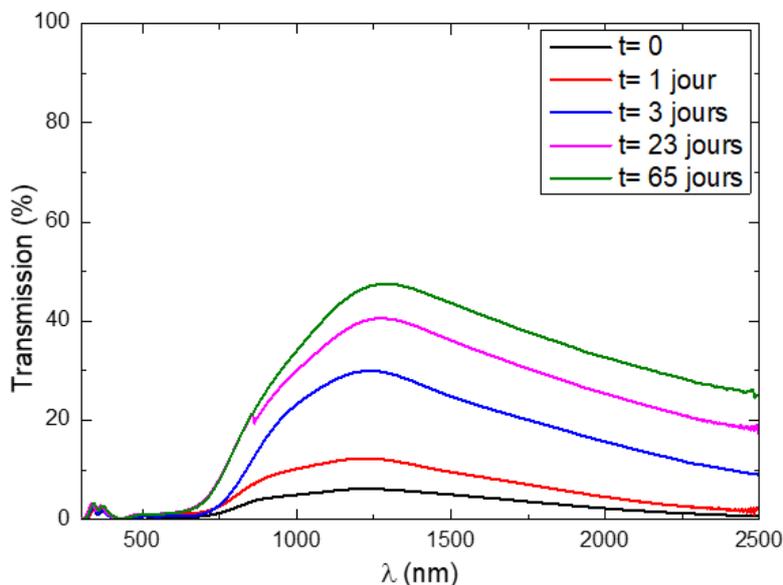


Figure 103 : Suivi dans le temps de l'empilement de couches nanocubes d'argent/ WO_{3-x} sur 65 jours.

Le suivi a été réalisé à travers les mesures de transmission de l'échantillon sur 2 mois et 4 jours. Les résultats montrent que la transmission augmente fortement dans les premiers jours d'exposition à l'air (de $t=0$ à $t=3$), puis ralentit sans pour autant se stabiliser. Après 2 mois, le maximum de transmission est de 50% à 1250 nm. En reprenant le raisonnement sur la nature du mécanisme d'absorption des fils discuté partie I.1.1, il est possible d'émettre l'hypothèse qu'avec la diminution de porteurs de charges engendrée par l'introduction de l'oxygène dans la structure, les nanofils perdent leur comportement plasmonique, entraînant une augmentation plus rapide de la transmission. Ensuite, l'absorption diminue plus progressivement sous le régime de la disparition des sites où sont produits les sauts de

polaron. Des études dédiées seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse qui confirmeraient ainsi l'existence des deux phénomènes d'absorption au sein des nanofils, comme supposé par Adachi et Asahi [37].

Les nanocubes sont, d'après ce suivi, suspectés de jouer un rôle dans la préservation des lacunes d'oxygènes du WO_{3-x} . Pour vérifier cela, le même système d'empilement a été réalisé sans la présence des nanocubes dans la couche finale de PVP. Les spectres de transmission sont présentés Figure 104B.

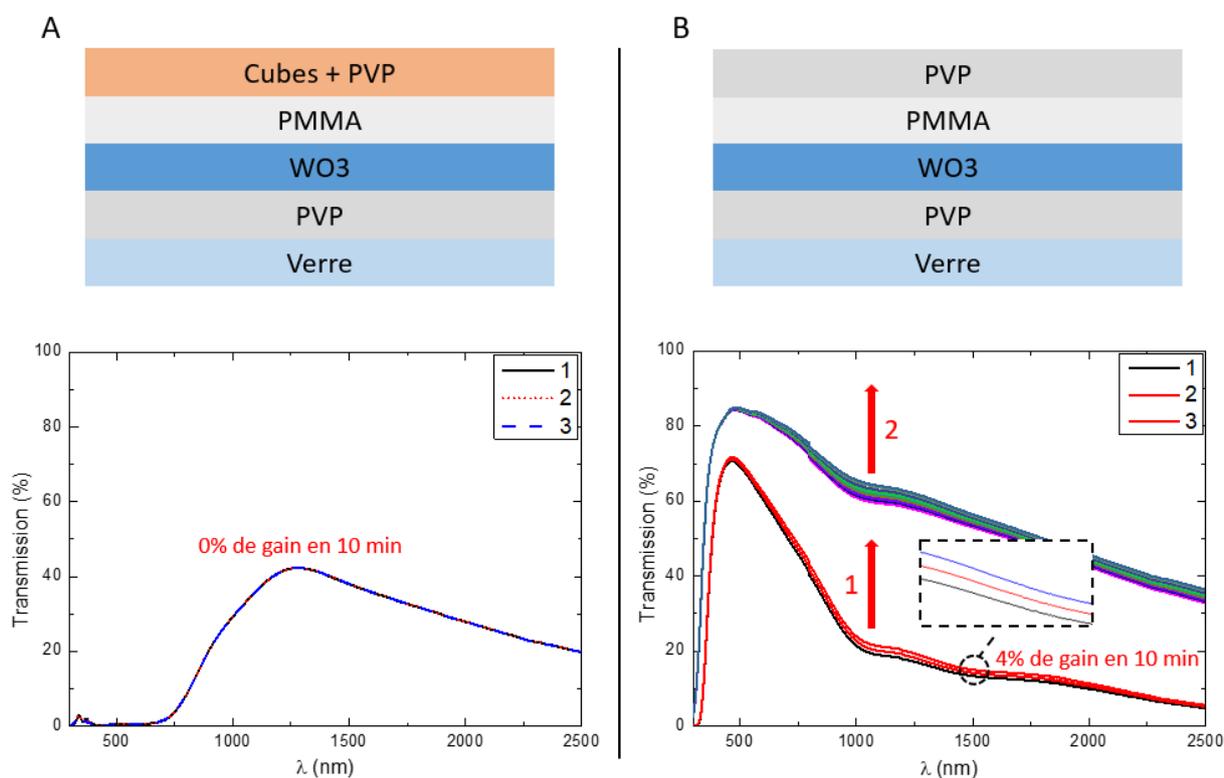


Figure 104 : Figure A, trois mesures de transmission successives sur une durée de 10 min pour un empilement de couches de nanocubes d'argent/ WO_{3-x} . Figure B, trois mesures de transmission successives sur une durée de 10 min pour le même empilement sans nanocube d'argent dans la couche de PVP finale, puis 15 mesures supplémentaires quelques heures après.

Les deux empilements sont comparés sur une période de 10 min (courbes 1, 2 et 3). Sur ce laps de temps, la transmission pour l'empilement possédant une couche de PVP contenant des nanocubes est stable (figure A). En revanche, l'empilement finissant avec une couche de PVP sans nanocube voit sa transmission augmenter de 4% (flèche 1 ; figure B). Pour valider ces résultats, de nouvelles mesures ont été réalisées 2 heures après (flèche 2 ; figure B) et confirment définitivement que les polymères seuls ne parviennent pas à protéger les nanofils efficacement.

La forte absorption dans le visible (Figure 102A) indique que la densité de nanocubes est très élevée. La couche très densément peuplée en nanocubes forme une barrière qui ralentit (mais n'arrête pas) la diffusion de l'oxygène vers la couche de nanofils. Ce comportement est similaire à celui généralement observé avec des nanoparticules anisotropes en 2D, telles que des feuillets d'argiles, ou des feuillets de silicates, qui sont eux capables de limiter beaucoup plus efficacement la diffusion de gaz à travers une couche de polymère [33].

III.3.2 Stabilité thermique des nanocubes d'argent en couches minces

La stabilité des nanoparticules en fonction de la température est un paramètre important qui permet de définir en partie les applications possibles d'un matériau.

L'argent sous forme massive possède une température de fusion située autour de 961 °C dans les conditions de pression atmosphérique [38]. Cependant, le changement de phase solide-liquide peut se produire à des températures inférieures lorsque l'argent se trouve sous forme de nanoparticules. Par exemple, dans un cas extrême, Nam H. Kim et al. ont observé un point de fusion autour de 120°C pour des nanoparticules d'argent de 3,5 nm de diamètre [39]. Généralement, le point de fusion d'une nanoparticule dépend de sa taille, de sa nature, de son environnement et de sa forme [40]–[42]. Ainsi le point de fusion d'une nanoparticule d'argent sphérique de 30 nm de diamètre incluse dans une matrice de SiO₂ est d'environ 340 °C [43].

Dans cette étude, la stabilité thermique des nanocubes d'argent est étudiée par l'analyse spectrophotométrique des couches minces après différentes températures de recuits. En effet, sous l'effet de la température, les atomes d'argent diffusent à la surface des nanoparticules et modifient leurs formes. La réponse optique de la couche change et il est possible d'interpréter ces variations comme indicateur de la stabilité des nanoparticules [43]. La plage de température étudiée est comprise entre 25°C et 300°C. Dans chaque cas, la couche est laissée 10 min sur une plaque chauffante, puis des mesures d'absorbance ont été effectuées (Figure 105).

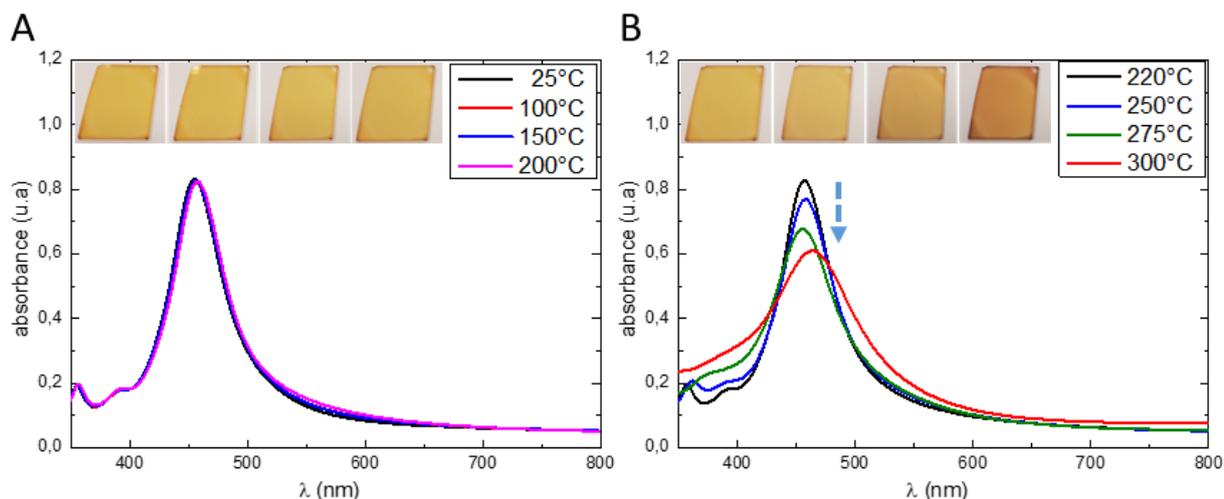


Figure 105 : Figure A et B, spectres d'absorbance d'une couche de nanocubes à différentes températures de recuits

Les résultats montrent que la réponse optique de la couche ne varie pas ou peu entre 25°C et 220°C (figure A). En revanche, lorsque la température augmente de 250 °C jusqu'à 300°C, visuellement, la couche s'assombrit et l'intensité du pic plasmonique principal diminue. Les pics à 350 nm et 380 nm disparaissent pour ne laisser qu'un seul pic plus large situé à 450-500 nm. Ce changement dans la réponse optique ne signifie pas forcément que le point de fusion des cubes a été atteint mais qu'une phase de « pré-fusion » (pre-melting) a commencé à la surface des nanoparticules [41] modifiant la forme des nanocubes vers une forme plus sphérique.

Cette étude montre que les nanocubes peuvent être utilisés jusqu'à 220 °C sans perdre leurs propriétés optiques. Une mesure sur 45 min de recuit à cette température a donné la même conclusion.

III.4 Conclusion

Des empilements de couche minces ont été réalisés avec succès. Cette étude a montré que pour absorber la lumière dans le visible, les systèmes composés d'une seule couche, telles que celles développées aux chapitres II et III, sont plus efficaces que les systèmes composés d'empilement de couches contenant des nanoparticules de natures différentes. Les raisons principales sont la complexité de réalisation et les défauts générés par la création de nouvelles interfaces dans le système. Cependant, ces systèmes permettent aussi d'ajouter les propriétés optiques de matériaux de natures différentes, comme cela a pu être exploré dans ce chapitre avec la réalisation d'un absorbeur très large bande entre 300 nm et plus de 2,5 μm , à base de nanocubes d'argent et de nanofils d'oxyde de tungstène, permettant d'atteindre une absorption élevée comprise entre 92% et 78% sur cette gamme spectrale.

Références

- [1] J. M. Luther, P. K. Jain, T. Ewers, and A. P. Alivisatos, "Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 5, pp. 361–366, 2011.
- [2] M. B. Ross and G. C. Schatz, "Radiative effects in plasmonic aluminum and silver nanospheres and nanorods," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 18, p. 184004, 2015.
- [3] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragò, and M. A. Iati, "Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, no. 20, 2017.
- [4] L. Feng, Z. Xuan, J. Ma, J. Chen, D. Cui, C. Su, J. Guo, and Y. Zhang, "Preparation of gold nanorods with different aspect ratio and the optical response to solution refractive index," *J. Exp. Nanosci.*, vol. 10, no. 4, pp. 258–267, 2015.
- [5] C. Guo, S. Yin, L. Huang, L. Yang, and T. Sato, "Discovery of an excellent IR absorbent with a broad working waveband: CsxWO₃nanorods," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 31, pp. 8853–8855, 2011.
- [6] V. G. Kravets, C. Meier, D. Konjhodzic, A. Lorke, and H. Wiggers, "Infrared properties of silicon nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 8, 2005.
- [7] M. J. Moghimi, G. Lin, and H. Jiang, "Broadband and Ultrathin Infrared Stealth Sheets," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 1800038, pp. 1–6, 2018.
- [8] K. Manthiram and A. P. Alivisatos, "Tunable localized surface plasmon resonances in tungsten oxide nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 9, pp. 3995–3998, 2012.
- [9] I. Kriegel, C. Jiang, J. Rodríguez-Fernández, R. D. Schaller, D. V. Talapin, E. Da Como, and J. Feldmann, "Tuning the excitonic and plasmonic properties of copper chalcogenide nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 3, pp. 1583–1590, 2012.
- [10] R. Buonsanti, A. Llordes, S. Aloni, B. A. Helms, and D. J. Milliron, "Tunable infrared absorption and visible transparency of colloidal aluminum-doped zinc oxide nanocrystals," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 11, pp. 4706–4710, 2011.
- [11] C. Guo, S. Yin, P. Zhang, M. Yan, K. Adachi, T. Chonan, and T. Sato, "Novel synthesis of homogenous CsxWO₃nanorods with excellent NIR shielding properties by a water controlled-release solvothermal process," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 38, pp. 8227–8229, 2010.
- [12] G. Garcia, R. Buonsanti, E. L. Runnerstrom, R. J. Mendelsberg, A. Llordes, A. Anders, T. J. Richardson, and D. J. Milliron, "Dynamically modulating the surface plasmon resonance of doped semiconductor nanocrystals," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 10, pp. 4415–4420, 2011.
- [13] Q. Liu, F. J. Wang, H. X. Lin, Y. Y. Xie, N. Tong, J. J. Lin, X. Y. Zhang, Z. Z. Zhang, and X. X. Wang, "Surface oxygen vacancy and defect engineering of WO₃ for improved visible light photocatalytic performance," *Catal. Sci. Technol. Pap.*, pp. 4399–4406, 2018.
- [14] J. Liu, O. Margeat, W. Dachraoui, X. Liu, M. Fahlman, and J. Ackermann, "Gram-Scale Synthesis of Ultrathin Tungsten Oxide Nanowires and their Aspect Ratio-Dependent Photocatalytic Activity," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 38, pp. 6029–6037, 2014.
- [15] H. Takeda and K. Adachi, "Near infrared absorption of tungsten oxide nanoparticle dispersions," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 12, pp. 4059–4061, 2007.
- [16] O. A. Balitskii, D. Moszyński, and Z. Abbas, "Aqueous processable WO_{3-x} nanocrystals with solution tunable localized surface plasmon resonance," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 64, pp. 59050–59054, 2016.

- [17] Z. Lou, Q. Gu, L. Xu, Y. Liao, and C. Xue, "Surfactant-free synthesis of plasmonic tungsten oxide nanowires with visible-light-enhanced hydrogen generation from ammonia borane," *Chem. - An Asian J.*, vol. 10, no. 6, pp. 1291–1294, 2015.
- [18] Z. Zhang, J. Huang, Y. Fang, M. Zhang, K. Liu, and B. Dong, "A Nonmetal Plasmonic Z-Scheme Photocatalyst with UV- to NIR-Driven Photocatalytic Protons Reduction," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 18, 2017.
- [19] W. Wang, A. Janotti, and C. G. Van De Walle, "Role of oxygen vacancies in crystalline WO₃," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 27, pp. 6641–6648, 2016.
- [20] R. Chatten, A. V. Chadwick, A. Rougier, and P. J. D. Lindan, "The oxygen vacancy in crystal phases of WO₃," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 8, pp. 3146–3156, 2005.
- [21] J. Ederth, A. Hoel, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, "Small polaron formation in porous WO_{3-x} nanoparticle films," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 10, pp. 5722–5726, 2004.
- [22] S. Shi, X. Xue, P. Feng, Y. Liu, H. Zhao, and T. Wang, "Low-temperature synthesis and electrical transport properties of W₁₈O₄₉ nanowires," *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 2, pp. 462–466, 2008.
- [23] C. Guo, S. Yin, M. Yan, M. Kobayashi, M. Kakihana, and T. Sato, "Morphology-Controlled Synthesis of W₁₈O₄₉ Nanostructures and Their Near-Infrared Absorption Properties," *Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 8, pp. 4763–4771, 2012.
- [24] T. M. Mattox, A. Bergerud, A. Agrawal, and D. J. Milliron, "Influence of shape on the surface plasmon resonance of tungsten bronze nanocrystals," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 5, pp. 1779–1784, 2014.
- [25] R. S. Vemuri, K. K. Bharathi, S. K. Gullapalli, and C. V. Ramana, "Effect of Structure and Size on the Electrical Properties of Nanocrystalline WO₃ Films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 9, pp. 2623–2628, 2010.
- [26] G. Xi, J. Ye, Q. Ma, N. Su, H. Bai, and C. Wang, "In Situ Growth of Metal Particles on 3D Urchin-like WO₃ Nanostructures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 15, pp. 6508–6511, 2012.
- [27] Z. Nie, A. Petukhova, and E. Kumacheva, "Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 1, pp. 15–25, 2010.
- [28] Z. Wu, X. Lü, X. Wei, J. Shen, and J. Xie, "Silver nanoparticles stabilized by bundled tungsten oxide nanowires with catalytic and antibacterial activities," *J. Mater. Res.*, vol. 29, no. 1, pp. 71–77, 2014.
- [29] M. Szabó, P. Pusztai, A. R. Leino, K. Kordás, Z. Kónya, and Á. Kukovecz, "Synthesis and characterization of WO₃ nanowires and metal nanoparticle-WO₃ nanowire composites," *J. Mol. Struct.*, vol. 1044, no. October 2015, pp. 99–103, 2013.
- [30] S. Pimenta, S. Cardoso, A. Miranda, P. De Beule, E. M. S. Castanheira, and G. Minas, "Design and fabrication of SiO₂/TiO₂ and MgO/TiO₂ based high selective optical filters for diffuse reflectance and fluorescence signals extraction," *Biomed. Opt. Express*, vol. 6, no. 8, p. 3084, 2015.
- [31] J. C. Bernède, "Organic photovoltaic cells: History, principle and techniques," *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 53, no. 3, pp. 1549–1564, 2008.
- [32] K. M. Holder, B. R. Spears, M. E. Huff, M. A. Priolo, E. Harth, and J. C. Grunlan, "Stretchable gas barrier achieved with partially hydrogen-bonded multilayer nanocoating," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 35, no. 10, pp. 960–964, 2014.
- [33] K. Müller, E. Bugnicourt, M. Latorre, M. Jorda, Y. Echevoyen Sanz, J. Lagaron, O. Miesbauer, A. Bianchin, S. Hankin, U. Bözl, G. Pérez, M. Jesdinszki, M. Lindner, Z.

- Scheuerer, S. Castelló, and M. Schmid, "Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields," *Nanomaterials*, vol. 7, no. 4, p. 74, 2017.
- [34] Q. Zhang, W. Li, L. P. Wen, J. Chen, and Y. Xia, "Facile synthesis of Ag nanocubes of 30 to 70 nm in edge length with CF 3COOAg as a precursor," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 16, no. 33, pp. 10234–10239, 2010.
- [35] M. Carlberg, F. Pourcin, O. Margeat, J. Le Rouzo, G. Berginc, R.-M. Sauvage, J. Ackermann, and L. Escoubas, "Spectroscopic ellipsometry study of silver nanospheres and nanocubes in thin film layers," *Opt. Mater. Express*, vol. 7, no. 12, p. 4241, 2017.
- [36] A. Pinchuk, G. Von Plessen, and U. Kreibig, "Influence of interband electronic transitions on the optical absorption in metallic nanoparticles," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 22, pp. 3133–3139, 2004.
- [37] K. Adachi and T. Asahi, "Activation of plasmons and polarons in solar control cesium tungsten bronze and reduced tungsten oxide nanoparticles," *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 6, pp. 965–970, 2012.
- [38] G. C. Kennedy, "Melting Proposal for a New High-Pressure Calibration Scale," *J. Geophys. Res.*, vol. 76, no. 20, 1971.
- [39] N. H. Kim, J.-Y. Kim, and K. J. Ihn, "Preparation of Silver Nanoparticles Having Low Melting Temperature Through a New Synthetic Process without Solvent," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 11, pp. 3805–3809, 2007.
- [40] S. K. Gupta, M. Talati, and P. K. Jha, "Shape and Size Dependent Melting Point Temperature of Nanoparticles," *Mater. Sci. Forum*, vol. 570, pp. 132–137, 2008.
- [41] Z. W. and P. S. Tianshou Liang, Dejian Zhou, "Size-dependent melting modes and behaviours of Ag nanoparticles: a molecular dynamics study," *Nanotechnology*, pp. 0–22, 2017.
- [42] K. D. Gilroy, A. O. Elnabawy, T. H. Yang, L. T. Roling, J. Howe, M. Mavrikakis, and Y. Xia, "Thermal Stability of Metal Nanocrystals: An Investigation of the Surface and Bulk Reconstructions of Pd Concave Icosahedra," *Nano Lett.*, vol. 17, no. 6, pp. 3655–3661, 2017.
- [43] O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, and A. V. Kotko, "Surface plasmon as a probe for melting of silver nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 4, 2010.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Absorber la lumière en utilisant les phénomènes de résonances localisées de plasmons de surface des nanoparticules est un phénomène utilisé depuis des siècles, compris depuis des décennies, mais toujours sujet à de nombreuses recherches pour en maîtriser tous les aspects. Ce n'est qu'avec le développement relativement récent de nombreuses méthodes de synthèses ainsi que de caractérisations optiques et électroniques qu'il est maintenant possible de façonner les nanoparticules pour en exploiter leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles. A cette échelle de la matière, de nombreux phénomènes restent incompris nécessitant toujours plus d'investigations, notamment lorsqu'il s'agit de créer et d'intégrer ces nano-objets dans un dispositif ou une matrice. Ce dernier point reste un véritable challenge qui se complexifie alors grandement lorsqu'il est en plus nécessaire de contrôler la répartition spatiale de ces nanoparticules.

Le travail réalisé dans cette thèse s'est attaqué à plusieurs de ces problématiques à travers l'optimisation et la conception de procédés de synthèses de nanoparticules, jusqu'à leur intégration dans une matrice de polymère en contrôlant leur répartition spatiale ainsi que leur densité. L'objectif principal était de réaliser des matériaux nanocomposites fortement absorbants sur l'intégralité de la gamme spectrale du visible, basés sur le phénomène de résonances de plasmons de surface localisés (LSPR) des nanoparticules. Ensuite, ces matériaux devaient être synthétisés par voie chimique et déposés en couches minces par voie liquide pour répondre à une problématique de coût de production et de simplicité de réalisation. La réponse optique du matériau pourrait être alors modulée en fonction de la nature et de la morphologie des nanoparticules introduites.

Au final, nous avons développé trois nanocomposites plasmoniques hybrides à base de nanoparticules permettant de créer des couches minces absorbant efficacement la lumière dans des gammes de longueurs d'ondes différentes (UV-Visible-Proche infrarouge). Le premier nanomatériau est composé de nanocubes d'argent parfaitement dispersés dans une matrice de PVP. Grâce au contrôle de la dispersion et de la modification de la densité des nanoparticules dans la couche mince, un absorbeur parfait (99%) a pu être réalisé dans le

Conclusion et perspectives

proche UV (chapitre II). L'origine de ce maximum d'absorption a été démontrée à l'aide de simulations numériques. L'objectif initial étant d'absorber la lumière du visible, ce matériau n'a donc pas rempli toutes les conditions recherchées. En revanche, ce travail a prouvé pour la première fois qu'il était possible de générer un absorbeur parfait indépendant du substrat uniquement à l'aide des LSPR de nanoparticules et ceci même dans le cas des nanocubes d'argent qui sont reconnus habituellement pour diffuser la lumière.

La composition du second nanocomposite est identique au matériau précédent à la seule différence que les nanocubes ont été cette fois-ci agrégés à l'intérieur de la couche. A travers cette étude, nous avons montré qu'il était possible de contrôler la répartition spatiale des nanocubes à l'intérieur de la couche mince sans devoir changer la solution de départ utilisée précédemment pour le matériau contenant les nanocubes dispersés. Les mécanismes à l'origine de cette agrégation ont été partiellement élucidés, mais la compréhension complète du phénomène reste encore à étudier. Au final, un absorbeur large bande absorbant entre 90% et 85% de la lumière a été généré sur l'intégralité de la gamme spectrale du visible (chapitre III), nous rapprochant de l'objectif principal de cette thèse.

Une approche plus fondamentale sur le développement de nouveaux matériaux a permis de réaliser un nanomatériau plasmonique hybride composé d'un semi-conducteur et d'un métal. Ce matériau réalisé à partir de nanofils d'oxyde de tungstène sur lesquels des îlots d'argent ont été formés ne possède pas la même efficacité que les nanocubes pour absorber la lumière, mais possède un fort potentiel dans d'autres applications comme la photocatalyse et la détection de gaz.

Cependant, sans la présence de l'argent, les nanofils d'oxyde de tungstène sont efficaces pour absorber la lumière infrarouge. Ils ont alors été intégrés dans une architecture d'empilement de couches minces contenant également des nanocubes d'argent. Ce travail a permis de montrer que le système d'empilement permet d'élargir l'absorption d'un nanocomposite par une simple addition des propriétés optiques de chaque nouvelle couche. Il a également été prouvé que l'ordre dans lesquelles les couches sont empilées est important pour la stabilité des matériaux et pour les propriétés optiques de l'ensemble. Dans le meilleur cas,

Conclusion et perspectives

l'empilement de ces matériaux a alors permis d'absorber de 92% à 78 % de la lumière de l'UV jusqu'à l'infrarouge moyen, le tout par des procédés en solution et sur de larges surfaces.

A travers les matériaux proposés dans ce manuscrit de thèse, nous avons montré qu'il était possible de développer des absorbeurs basés sur le phénomène LSPR très efficaces dans les gammes spectrales de l'UV-Visible-Proche infrarouge. La réalisation intégrale de ces matériaux par voie liquide est un atout de poids qui peut compenser les performances légèrement inférieures de nos matériaux comparées à certains métamatériaux réalisés par des techniques physiques beaucoup plus lourdes.

Les perspectives de créer des nouveaux matériaux plasmoniques sont presque illimitées. En effet, en modifiant l'architecture à l'échelle nanométrique, la taille des nanoparticules introduites, et en améliorant encore le contrôle de leur organisation spatiale, les propriétés optiques de la couche mince vont être radicalement changées et c'est d'ailleurs un des intérêts principaux de ce système.

Il serait alors intéressant d'utiliser des nanocubes d'argent plus petits pour atténuer la réflexion diffuse des couches minces. Il peut être également envisagé de recouvrir les coins des nanocubes d'argent par de l'or afin de conserver des coins pointus exaltant plus fortement le champ électromagnétique que les cubes arrondis présentés dans ce manuscrit. Mais il serait encore plus intéressant de développer des synthèses permettant d'obtenir des formes de nanoparticules plus pointues comme des étoiles ou des nano-oursins pour déplacer l'absorption vers le rouge sans devoir générer des agrégats. Ces formes existent mais sont réalisées sur des quantités extrêmement faibles de nanoparticules. Développer des méthodes de synthèse permettant une production plus importante de ce type de nanoparticules pourrait ouvrir de véritables perspectives de recherche et faire naître une nouvelle famille de matériau absorbant beaucoup plus efficace.

Partie expérimentale

Partie expérimentale

I Synthèses

Tous les réactifs ont été achetés chez Merck et sont utilisés sans purification supplémentaire. CF_3COOAg (99,99%); HAuCl_4 (99,995%); Ethylène glycol (99,8%); Polyvinylpyrrolidone (55000 Mw), NaBH_4 ; AgNO_3 (99%); Sodium Citrate tribasic dihydrate; Poly(methyl methacrylate) (120000 Mw); L-Ascorbique acide; Poly (Sodium 4-styrènesulfonate); Sodium tungstate dihydrate; Oleylamine (70%), Toluene anhydrous; Ethanol absolute grade.

I.1 Synthèse des nanosphères d'or

Cette synthèse a été développée par W.Ding et al [1] dans le but d'obtenir des nanoparticules sphériques d'or d'un diamètre compris entre 6 et 30 nm. Pour les besoins de notre étude, les quantités des produits de départ ont été multipliées par dix.

Dans un flacon de 8 mL, 0,75 mL d'une solution aqueuse de HAuCl_4 (10 wt%) et 0,635 mL d'une solution aqueuse d' AgNO_3 (1 wt%) sont ajoutés à 0,65 mL d'une solution aqueuse de citrate de sodium (10 wt%) sous agitation. Puis le volume est ajusté à 5 mL avec de l'eau distillée et laissé sous agitation pendant 5 min à température ambiante. Puis, dans un ballon bicol de 250 mL monté d'un réfrigérant à eau, 95 mL d'eau distillée sont ajoutés et chauffés à 137°C jusqu'à ébullition et laissés 10 minutes supplémentaires. Le mélange $\text{HAuCl}_4/\text{Citrate}/\text{AgNO}_3$ est ensuite rapidement introduit sous forte agitation puis chauffé à reflux pendant 30 min. La solution passe du jaune au violet après une minute, puis devient rapidement rouge clair et enfin s'assombrit après 10 minutes pour donner une couleur rouge vin jusqu'à la fin de la réaction. La solution finale est ensuite stockée au réfrigérateur pour les utilisations futures.

I.2 Synthèse des nanoprismes d'argent

La synthèse des nanoprismes d'argent est réalisée en deux étapes décrites par D.Aherne et al ^[2].

Synthèse des germes :

Dans un ballon de 25 mL, une solution aqueuse de citrate de sodium (5 mL, 2,5 mM) est ajoutée à une solution aqueuse de poly (sodium styrènesulfonate)(PSS) (0,25 mL, 500mg/L) et une solution aqueuse de NaBH₄ (0,3 mL, 10mM) fraîchement préparée. Puis à l'aide d'un pousse seringue une solution aqueuse de AgNO₃ (5 mL, 0,5mM) est introduite au goutte à goutte à la vitesse de 2mL/min sous agitation permanente. A la fin de la réaction la solution est laissée sous agitation pendant 5 min puis transférée dans un flacon de 20 mL et laissée au repos pendant 3 heures minimum à l'abri de la lumière.

Croissance des nanoprismes :

Dans cette partie, la forme du récipient dans lequel la croissance est réalisée est critique. Dans un bêcher de 25 mL, sont ajoutés 5 mL d'eau distillée et une solution aqueuse d'acide ascorbique (75 µL, 10mM). Puis une quantité variable de germes de la solution laissée au repos comprise entre 20 et 700µL est introduite suivie d'une solution aqueuse d'AgNO₃ (3 mL, 0,5mM) à la vitesse de 1 mL/min. A la fin de la synthèse une solution aqueuse de citrate de sodium (0,5 mL, 25mM) est ajoutée pour stabiliser les particules.

La solution est ensuite transférée dans un flacon à centrifuger de 50 mL puis centrifugée à 7800 rpm (6461 g) pendant 5 minutes. Les particules étant particulièrement fragiles, il est compliqué d'augmenter le temps de centrifugation et obtenir un précipité stable sans endommager les coins des nanoprismes, il est également difficile de rajouter un non-solvant pour favoriser la précipitation sans provoquer l'agrégation irréversible des nanoparticules. Le précipité est donc récupéré avec la présence d'une quantité d'eau variable.

I.3 Synthèse des nanocubes d'argent

La synthèse des nanocubes d'argent est réalisée d'après le travail de [3] Q.Zhang et al avec plusieurs modifications. Les quantités des réactifs de départ ont été multipliées par quatre pour répondre aux besoins de notre étude.

Dans un ballon de 100 mL, ajouter 20mL d'éthylène glycol (EG) et chauffer pendant 25 min sous agitation à l'aide d'un bain d'huile à 170 °C. Puis ajouter rapidement 0,250 mL de NaHS (3mM dans EG) puis deux minutes après ajouter 2 mL d'HCl (3mM dans EG) suivi de 5 mL de polyvinylpyrrolidone (PVP) (20mg/mL dans EG). Encore deux minutes plus tard, ajouter 1,6 mL de trifluoroacetate d'argent (CF_3COOAg) (282mM dans EG). Pendant toute la durée de la réaction le ballon est fermé à l'aide d'un bouchon en verre, sauf lors de l'introduction des réactifs. Protéger le ballon de la lumière puis laisser chauffer 30 min avant de stopper la réaction dans un bain de glace. Les nanocubes sont ensuite lavés deux fois à l'acétone puis à l'eau distillé ou lavés deux fois à l'éthanol puis à l'eau distillée avant d'être conservés dans 5 mL d'eau distillée. Cette solution sert de germe aux synthèses de nanocages et de nano-octaèdres.

I.4 Synthèse des nanocages

Les nanocages d'or ont été réalisées à partir d'un procédé de galvanisation des nanocubes d'argent [4]. Dans un ballon de 50 mL, introduire sous agitation 9 mL d'une solution aqueuse de PVP (9mM) et 100 μL de nanocubes. Chauffer la solution à ébullition pendant 10 min, puis introduire un volume compris entre 2 et 5 mL de solution aqueuse de HAuCl_4 avec d'un pousse seringue à une vitesse de 0,75 mL/mn. L'évolution de la réaction peut être suivie par spectrophotométrie UV-Visible. La réaction peut alors être arrêtée à différentes étapes de remplacement de l'argent par l'or introduit. Les nanocages d'or sont ensuite centrifugées à basse vitesse (2000 rpm pendant 30 minutes) pour ne pas les endommager.

I.5 Synthèse des octaèdres d'argent

La synthèse des octaèdres d'argent [5] est réalisée à partir des nanocubes synthétisés selon le procédé décrit partie I.3.

Dans un ballon de 50 mL, ajouter sous agitation de 10 µL à 100 µL de solution de nanocubes dans 10 mL d'eau distillée contenant 0,3mM d'acide ascorbique. Puis ajouter à l'aide d'une pousse seringue 5 mL d'une solution d'AgNO₃ (0,2mM) à une vitesse de 10mL/h. Le volume de solution d'AgNO₃ à ajouter peut varier entre 5 mL et 8 mL en fonction de la quantité de nanocubes introduits. La réaction peut être suivie par spectrophotométrie avec le prélèvement des nano-octaèdres à différentes étapes de la réaction. Les octaèdres sont ensuite centrifugés à 5800 tr/min pendant 10 min puis lavés à l'eau distillée avant d'être redispersés.

I.2 Synthèse des nanosphères d'argent

La synthèse des nanosphères d'argent est identique à celle des nanocubes, seul le temps de réaction change. En effet, peu de temps après le début de la réaction (7-8min) les nanoparticules sont de forme sphérique et pas encore cubique. En arrêtant la synthèse dans ce laps de temps il est possible d'obtenir des nanosphères d'environ 20 nm de diamètre.

Dans un ballon de 100 mL, ajouter 20mL d'éthylène glycol (EG) et chauffer pendant 25 min sous agitation à l'aide d'un bain d'huile à 170 °C. Puis ajouter rapidement 0,250 mL de NaHS (3mM dans EG) puis deux minutes après ajouter 2 mL d'HCl (3mM dans EG) suivi de 5 mL de polyvinylpyrrolidone (PVP) (20mg/mL dans EG). Encore deux minutes plus tard, ajouter 1,6 mL de trifluoroacetate d'argent (CF₃COOAg) (282mM dans EG). Pendant toute la durée de la réaction le ballon est fermé à l'aide d'un bouchon en verre, sauf lors de l'introduction des réactifs. Protéger le ballon de la lumière puis laisser chauffer 7 à 8 min avant de stopper la réaction dans un bain de glace. Les nanosphères sont ensuite lavées une fois à l'acétone puis à l'éthanol et dispersées dans 5 mL d'eau distillé.

I.3 Synthèse des nanofils d'oxyde de tungstène

Les nanofils d'oxyde de tungstène ont été synthétisés selon le protocole développé par notre équipe en 2014 par Liu et al.

Directement dans un flacon à centrifuger de 50 mL, dissoudre 110mg de Na_2WO_4 dans 3 mL d'eau distillée, puis ajouter 3 mL d'une solution aqueuse de HNO_3 (7%). Un précipité jaune de H_2WO_4 se forme immédiatement et doit être centrifugé à 2000 tr/min pendant 5 minutes. Le précipité est ensuite lavé avec de l'isopropanol deux fois. Le bain à ultrason peut aider à disperser le précipité. Ensuite introduire dans le flacon avec le H_2WO_4 , 16 mL d'Oleylamine et laisser la solution 20 min dans le bain à ultrason jusqu'à obtenir une solution de couleur claire et transparente. Le mélange est ensuite transféré dans un récipient en téflon et mis à dégazer sous argon pendant 15 min. Pendant cette étape, le couvercle doit être présent. En prenant soins de ne pas laisser entrer d'air, le récipient est alors fermé avec un ruban en PTFE puis scellé dans un autoclave pour enfin être chauffé à 220°C dans un four électronique pendant 12 heures. En fin de synthèse, l'autoclave est déverrouillé sans être ouvert puis introduit dans la boîte à gants pour être protégé de l'oxygène de l'air. Les nanofils sont ensuite lavés deux fois avec de l'éthanol en prenant soin à chaque fois de fermer les flacons à centrifuger par du parafilm. Les nanofils sont ensuite conservés dans 5 mL de toluène à l'intérieur de la boîte à gants.

I.6 Croissance des nanoparticules d'argent sur les nanofils de WO_{3-x}

Le protocole a été développé en utilisant les nanofils de WO_{3-x} présentés dans la partie précédente.

En boîte à gants (BAG), dans un ballon de 25 mL, introduire un agitateur magnétique, 1 mL de solution de nanofils de WO_{3-x} (12 mg/mL) et compléter avec 9 mL de toluène anhydre. Le ballon est ensuite fermé avec un septum en caoutchouc récent (le toluène abîme rapidement le septum) avant d'être sorti à l'extérieur de la BAG. Sous agitation et à température ambiante, introduire lentement (~1 minute) à l'aide d'une seringue montée d'une aiguille (la plus fine possible pour éviter l'introduction d'air), un volume de 350 μL d'une solution d' AgNO_3 dissous dans le DMSO (0,3 mg/mL). Laisser agiter sans interruption pendant 3 heures. La couleur de la réaction change lentement et passe de bleue à vert-jaune. De la même façon, introduire 200 μL d'une solution d' AgNO_3 dissous dans le DMSO de cette fois-ci 3mg/mL. Recommencer toutes les heures jusqu'à obtenir la taille de nanoparticules

Partie expérimentale

souhaitée. La croissance peut être suivie par MET ou par spectrophotométrie en prélevant à l'aide d'une seringue un petit volume de solution.

Généralement, après l'introduction d'un volume total de 0,7-0,8 mL de solution d'argent (3mg/mL), un précipité marron apparaît, signe que la croissance des nanoparticules a réussi (~3-4 nm). La croissance peut alors être arrêtée ou continuée en fonction de la taille des nanoparticules d'argent souhaitée. A la fin de la synthèse, ce précipité peut être facilement redispersé en ajoutant 0,7 μ L d'oleylamine. Les nanofils sont alors lavés et conservés avec du toluène pour une future utilisation.

I.7 Lavage de la verrerie

La verrerie est lavée avec de l'eau régale composée de 1/3 d'acide nitrique et de 2/3 d'acide chlorhydrique fraîchement préparée pendant au moins 10 min pour éliminer les traces de métaux des synthèses précédentes. Les ballons et bouchons sont successivement rincés à l'eau, acétone et éthanol avant d'être placés à l'étuve à 80 °C. Un dernier nettoyage à l'argon est réalisé juste avant l'utilisation pour enlever les dernières poussières.

I.8 Conservation des réactifs

Une partie des réactifs sont hygroscopiques et doivent être conservés dans un dessiccateur ou quand cela est possible à l'intérieur de la boîte à gants. Les réactifs les plus sensibles sont l'éthylène glycol (ouverture datant de moins de 2 semaines), l'hydrogénosulfure de sodium (NaHS) fortement hygroscopique qui se dégrade rapidement à l'air, et le trifluoroacétate d'argent qui doit être conservé dans l'obscurité. Le PVP est également hygroscopique, dans l'idéal il doit être conservé dans une boîte à gants.

II Appareils de caractérisations

II.1 Microscope électronique en transmission (MET)

Les images TEM ont été réalisées avec un microscope JEOL JEM-3010 opérant à 300 kV et un JEOL JEM-2010 opérant à 200 kV. Les grilles utilisées sont des S160-3 en cuivre recouvertes d'une membrane de carbone pour les échantillons déposés en solution et des S147-3 recouvertes d'une membrane de carbone perforée pour l'analyse des échantillons en couche mince, les deux références provenant de Oxford Instruments.

II.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Les images MEB ont été réalisées à l'aide d'un microscope à balayage JEOL JSM-6340F opérant à 15 kV. Une couche de carbone (~3nm) a été déposée sur les échantillons sur verre pour permettre l'extraction des électrons.

II.3 Goniomètre

Les cartes 2-D en réflexion ont été réalisées à l'aide d'un spectropolarimètre goniomètre de marque Light Tec en mode réflexion spéculaire. Pour chaque angle de mesure (3°, 8°, 15°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°), la référence correspondant au maximum de réflexion spéculaire est réalisée à l'aide d'un miroir en argent (réflexion >99% sur la gamme spectrale mesurée). Les mêmes mesures sont ensuite réalisées sur l'échantillon puis comparées aux mesures de références pour obtenir la valeur réelle en pourcentage de la lumière réfléchie.

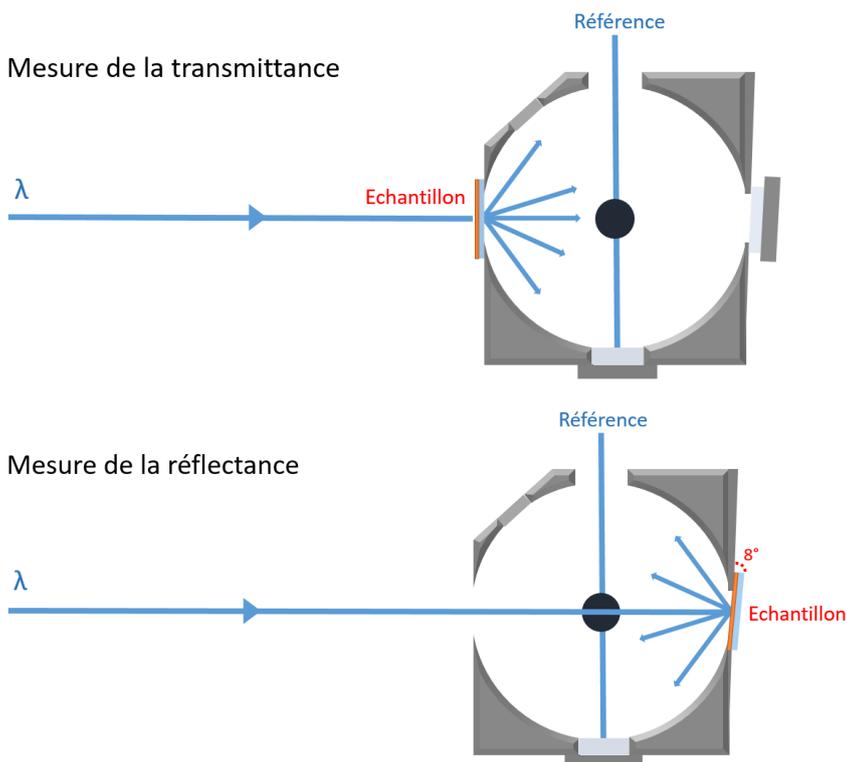
II.4 Microscopie à force atomique

Les images AFM sont réalisées avec un NTEGRA Prima de la marque NT-MDT en mode tapping. Les pointes utilisées sont des MicroMasch HQ :NSC15/AL BS.

II.5 Spectroscopie UV-Visible (avec et sans sphère d'intégration)

Le spectrophotomètre UV-Visible-NIR utilisé pour la caractérisation en routine des solutions et des couches minces est le Varian model 5000 avec trois lampes deutérium-tungstène-mercure permettant une plage de travail de 200nm à 2500 nm.

Le spectrophotomètre utilisé pour la caractérisation spécifique des couches minces est le Perkin Elmer Lambda 950 UV-Visible-NIR avec sphère intégrante. L'intérêt de cet appareil est de pouvoir interpréter les interactions de la lumière avec les nanoparticules à travers les mesures de la transmittance T , de la réflectance R et de la réflectance diffuse R_{Diff} . Ici, deux lampes deutérium et tungstène-halogène permettent également de réaliser des mesures entre 200 nm et 2500 nm sans interruption. La première étape consiste à calibrer l'appareil en réalisant sur la plage de longueur d'onde choisie, la T , R ou R_{Diff} maximale correspondant au 100% et minimale correspondant au 0%. Ensuite, l'échantillon est placé dans différentes positions comme indiqué sur la Figure 106 pour les mesures.



Partie expérimentale

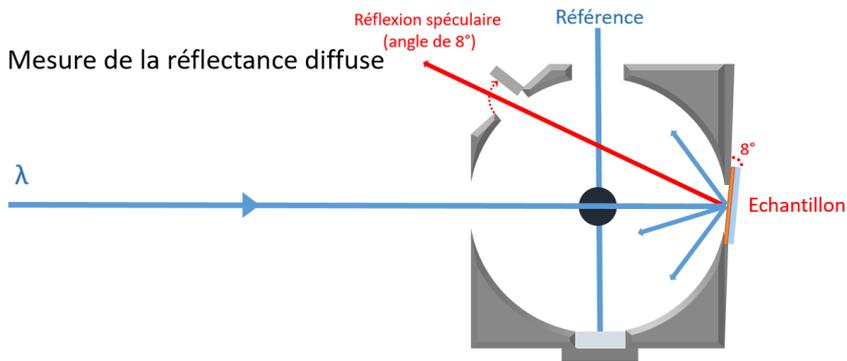


Figure 106: Schémas des montages réalisés dans la sphère d'intégration pour les mesures de la transmittance, la réflectance et la réflectance diffuse de la couche mince.

Pour mesurer T , l'échantillon doit être placé face au faisceau à l'entrée de la sphère intégrante et doit couvrir intégralement l'ouverture. Pour mesurer R , l'échantillon doit être installé avec la couche à analyser plaquée contre la sphère intégrante au fond de la sphère d'intégration. Pour la mesure de R_{Diff} l'échantillon se trouve au même emplacement mais une partie amovible de la sphère est retirée pour éliminer la réflexion spéculaire.

Ces mesures permettent ensuite de déterminer :

- L'absorption A de l'échantillon par la relation suivante $A = 100\% - T - R$
- La réflexion spéculaire R_{Spec} avec la formule $R_{\text{Spec}} = R - R_{\text{Diff}}$

III Simulation FDTD

Les simulations ont été réalisées avec le logiciel Lumerical. Les indices optiques de l'argent utilisés pour ces calculs sont issus de la base de donnée « Rumble, J. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 98th Edition, 2017-2018; 2017* ». L'indice de l'environnement (PVP) a été fixé à 1,5 d'après les indices mesurés par ellipsométrie sur une couche de PVP (voir figure 34). La morphologie des cubes considérée est de 36 nm (déterminée par les images par MET) avec un arrondissement des sommets de 6 nm de rayon de courbure. Pour tenir compte de l'arrondissement des nanocubes, un maillage fin de 0,5 nm a été sélectionné afin de respecter au mieux leur géométrie. En effet, l'importance du choix du maillage est illustrée dans la Figure 107.

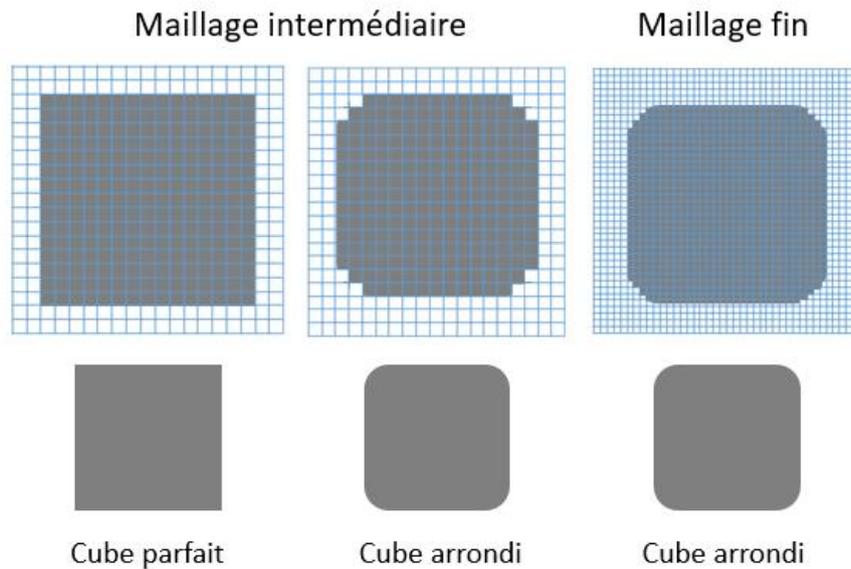


Figure 107: Schémas représentant l'importance du maillage choisi en fonction de la géométrie de l'objet étudié.

Comme illustré ci-dessus, un maillage trop grand provoque au niveau des coins des nanocubes arrondis l'apparition de zones pointues créant des exaltations de champs électrique « artificielles » problématique dans l'interprétation des résultats.

IV Dépôts des couches minces par spin coating

IV.1 Dépôt des couches de PVP

Les solutions de PVP dans l'éthanol sont toutes préparées à une concentration de 40 mg/mL. Généralement, une nouvelle solution est réalisée toutes les semaines car le PVP et l'éthanol sont fortement hygroscopiques. De plus de la poussière peut être introduite avec les embouts des micropipettes. Conservée en boîte à gants, la solution peut être utilisée pendant plusieurs mois.

IV.1.1 Préparation des solutions et dépôt des nanocubes

Typiquement, une synthèse de nanocubes correspondant à 5ml de solution à environ 5mg/mL de nanocubes est transférée dans 4 tubes à centrifuger de 1,5 mL. Après deux lavages par l'éthanol, les nanocubes sont regroupés dans un volume de 0,5-0,6 mL d'une solution de PVP dans l'éthanol (40mg/mL). Ce volume correspond à la limite de solubilité des nanocubes dans la solution et est équivalent à une concentration située entre 30mg et 35 mg de

nanocubes par millilitre. Une partie de la solution peut ensuite être diluée pour obtenir des densités moins élevées.

Pour obtenir une couche homogène de 300 nm d'épaisseur, le paramètre de vitesse du spin coater a été déterminé à 1500 rpm. Le volume de solution déposé est de 70 μL par couche de dimension 2,5*2 cm.

IV.2 Dépôt des systèmes multicouches

La première couche de PVP contenant les nanocubes est déposée à 1500 rpm pendant une minute, puis directement une deuxième couche de PMMA (20 mg/mL dans le toluène) est déposée à 4000 rpm pendant 1 minute. La couche est alors séchée 1 min supplémentaire à 1500 rpm, suivi immédiatement du dépôt de la dernière couche de PVP/nanocubes à 1500 rpm pendant 1 minute.

IV.3 Dépôt de la couche de WO_{3-x}

Une première couche de PVP est déposée à 1500 rpm pendant 1 minute sur le substrat en verre, puis 350 μL de solution de nanofils (12mg/mL) sont déposés sur la couche de PVP à une vitesse de 100 rpm pendant 5 min. A cette vitesse, les nanofils ne sont pas expulsés du substrat, mais sèchent progressivement à sa surface. La rotation à 100 rpm permet de garantir l'homogénéité de la couche.

Annexes

ANNEXES

I ANNEXE 1 : Utilisation des nanofils de Ag/WO₃ pour la détection du dioxyde d'azote

Ce proceeding a été écrit puis présenté à l'oral le 10 septembre 2018 pour la conférence EUROSENSORS 2018. Il détaille une étude réalisée s hybride Ag/WO₃ pour une application en détecteurs de gaz polluants.

Silver Growth on Tungsten Oxide Nanowires for Nitrogen Dioxide Sensing at Low Temperature [†]

Florent Pourcin¹, Sandrine Bernardini², Christine Videlot-Ackermann¹, Nassirou Nambiema², Jincheng Liu², Khalifa Aguir², Olivier Margeat^{1,*} and Jörg Ackermann¹

¹ Aix Marseille Univ, Univ Toulon, CNRS, IM2NP, Marseille, France

² Aix Marseille Univ, UMR CNRS 7325, CINaM, Marseille, France

* Correspondence: olivier.margeat@univ-amu.fr; Tel.: +33(0)617248115,

[†] Presented at the Eurosensors 2018 Conference, Graz, Austria, 9–12 September 2018.

Received: date; Accepted: date; Published: date

Abstract: Gas sensors produced and working at low temperatures are particularly interesting for their compatibility with temperature sensitive substrates such as flexible ones or for their use in specific environments. In this work, we present the chemical synthesis of silver nano-islands grown on ultrathin tungsten oxide nanowires (Ag/WO₃ NWs) in order to obtain sensing materials for nitrogen dioxide (NO₂) detection at temperatures below 150°C. We compare the efficiencies of NO₂ gas sensing, for WO₃ NWs both before and after the silver growth, by drop-casting the nanomaterials from colloidal solutions onto substrates. Interestingly, the working temperature is reduced down to 130°C even for NO₂ concentrations as low as 0.2 ppm, with a clear improvement in sensitivity in the case of the Ag/WO₃ NWs. Additionally, continuous UV irradiation reduced greatly the recovery time.

Keywords: NO₂ sensors, WO₃ nanowires, low temperature detection, UV irradiation, silver nano-islands

1. Introduction

Nitrogen dioxide (NO₂) is a toxic oxidizing gas considered as one of the main pollutants found in the atmosphere, harmful to human health and environment.^[1] It takes its origin mostly from the burning of fuel from cars. For decades, metal oxide semiconductors have been applied increasingly as sensing materials as i) the gas absorption/desorption on the surface changes its conductivity^[2] and ii) they present high sensitivity and relatively low cost.^[3] Great efforts have been made to further improve the performances of n-type semiconductors such as SnO₂, ZnO or WO₃. However, their best gas sensing performances were observed at temperatures higher than 200°C, which require higher consumption. Recently, scientific researches have been focused on the use of novel nano-materials, especially metal/metal oxide nano-composites, and UV-light excitation as an efficient and inexpensive way for gas sensing performance improvements.^[4] Following these directions, we focus on ultrathin and highly reactive tungsten oxide nanowires (WO₃ NWs) and study the potential to chemically reduce silver salts directly on top of their surface to obtain silver nano-islands grown on the nanowires (Ag/WO₃ NWs). Gas sensing experiments were performed using this material and revealed that Ag/WO₃ NWs present higher response to NO₂ than WO₃ NWs even for NO₂ concentrations as low as 0.2 ppm. A recovery time improvement could also be observed under continuous UV excitation.

2. Materials and Methods

- *Synthesis of WO_{3-x} NWs*: Ultrathin WO_{3-x} NWs were synthesized by a solvothermal method using slight modifications from our previous work.^[5] Typically, 110 mg of Na₂WO₄ were dissolved in 3 mL of deionized water and 3 ml of 7% HNO₃ aqueous solution were then added. A light-yellow deposition of H₂WO₄ was formed immediately and centrifuged to get a solid which was washed twice with isopropanol. Then, 16 mL of oleylamine was added and the mixture was sonicated for 20 min to get clear solution. The solution was then transferred into a 45 mL autoclave, purged with argon and put into an oven at 220 °C for 12 h. The blue WO_{3-x} NWs products were then washed by three centrifugation steps using absolute ethanol. The prepared WO_{3-x} NWs were then redispersed in toluene and kept in an argon-filled glovebox for further use.

- *Synthesis of Ag/WO₃ NWs*: The original synthesis of Ag/WO₃ NWs is based on a controlled reduction of silver ions directly onto preformed WO_{3-x} NWs. This silver growth on the WO_{3-x} NWs was realized following a modified approach from G. Xi *et al.*^[6] A first step involved the creation of silver seeds onto the nanowires by injecting, under argon, 350 µL of AgNO₃ (0,3 mg/mL). The solution turned from blue to green and was kept under stirring for 4 hours. Then, the growth of silver islands on the preformed seeds could be obtained by adding drop-by-drop each hour 300 µL of AgNO₃ (3 mg/mL) until precipitation of the Ag/WO₃ NWs. The nanowire precipitate was finally dispersed as a nice brown solution in toluene by adding a minimum of oleylamine (see **Figure 1a** for color evolution).

- *Sensor fabrication*: The gas-sensing performances were then studied using Ti/Pt thin interdigitated electrodes (5/100 nm respectively) deposited on Si/SiO₂ by magnetron sputtering. All materials were deposited by drop-casting 10 µL of the solutions (about 1 mg/mL) onto the electrodes followed by drying on a hot plate at 80°C for 5 minutes. The films were then exposed to UV-ozone treatment for 15 minutes before being finally annealed at 150° for 30 minutes and then used in sensing experiments.

- *Gas measurements procedures and characterizations*: Gas sensing experiments were performed at various working temperature (from 25 to 130°C) under obscurity or continuous UV-light-emitting-diode excitation (LED, λ_{exc.}= 390 nm; 60 mW) for four NO₂ concentrations (0.2 , 0.5, 1 and 2 ppm) using dry air as gas vector. High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) was realized on a JEOL 3010 microscope. UV-vis spectroscopy was recorded using a Varian CARY 50 spectrophotometer.

3. Results and discussion

In this study, tungsten oxide material was chosen for NO₂ detection as this material is known to be very efficient regarding this gas.^[7] Concerning the shape, we focus on nanowires with high aspect ratio as they possess high surface-to-volume ratio which is a parameter known to improve gas sensing properties.^[8] As we could synthesize in previous studies ultrathin WO_{3-x} NWs with high aspect ratio and good photocatalytic activity, we chose this

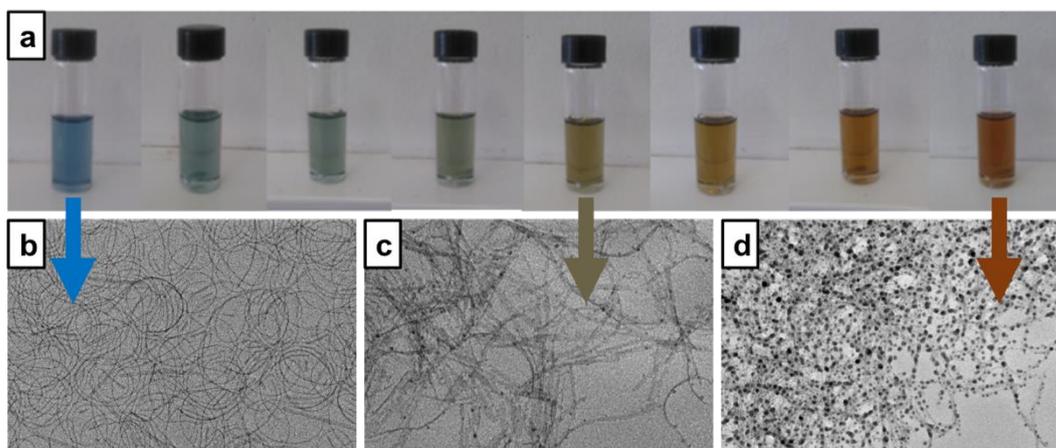


Figure 1. (a) Control of the silver island density from WO_{3-x} NWs (left) to Ag/WO₃ NWs (right) as a function of time. TEM images for WO_{3-x} NWs (b), intermediate density of silver islands on NWs (c) and final Ag/WO₃ NWs (d).

material as a good candidate. The main interest of this study was to explore the ability of these ultrathin WO_{3-x} NWs to reduce silver in order to realize Ag/WO_3 nanocomposites formed by silver island grown on the WO_3 NWs surface. This is extremely interesting regarding the potential improvements in gas detection of metal/metal oxides nanostructures, as proven already with Ag/WO_3 materials of higher dimensions.^[9] In the present case, we start with monoclinic WO_{3-x} NWs having 2 nm diameter and 120 nm length, as shown on the TEM image on **Fig.1b**. The blue color of the WO_{3-x} NWs solution is directly connected to the oxygen defects of the materials and appears on the UV-visible absorption spectra as a wide absorption band starting at 500 nm with an increasing intensity towards higher wavelengths (**Fig. 2a**, red line). This reduced form of tungsten oxide is easily oxidized, for instance after air exposure during a day, giving the transparent material referred as WO_3 NWs, which doesn't possess the visible absorption anymore (**Fig. 2a**, blue line) and will be used as a reference for sensing materials. The WO_{3-x} NWs can also be oxidized through the reduction of a metal salt, such as silver nitrate in the present study. The reduction of silver ions into metallic silver can occur directly onto the surface of the NWs, by a classical two-step seed-growth mechanism. Indeed, under the present specific synthesis conditions, homogeneous nucleation of silver nanocrystals is avoided, allowing a controlled heterogeneous growth of islands on the NWs' surface. We thus obtain a control of the size and the density of silver islands on the oxidized tungsten oxide NWs. **Figures 2c** and **2d** show typical TEM images of these metal/metal oxide nanocomposites during silver growth. In the final stage of the growth (**Fig. 2d**), the material referred as Ag/WO_3 NWs present homogeneous distribution of spherical silver islands having ca. 5 nm diameter. As expected, the brown Ag/WO_3 NWs don't possess the visible absorption

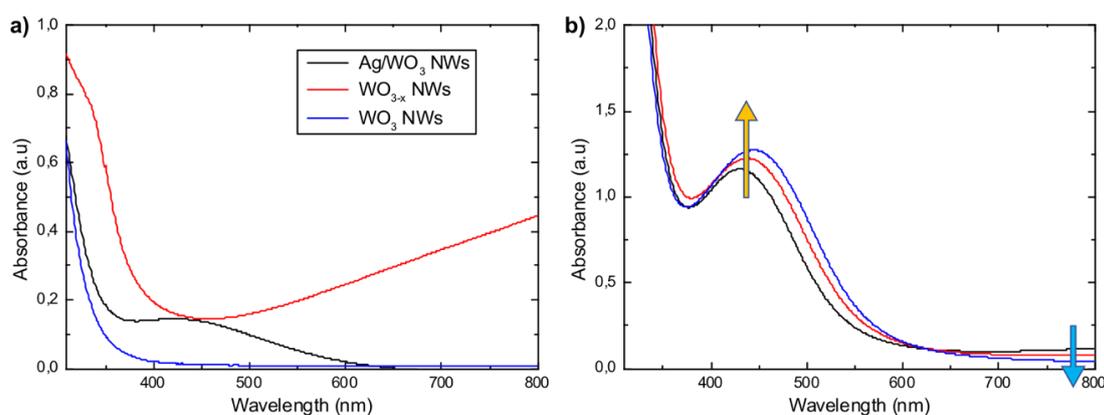


Figure 2. UV-visible absorption spectra for the three forms of tungsten oxide NWs (a) and evolution of the absorption spectra with silver growth for Ag/WO_3 NWs (b).

due to oxygen defects as it is an oxidized form of tungsten oxide, similarly to the air-exposed WO_3 NWs (**Fig. 2a**, black line). However, Ag/WO_3 NWs have the classical feature of silver plasmon resonance at 450 nm, corresponding well to 5 nm spherical silver particles close to WO_3 environment. Interestingly, it is possible to follow the silver island growth directly on the UV-visible absorption spectra, as shown on **Fig. 2b**, where the plasmon resonance peak intensity increases and slightly shifts (yellow arrow) while the absorption band attributed to oxygen defects decreases (blue arrow).

Gas-sensing performances were then studied using these materials. UV-light assisted detection was used as it greatly enhances the detection of gas with metal oxides in general^[4] and more specifically in the case of WO_3 .^[10] The mechanism involves the conversion of NO_2 molecules from NO_2 to NO under light wavelength below 420 nm, as shown also with ab initio calculations.^[11] This leads to the resistance increase observed on **Fig. 3** when the NO_2 gas is introduced in the chamber. The best amplitude and time responses were obtained at 130°C. At this temperature, as seen on **Fig. 3a**, the DC electrical measurements using the reduced form WO_{3-x} NWs is weak and not stable. However, the oxidized WO_3 NWs show still weak but much more stable response (**Fig. 3b**). This material could detect NO_2 even at concentration as low as 0.2 ppm. Importantly, sensitivity was increased by two orders of magnitude when using the Ag/WO_3 NWs. Indeed, these Ag/WO_3 NWs present higher response to NO_2 than WO_3 NWs even for NO_2 concentrations as low as 0.2 ppm (**Fig. 3c**). A recovery time improvement is also observed.

Additionally, the UV-ozone post treatment of the sensing layer appears to be critical for the high sensitivity. In the case of Ag/WO_3 NWs, a comparison of the sensing properties was done on layers being exposed or not to this

post-treatment. Responses of the sensors at 130°C under UV light in the presence of 2 ppm of NO₂ revealed that an increase of R(NO₂)/R(dry air) from 7.2 to 472 in average was obtained thanks to this post-treatment (**Fig. 3d**). This is related to the use of surfactants, namely oleylamine, to redisperse the NWs in toluene and that needs to be removed from the NWs surface before use. The UV-ozone treatment is efficient for this purpose and mandatory before any use.

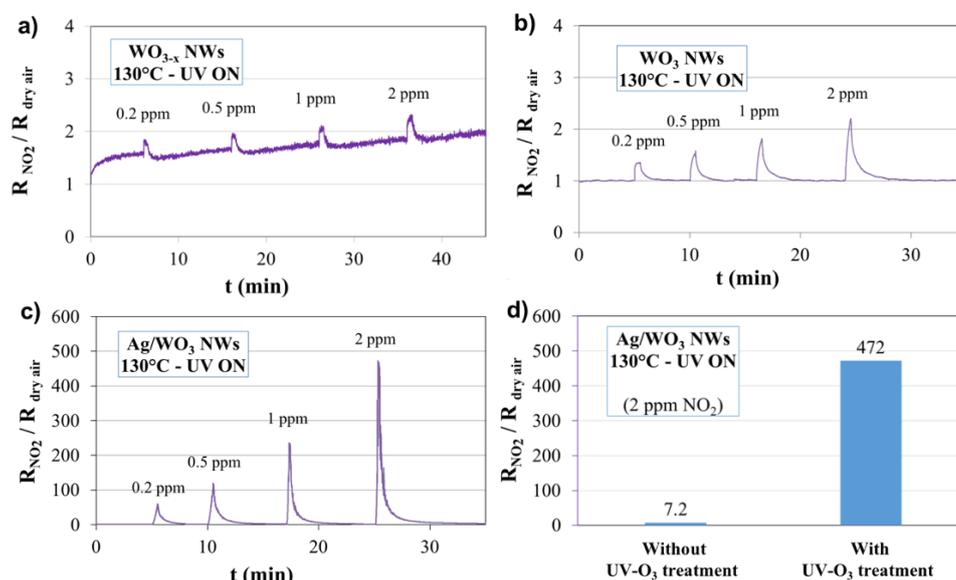


Figure 3. Sensor responses at 130°C under UV illumination for WO_{3-x} NWs (a), WO₃ NWs (b) and Ag/WO₃ NWs (c). Comparison of the sensor responses for Ag/WO₃ NWs with or without the UV-O₃ post-treatment (d).

4. Conclusions

In this study, ultrathin WO_{3-x} NWs were used for their ability to reduce silver in order to realize Ag/WO₃ nanocomposites formed by silver islands grown on the WO₃ NWs surface. Homogeneous nucleation of silver nanocrystals was avoided, allowing only a controlled heterogeneous growth on the NWs surface. UV-light assisted gas-sensing performances were performed and showed an increase in sensitivity by two orders of magnitude when using the Ag/WO₃ NWs. This study provides an interesting approach to fabricate nitrogen dioxide sensors on conformable substrate with significant properties for applications in environmental monitoring devices.

Acknowledgments: The authors thank: Serge Nitsche and Damien Chaudanson from CINaM for their assistance in the use of the TEM and SEM facilities.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- [1] F. Wu, D. Jacobs, C. Mitchell, D. Miller, M. H. Karol, *Environ. Health Perspect.* **2007**, *115*, 953–7.
- [2] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, *Anal. Chem.* **1962**, *34*, 1502–1503.
- [3] G. F. Fine, L. M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions, *Sensors* **2010**, *10*, 5469–5502.
- [4] F. Xu, H.-P. HO, *Micromachines* **2017**, *8*, 333.
- [5] J. Liu, O. Margeat, W. Dachraoui, X. Liu, M. Fahlman, J. Ackermann, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6029–6037.
- [6] G. Xi, J. Ye, Q. Ma, N. Su, H. Bai, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6508–6511.
- [7] C. Zhang, M. Debliquy, A. Boudiba, H. Liao, C. Coddet, *Sensors Actuators B Chem.* **2010**, *144*, 280–288.
- [8] S. Varghese, S. Varghese, S. Swaminathan, K. Singh, V. Mittal, *Electronics* **2015**, *4*, 651–687.
- [9] D. Chen, L. Yin, L. Ge, B. Fan, R. Zhang, J. Sun, G. Shao, *Sensors Actuators B Chem.* **2013**, *185*, 445–455.
- [10] C. Zhang, A. Boudiba, P. De Marco, R. Snyders, M.-G. Olivier, M. Debliquy, *Sensors Actuators B Chem.* **2013**, *181*, 395–401.
- [11] L. Saadi, C. Lambert-Mauriat, V. Oison, H. Ouali, R. Hayn, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *293*, 76–79.

II ANNEXE 2 : Synthèse des nanosphères d'argent

De nombreuses synthèses de nanosphères d'argent sont rapportées dans la littérature. Elles se différencient par la nature du précurseur d'argent, des solvants, des stabilisateurs ainsi que par la méthode de réduction utilisée.

Dans ces travaux, les nanosphères d'argent ont été réalisées en utilisant le même procédé de synthèse que les nanocubes décrit dans le chapitre II partie I.2.1 [1], à la seule différence que le temps de réaction a été radicalement réduit passant de 30 min pour les cubes à 7min 30 sec pour les sphères. Ce choix a été motivé par la volonté de conserver un état de surface identique entre les cubes et les sphères pour ne pas compliquer l'interprétation des mesures optiques et les simulations. De plus, le PVP permet une stabilisation stérique robuste qui résiste aux centrifugations et aux lavages successifs, ce qui n'est pas forcément le cas des nanoparticules stabilisées par répulsion électrostatique (citrates) qui sont plus sensibles aux changements du milieu environnant et à la proximité entre les nanoparticules.

Le temps de réaction optimal a été déterminé expérimentalement et est schématisé Figure 108.

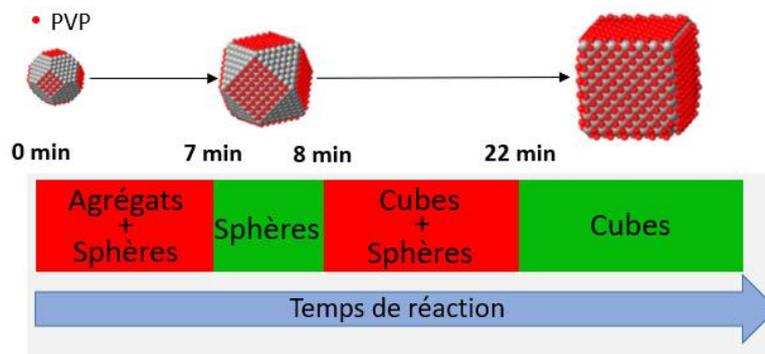


Figure 108 : Schéma des différentes étapes observées expérimentalement lors de la synthèse des nanocubes et des nanosphères d'argent.

Le processus de formation des cubes à partir de germes monocristallins a été décrit chapitre I partie I.3.5. En arrêtant la synthèse prématurément, il est possible d'obtenir des germes considérés comme sphériques pouvant atteindre jusqu'à 30 nm de diamètre [2].

Selon nos conditions de synthèse, pour obtenir des nanosphères (voir Figure 109 B), la synthèse doit être rapidement stoppée et refroidie entre 7 et 8 min après le début de la réaction. Avant 7 min, les nanoparticules sont de tailles dispersées et peu stables, des agrégats peuvent alors rapidement se former. Après 8 min, la forme des germes - des cubes très

fortement arrondis- se rapproche de celle des cubes et les trois résonances caractéristiques des cubes apparaissent sur le spectre d'absorbance.

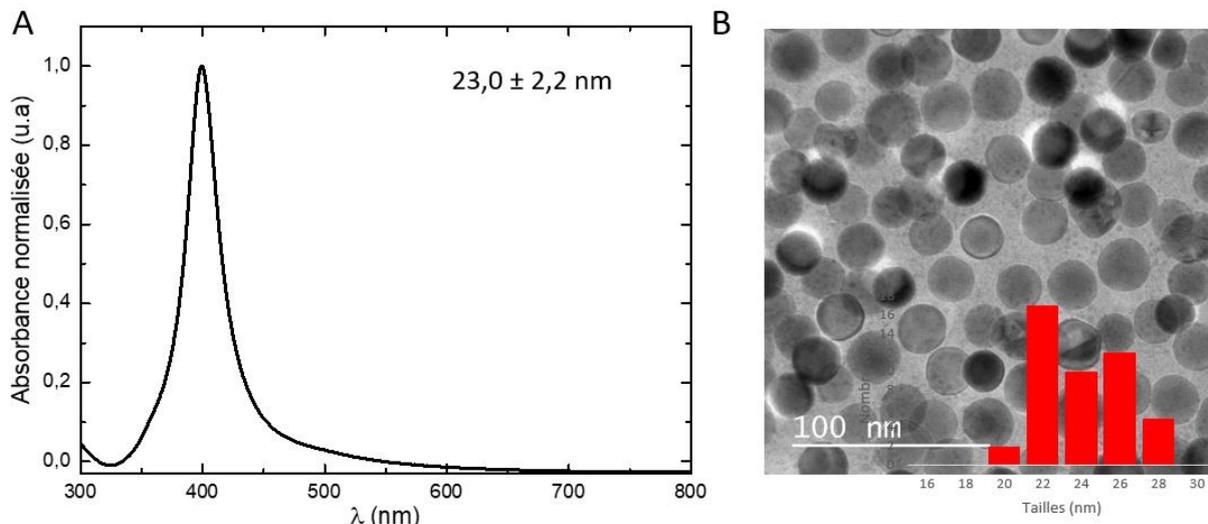


Figure 109 : Figure A, spectres d'absorbances normalisés de solution de sphères d'argent synthétisées en 7min 30 sec.

Contrairement aux cubes, une sphère d'environ 25 nm de diamètre ne présente qu'une seule résonance dipolaire localisée dans le spectre du visible autour de 400 nm (Figure A). En effet, la forme sphérique possède le plus haut degré de symétrie, ce qui ne permet pas l'expression de différents modes d'excitations dans le cas où la nanoparticule subit le champ EM de façon homogène (<50 nm vérifier chapitre 1). De plus, l'absence de coins ne permet pas une séparation des charges aussi efficace que dans le cas de cubes et des prismes. La position sur le spectre du pic d'absorption est alors moins sensible aux effets de tailles des nanoparticules.

- [1] Q. Zhang, W. Li, L. P. Wen, J. Chen, and Y. Xia, "Facile synthesis of Ag nanocubes of 30 to 70 nm in edge length with CF 3COOAg as a precursor," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 16, no. 33, pp. 10234–10239, 2010.
- [2] Q. Zhang, W. Li, C. Moran, J. Zeng, J. Chen, and V. Re, "Seed-Mediated Synthesis of Ag Nanocubes with Controllable Edge Lengths in the Range of 30 - 200 nm and Comparison of Their Optical Properties," no. 27, pp. 11372–11378, 2010.

Publications scientifiques

2018 **Florent Pourcin** et al., Plasmonic nanocomposites based on silver nanocube-polymer blends displaying Nearly Perfect Absorption in the UV region, *Langmuir*,
DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03003

2019 Ludovic Escoubas, Miriam Carlberg, Judikael Le Rouzo, **Florent Pourcin** et al., Design and realization of light absorbers using plasmonic nanoparticles, *Progress in Quantum Electronics* ,
DOI: 10.1016/j.pquantelec.2018.12.001

2018 **Florent Pourcin**, et al., Silver Growth on Tungsten Oxide Nanowires for Nitrogen Dioxide Sensing at Low Temperature, *MDPI proceedings*
DOI: 10.3390/proceedings2130946

2018 Sandrine Bernardini, **Florent Pourcin** et al., Ammonia Detection at Low Temperature by Tungsten Oxide Nanowires, *MDPI proceedings*
DOI: 10.3390/proceedings2130983

2018 Clement A. Reynaud, David Duché, Judikaël Le Rouzo, Antoine Nasser, Laurent Nony, **Florent Pourcin** et al., Enhancing Reproducibility and Nonlocal Effects in Film-Coupled Nanoantennas, *Advanced Optical Materials*,
DOI: 10.1002/adom.201801177

2018 Donia Fredj, **Florent Pourcin** et al., Fabrication and Characterization of Hybrid Organic–Inorganic Electron Extraction Layers for Polymer Solar Cells toward Improved Processing Robustness and Air Stability, *ACS applied materials and interfaces*,
DOI: [10.1021/acsami.7b16297](https://doi.org/10.1021/acsami.7b16297).

2017 Miriam Carlberg, **Florent Pourcin** et al., Spectroscopic ellipsometry study of silver nanospheres and nanocubes in thin film layers, *Optical Materials Express*,
doi.org/10.1364/OME.7.004241.

2017 Miriam Carlberg, **Florent Pourcin** et al., Optical characterizations of silver nanoprisms embedded in polymer thin film layers, *Journal of Nanophotonics*,
doi.org/10.1117/1.JNP.11.043504.

2017 Miriam Carlberg, **Florent Pourcin** et al., Optical response of heterogeneous polymer layers containing silver nanostructures, *Beilstein Journal of Nanotechnology*
DOI: [10.3762/bjnano.8.108](https://doi.org/10.3762/bjnano.8.108)

Annexes

2017 Miriam Carlberg, **Florent Pourcin** et al., Optical response of heterogeneous layer containing silver nanospheres and nanoprisms, ***Materials Today: Proceedings*** doi.org/10.1016/j.matpr.2017.05.004.

2017 Miriam Carlberg, **Florent Pourcin** et al., [Optical behavior of silver nanoparticles embedded in polymer thin film layers](#), ***Proc. of SPIE***, DOI: 10.1117/12.22377.

Communications orales et par affiches

10/09/2018 Florent Pourcin et al., Silver Growth on Tungsten Oxide Nanowires for Nitrogen Dioxide Sensing at Low Temperature. **Eurosensor 2018, Graz (Oral)**

19/07/2018 Florent Pourcin et al., Hybrid materials with near-ideal tunable large band absorption for stealth applications. **ANM 2018 advanced Nanomaterials, Aveiro (Oral)**

16/04/2018 Florent Pourcin et al., Hybrid materials with near-ideal tunable large band absorption for stealth applications. **Italian Chemical Society, Genoa (Oral)**

19/09/2017 Florent Pourcin et al., Large band absorber using multi-layers architectures based on aggregation controlled nanocubes embedded in polymer. **European Materials Research Society, Warsaw (Oral)**

22/08/2017 Florent Pourcin et al., Aggregation control of nanoparticles embedded in thin layers for hybrid materials with tunable optical properties. **European Advanced Materials Congress, Stockholm (Oral)**

03/05/2016 Florent Pourcin et al., Synthesis of multifunctional ultrathin tungsten oxide nanowires obtained via solvothermal methods. **European Materials Research Society, Lille, (Poster)**