UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE l'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : PHYSIQUE

par

Patrick KFOURY

Etudes théoriques et expérimentales des mécanismes de croissance de nanoparticules d'argent dans des couches minces de PVA : suivi *in situ* des propriétés plasmoniques par spectroscopies optiques

Soutenance le 5 Mars 2025

Composition du jury :

Rapporteurs :		
Mme PONSINET Virginie	**Directrice de recherche**	**CRPP – CNRS – Université de Bordeaux, Bordeaux**
M. GALLAS Bruno	**Directeur de recherche**	**INSP – CNRS – Sorbonne Université, Paris**
Examinateurs		
Mme LIDGI-GUIGUI Nathalie	**Maîtresse de conférences – HDR**	**LSPM – CNRS – Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse**
Mme AKIL Suzanna	**Maîtresse de conférences**	**LCP-A2MC – Université de Lorraine, Metz**
M. VOUE Michel (Président)	**Professeur des universités**	**LPMO – Université de Mons, Mons, Belgique**
Directeurs de thèse :		
M. BATTIE Yann	**Professeur des universités**	**LCP-A2MC – Université de Lorraine, Metz**
M. CHAOUI Nouari	**Professeur des universités**	**LCP-A2MC – Université de Lorraine, Metz**
M. EN NACIRI Aotmane	**Professeur des universités**	**LCP-A2MC – Université de Lorraine, Metz**

Laboratoire de **C**himie et **P**hysique - **A**pproche **M**ulti-échelles des **M**ilieux **C**omplexes

b

À mes parents

À Vince, Michel et Gianna..

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie et Physique – Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC). Je souhaite exprimer mes remerciements au directeur du laboratoire (jusqu'à janvier 2024) Prof. Olivier PAGES pour m'avoir accueilli au laboratoire pendant la durée couverte par son mandat. Je remercie Olivier également pour les échanges fructueux.

Ces travaux de thèse sont réalisés sous la direction de Prof. Yann BATTIE, Prof. Nouari CHAOUI et Prof. Aotmane EN NACIRI (directeur actuel du LCP-A2MC), sans eux, ce travail n'aurait pas été accompli et auxquels je souhaite exprimer toute ma gratitude pour la confiance qu'ils m'ont accordée pour réaliser ces travaux de thèse et les trois ans et demi pendant lesquels nous avons collaboré. Mes remerciements s'étendent sur les connaissances et savoir-faire transmis et toutes les discussions enrichissantes.

Je souhaite exprimer ma gratitude au Prof. Michel VOUE, Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université de Mons, pour avoir accepté de suivre l'avancement de ce sujet de thèse dès le début en tant que collaborateur dans le cadre du PHC Tournesol, ensuite en tant que membre du comité de suivi individuel de la thèse avec Prof. David HORWAT que je remercie chaleureusement. Je remercie Michel également pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse en qualité d'examinateur et présider le jury le jour de la soutenance.

Je remercie les membres du jury, les rapporteurs Mme la DR Virginie PONSINET, M. le DR Bruno GALLAS et les examinatrices Mme la MCF-HDR Nathalie LIDGI-GUIGUI et Mme la MCF Suzanna AKIL d'avoir pris le temps de rapporter et examiner ces travaux de thèse. Je remercie les membres du jury également pour les rapports avant et après soutenance exceptionnels.

Je souhaite exprimer mes remerciements aux membres du département Science et Génie des Matériaux (SGM) de l'IUT Moselle-Est notamment M. le PRAG Sébastien FIRUS, Directeur des études, pour l'accueil dans les locaux de l'IUT à Forbach. Je remercie également M. Brandon BUMP pour sa contribution à la conception et la réalisation de la cellule haute tension.

Je remercie Mme Yudong ZHANG qui m'a formé à la microscopie électronique à transmission et à balayage au sein du laboratoire LEM3 de l'Université de Lorraine. Je remercie

également M. Jaafar GHANBAJA pour les images MET Haute Résolution réalisées à l'IJL – Nancy.

Je remercie les membres de l'équipe 2 : nanomatériaux du LCP-A2MC, l'équipe à laquelle j'étais rattaché, notamment les ingénieurs Laurent et Montassar ainsi que M. José LOPEZ pour le support technique et ingénieux et la collaboration fructueuse.

Je remercie les anciens directeurs de l'UFR Sciences Fondamentales et Appliquées (SciFA), où j'ai réalisé mes études en Master 2 Photonique et Optique pour les Matériaux en 2020-2021, M. Nicolas OGET, M. Jérôme GLEIZE et le directeur actuel M. David ROTH ainsi que le directeur du département de Physique et Electronique M. Stéphane DALMASSO (le cher ami) pour m'avoir donné l'opportunité de poursuivre ma carrière dans l'enseignement et prouver mon potentiel dans l'Enseignement Supérieur à côté de mon contrat doctoral en qualité de doctorant contractuel avec mission d'enseignement entre 2021 et 2024 et en qualité d'ATER actuellement.

Je me permets de remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu et cru en moi notamment ma famille dispersée sur trois continents, mes ami(e)s et mes collègues.

Je commence par remercier Nazir, cet homme magnifique qui donne un sens d'appartenance au milieu du travail, faisant sentir tout le monde qu'on est chez soi.

Mes remerciements aux collègues devenu(e)s ami(e)s et qui m'ont permis de me sentir bien entouré dans mon milieu de travail Sandrine (Alibaba), Lydiane, Elodie, Stéphane, Arnaud, Hassan, Teddy.

Les émérites du LCP-A2MC : Mme Françoise GASSER, M. Jean-Georges GASSER et M. Jean-Louis BRETONNET pour toutes les conversations nourrissantes.

Les collègues permanents du LCP-A2MC et de l'UFR SciFA : Carine, Hong, Jean-François W. (JF), Andrei, Jean-Pierre, Pascal, Pierre, JF L., Bénédicte, Yann, Eric, Alex, Stéphanie, Olivier G., Nathalie, Céline…

Les collègues doctorants, postdoc et ATER des laboratoires LCP-A2MC, IJL, LPCT et LMOPS : Marianne, Toni, Marisa (*post*), Théo, Farès, Stéphanie, Nawres, Nathan, Maysoun, Doha, Axel, Stane, Karim, Abdelmajid, Pierre, Rodolph… Les anciens Mohamad, Yehia, Anthony et Abeer.

Je me permets de remercier mes amis « externes » pour leurs encouragements et leur présence à mes côtés, pas que pendant la thèse : Elias, Emilie, Joffrey, Michel S., Nadim, Fadi, Georges, Elio et Michel N.

Finalement, ma gratitude infinie à ma famille pour le soutien perpétuel et indéfini. Mes parents Salwa et Elias pour ma vie, les gènes, pour l'homme (et l'Homme) que je suis aujourd'hui. Ma sœur Marwa et mon frère Dominick, ma belle-sœur Sandra et mon beau-frère Michel pour leurs support et encouragements mais surtout pour les neveux Vince et Michel et nièce Gianna qui montrent la joie et le renouvellement de la vie à travers chaque sourire. Toute ma gratitude est présentée également à mes oncles Michel et Nadim pour leur présence dans ma vie et pour les souvenirs inoubliables passés en famille avec les cousins, cousine et petit(e)s cousin(e)s.

Merci à tous.tes ceux/celles que j'aurais oublié(e)s…

Résumé

Les nanoparticules d'argent présentent des résonances plasmoniques induites par les oscillations collectives de leurs électrons libres, dont la position, la largeur et l'amplitude dépendent de leur taille, de leur forme et du milieu hôte. La croissance de ces nanoparticules dans des films minces diélectriques conduit à des nanocomposites prometteurs, notamment pour des applications optiques et photoniques. Le défi consiste à comprendre finement les mécanismes de croissance et à contrôler les caractéristiques morphologiques de ces nanoparticules afin d'optimiser leurs propriétés optiques.

Dans ce contexte, la présente thèse s'articule autour de trois axes principaux : (i) l'étude des mécanismes de croissance des nanoparticules d'argent dans des films minces de polymère par voies thermiques et photoniques, (ii) la mise au point d'outils de diagnostic optique non invasifs permettant de suivre en temps réel les cinétiques d'élaboration de ces nanocomposites, (iii) la formulation de modèles théoriques pour la l'étude de leurs propriétés optiques.

Sur le plan expérimental, l'ellipsométrie spectroscopique et la spectrophotométrie UV-Visible sont mises en œuvre pour suivre et comprendre, de manière in situ, les cinétiques de croissance des nanoparticules. Les données obtenues alimentent des modèles de croissance de type Avrami modifié et un nouveau modèle proposé ici, permettant d'identifier le rôle des paramètres clés comme la concentration initiale en ions argent ou la microstructure du film. Par ailleurs, l'analyse par microscopies électroniques en transmission et à balayage en transmission éclaire la morphologie des nanoparticules.

Un second volet est consacré aux modèles théoriques et numériques, utilisés pour simuler et modéliser les propriétés optiques des nanocomposites. En outre, l'emploi de réseaux de neurones artificiels accélère notamment l'inversion des cartographies ellipsométriques en *ex situ*, offrant un gain considérable en rapidité et en précision pour déterminer l'épaisseur du film, la fraction volumique et la distribution de formes des nanoparticules. Enfin, l'influence d'un champ électrique externe appliqué durant la synthèse a été explorée, ouvrant la voie à des nanocomposites anisotropes aux propriétés optiques modulables.

Ainsi, ce travail illustre comment l'association des approches expérimentales *in situ* et des outils de caractérisation non invasifs et de modélisation avancés permet de concevoir et d'optimiser des nanocomposites plasmoniques Ag–PVA aux caractéristiques contrôlables.

Abstract

Silver nanoparticles exhibit plasmonic resonances induced by the collective oscillations of their free electrons, the position, width and amplitude of which depend on their size, shape and host medium. Growing these nanoparticles in dielectric thin films leads to promising nanocomposites, particularly for optical and photonic applications. The challenge is to gain a detailed understanding of the growth mechanisms and to control the morphological characteristics of these nanoparticles in order to optimize their optical properties.

In this context, this thesis focuses on three main areas:

(i) the study of the growth mechanisms of silver nanoparticles in polymer thin films by thermal and photonic means, (ii) the development of non-invasive optical diagnostic tools for in-situ monitoring of the development kinetics of these nanocomposites, (iii) the formulation of theoretical models for modelling their optical properties.

Experimentally, spectroscopic ellipsometry and UV-Visible spectrophotometry are being used to monitor and understand nanoparticle growth kinetics in situ. The data obtained is fed into modified Avrami-type growth models and a new model proposed here, enabling the role of key parameters such as the initial concentration of silver ions or the microstructure of the film to be identified. In addition, analysis by transmission and scanning transmission electron microscopy sheds light on the morphology of the nanoparticles.

A second section is devoted to the theoretical and numerical models used to simulate and model the optical properties of nanocomposites. In addition, the use of artificial neural networks speeds up the inversion of ellipsometric maps in ex-situ, offering a considerable gain in speed and accuracy for determining the film thickness, volume fraction and shape distribution of nanoparticles. Finally, the influence of an external electric field applied during synthesis was explored, paving the way for anisotropic nanocomposites with modulable optical properties.

This work illustrates how the combination of in situ experimental approaches and advanced non-invasive characterization and modelling tools can be used to design and optimize plasmonic Ag-PVA nanocomposites with controllable characteristics.

Table des matières

Introduction générale ..... - 5 -
Chapitre I : Etat de l'art : Méthodes et mécanismes de croissance de nanoparticules d'argent ..... - 11 -
1- Les nanocomposites à propriétés plasmoniques ..... - 12 -
1.1- Les nanocomposites à base d'oxydes et de NPs métalliques ..... - 12 -
1.2 - Les nanocomposites à base de polymères et de NPs métalliques ..... - 12 -
2- La microstructure des polymères ..... - 20 -
2.1-Structure des polymères semi-cristallins ..... - 20 -
3- Propriétés structurales et optique du PVA ..... - 24 -
4- Elaboration de nanocomposites PVA/ NPs d'Ag ..... - 25 -
4.1- La méthode de Porel ..... - 25 -
4.2- Réduction photochimique des sels d'Ag dans une matrice polymérique ..... - 28 -
5- Mécanismes de formation et de croissance des NPs ..... - 33 -
5.1- Théorie classique de la nucléation ..... - 33 -
5.2 Théorie de croissance classique – mécanisme de LaMer ..... - 35 -
5.3- Le mûrissement d'Ostwald ..... - 40 -
5.4- Le mûrissement digestif ..... - 43 -
6- Modèles cinétiques de croissance de NPs ..... - 45 -
6.1- Les modèles cinétiques de croissance des NPs en milieu solide ..... - 45 -
7- Influence d'un champ électrique sur la croissance de nanoparticules ..... - 50 -
8- Techniques de caractérisation ..... - 56 -
9- Conclusion ..... - 61 -
Références ..... - 64 -
Chapitre II : Propriétés optiques des nanoparticules métalliques - Théorie des milieux effectifs ..... - 75 -
1- Propriétés optiques de l'argent massif ..... - 76 -
1.1- Influence de la structure cristalline ..... - 80 -
2- Propriétés optiques d'une nanoparticule d'argent sphérique ..... - 82 -
2.1- Effet de la taille de la NP ..... - 83 -
2.2- Influence de l'environnement local : NP cœur-coquille ..... - 87 -
2.3- Interactions interparticules : Influence du couplage interparticules ..... - 90 -
2.4- Propriétés optiques d'une NP d'argent ellipsoïdale : Modèle de Gans ..... - 93 -
2.5- Limite des modèles simulant une seule NP ..... - 97 -
3- Fonction diélectrique d'un ensemble de NPs : Milieux effectifs ..... - 99 -

3.1- Modèle de Bruggeman : - 99 -
3.2- Modèle de Maxwell-Garnett : - 100 -
3.3- Nanoparticules distribuées en forme : Modèle SDEMT - 100 -
3.4- Modèle OSDEMT - 108 -
4- Conclusion - 126 -
Références - 128 -
Chapitre III : Croissance de NPs d'Ag dans une matrice de PVA par recuit thermique : suivi *in situ* par ellipsométrie spectroscopique - 141 -
1- Principe de l'ellipsométrie - 141 -
1.1- Polarisation de la lumière - 142 -
1.2- Ellipsométrie d'un système multicouche - 144 -
1.3- Types d'ellipsomètres - 145 -
2- Protocole expérimental de synthèse des films minces nanocomposites - 147 -
3- Résultats et discussions - 151 -
3.1- Détermination de la fonction diélectrique du PVA - 151 -
3.2- Détermination de la fonction diélectrique des nanocomposites Ag-PVA - 154 -
3.3- Echantillon PVA0 - 155 -
3.4- Echantillons AG1, AG2 et AG3 - 157 -
4- Conclusion - 172 -
Références - 174 -
Chapitre IV : Etude des mécanismes de croissance des NPs d'Ag dans des couches minces de polymère induites par voie photonique : suivi *in situ* par spectroscopie d'extinction UV – visible - 177 -
1- Matériels et méthodes - 177 -
1.1- Dispositif expérimental - 177 -
1.2- Elaboration des couches minces de PVA/AgNO3 - 180 -
2- Résultats et discussion - 181 -
2.1- Etude de la répétabilité de l'expérience - 181 -
2.2- Etude morphologique des NPs d'Ag dans le film - 183 -
2.3- Etude de l'effet de la concentration en sel d'argent sur la cinétique de croissance des NPs d'Ag - 186 -
2.4- Modélisation de la cinétique de croissance des NPs d'Ag par un modèle d'Avrami modifié - 191 -
3- Etude de l'influence d'un champ électrique DC ou AC sur la croissance des NPs d'Ag - 195 -
3.1- Dispositif expérimental - 195 -
3.2- Mise en évidence de l'effet de l'anisotropie par simulation numérique - 197 -

3.3- Résultats et discussion ..... - 198 -
4- Conclusion ..... - 202 -
Références ..... - 204 -
Chapitre V : Etude par imagerie ellipsométrique *ex situ* d'un échantillon préparé par voie photochimique : résolution du problème inverse *via* un algorithme de Levenberg-Marquardt et un réseau de neurones artificiels ..... - 207 -
1- Matériels et méthodes ..... - 208 -
1.1- Principe de l'ellipsomètre imageur ..... - 208 -
1.2- Synthèse et modélisation des propriétés optiques de l'échantillon ..... - 210 -
2- Résolution du problème inverse ..... - 210 -
2.1- Définition du calcul direct et de la résolution du problème inverse ..... - 211 -
2.2- Algorithme de Levenberg-Marquardt : ..... - 211 -
2.3- Réseau de neurones artificiels (RNA) ..... - 213 -
3- Résultats et discussion ..... - 217 -
3.1- Mesure non-locale par ellipsométrie spectroscopique ..... - 217 -
3.2- Mesures locales par imagerie ellipsométrique ..... - 218 -
3.3- Analyse des cartographies ellipsométriques par un RNA ..... - 222 -
4- Conclusion ..... - 227 -
Références ..... - 229 -
Conclusion générale et perspectives ..... - 235 -
Annexe A : Sulfurisation de l'argent ..... - 239 -
1- Etude de vieillissement des échantillons préparés par recuit thermique ..... - 239 -
2- Etude de vieillissement et sulfurisation des échantillons préparés par irradiation. - 240 -
Références ..... - 244 -
Annexe B : Spin-coating : Variation de l'épaisseur en fonction de la vitesse de rotation - 245 -
Références ..... - 247 -
Annexe C : Ajustement SDEMT et sensibilité des mesures ellipsométriques à la variation de la fraction volumique ..... - 249 -
Annexe D : Spectres d'emission des lampes utilisées (Chap. IV) ..... - 249 -

Introduction générale

Les nanoparticules (NPs) métalliques possèdent des propriétés physiques qui les distinguent nettement des métaux massifs. En particulier, les NPs de métaux nobles sont le siège du phénomène de résonance plasmon résultant de l'oscillation collective de leurs électrons libres. Du point de vue des propriétés optiques, ce phénomène se manifeste par l'émergence d'une bande de résonance plasmon dans la région UV-visible dont les caractéristiques (position, amplitude, largeur, etc…) dépendent de la nature du métal constituant les NPs, de leurs distributions en taille et en forme, de leur concentration (fraction volumique), de leurs dispersion et orientation dans leur milieu hôte ainsi que des propriétés intrinsèques microstructurales de ce dernier [1]. Incorporées dans une matrice solide transparente (diélectrique), celles-ci permettent d'obtenir des matériaux nanocomposites, pourvus de propriétés plasmoniques, qui trouvent des applications dans de nombreux domaines liés à la photonique, à l'optique, la (photo)catalyse et la détection [2–7]. Parmi les matrices solides qui suscitent récemment le plus grand intérêt, les polymères occupent une place de choix notamment en raison de leur coût, de leur simplicité de mise en forme et de leur propriétés électriques et optiques. Ainsi, la maîtrise de la croissance et de l'organisation de NPs métalliques au sein de matrices polymériques est capitale en vue du développement de matériaux hybrides à propriétés optiques et photoniques ajustables [2–7]. A titre d'exemple, la forme des NPs permet de moduler leur réponse optique et de promouvoir l'amplification locale de champ électrique ou « effet de pointe » en vue d'applications en détection (SERS) ou en optique non linéaire [5,8]. Les propriétés optiques et électroniques des NPs peuvent également être modifiées par couplage plasmonique c'est-à-dire en ajustant la distance entre les NPs au sein d'un milieu diélectrique à moins de quelques nanomètres les unes des autres [9]. Ceci a pour conséquence un décalage de la position de la bande de résonance plasmon et constitue un moyen de générer des « points chauds » entre les NPs résultant du couplage des champs électriques locaux générés par les NPs. Ces effets sont d'autant plus marqués que les NPs sont proches les unes des autres [10,11] et, dans le cas des NPs non sphériques, ils sont fortement dépendants de l'orientation de ces dernières les unes par rapport aux autres [12]. Pour des distances inférieures au nanomètre, des échanges d'électrons entre NPs par « effet tunnel » ont également été mis en évidence [13].

Parmi les polymères utilisés jusqu'à présent, l'alcool polyvinylique (PVA) s'est relevé être un excellent milieux hôte pour les NPs plasmoniques. Il peut être en effet facilement déposé sous forme de couches minces à partir d'une solution aqueuse de PVA et de sels métalliques dont la réduction par traitement thermique au sein de la matrice de PVA conduit à la nucléation et la croissance de NPs métalliques. Cette approche, décrite initialement par Porel *et al.* [14], constitue une des méthodes les plus simples d'élaboration de nanocomposites Ag/PVA en couches minces et d'un point de vue plus fondamental, elle est tout à fait appropriée à des études systématiques sur les mécanismes fondamentaux de nucléation et de croissance des NPs dans une matrice solide polymérique.

Cependant, si de telles études ont été menées par plusieurs auteurs, très peu d'entre elles se sont penchées sur le lien existant entre la microstructure du PVA et (i) les mécanismes de croissances des NPs, (ii) les caractéristiques de la population de NPs notamment leur dispersion et (iii) les propriétés optiques qui en découlent. Le PVA présent en effet une microstructure relativement complexe liée à son caractère partiellement cristallin et son hygroscopie. Cette problématique, qui mérite grandement de faire l'objet d'investigations plus approfondies, constitue ainsi le fil directeur de ce travail de thèse.

De plus, du fait de sa transparence dans le visible, le PVA est une matrice hôte tout à fait appropriée au suivi de la croissance des NPs plasmoniques par des techniques optiques *in situ* telles que la spectrophotométrie d'extinction UV-visible et l'ellipsométrie spectroscopique. Le développement de approches expérimentales et théoriques novatrices, adaptées à la problématique posée, constitue également un défi que relève ce travail de thèse.

Ces particularités font du PVA, une matrice hôte pertinent pour explorer la relation étroite entre la dispersion des NPs, leur fraction volumique et les propriétés optiques et électroniques qui en découlent.

Dans le chapitre I, nous décrivons en premier lieu les propriétés et les principales méthodes d'élaboration de nanocomposites NPs métalliques/polymères en mettant l'accent sur l'effet de la microstructure de la matrice polymérique sur leurs caractéristiques et propriétés. La deuxième partie du chapitre est consacrée à une description des mécanismes et des principaux modèles cinétiques de croissances des NPs métalliques dans les matrices solides. Nous montrons ensuite au travers d'exemples choisis de la littérature l'importance du rôle des dispositifs de suivi *in situ* de la croissance des NPs dans la compréhension des mécanismes de la croissance de NPs au sein de la matrice.

Le chapitre II se focalise surles propriétés optiques de l'argent massif et nanométrique en s'appuyant sur différentes approches théoriques.Ceci afin d'établir les relations liant l'ensemble des caractéristiques d'une population de NPs dispersée au sein d'un matrice et la réponse optique globale du système nanocomposite qui en résulte. Les données compilées par Palik [15] constituent une référence expérimentale essentielle, tandis que le modèle de Drude [16] décrit partiellement la réponse électronique de l'argent, mais ne capture pas l'ensemble des transitions interbandes. L'extension aux NPs s'appuie, quant à elle, sur les théories de Mie [17] et de Gans [18] qui expliquent la résonance plasmonique de NPs sphériques et ellipsoïdales, et mettent en évidence l'importance de la forme dans les décalages spectraux et dans l'intensité des résonances. Lorsque les distributions de formes et d'orientations des NPs deviennent significatives, la prise en compte de théories de milieux effectifs [19–22] se révèle indispensable pour rendre compte des propriétés optiques globales d'un film de NPs dispersées dans une matrice diélectrique. Nous introduirons également une nouvelle théorie des milieux effectifs tenant en compte les distributions de forme et d'orientation des NPs dans une matrice diélectrique.

Les chapitres III et IV présentent deux études de la croissance de NPs d'Ag dans des couches minces de PVA contenant des sels d'argent par réduction thermique (chapitre III) et par l'utilisation d'un rayonnement UV-visible issu d'une lampe xénon.

Dans le chapitre III, l'ellipsométrie spectroscopique en temps réel permet de suivre la réponse optique des NPs d'argent dans une couche mince de PVA tout au long du traitement thermique selon un régime de température bien défini. Ces propriétés optiques mesurées expérimentalement sont interprétées et modélisées afin d'en extraire les évolutions temporelles de la fraction volumique des NPs, de leur taille moyenne et de l'épaisseur du film polymère tout au long de l'application du régime de température. Elles permettent ainsi d'étudier la cinétique de croissance thermiques de NPs d'argent au sein de la couche mince.

Dans le chapitre IV, un dispositif novateur de spectrophotométrie UV-Visible est développé afin d'enregistrer de manière périodique les spectres d'extinction de couches minces de PVA présentant des concentrations variables en sels d'argent exposées au rayonnement de la lampe xénon. L'évolution temporelle des caractéristiques des spectres d'extinction, corrélées à celles des caractéristiques de la population des NPs, permet de suivre croissance des NPs d'argent au sein de la matrice de PVA en fonction de la durée d'exposition au rayonnement UV-visible. Un modèle cinétique d'Avrami modifié est proposé pour modéliser la cinétique de croissances de NPs d'argent au sein de leur matrice hôte à la. Ces résulats nous permettent de mettre en

évidence le lien étroit existant entre la cinétique de croissance des NPs et la microstructure du polymère. Ces résultats expérimentaux, ainsi que l'interprétation qui en est faite, apportent un éclairage nouveau aux mécanismes de croissances de NPs d'argent dans le PVA présentés dans la littérature. La fin du chapitre décrit une étude prospective sur l'effet d'un champ électrique intense continu ou variable sur les mécanismes de croissance des NPs au sein d'une couche mince de PVA ainsi que sur les caractéristiques finales des NPs formées notamment en termes d'anisotropie et d'orientation.

Le Chapitre V est consacré au perfectionnement des durées de traitement des données expérimentales et leur inversion numérique. Si l'imagerie ellipsométrique, associée à l'algorithme de Levenberg-Marquardt, est un outil puissant pour le suivi *in situ* de la croissance de NPs, elle reste néanmoins très gourmande en termes de temps de calcul. L'intégration de réseaux de neurones artificiels (RNA) dans l'analyse des cartographies ellipsométriques a conduit à une accélération spectaculaire du temps de traitement, tout en conservant la précision des résultats, illustrant ainsi l'intérêt d'outils numériques avancés pour le dépouillement des données expérimentales.

L'ensemble de ces investigations met en avant la nécessité de coupler des approches théoriques solides, qui s'étendent des modèles de NPs isolées aux théories de milieux effectifs plus complexes, avec des protocoles expérimentaux adaptés, mettant en œuvre un suivi *in situ* à différentes échelles de temps et de longueur. Les résultats acquis ouvrent de nombreuses perspectives, qu'il s'agisse de combiner les avantages des méthodes *in situ* et *ex situ* ou encore de transférer les méthodes de caractérisation développées à d'autres systèmes nanocomposites. Les propriétés plasmoniques remarquables conférées par l'argent à ces matériaux leur donnent un potentiel applicatif considérable, que ce soit en optoélectronique, en photovoltaïque, en détection chimique ou en biocapteurs.

Références

[1] K. Yang, X. Yao, B. Liu, B. Ren, Metallic Plasmonic Array Structures: Principles, Fabrications, Properties, and Applications, Adv. Mater. 33 (2021) 2007988. https://doi.org/10.1002/adma.202007988.

[2] A. Cao, R. Lu, G. Veser, Stabilizing metal nanoparticles for heterogeneous catalysis, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 13499. https://doi.org/10.1039/c0cp00729c.

[3] M.A. Watzky, E.E. Finney, R.G. Finke, Transition-Metal Nanocluster Size vs Formation Time and the Catalytically Effective Nucleus Number: A Mechanism-Based Treatment, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 11959–11969. https://doi.org/10.1021/ja8017412.

[4] A. Brognara, I.F. Mohamad Ali Nasri, B.R. Bricchi, A. Li Bassi, C. Gauchotte-Lindsay, M. Ghidelli, N. Lidgi-Guigui, Highly sensitive detection of estradiol by a SERS sensor based on TiO_2 covered with gold nanoparticles, Beilstein J. Nanotechnol. 11 (2020) 1026–1035. https://doi.org/10.3762/bjnano.11.87.

[5] G. Demirel, H. Usta, M. Yilmaz, M. Celik, H.A. Alidagi, F. Buyukserin, Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): an adventure from plasmonic metals to organic semiconductors as SERS platforms, J. Mater. Chem. C 6 (2018) 5314–5335. https://doi.org/10.1039/C8TC01168K.

[6] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications, Coordination Chemistry Reviews 249 (2005) 1870–1901. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.030.

[7] F. Faupel, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, M. Elbahri, Metal-Polymer Nanocomposites for Functional Applications, Adv. Eng. Mater. 12 (2010) 1177–1190. https://doi.org/10.1002/adem.201000231.

[8] S.P. Anthony, S. Porel, D.N. Rao, T.P. Radhakrishnan, Thin films of metal-organic compounds and metal nanoparticle-embedded polymers for nonlinear optical applications, Pramana - J Phys 65 (2005) 871–879. https://doi.org/10.1007/BF02704087.

[9] E.R. Encina, E.A. Coronado, Plasmon Coupling in Silver Nanosphere Pairs, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 3918–3923. https://doi.org/10.1021/jp912096v.

[10] P.K. Jain, S. Eustis, M.A. El-Sayed, Plasmon Coupling in Nanorod Assemblies: Optical Absorption, Discrete Dipole Approximation Simulation, and Exciton-Coupling Model, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 18243–18253. https://doi.org/10.1021/jp063879z.

[11] P.K. Jain, W. Huang, M.A. El-Sayed, On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation, Nano Lett. 7 (2007) 2080–2088. https://doi.org/10.1021/nl071008a.

[12] M. Wautelet, Les nanoparticules inorganiques, Nanosciences et nanotechnologies (2004). https://doi.org/10.51257/a-v1-nm200.

[13] L. Mao, Z. Li, B. Wu, H. Xu, Effects of quantum tunneling in metal nanogap on surface-enhanced Raman scattering, Applied Physics Letters 94 (2009) 243102. https://doi.org/10.1063/1.3155157.

[14] S. Porel, S. Singh, S.S. Harsha, D.N. Rao, T.P. Radhakrishnan, Nanoparticle-Embedded Polymer: In Situ Synthesis, Free-Standing Films with Highly Monodisperse Silver Nanoparticles and Optical Limiting, Chem. Mater. 17 (2005) 9–12. https://doi.org/10.1021/cm0485963.

[15] E.D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, Elsevier, Burlington, 1985.

[16] P. Drude, Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte, Annalen Der Physik 308 (1900) 369–402. https://doi.org/10.1002/andp.19003081102.

[17] G. Mie, Beitage zur optic truber medien, speziell kolloidaler metalllosungen, Ann. Physik. 25 (1908) 1--377.

[18] C.F. Bohren, G. Koh, Forward-scattering corrected extinction by nonspherical particles, Appl. Opt. 24 (1985) 1023. https://doi.org/10.1364/AO.24.001023.

[19] D. Bruggeman, Dielectric constant and conductivity of mixtures of isotropic materials, Ann. Phys.(Leipzig) 24 (1935) 636--679.

[20] J.C.M. Garnett, Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous media, Philos. Trans. R. Soc. 203 (1904) 385.

[21] H.A. Lorentz, N.J. Nersessian, H.A. Lorentz, On the theory of the refection and refraction of light, Repr. der Ausg.: Arnhem : van der Zande, 1875, Rodopi, Amsterdam, 1997.

[22] L. Lorenz, XXXVIII. *On the identity of the vibrations of light with electrical currents*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 34 (1867) 287–301. https://doi.org/10.1080/14786446708639882.

Chapitre I : Etat de l'art : Méthodes et mécanismes de croissance de nanoparticules d'argent

Il est établi dans l'introduction générale que les propriétés optiques du nanocomposite constitué par les NPs métalliques et la matrice diélectrique dépendent largement de leurs caractéristiques respectives interdépendantes. Le schéma de la figure I.1 résume les principaux paramètres influant les propriétés optiques et électroniques du nanocomposite.

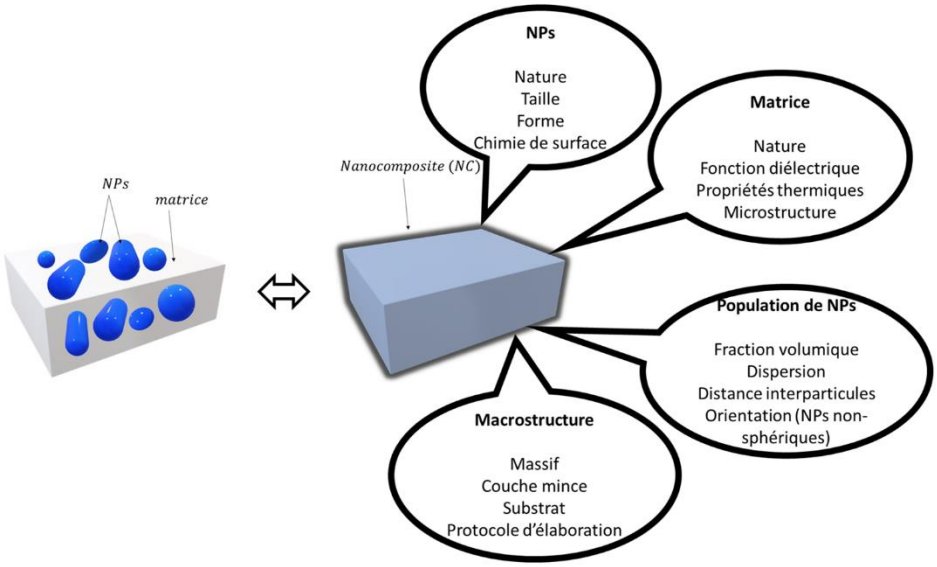

Figure I.1 : Schéma représentant les principaux paramètres jouant sur les propriétés optiques des nanocomposites.

Dans ce chapitre, nous nous concentrons sur l'état de l'art de la croissance des nanocomposites NPs métalliques/matrice diélectrique notamment les nanocomposites Ag/PVA. Nous mettons l'accent sur les mécanismes de croissance proposés dans la littérature ainsi que les modèles cinétiques. Nous présentons les effets d'un champ électrique sur la croissance de nanostructures orientées dans des matrices polymériques. Nous présenterons finalement l'état de l'art sur les suivis *in situ* de la croissance des NPs et leur contribution dans la maîtrise des mécanismes de croissance.

1- Les nanocomposites à propriétés plasmoniques

Nous décrivons dans ce qui suit les nanocomposites constitués de NPs métalliques dispersées dans des milieux diélectriques. Compte tenu des objectifs de cette thèse, nous avons choisi de restreindre la description aux nanocomposites constitués de NPs à propriétés plasmoniques à faibles fractions volumiques qui entrent dans le cadre de la théorie des milieux effectifs. Les métamatériaux et les métasurfaces plasmoniques qui constituent une famille importante de matériaux nanocomposites sortiront donc du cadre de cette étude bibliographique [1–4].

1.1- Les nanocomposites à base d'oxydes et de NPs métalliques

De nombreux travaux font état de l'élaboration de nanocomposites d'oxydes cristallisés ou amorphes, tels que TiO_2, ZnO, ZrO2 ou SiO_2, au sein desquels ou sur lesquels sont dispersées des NPs métalliques en vue d'une application spécifique notamment en optique, catalyse, et détection. Le choix des oxydes ou des verres en tant que matrice hôte est souvent justifié par leurs propriétés optiques et notamment leur grande transparence dans le domaine de l'UV-visible, leurs propriétés diélectriques ou semi-conductrices suivant les applications visées, leur stabilité chimique, leurs propriétés de surface ou encore d'autres propriétés plus spécifiques qui relèvent de la catalyse ou de la photocatalyse. Souvent, les procédés d'élaboration de ces nanocomposites incluent une étape de traitement à haute température nécessaire à l'obtention d'une phase ayant les propriétés recherchées. Les domaines d'application de ces nanocomposites sont vastes et la littérature sur le sujet extrêmement riche. Cette famille de nanocomposites sort du cadre des travaux présentés dans ce manuscrit mais fait l'objet de nombreuses études bibliographiques auxquelles nous renvoyons le lecteur [5–9].

1.2 - Les nanocomposites à base de polymères et de NPs métalliques

L'élaboration de systèmes hybrides constitués de NPs de métaux et de polymères organiques permettrait de combiner les propriétés des NPs à celles des polymères en vue d'obtenir des nanocomposites à propriétés optiques et électroniques modulables [10]. Les polymères constituent en effet un milieu hôte de choix du fait notamment de leur transparence, de leurs propriétés diélectriques, leur coût modeste et leur simplicité de mise en œuvre. Ils constituent également un milieu favorisant la dispersion des NPs limitant la formation d'agrégats de NPs qui sont de nature à dégrader les propriétés optiques du nanocomposite [10].

Les nanocomposites plasmoniques à base de matrices polymériques mettent à profit les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leur simplicité de mise en forme pour répondre aux exigences de l'application visée. Ce sont souvent d'excellents diélectriques qui peuvent être transparents dans l'UV et le visible lorsqu'ils sont amorphes ou semi-cristallins et leur mise en œuvre peut être effectuée par voie liquide et à basse température. Les nanocomposites polymères - NPs métalliques sont fabriqués selon deux approches : l'une dite « *in situ* », où les NPs sont générées au sein de la matrice à partir de précurseurs métalliques par un processus de réduction et l'autre dite « *ex situ* » qui consiste à incorporer des NPs préalablement synthétisées dans la matrice. Nous décrivons, dans ce qui suit, les grandes lignes de ces deux approches.

1.2.1- L'approche *in situ*

Cette méthode implique la réduction de précurseurs métalliques initialement introduits dans la matrice polymérique selon le schéma de la figure I.2.

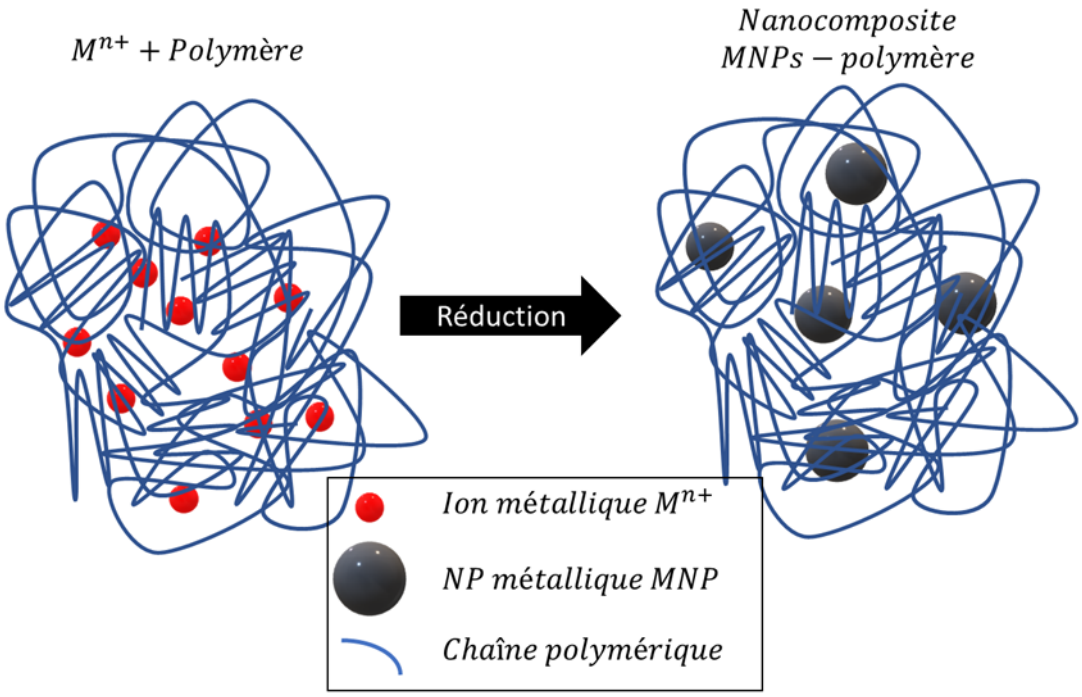

Figure I.2 : Schéma représentatif du processus de fabrication in situ des nanocomposites polymère-NPs métalliques.

En général, un précurseur métallique est ajouté à un polymère en solution puis le mélange est mis en forme par une méthode adaptée avant d'être séché [11]. La réduction du précurseur est suivie d'un processus de nucléation et croissance des NPs métalliques. Elle nécessite la

présence d'un donneur d'électrons (réducteur) tel que le borohydrure de sodium ou l'hydrazine qui est ajouté au mélange polymère/précurseur [12]. La matrice polymérique peut également jouer le rôle de réducteur dans le cas de certains polymères possédant des groupements donneurs d'électrons tels que le PVA [13] ou le PVP [14]. La réaction de réduction peut être provoquée par l'application d'un régime de température, par rayonnement ultraviolet ou par un faisceau de particules à haute énergie (électrons, ions, rayons X ou rayons γ) [13,15–17]. La taille et la forme des NPs métalliques formées au sein de la matrice est étroitement liée à la méthode de réduction employée, à la force du réducteur, à la température à laquelle se déroule la réaction et aux paramètres d'irradiation. La nature, les propriétés (densité, poids moléculaire, température de transition vitreuse, …) et la structure du polymère joue un rôle primordial dans les propriétés du nanocomposite [18]. Cette dernière est étroitement liée aux interactions entre les chaînes macromoléculaires et à leur mobilité qui dépend de la température (agitation thermique) qui confèrent au polymère un caractère amorphe ou plus ou moins cristallin [19].

Les propriétés des matériaux polymères peuvent être également modulées en jouant sur la composition et l'organisation des macromolécules qui les composent. De nombreux travaux font état de l'utilisation de copolymères à blocs comme matrice pour la réalisation de matériaux nanocomposites à base de NPs métalliques. Ces matrices utilisent l'auto-organisation à l'échelle nanométrique des chaînes macromoléculaires résultant de la séparation des différents blocs (chaines de deux homopolymères différents) qui les constituent [20]. Un exemple de la littérature [21] est l'élaboration d'un nanocomposite associant des NPs d'argent et un copolymère dibloc polyvinyl cathéchol et polystyrène (PVCa-b-PSt) servant d'électrolyte polymère solide (conducteur de proton) pour piles à combustible (Fig. I.3).

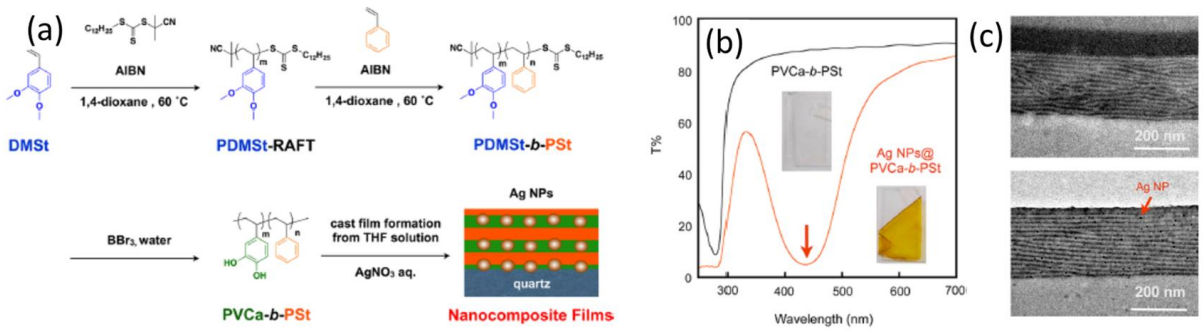

Figure I.3 : (a) Illustration schématique de la synthèse de PVCa-b-PSt et de la préparation du film nanocomposite PVCa-b-PSt chargé en NPs d'Ag. (b) Spectres d'extinction UV−visible pour le film PVCa-b-PSt avant et après la formation des NPs d'Ag. (c) images TEM en coupe transversale des films PVCa-b-PSt avant (en haut) et après (en bas) la formation des nanoparticules d'Ag. Extraites de la référence [21].

Les auteurs ont synthétisé un copolymère dibloc présentant une nanostructure lamellaire périodique alternant des domaines hydrophiles (PVCa) et hydrophobes (PSt) d'épaisseurs contrôlées de l'ordre de 20 nm. La figure I.3(a) montre les différentes étapes de la synthèse du copolymère dibloc qui immergé dans une solution de nitrate d'argent permet la diffusion des ions Ag^+ dans ses domaines hydrophyles. La réduction thermique des ions argent conduit à la formation *in situ* des NPs d'argent comme le montre la bande plasmon centrée à 430 nm sur le spectre de transmittance (Fig I.3(b)). Elles sont localisées dans les couches de PVCa et constituent un réseau périodique de NPs d'argent selon les images de microscopie électronique en transmission (Fig. I.3(c)). Cette approche permet d'une part de contrôler la taille des NPs en ajustant l'épaisseur des domaines hydrophyles et en optimisant la concentration en précurseur et d'autre part de moduler leur distribution spatiale en modulant les propriétés de la matrice hôte.

Une autre approche permet non seulement d'organiser spatialement la distribution des NPs métalliques dans un nanocomposite mais également de générer des nanocomposites nanostructurés. Celle-ci met en jeu une résine photorésistive (positive ou négative) à laquelle est ajouté un précurseur métallique. Un réseau périodique de NPs métalliques peut être généré par photolithographie ou lithographie à faisceau d'électrons. Le motif du réseau peut être généré via un masque ou par écriture directe qui donne lieu simultanément à la réticulation de la résine et la réduction du sel métallique. Un exemple particulièrement intéressant de la littérature [22] qui illustre cette approche est présentée à la figure I.4.

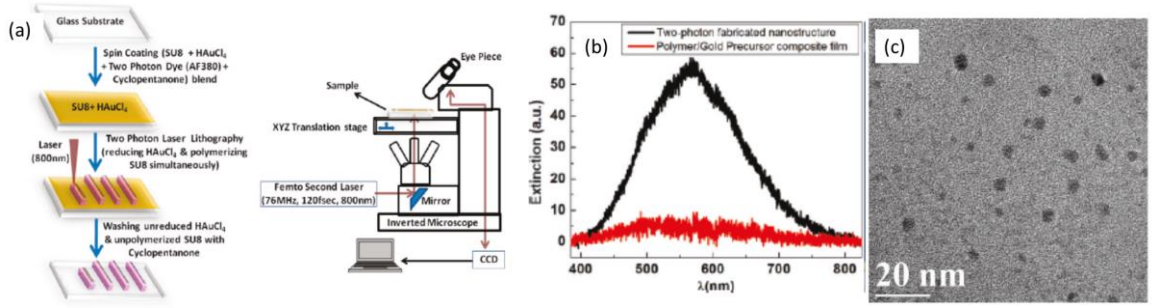

Figure I.4 : (a) Schéma du dispositif expérimental utilisé par Shukla et al. [22]*. (b) Spectre d'extinction du nanocomposite résine – NPs d'Au. (c) Image MET des NPs d'Au fabriquées. Extraites de la référence* [22]

Les auteurs ont revêtu un substrat de verre avec une résine photoresistive contenant de l'acide chloraurique ($HAuCl_4$) (Fig. I.4 (a)) par enduction centrifuge. Le film mince obtenu a été irradié par un laser à impulsion femtoseconde, qui par absorption biphotonique, a provoqué simultanément la réticulation de la résine et la formation de NPs d'or par réduction et diffusion des atomes d'or. Les auteurs montrent que la réduction du sel d'or s'effectue via un produit de la réaction de photopolymérisation de la résine. Le spectre d'extinction montre une bande centrée à 570 nm attribuée à la résonance plasmon des NPs d'or dont la taille est inférieure à 5 nm comme le montre l'image MET à la figure I.4(c). La petite taille des NPs est attribuée à la simultanéité entre le processus de réticulation, qui engendre une diminution subite de la mobilité des atomes d'Au, et celui de la croissance des NPs d'Au par diffusion des atomes.

Cet exemple montre que la mobilité des atomes de métal au sein de la matrice polymérique est un paramètre crucial dans le processus de croissance des NPs puisqu'elle régit le flux d'atome diffusant vers la surface de NPs durant leur croissance au sein de la matrice. Celle-ci peut être également contrôlée par le volume des espaces libres dans le réseau tridimensionnel d'un polymère au sein desquels les NPs métalliques peuvent croître. Des travaux ont été menés sur la croissance de NPs métalliques dans des hydrogels gonflés d'eau dont les nanocavités distribuées dans le réseau tridimensionnel du polymère peuvent constituer des gabarits pour la croissance de NPs. Un bel exemple a été publié par Mohan *et al.* [23]. Ces auteurs ont élaborés des NPs d'argent de taille contrôlée et uniforme dans le réseau d'un hydrogel de poly[(*N*-isopropylacrylamide)-co-(acrylate de sodium)] gonflé de solution aqueuse de sel d'argent et présentant des taux de réticulation variables. Le protocole suivi est schématisé à la figure I.5(a).

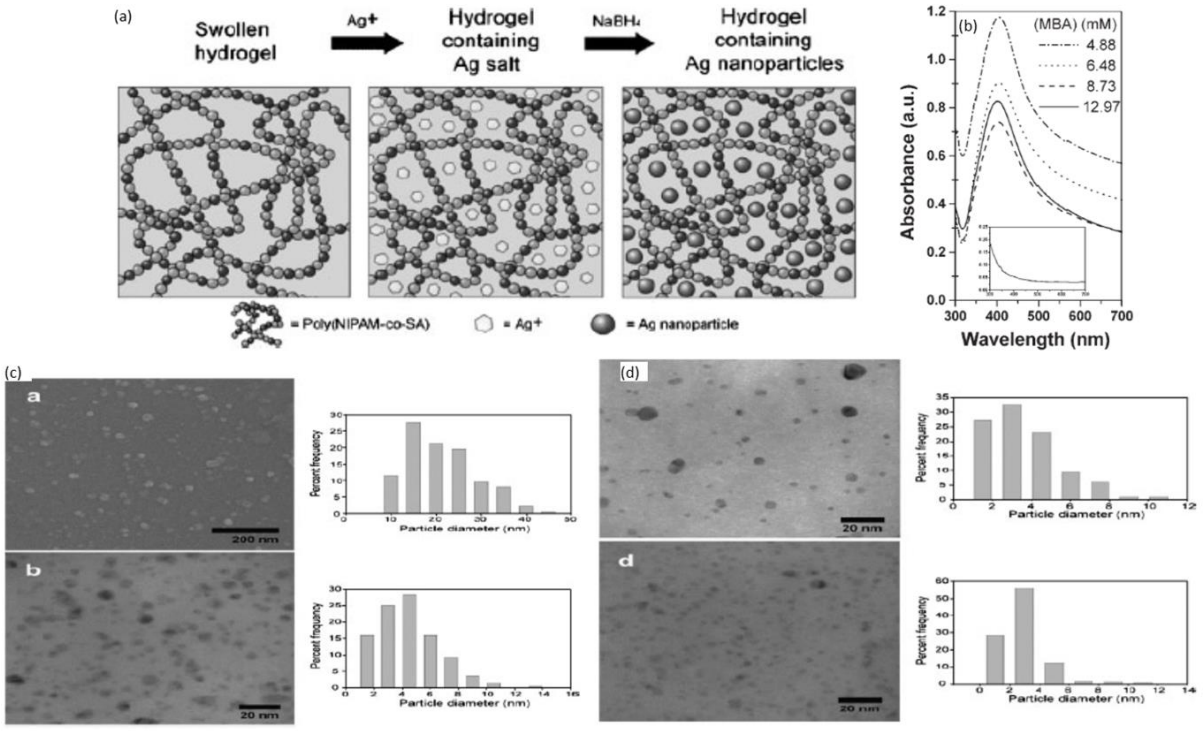

Figure I.5 : (a) Représentation schématique de la préparation des nanoparticules d'Ag dans des réseaux d'hydrogel. (b) Spectres d'extinction UV-visible des NPs d'Ag dans les différents hydrogels et hydrogel pur (encadré). (c) Image SEM de l'hydrogel avec 4,86 mM de MBA (20,07 ± 0,53 nm). (d) Images TEM des hydrogels avec 6,48 (4,57 ± 0,16 nm), 9,73 (3,73 ± 0,20 nm) et 12,97 (3,00 ± 0,09 nm) mM de MBA. Figure et légende extraites de la référence [23].

Le taux de réticulation de l'hydrogel a été modifié en variant la concentration de l'agent réticulant utilisé, le N,N'-méthylènebisacrylamide (MBA). La réduction des sels d'argent par du borohydrure de sodium conduit à la formation de NPs d'Ag comme l'indique la bande de résonance plasmon centrée à 410 nm sur les spectres d'absorbances (Fig. I.5(b)) et dont la taille diminue quand le taux de réticulation augmente (Fig. I.5(c)(d)).

1.2.2- L'approche *ex situ*

L'introduction dans une matrice polymérique de NPs préalablement synthétisée permet d'élaborer des nanocomposites avec des NPs de taille et de forme contrôlées puisque chacun des deux constituants est synthétisé de manière indépendante comme le montre le schéma de la figure I.6.

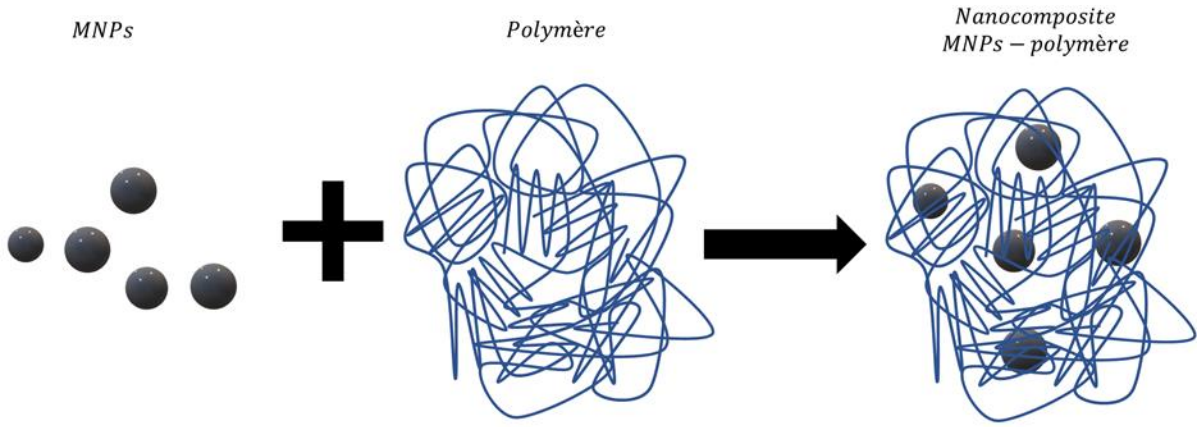

Figure I.6 : Schéma représentatif du processus de fabrication ex situ des nanocomposites polymère-NPs métalliques.

Cette approche permet l'élaboration de nanocomposites présentant des réponses optiques contrôlées par l'incorporation de NPs monodisperses souvent synthétisées par les méthodes de réduction chimiques en solution dont certaines permettent de générer des formes NPs prédéfinies (nanobâtonnets, nanocubes, nanoprismes…) [24] difficilement réalisable via l'approche in situ. De tels nanocomposites permettent en outre d'exploiter de manière optimale les fortes amplifications locales de champ liées aux effets de pointes propres à la forme de ces NPs.

Si l'approche *ex situ* offre, en général, un meilleur contrôle de la taille et de la forme des NPs [24,25], les interactions entre la matrice et les NPs incorporées peuvent mener à des problèmes d'agglomérations des NPs ou d'incompatibilité entre les ligands à la surface des NPs et la matrice hôte et conduire à une séparation de phase [26]. Il est donc souvent nécessaire de fonctionnaliser la surface des NPs avec des ligands favorisant l'intégration des NPs au sein de la matrice polymériques afin d'optimiser ces interactions et permettre une dispersion optimale des NPs au sein de la matrice [27,28].

A titre d'exemple, Hore et Composto [29] ont montré la possibilité de contrôler la dispersion et l'orientation de nanobâtonnets d'or (NBs d'Au) (rapport d'aspect 3,3) fonctionnalisés par des molécules de polyéthylène glycol dans une matrice de PMMA et ceci jusqu'à une fraction volumique de NBs d'Au de 16% (Fig. I.7(d)).

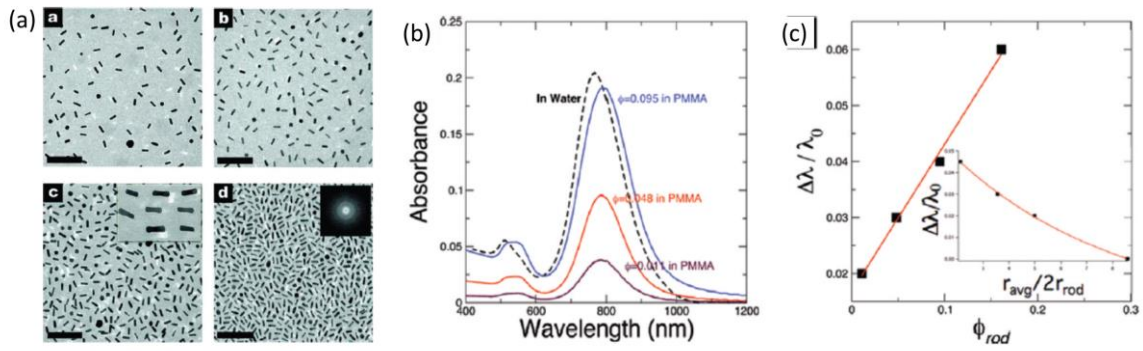

Figure I.7 : (a) Dispersion et structure des NBs d'Au dans des films minces de PMMA en fonction de la fraction volumique : [a] f = 0.011, [b] f = 0.048, [c] f = 0.095, [d] f = 0.161. Les barres d'échelle mesurent 200 nm. L'encadré de [c] met en évidence l'alignement local et l'espacement uniforme des NBs. Cet espacement uniforme est également reflété dans la transformée de Fourier de [d] (montrée dans l'encadré), qui correspond à une forte corrélation à une distance d'environ 29 nm. (b) Spectres d'extinction UV-visible des NBs d'Au dans l'eau (ligne en pointillés) et dans des films de PMMA (lignes pleines) pour des fractions volumiques de NBs f = 0.011, 0.048 et 0.095. (c) décalage vers le rouge relatif de la longueur d'onde de résonance plasmonique de surface longitudinale (L-SPR) en fonction de la fraction volumique des NBs. La ligne représente un ajustement par moindres carrés selon $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}$= *0.231 pour f = 0.018, où* λ_0 *est la position de la L-SPR pour les nanobâtonnets dans l'eau. Le décalage initial f = 0.011 est dû au changement de milieu de l'eau au PMMA. Figures et légendes extraites de la référence* [29].

A mesure que la fraction volumique d'or augmente, la distance entre les NBs diminue de 120 à 20 nm donnant lieu à un décalage de 50 nm vers le rouge de la position de la bande plasmon longitudinale par couplage. Ces travaux montrent que le choix judicieux d'un ligand de surface permet non seulement de contrôler la dispersion des NPs dans la matrice polymérique mais également de contrôler la réponse optique du nanocomposite. En plus de sa nature, la longueur du ligand relativement à celle des chaines macromoleculaires du polymère est également un facteur qui influence la distribution et la réponse optique du nanocomposite [30,31].

Dans la section suivante nous rappelons les caractéristiques structurales des polymères et notamment celles relatives aux polymères semi-cristallins.

2- La microstructure des polymères

Un polymère est formé de macromolécules composées par la répétition d'une unité de base, le monomère, constituée de groupes d'atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes. La cohésion du polymère est assurée par des liaisons de type van der Waals telles que les liaisons hydrogène [19,32]. Les chaînes macromoléculaires constituant le polymère peuvent présenter différentes conformations et configurations qui gouvernent sa structure et ses propriétés physico-chimiques. Celles-ci peuvent s'organiser de manière ordonnée ou désordonnée selon les conditions de synthèse et de traitement. La compréhension des différentes phases et morphologies présentes dans les polymères est importante pour la prédiction de leur comportement dans des applications spécifiques.

Dans cette section, nous rappelons les concepts fondamentaux liés à la structure des polymères semi-cristallins. Nous détaillons les notions de phases amorphes et cristallines, qui définissent leur organisation moléculaire, ainsi que des paramètres tels que le taux de cristallinité. Nous décrivons également des structures morphologiques, telles que les lamelles, les sphérolites et les fibrilles, et notamment leur formation, leurs caractéristiques et leur influence sur les propriétés finales des polymères.

2.1-Structure des polymères semi-cristallins

Un polymère semi-cristallin présente à la fois des régions cristallines et des régions amorphes [32]. Cette structure mixte confère au matériau des propriétés physico-chimiques spécifiques. La figure I.8 montre un schéma représentatif de la structure polymérique semi-cristalline. La phase cristalline correspond à une région ordonnée où les chaînes polymériques se replient de manière ordonnée et forment des lamelles cristallines L'épaisseur d'une lamelle cristalline est généralement de l'ordre de 10 nm tandis que sa longueur peut atteindre plusieurs micromètres [32]. Cette phase donne aux polymères des propriétés cristallines telles que la rigidité élevée et une température de fusion bien définie. La phase amorphe correspond à une région désordonnée au sein d'un polymère, où les chaînes macromoléculaires sont disposées de manière aléatoire et sans organisation spatiale régulière. Contrairement à la phase cristalline, elle est caractérisée par une absence de symétrie et d'ordre à longue distance. Cette phase confère aux polymères des propriétés comme la flexibilité et la transparence dans le domaine visible. La proportion relative de phase cristalline est quantifiée par le taux de cristallinité, exprimé en pourcentage massique volumique, qui peut être déterminé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

ou diffraction des rayons X (DRX). Un taux de cristallinité élevé améliore les propriétés mécaniques et thermiques, mais réduit l'élasticité du polymère.

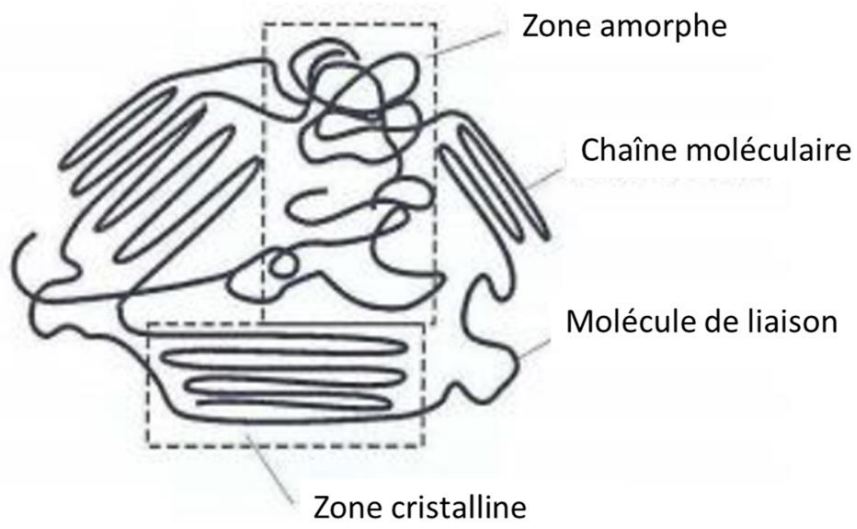

Figure I.8 : Schéma représentatif de la structure semi-cristalline d'un polymère. Extraite de la référence [33].

Dans le cas des polymères semi-cristallins, les lamelles peuvent s'organiser en structures plates et minces qui résultent de leur empilement périodique (Fig. I.9). Ces structures peuvent être caractérisés par SAXS (Small Angle X-ray Scattering). Leur grandeur caractéristique est la somme de l'épaisseur de la lamelle et de la distance entre deux lamelles consécutives et appelée longue période.

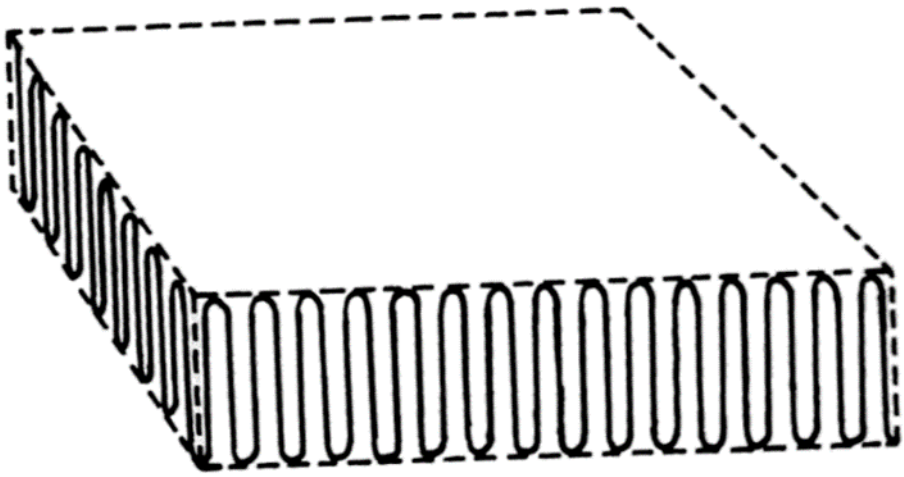

Figure I.9 : Une lamelle cristalline montrant le pliage des chaînes. Figure et légende extraites de la référence [34].

Les lamelles sont également à la base des structures semi-cristallines telles que les structures sphérolitiques et les structures fibrillaires.

Les sphérolites sont des structures semi-cristallines formées par la croissance radiale de lamelles cristallines à partir d'un point de nucléation. Elles apparaissent sous forme de structures sphériques comprenant des lamelles radiales, séparées par des régions amorphes comme le montre l'image de microscopie optique de la figure I.10.

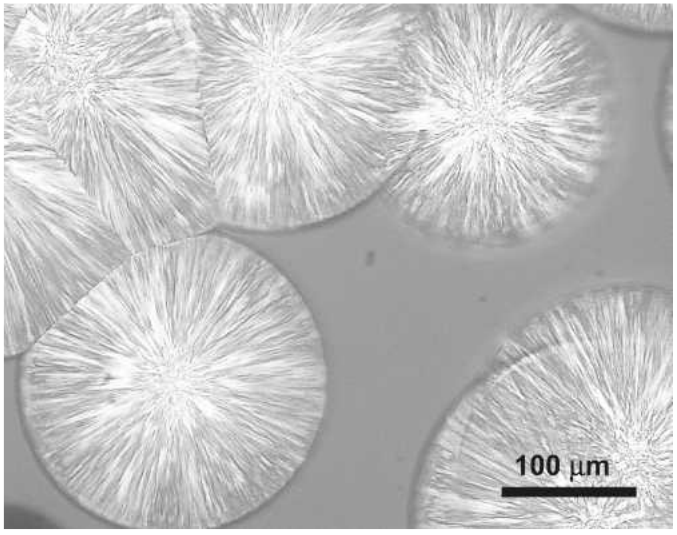

Figure I.10 : Observation de la croissance de sphérolites de polypropylène isotactique par microscopie optique entre polariseurs croisés. Figure et légende extraites de la référence [32].

Les fibrilles sont constituées de filaments de quelques nanomètres de diamètre, les nanofibrilles [35]. Dans cette structure, les chaînes ont quasiment toutes la même orientation comme le montre le schéma de la figure I.11. Peu de repliements de chaînes sont présents dans les cristallites de la morphologie fibrillaire. Cependant, il existe des zones amorphes inter et intra-fibrillaires peu orientées. Les fibrilles se forment souvent par étirage mécanique, ce qui provoque une orientation des chaînes polymériques [36].

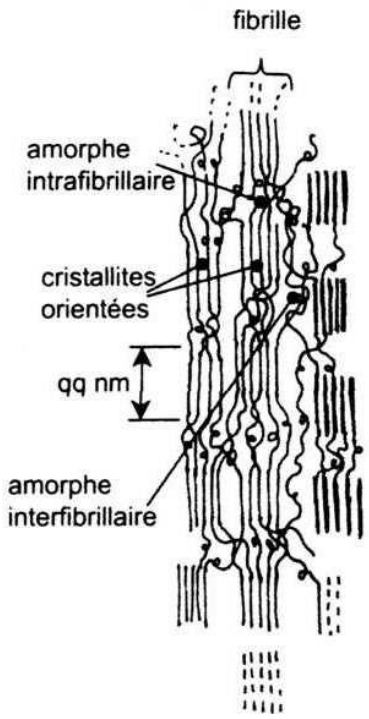

Figure I.11 : Schéma représentatif de la structure fibrillaire. Extraite des références [35,37].

Les structures fibrillaires sont observées dans des cas spécifiques de cristallisation sous des conditions de fortes contraintes mécaniques ou d'intensité d'écoulement élevées [32]. Dans les procédés industriels de filage de polymères à des vitesses très élevées, plusieurs km/min, les morphologies obtenues sont majoritairement microfibrillaire. Cela résulte de l'alignement des macromolécules dans la direction de l'écoulement [38]. Après un écoulement intense, des fibrilles lisses apparaissent lorsque ce dernier provoque une extension suffisante des macromolécules à l'état fondu. Cela crée une compétition entre morphologies microfibrillaires et lamellaires, favorisant les premières dans des conditions de cisaillement extrême [32].

3- Propriétés structurales et optique du PVA

Le PVA ou alcool polyvinylique $-(CH_2CHOH)_n-$ est un polymère synthétique semi-cristallin non toxique, thermostable et biocompatible [39–43]. Il est obtenu par un procédé d'hydrolyse alcaline de l'acétate de polyvinyle $-(CH_2CHOAc)_n-$ [39,44] qui conditionne le degré d'hydrolyse et la masse moléculaire du polymère. La structure chimique du PVA (Fig. I.12) et en particulier les liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles déterminent ses propriétés et notamment son hygroscopie et son taux de cristallinité. [45]. Sa température de fusion suivant son degré d'hydrolyse se situe entre 180°C et 190°C et sa température de transition vitreuse T_g entre 75°C et 85°C [46].

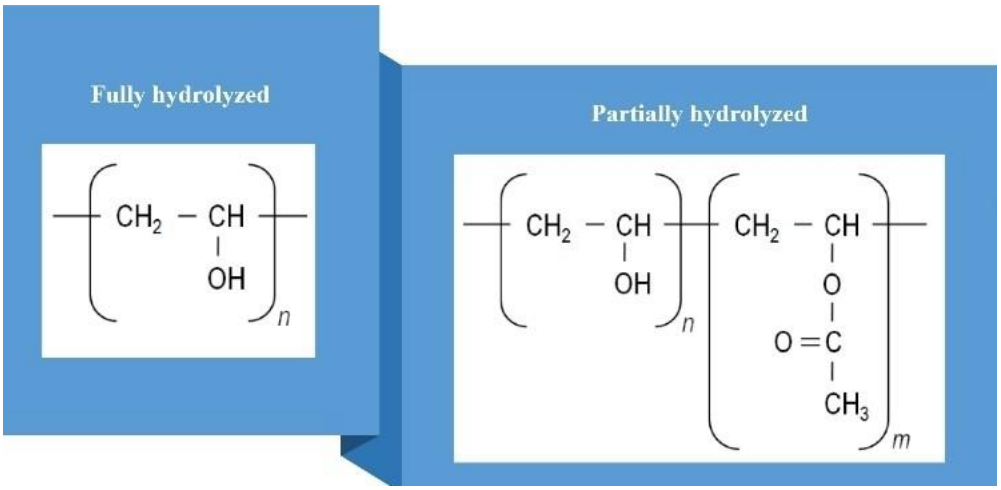

Figure I.12 : A gauche : Structure du PVA entièrement hydrolysé. A droite : Structure du PVA partiellement hydrolysé. Figure extraite de de la référence [47].

Une des caractéristiques les plus intéressante du PVA, qui en fait un milieu hôte de choix pour les NPs, est sa transparence dans le visible. Celle-ci permet d'exploiter de manière optimale les propriétés plasmoniques des NPs et offre également la possibilité d'étudier par spectrophotométrie leur réponse optique. La figure I.13 présente deux courbes de dispersion extraites de la littérature de couches minces de PVA [48,49]. Ces évolutions ont été modélisées par la loi de dispersion de Cauchy (éq.(1)) en tenant compte de la transparence du PVA dans le domaine visible. Les valeurs des paramètres ajustés sont données dans le tableau I.1. Il existe une différence non négligeable entre les indices de réfraction déterminés par les deux auteurs.

Ce désaccord pourrait s'expliquer notamment par la différence entre des degrés d'hydrolyse du PVA utilisé par les auteurs.

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}\ , k = 0, \quad (1)$$

avec λ la longueur d'onde. n et k sont respectivement les parties réelles et imaginaire de l'indice de réfraction complexe.

Tableau I.1 : Valeurs des paramètres du modèle de Cauchy utilisé pour modéliser la loi de dispersion du PVA données par Schnepf et al. [48] *et Guyot et al.* [49].

	A	B (nm^2)
Schnepf *et al.* [48]	1,460	6600
Guyot *et al.* [49]	1,509	3172

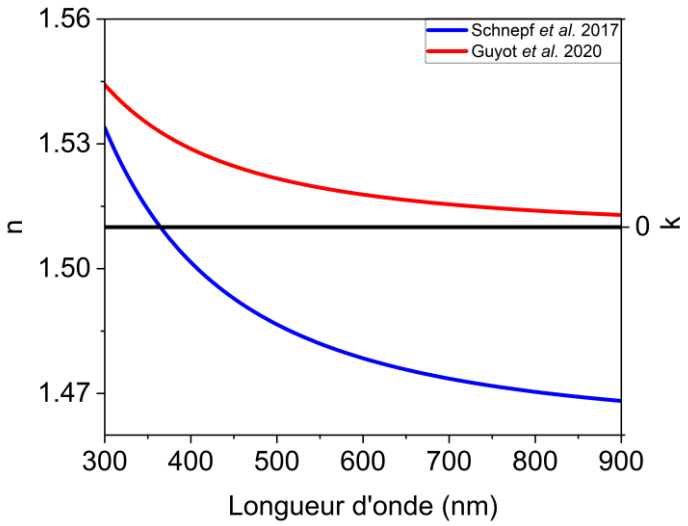

Figure I.13 : Indice de réfraction du PVA déterminé par Schnepf et al. [48] *et Guyot et al.* [49].

4- Elaboration de nanocomposites PVA/ NPs d'Ag

4.1- La méthode de Porel

De nombreux auteurs ont proposé de faire croître les NPs de manière *in situ* au sein des films déjà formé. Ces films sont préalablement dopés avec un sel d'argent. Les ions argent (Ag^+) sont réduits en atomes d'argent avant de donner lieu à la formation de NPs d'argent.

Porel *et al.* [13,50] ont introduit une méthode de croissance des NPs métalliques dans une matrice de polymère par une approche de « chimie verte ». Des solutions aqueuses de nitrate d'argent et de PVA sont préparées au préalable, mélangées, puis déposées par spin-coating sur un substrat donnant lieu à la formation d'une couche mince. Un film nanocomposite de PVA contenant des NPs d'Ag (NC AgPVA) est obtenu après recuit thermique (Fig. I.14). Dans cette méthode, la matrice de PVA joue à la fois le rôle de milieu hôte, d'agent réducteur et de stabilisant[13,51]. Le processus de croissance est initié par la libération des électrons des groupements hydroxyles –OH des chaînes de PVA [11].

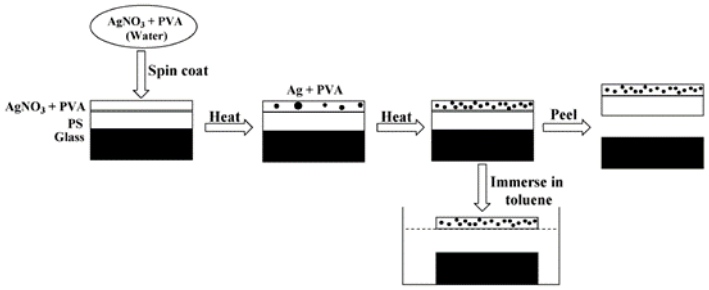

Figure I.14 : Schéma montrant le processus de fabrication introduit par Porel et al. en 2005. Extraite de la référence [13].

Ces auteurs ont étudié l'effet de la température et de la durée de recuit sur la taille des NPs. Les NPs obtenues étaient en grande partie sphériques comme le montre la figure I.15.

Il est montré que la température a un impact significatif sur la taille des NPs. Pour une fraction massique d'ions Ag^+ de 2,8%, la croissance de NPs d'Ag n'est observée qu'à partir d'une température critique au-delà de laquelle les ions d'argent sont réduits et la diffusion des atomes d'argent est favorisée. À 50 °C, aucune NP n'est observée, tandis qu'à 110 °C, des petites NPs de diamètre moyen de 2.1 nm apparaissent dès 10 minutes de chauffage. Il est également montré que le temps de chauffage influence la taille et la distribution des NPs. Pour une fraction massique d'ions Ag^+, de 4,2%, la taille moyenne des NPs de 5,4 nm après 5 min de traitement thermique diminue d'un facteur 2 après 60 min de chauffage à 90 °C. Ainsi, la durée du traitement thermique permet de réduire la taille moyennes des NPs ainsi que la largeur de leur

distribution. Le mécanisme de croissance proposé par ces auteurs repose sur un processus de réduction chimique et un phénomène de mûrissement digestif.

Il est également intéressant de relever que les premières NPs d'argent observées après 5 min. de traitement thermiques (fig. I.15 (a)), présentent des tailles, des formes singulières ainsi qu'une dispersion hétérogène. Les NPs sont en effet regroupées par domaines allongées et orientés selon la même direction. On note également que certaines NPs semblent résulter de fusion entre deux voire trois NPs sphériques.

Ces différents aspects seront discutés dans les chapitres III et IV au regard de nos résultats expérimentaux.

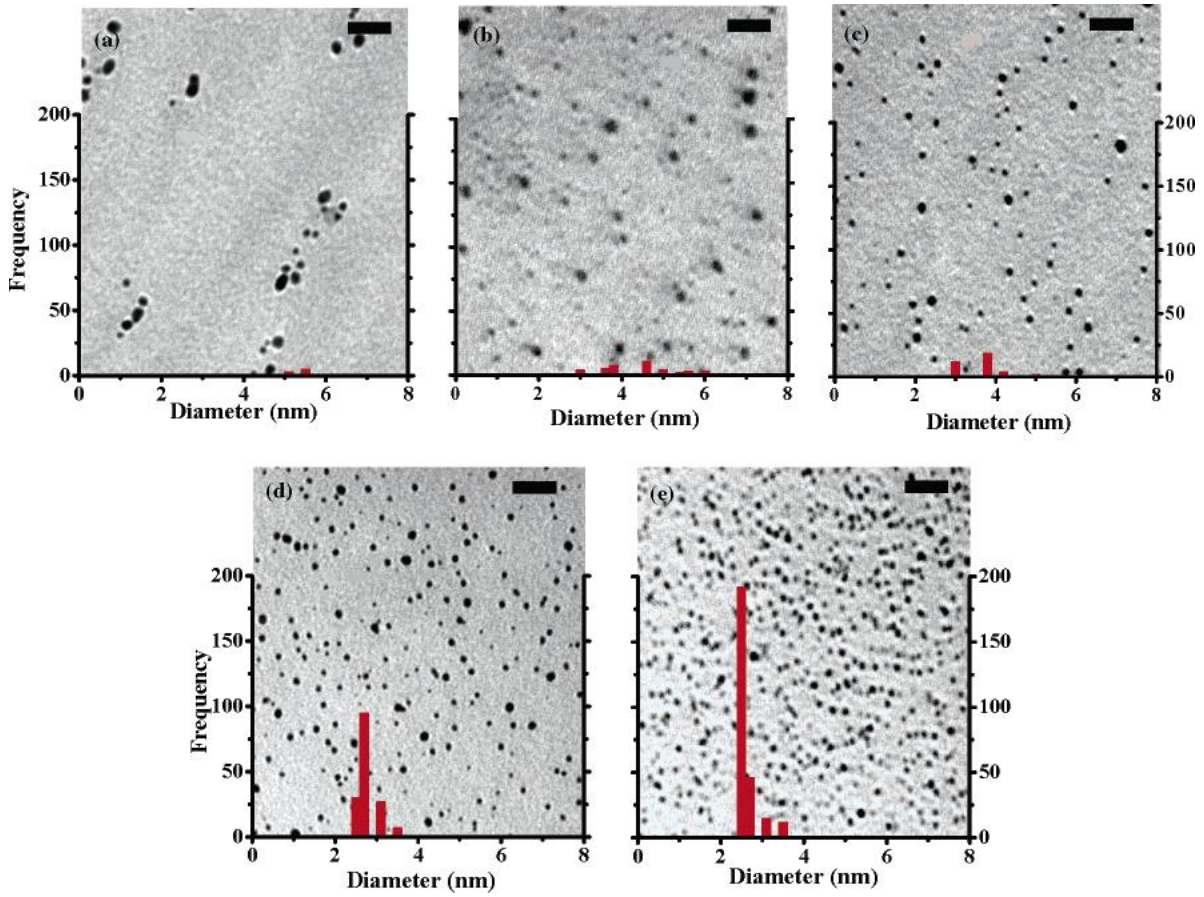

Figure I.15 : Images TEM des films Ag-PVA chauffés à 90 °C pour(a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 40 et (e) 60 min (barre d'échelle 20 nm). Histogrammes des diamètres moyens de Feret des NPs. Extraite de la réf [13]

Cette approche a été adoptée par plusieurs auteurs pour la fabrication de nanocomposites plasmoniques à base de polymères [43,49,52–54].

4.2- Réduction photochimique des sels d'Ag dans une matrice polymérique

Une méthode courante consiste à exposer des films contenant les précurseurs métalliques à la lumière visible ou ultraviolette (UV). Nous présentons dans cette section quelques exemples intéressants de la littérature.

Ilickas *et al.* [55] ont synthétisé des nanocomposites PVB (Polyvinyl butyral)-NPs d'Ag par photoréduction UV. Les films ont été préparés par dépôt goutte à goutte d'une solution contenant du nitrate d'argent et du PVB suivi d'une irradiation UV à diverses durées (5 à 30 min). Les NPs formées montrent des tailles variant de 15 à 118 nm selon le temps d'irradiation. Les mécanismes proposés incluent une réduction des ions Ag^+ par excitation photonique et une stabilisation des NPs par les chaînes polymères. Les équations chimiques du processus sont représentées dans la figure I.16. Les propriétés antivirales, corrélées aux tailles des particules et mesurées par RT-PCR, ont montré une diminution efficace de l'activité virale du SARS-CoV-2.

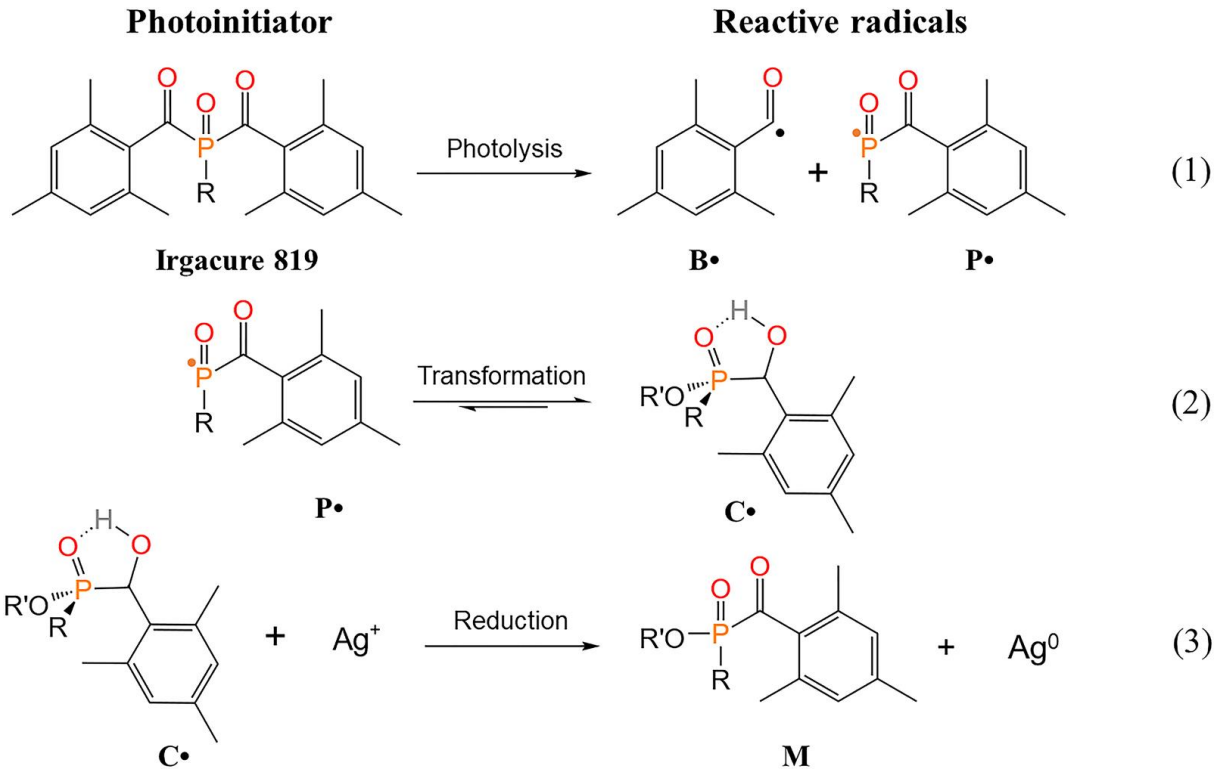

Figure I.16 : Réactions conduisant à la formation de nanoparticules d'argent (AgNPs). Figure et légende extraites de la référence [55].

Sakamoto *et al.* [56] décrivent la formation photochimique des NPs d'Ag par photoréduction de sels d'argent dans divers milieux, notamment des films polymères. Les films sont préparés en mélangeant le sel d'argent avec un polymère (par ex., PVA ou SPEEK) et en les déposant sous forme de couches minces suivies d'une irradiation UV. Le mécanisme implique l'excitation de Ag^+ par la lumière, la génération de radicaux solvants (par exemple, $\bullet OH$ ou $RCHOH$) et leur interaction avec Ag^+ pour former Ag^0, qui s'associe ensuite pour croître sous forme de NPs (15–100 nm). Les équations chimiques des réactions proposées par Sakamoto *et al.* [56] sont les suivantes :

$$Ag^+ + H_2O + h\nu \rightarrow Ag^0 + H^+ + \bullet OH$$

$$Ag^+ + RCH_2OH + h\nu \rightarrow Ag^0 + H^+ + RCHOH$$

$$Ag^+ + R\dot{C}HOH + h\nu \rightarrow Ag^0 + H^+ + RCHO$$

$$nAg^0 \rightarrow (Ag^0)_n.$$

Cette méthode permet de contrôler précisément la taille et la distribution des NPs dans une matrice polymérique.

Baker *et al.* [57] ont étudié la cinétique de photogénération des NPs d'Ag dans des films minces de perchlorate d'argent et de polystyrène (PS) sous lumière visible. Les films d'une épaisseur d'environ 7 nm sont préparés par spin-coating d'une solution de perchlorate d'argent et PS, suivie d'une irradiation laser contrôlée (532 nm). Les NPs croissent dans une zone limitée par la diffraction en suivant un modèle cinétique de phase d'Avrami, indiquant une nucléation bidimensionnelle dans le film. Les tailles des NPs varient entre 1 et 20 nm. Le mécanisme de croissance repose sur l'épuisement des ions Ag^+ disponibles et la stabilisation par la matrice polymère.

Machado *et al.* [58] ont produit des NPs d'Ag dans des films PAH/PAA (Poly(allylamine hydrochloride)/ Poly(Acide Acrylique)) par photoréduction avec une lumière UV et une lumière ambiante. Les films ont été formés par la méthode de dépôt couche par couche en alternant les immersions dans des solutions de PAH et PAA avant l'ajout de nitrate d'argent. L'irradiation UV génère des particules de 2–4 nm, tandis que la lumière ambiante produit des particules plus larges (4–50 nm) comme le montre la figure I.17. Les mécanismes de formation des NPs incluent une nucléation contrôlée par la lumière et une croissance contrôlée par l'énergie de la source lumineuse. Ces paramètres de synthèse influencent également les structures cubiques ou hexagonales des NPs d'Ag identifiées par DRX.

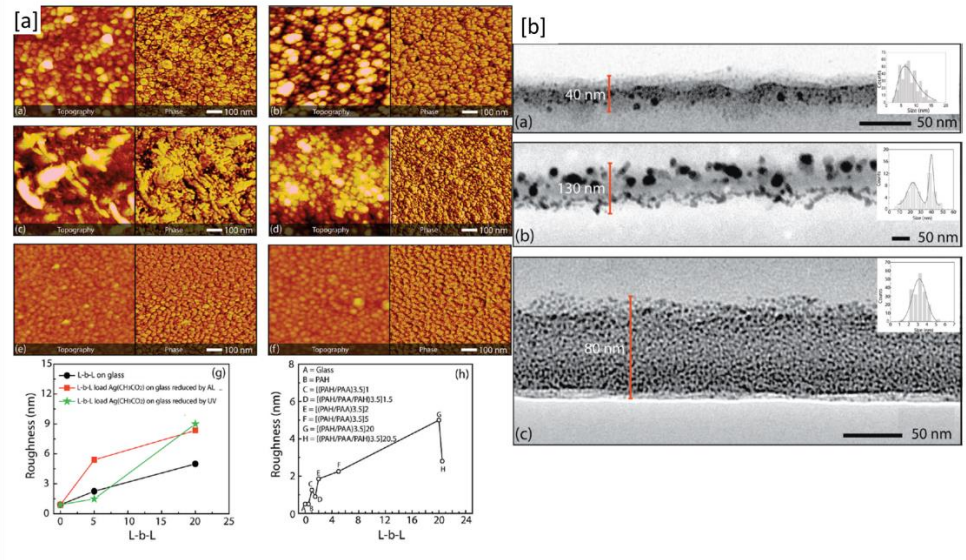

Figure I.17 : [a] Les images AFM (a) et (b) correspondent respectivement à la morphologie de 5 et 20 couches L-b-L,. Les images (c) et (d) montrent des films imprégnés d'acétate d'argent et réduits par la lumière ambiante pour 5 et 20 couches L-b-L, respectivement, tandis que les images (e) et (f) représentent respectivement des films réduits par rayonnement UV pour 5 et 20 couches L-b-L,. (g) Rugosité rms des multicouches PAH/PAA en fonction du nombre de couches déposées lorsqu'elles sont imprégnées d'une solution aqueuse d'acétate d'argent et réduites par la lumière ambiante ou UV. (h) Rugosité rms des multicouches PAH/PAA en fonction du nombre de couches déposées. La valeur 3,5 dans cette légende correspond au pH des deux polyélectrolytes (PAH/PAA), et les valeurs 1, 1,5, 2, 5, 20 et 20,5 correspondent au nombre de couches déposées. [b] Images TEM pour 5 et 20 couches alternées (L-b-L) chargées en acétate d'argent et réduites par la lumière ambiante (a, b), respectivement ; (c) image TEM pour 20 couches L-b-L chargées en acétate d'argent et réduites par irradiation UV ; l'histogramme mettant en évidence la distribution moyenne des tailles est inclus. Figures et légendes extraites de la référence [58].

Huang *et al.* [59] ont synthétisé des NPs d'Ag en photoréduisant des solutions de nitrate d'argent avec un laser UV (254 nm) en présence de PVP (Poly(N-vinylpyrrolidone)). Les films ont été préparés par dépôt d'une solution contenant du nitrate d'argent ($AgNO_3$) et du PVP sur une grille de cuivre suivie d'une irradiation. Les NPs (15–22 nm) sont stabilisées par des interactions entre le groupe >C=O du PVP et les NPs d'Ag. La croissance des particules est contrôlée par la concentration en PVP, influençant la vitesse de photoréduction et la taille finale des NPs.

Korchev *et al.* [60] ont synthétisé des NPs d'Ag dans des films SPEEK (Sulfonated Poly(ether ether ketone))/PVA en combinant des réactions photoinduites et un mécanisme de photoréduction. Les films ont été fabriqués en mélangeant du PVA et du SPEEK suivis d'une

réticulation en présence de glutaraldéhyde. L'irradiation UV (350 nm) génère une espèce radicalaire du SPEEK qui joue le rôle de donneur d'électron aux ions Ag+. Les auteurs ont mis en évidence un mécanisme contrôlé par la production de radicaux polymères stabilisant les particules en empêchant la coalescence. La figure I.18 montre les spectres d'extinction UV-visible des nanocomposites enregistrés périodiquement en fonction de la durée d'irradiation. L'incrustation présente une comparaison des spectres réactions des radicaux SPEEK dans des films sans ions Ag^+ avant irradiation (a), après 5 minutes de photolyse (b), et après immersion dans une solution de perchlorate d'argent à 10 mM (c).

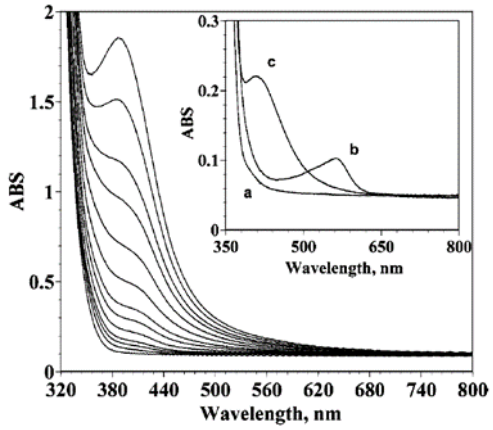

Figure I.18 : Évolution des spectres au cours de la formation des NPs d'argent dans des films exposés à une lumière de 350 nm (Io = 2,2 × 10¹⁶ photons/s) pour des durées de 0, 2, 4, 6, 10, 15, 20, 30, 40, 51, 62, 75 et 90 minutes. Incrustation (spectres) : réaction des radicaux SPEEK dans des films exempts d'ions Ag+ ; (a) avant irradiation ; (b) après 5 minutes de photolyse ; (c) après immersion du film dans une solution de $AgClO_4$ à 10 mM. Figure et légende extraites de la référence [60].

L'apparition et l'augmentation avec le temps d'irradiation de l'amplitude d'une bande d'absorption centrée autour de 395 nm indiquent la formation de NPs d'Ag. Dans les films sans ions Ag^+, un pic d'absorption à 565 nm observé après photolyse est attribué à la formation d'espèces radicalaires du SPEEK.

Kutsenko et Granchak [61] ont préparé des films de NC Ag/PVA sur verre par photoréduction de nitrate d'argent sous irradiation d'une lampe à mercure. Les mécanismes incluent une réduction photochimique directe où le PVA agit comme stabilisant et réducteur. La figure I.19(a) présente les spectres d'absorption des films de PVA avec et sans nitrate d'argent ($AgNO_3$) après différents temps d'irradiation. Le pic plasmonique, centré autour de 400 nm, augmente en intensité avec le temps d'irradiation, confirmant la formation de NPs d'Ag sphériques. La figure I.19(b) présente un diagramme de diffraction des rayons X du film irradié

pendant 15 min, montrant des réflexions élargies typiques de l'argent nanocristallin avec une structure cubique à faces centrées (CFC).

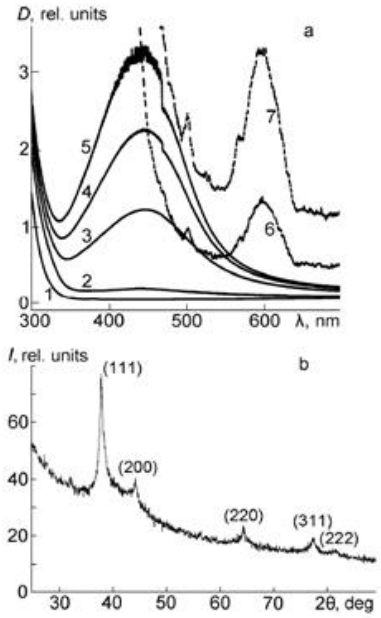

Figure I.19 : (*a) Spectres d'absorption pour des films de PVA sur une plaque de verre (1) et un film de PVA obtenu à partir d'une solution aqueuse avec [PVA] = 7 % et [AgNO₃] = 3,3·10⁻¹ mol/L après irradiation avec une lampe PRK-7 pendant 5 (2), 15 (3), 30 (4), et 60 minutes (5), ainsi que les spectres de luminescence du film de PVA sur une plaque de verre (6) et d'un film de PVA obtenu à partir d'une solution aqueuse avec [PVA] = 7 % et [AgNO₃] = 3,3·10⁻¹ mol/L (7) après 60 minutes d'irradiation avec une lampe PRK-7, en sondant à 420 nm. (b) Diffraction des rayons X d'un film de PVA obtenu à partir d'une solution aqueuse avec [PVA] = 7 % et [AgNO₃] = 3,3·10⁻¹ mol/L après 15 minutes d'irradiation avec une lampe PRK-7. Figure et légende extraites de la référence* [61].

Balan *et al.* [62] ont préparé des films de polymères contenant des NPs d'Ag par une méthode combinant à la fois la réduction photochimique des ions Ag^+ et et la photopolymérisation de la matrice. Les films ont été formés en irradiant une solution de polyéthylène glycol et de nitrate d'argent en présence d'un colorant réactif (2,7-diaminofluorène). Ces auteurs ont mis en évidence le lien entre la distribution en taille des NPs obtenues par cette méthode et la cinétique de photoréaction. Cette dernière est contrôlée par la concentration en colorant et la concentration de co-initiateurs amines. Les auteurs proposent un mécanisme de croissance mettant en jeu la génération de radicaux libres de DAF (9,9-Didecyl-N2,N7-bis(4-methoxyphenyl)-N2,N7-diphenyl-9H-fluorene-2,7-diamine), conduisant à la fois à la réduction des ions Ag^+ et à la polymérisation de la matrice hôte.

Etant donné les films de PVA peuvent servir simultanément de matrice hôte, agent réducteur et agent stabilisateur, nous adopterons dans cette thèse, la méthode de croissance introduite Porel et expliquée ci-dessus. Cette méthode sera couplée à la croissance par photoréduction du sel d'argent dans la matrice. L'objectif principal sera l'étude de la cinétique de croissance des nanocomposites Ag-PVA par voie thermique et photochimique afin de proposer un mécanisme de croissance pour chaque technique utilisée. La section suivante abordera les mécanismes de croissances de NPs.

5- Mécanismes de formation et de croissance des NPs

La maîtrise de la taille et de la morphologie des NPs d'Ag nécessite de comprendre leurs mécanismes de formation et de croissance. L'étude des mécanismes de croissances de NPs dans des matrices polymériques s'appuient en partie sur les travaux portant sur les suspensions colloïdales obtenues par réduction de sels métalliques en milieu liquide aqueux ou non aqueux. Ceux-ci mettent en jeu des processus de nucléation et de croissance qui peuvent être concomitants ou consécutifs. La majorité des travaux sur la nucléation s'appuient sur la théorie classique de la nucléation (Classical Nucleation Theory – CNT) développée par Becker et Döring [63] dans les années 30 qui a été adapté à la croissance des NPs par la théorie de LaMer [64]. La théorie de LaMer décrit la formation des NPs par une étape de nucléation « instantanée » suivie d'un processus de croissance limité par la diffusion. La compréhension des mécanismes de croissance des NPs s'appuie sur des études de l'évolution temporelle de la taille des NPs via des techniques de diagnostic *in situ* et non invasives telles que la spectrophotométrie UV-visible, la diffusion de rayons X à petits angles, l'ellipsométrie spectroscopique. Nous détaillons dans ce qui suit la théorie de nucléation classique et l'approche thermodynamique avant de s'intéresser aux différents mécanismes de croissance des NPs proposés dans la littérature.

5.1- Théorie classique de la nucléation

La nucléation correspond à la formation d'un germe sur lesquels s'initie et se développe la croissance d'un cristal. On distingue d'une part la nucléation homogène qui se manifeste lorsque des noyaux sont créés de manière spontanée et aléatoire à partir de la phase mère en état de sursaturation et d'autre part la nucléation hétérogène induites sur des sites de nucléations tels que des inhomogénéités de structure, des impuretés ou des dislocations.

La théorie classique de la nucléation décrit la nucléation homogène qui est basé sur la détermination de l'énergie libre (de Gibbs) d'un système monomère – NP [65,66] s'associant pour former une NP de plus grande taille. L'énergie libre totale de la NP correspond à la somme de deux termes, l'un négatif et l'autre positif (éq. (2)). Le terme négatif représente la variation d'énergie (diminution) du système monomère - NP suite la création d'une liaison entre le monomère et la NP (terme de droite dans l'éq. (2). Le terme positif (terme de gauche dans l'équation (2)) représente l'énergie nécessaire à la création de surface sur la NP. (2).

$$\Delta G = \pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v. \text{ (2)}$$

Avec r le rayon de la particule, ΔG la variation de l'énergie libre totale de la particule, γ la variation de son énergie de surface et ΔG_v la variation de l'énergie libre du cristal donnée par l'équation (3) :

$$\Delta G = \frac{-k_B T ln(S)}{v}. \text{ (3)}$$

Avec v le volume molaire du cristal, S la sursaturation de la solution, k_B la constante de Boltzmann et T la température du système.

Comme l'énergie de surface est toujours positive et l'énergie libre du cristal toujours négative [67] (Fig. I.20), il existe un rayon critique r_{crit} associé au maximum d'énergie libre totale. Au-delà de ce rayon critique, qui correspond donc au franchissement d'une barrière d'énergie, le nucléus peut se transformer spontanément en un *nucleus* (germe) stable.

Le rayon et l'énergie critique sont obtenus en dérivant l'énergie libre totale par rapport au rayon du nucléus en résolvant l'équation $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$.

L'énergie critique et le rayon critique de formation d'un *supernucleus* sont donnés par les équations (4) et (5) respectivement.

$$\Delta G_{crit} = \frac{4}{3}\pi\gamma r_{crit}^2, \text{ (4)}$$

$$r_{crit} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{-2\gamma v}{k_b T ln(S)}. \text{ (5)}$$

Le rayon critique correspond au rayon minimal à partir duquel un nucléus devient stable. Dans le cas où $r < r_{crit}$, la transformation de phase subie par le nucléus est toujours réversible. En d'autres termes, un nucléus n'ayant pas atteint le rayon critique en taille, est toujours susceptible

de se redissoudre. La figure I.20 montre le diagramme d'énergie libre associé au processus de nucléation, illustrant l'existence d'une taille critique.

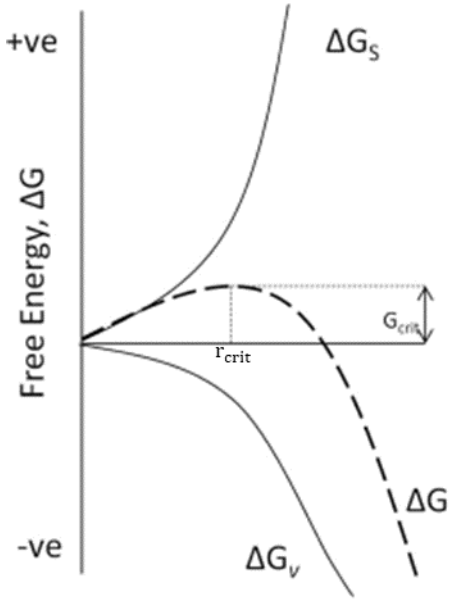

Figure I.20 : Diagramme d'énergie libre de nucléation. Extraite de la référence [67].

Le taux de nucléation N peut être décrit par une loi de type Arrhenius [68] (éq. (6)) où t est le temps et A_N est une constante.

$$\frac{dN}{dt} = A_N e^{\frac{-\Delta G_{crit}}{k_B T}} . (6)$$

5.2 Théorie de croissance classique – mécanisme de LaMer

Le premier mécanisme de croissance est le modèle de nucléation/croissance de LaMer qui prévoit une première étape de nucléation homogène, simultanée et instantanée suivi d'une étape de croissance séparée temporellement de l'étape de nucléation. Le mécanisme de nucléation/croissance peut être interprété comme une phase de croissance homogène suivie d'une phase de croissance hétérogène [64,69].

LaMer a étudié la synthèse de sols de sulfure à partir de la décomposition de thiosulfate de sodium. Selon son modèle, les processus de nucléation et croissance peuvent se décomposer en 3 étapes [64].

(I) Une augmentation rapide de la concentration des monomères libres en solution

(II) Les monomères subissent une « nucléation explosive » qui conduit à une chute de leur concentration en solution

(III) La nucléation devient négligeable par manque de monomères de la phase mère et la croissance se manifeste sous l'influence de la diffusion des *nuclei* dans la solution.

La figure I.21 représente un diagramme de phase du mécanisme proposé par LaMer montrant la variation de la concentration de la phase mère (soluté) en fonction du temps théoriquement.

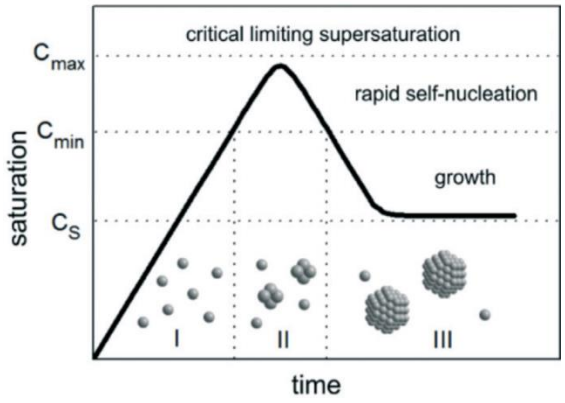

Figure I.21 : Diagramme de phase du mécanisme de LaMer. Extraite de la référence [70].

Les étapes (II) et (III) du mécanisme sont schématisées à la figure I.22. Les monomères métalliques, formés par réduction, voient leur concentration augmenter jusqu'à atteindre un niveau critique de sursaturation rendant la nucléation possible moyennant une énergie d'activation. Lorsque cette dernière condition est réalisée, à un niveau de sursaturation supérieur, la nucléation quasi-instantanée qui s'en suit donne lieu à une baisse rapide du niveau de sursaturation mettant un terme à l'étape de nucléation et laissant place à l'étape de croissance. Cette étape se déroule via la diffusion de monomères vers la surface de la particule qui peut être interprété comme un processus de nucléation/croissance hétérogène.

La diffusion peut être modélisée par la 1ère loi de Fick [71] donnée par l'équation (7).

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx}, \quad (7)$$

avec J le flux total de monomère à travers d'une surface sphérique de rayon r (particule), D le coefficient de diffusion et C la concentration des monomères à la position x

En d'autres termes :

$$J = \frac{4\pi D r(r+\delta)}{\delta}(C_b - C_i). \quad (8)$$

C_b et C_i sont respectivement les concentrations de monomères dans la solution et à l'interface solide-liquide. δ est la distance séparant la surface de la particule des monomères en solution comme le montre la figure I.22.

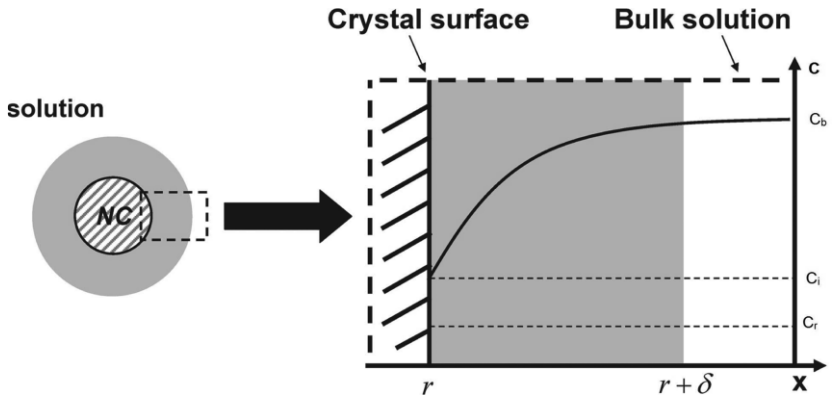

Figure I.22 : Illustration schématique de la structure de la couche de diffusion près de la surface d'une nanocristal (à gauche) et graphique de la concentration de monomères en fonction de la distance x (à droite). La zone ombrée indique la couche de diffusion. [65,67]

L'intégration de l'évolution spatiale de la concentration $C(x)$ mène à l'expression du flux de monomères

$J_D = 4\pi Dr(C_b - C_i)$ (9).

Une équation similaire peut être définie pour décrire le front de réaction de surface considéré indépendant de la diffusion de la particule.

$J_R = 4\pi r^2(C_i - C_r)$ (10).

C_r étant la solubilité de la NP. Les indices D et R correspondent respectivement à « Diffusion » et « front de Réaction ».

Par conséquent, deux paramètres limitent la croissance des particules : la diffusion des monomères vers la particule et la vitesse du front de réaction à la surface de la NP. Dans le cas d'une croissance limitée par la diffusion, la variation du rayon d'une NP s'exprime :

$\frac{dr}{dt} = \frac{Dv}{r}(C_b - C_r)$ (11).

Dans le cas où la croissance est limitée par la vitesse du front de réaction de surface, la variation de la taille d'une NP s'écrit :

$\frac{dr}{dt} = kv(C_b - C_r)$ (12).

k étant une constante cinétique liée à la réaction de surface.

Dans le cas où la croissance est contrôlée à la fois par la diffusion et le front de réaction à la surface de la NP, la variation de la taille d'une NP s'écrit :

$\frac{dr}{dt} = \frac{Dv(C_b - C_r)}{r + D/k}$. (13)

Par ailleurs, la solubilité C_r d'une NP dépend de son rayon r selon la relation de Gibbs-Thomson[72] (éq.(14)).

$C_r = C_b e^{\frac{2\gamma v}{r k_B T}}$. (14)

En combinant les équations (13) et (14), nous obtenons une expression générale de la croissance classique des NPs (éq.(15)).

$\frac{dr^*}{d\tau} = \frac{S - e^{\frac{1}{r_{cap}}}}{r_{cap} + K}$; (15)

où r^* est le rayon à l'équilibre d'une particule et r_{cap}, τ et K sont 3 constantes adimensionnelles définies par les équations (16),(17) et (18) représentant respectivement le rayon moyen, le temps et la compétition entre la diffusion et le vitesse du front de réaction. S est le paramètre de sursaturation de monomères défini par le rapport entre C_b et la concentration d'agrégats moléculaires à l'interface NP – solution.

$r_{cap} = \frac{k_B T}{2\gamma v} r$ (16)

$\tau = \frac{k_B^2 T^2 D C_b}{4\gamma^2 v} t$ (17)

$K = \frac{k_B T}{2\gamma v} \frac{D}{k}$ (18).

Dans les équations (16), (17) et (18), la grandeur $\frac{2\gamma v}{k_B T}$ est la longueur de capillarité et K est le nombre de Damköhler indiquant si la réaction est contrôlée par la diffusion ou par le front de réaction.

Ce modèle permet de prévoir l'évolution de la distribution en taille des NPs en fonction de leur taille moyenne à un instant donné. Comme le montre la figure I.23, dans le cas de la croissance contrôlée par la diffusion, la vitesse de variation du rayon moyen des NPs en fonction du rayon moyen la distribution des tailles est étroite, l'écart-type de la distribution en taille varie en

fonction du temps (Fig. I.23). Dans la figure I.23, l'ordonnée caractérise la rapidité avec laquelle leur la taille moyenne des NPs évolue en fonction de la cinétique gouvernée par diffusion de matière. Si la sursaturation est élevée, la distribution de taille a tendance à se resserrer, tandis que si la sursaturation est faible, la distribution a tendance à s'élargir.

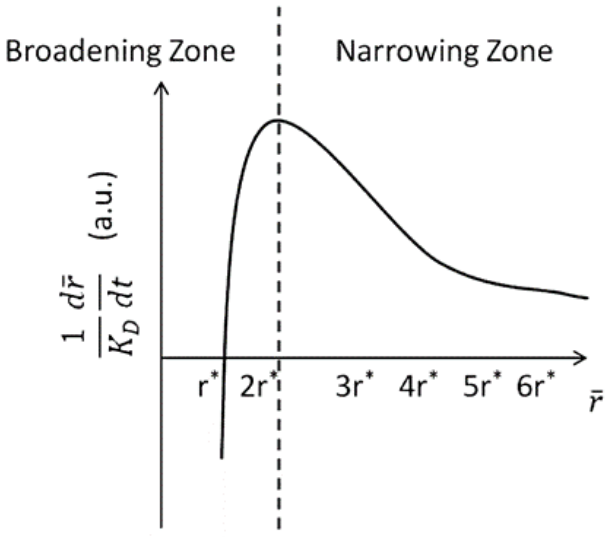

Figure I.23 : Schéma de $\frac{1}{K_D}\left(\frac{d\bar{r}}{dt}\right)$ *en fonction de* $\bar{r}$ *pour une croissance contrôlée par diffusion dans une couche de diffusion infinie, montrant comment au-dessus de 2r*, la distribution de taille se rétrécit avec une taille croissante. Extraite de la réf* [67].

Dans le cas de la croissance contrôlée par la vitesse du front de réaction, la distribution des rayons de particules aura toujours tendance à s'élargir [67]. Dans ce cas, la distribution en taille des particules sera toujours dans la phase d'élargissement de la distribution. Pour toute valeur de r^*, la dérivée de $\frac{d(\Delta r)}{dt}$ (éq. 20) sera toujours positive.

En se basant sur la relation de Gibbs-Thomson et les équations (11) et (12), la loi de croissance des NPs est respectivement donnée par les équations (19) et (20) pour le cas d'une croissance contrôlée par la diffusion et par la réaction de surface.

$$\frac{d(\Delta r)}{dt} = \frac{K_D \Delta r}{\bar{r}^2}\left(\frac{2}{\bar{r}} - \frac{1}{r^*}\right), \quad (19)$$

$$\frac{d(\Delta r)}{dt} = \frac{K_r \Delta r}{\bar{r}^2}, \quad (20)$$

avec

$K_D = \frac{2\gamma D v^2 C_b}{k_B T}$, (21)

$K_R = \frac{2\gamma k v^2 C_b}{k_B T}$. (22)

Le mécanisme proposé par LaMer, combinant la nucléation et la croissance classique en deux phases différentes : une phase de nucléation en une étape et une phase de croissance en deux étapes. Ce mécanisme est validé dans le cadre de plusieurs expériences [69,73,74] mettant en évidence une relation proportionnelle entre le taux d'augmentation de la concentration du soluté et la densité finale des particules. La théorie de la nucléation des particules monodisperses repose sur un équilibre basé sur un bilan de masse dans la consommation progressive d'un soluté, générant ainsi des noyaux stables. La nucléation et la croissance étant décrites comme deux phases séparées par le mécanisme de LaMer, il était observé dans des expériences, un changement de comportement de la croissance. En effet, en raison des différences de pression de Laplace, les NPs de plus petite taille ont une courbure plus élevée de leur surface. Cette courbure accrue entraîne une pression interne plus élevée, ce qui favorise la diffusion des espèces chimiques de la surface des NPs les plus petites vers les plus grandes. Ce phénomène s'appelle le mûrissement d'Ostwald.

5.3- Le mûrissement d'Ostwald

Le phénomène de mûrissement d'Ostwald est causé par le changement de solubilité décrit par l'équation de Gibbs-Thomson. Du fait de leur forte solubilité, leur diffusion, et leur énergie de surface, les petites NPs en solution ont tendance à se dissoudre plus facilement que les plus grosses qui voient leur croissance favorisée au détriment des plus petites (Fig. I.24). Le modèle qui décrit ce phénomène a été introduit par Lifshitz, Slyozov[75] et Wagner [76].

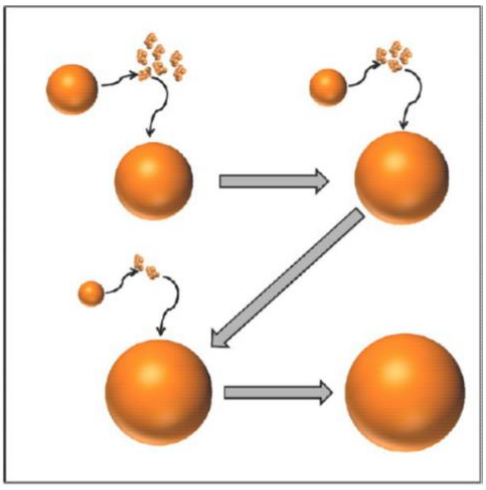

Figure I.24 : Schéma représentatif du phénomène de mûrissement d'Ostwald. La dissolution des petites NPs et la croissance des grosses sont dues au mouvement des molécules. Extraite de la référence [77].

Connu sous le nom de « LSW Theory » [78], le modèle de Lifshitz, Slyozov [75] et Wagner [76] permet de décrire le phénomène du mûrissement d'Ostwald dans le cas d'une cinétique de réaction limitée par la diffusion des monomères. Ce modèle conduit à l'équation (23) qui exprime l'évolution temporelle de la moyenne du cube du rayon r des NP :

$< r^3 > - < r_0^3 > = K_{LSW} t$, (23) [67]

avec $< r_0^3 >$ la moyenne du cube du rayon r_0 des particules à l'instant initial et K_{LSW} une constante dépendant des propriétés du système parmi lesquelles la tension interfaciale des NPs/milieu environnant, la solubilité et le coefficient de diffusion des NPs [67]. La moyenne du cube du rayon des NPs est une fonction affine du temps.

Ce phénomène est illustré par le travail de Jiménez et Sendova [79] qui ont étudié la croissance des NPs d'Ag incorporées dans des films épais de SiO_2 et ont suivi les mécanismes de croissance à l'aide de la micro-spectroscopie optique *in situ*. Les films de SiO_2 dopés à l'Ag ont été préparés par co-pulvérisation magnétron et analysés pendant des traitements thermiques à l'air, dans une plage de températures de 575 à 600 °C. Les propriétés optiques ont été mesurées en temps réel, ce qui a permis de suivre l'évolution de la taille des NPs par ajustement des spectres d'extinction avec la théorie de Mie (Fig. I.25(b)). Les auteurs ont identifié deux régimes de croissance : (i) La croissance initiale, les 3 premières heures, pendant laquelle les NPs d'Ag montrent une croissance rapide régie par la diffusion des atomes d'argent dans la matrice où la taille des NPs est proportionnelle à $t^{1/2}$; (ii) Le mûrissement d'Ostwald pendant lequel les petites NPs se redissolvent et les atomes d'Ag diffusent et se recondensent vers les plus grandes. Dans ce régime, la taille des NPs est proportionnelle à $t^{1/3}$.

La figure I.25(a) montre les spectres d'absorption des films de SiO_2 dopés à l'argent, enregistrés en temps réel pendant un traitement thermique (HT) à 588 °C dans une atmosphère d'air. Un rétrécissement de bande est observé, indiquant une augmentation continue de la taille des NPs d'Ag. Les auteurs attribuent le décalage vers le rouge de la bande de résonance plasmon aux changements dans la constante diélectrique locale autour des NPs causée par la modification chimique de la matrice. Le décalage vers le rouge pourrait également être attribué à l'augmentation de la taille des NPs comme nous le verrons dans le chapitre II.

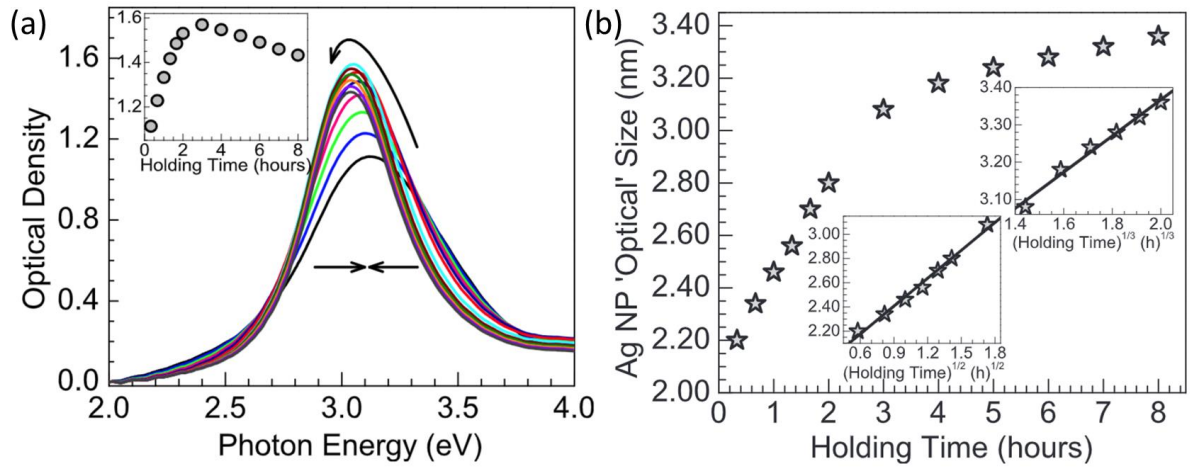

Figure I.25 : (a) Spectres d'absorption du film épais de SiO_2 dopé à l'Ag enregistrés en temps réel pendant le traitement thermique (HT) dans l'air à 588 °C ; l'encart montre l'évolution temporelle de la densité optique du pic de résonance plasmonique de surface (SPR) pour plus de clarté. Le premier spectre a été collecté après 20 minutes de HT. Des intervalles de 20 minutes ont été utilisés jusqu'à 120 minutes ; par la suite, les périodes de collecte des données ont été augmentées à 60 minutes pour un temps de maintien total de 8 heures (un total de 12 spectres). (b)Taille "optique" estimée (diamètre) des NPs d'Ag (Ag NP) pour le film épais de SiO_2 :Ag pendant le traitement thermique (HT) dans l'air à 588 °C. L'encart en bas à gauche montre la variation de la taille "optique" en fonction de la racine carrée du temps de maintien ($t^{1/2}$), correspondant à la phase de croissance initiale, c'est-à-dire les 3 premières heures de HT. L'encart en haut à droite montre la variation de la taille "optique" des NPs en fonction de la racine cubique du temps ($t^{1/3}$) de maintien, correspondant à la phase de croissance tardive, c'est-à-dire de 3 à 8 heures de HT. Les lignes pleines sont des ajustements linéaires aux données. Figures et légendes extraites de la référence [79].

Comme le montre cet exemple et d'autres [80–82], la croissance de NPs isotropes par voie chimique peut être décrite par la théorie de mûrissement d'Ostwald. Ce phénomène décrit la croissance des NPs en solution par voie chimique, notamment lorsque plusieurs distributions de taille de NPs résultent de la croissance. Certains auteurs [70,83] remettent en question l'applicabilité généralisée du mûrissement d'Ostwald pour expliquer la croissance des NPs dans différents systèmes. Dans des matrices comme le verre contenant des particules d'argent, il a été démontré que ce mécanisme classique est insuffisant. La croissance des particules y est dominée par la diffusion de monomères issus de la matrice, un processus qui diffère fondamentalement de la dissolution des NPs plus petites vers les plus grandes, traditionnellement associée au mûrissement d'Ostwald. Par ailleurs, il a été noté que dans les systèmes colloïdaux, bien que le mûrissement d'Ostwald puisse intervenir, il est souvent éclipsé par des facteurs tels que la stabilité colloïdale et les interactions chimiques complexes, qui

modifient profondément les dynamiques de croissance. Ainsi, ce mécanisme, bien qu'historiquement important, ne suffit pas à décrire les mécanismes de croissance dans des synthèses modernes où d'autres processus interviennent.

5.4- Le mûrissement digestif

Un autre phénomène opposé à celui du mûrissement d'Ostwald mais qui dérive aussi de l'équation de Gibbs Thomson est le mûrissement digestif. La croissance est dans ce cas contrôlée par l'énergie de surface où les grandes particules se redissolvent et se transforment en plus petites particules (Fig. I.26) [77,84,85].

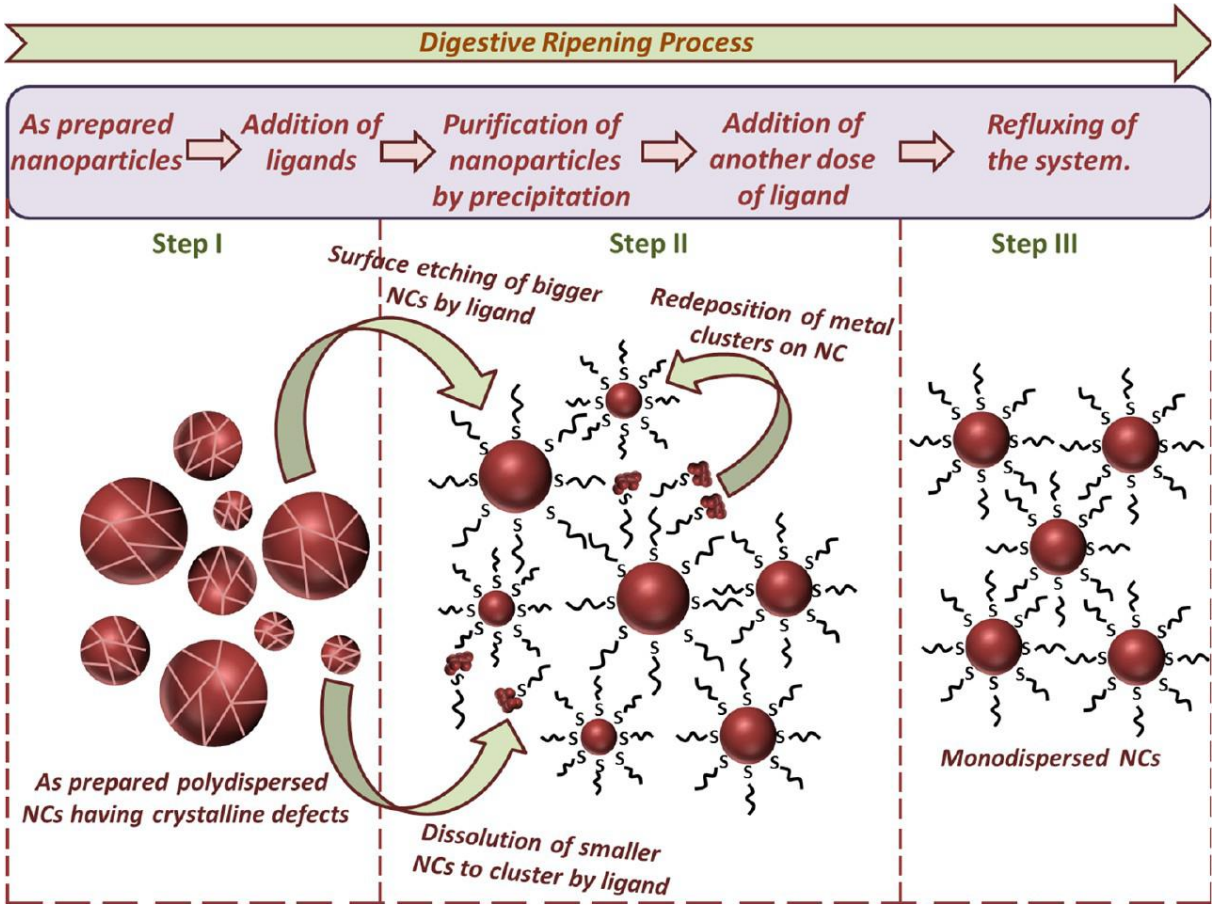

Figure I.26 : Schema représentatif du processus. Étape I : Formation de NCs (nanocristaux) polydisperses. Étape II : Modification des NCs petits et grands. Étape III : Formation de NCs presque monodisperses. Figure et légende extraites de la référence [77].

Dans ce type de croissance, les nanocristaux sont synthétisés par des méthodes chimiques standards, comme la réduction d'un sel métallique dans un milieu approprié ou par dispersion d'atomes métalliques dans un solvant congelé [77]. Ces procédés produisent des NPs de tailles variées, souvent dépourvues de ligands fortement liés. Un excès de ligands (molécules

organiques telles que des thiols, des amines ou des acides carboxyliques) est ajouté. Ces ligands se lient à la surface des nanocristaux, remplaçant les molécules faiblement liées. Contrairement au mûrissement d'Ostwald classique où les NPs plus petites se dissolvent pour nourrir les plus grandes, le mûrissement digestif peut dissoudre les grandes NPs aussi bien que les petites, formant des complexes qui redéfinissent les tailles. Ce phénomène est contrôlé par la température [77]. Une température optimale favorise la dissolution des petites NPs et la croissance des plus grandes. Des températures trop élevées peuvent provoquer une coalescence non contrôlée des particules, augmentant leur polydispersité. Une particularité du mûrissement digestif est le rétrécissement de la distribution de la taille des NPs au cours du temps. En chauffant les nanocristaux en présence de ligands dans un solvant à point d'ébullition élevé, les grandes NPs sont dissoutes partiellement, tandis que les plus petites se dissolvent complètement pour former des complexes ligués. Ces complexes se redéposent sur les nanocristaux restants, équilibrant les processus de dissolution et de croissance, ce qui homogénéise la taille des NPs [77]. Nous montrons un exemple de la littérature de l'expérience de Sahu et Prasad [86] qui ont étudié l'effet des ligands sur la distribution finale des NPs. Les auteurs ont un mélange et une réduction des précurseurs comme synthèse initiale des NPs. Le processus de réduction pour obtenir les colloïdes de base a duré 3 à 4 heures sous agitation pour garantir une réduction complète de l'$AgNO_3$ comme précurseur métallique pour les NPs d'Ag. Ensuite, le mûrissement digestif a duré de 90 min sous reflux au point d'ébullition du toluène. Cela a permis une transformation significative des NPs initialement polydispersées en des particules monodisperses avec une distribution de taille étroite (Fig. I.27).

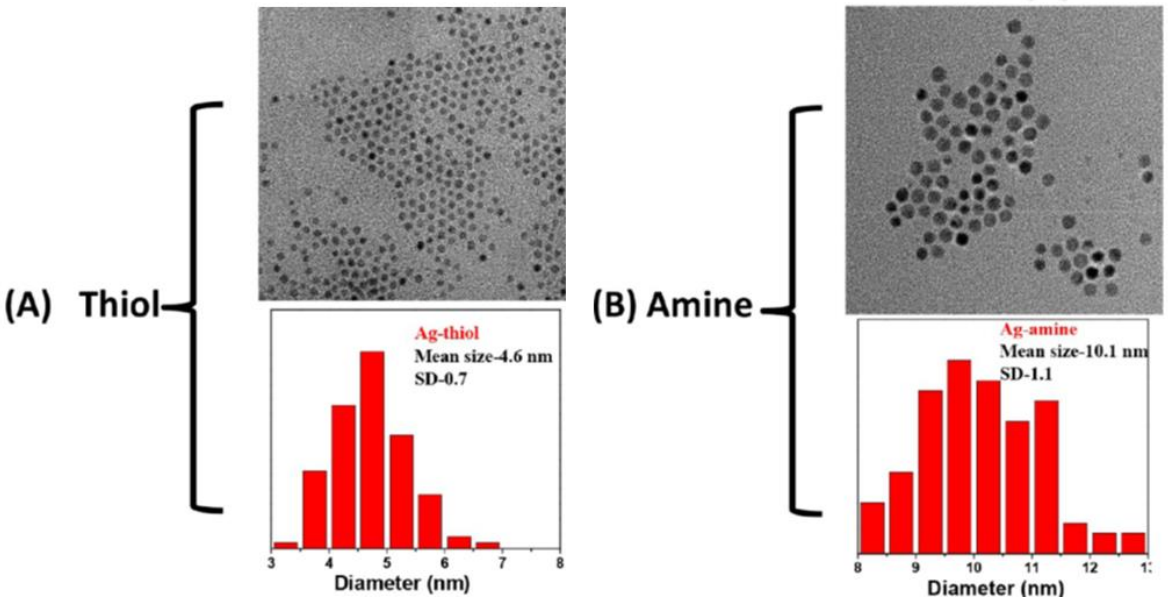

Figure I.27 : Images MET et distributions de taille des particules de nanocristaux d'argent. Extraite des références [77,86].

Porel *et al.* [13] ont défendu ce modèle de croissance pour justifier la diminution de la largeur et la moyenne de la distribution de forme de leurs particules avec la durée de traitement thermique. Ces résultats et leur interprétation ont été confirmés par Voué *et al.* [43].

Cependant, certains auteurs [70,83] ont monté que dans certains systèmes, comme ceux impliquant des NPs métalliques stabilisées en dessous d'une certaine température, ce mécanisme ne semble pas se produire. Les petites NPs, même soumises à des conditions prolongées favorisant théoriquement une redistribution homogène des matériaux, restent stables sans subir de dissolution ou de croissance notable. En outre, bien que le mûrissement digestif soit parfois employé pour interpréter la monodispersité des NPs, sa mise en œuvre est fortement limitée par des stabilisateurs chimiques et des conditions de synthèse particulières, rendant ce mécanisme difficilement applicable en pratique.

Dans la section suivante, nous présentons les modèles cinétiques de croissance des NPs en mettant l'accentsur le modèle semi-empirique de transformation de phase d'Avrami.

6- Modèles cinétiques de croissance de NPs

6.1- Les modèles cinétiques de croissance des NPs en milieu solide

Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés pour les réactions à l'état solide parmi lesquels, on trouve le modèle d'Avrami qui décrit dans sa forme initiale la cinétique de transformation de phase. Le modèle et ses évolutions à savoir le modèle d'Avrami-Erofeev et celui de Kolgomorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA ou JMAK) [72,87] ont été appliqué à la croissance de NPs métalliques.

6.1.1- Le modèle d'Avrami

Le modèle d'Avrami est utilisé pour décrire la cinétique de transformation de phase dans des matériaux, comme la transformation d'une phase α en une phase β. Ce modèle semi-empirique décrit l'évolution temporelle de la fraction de la phase transformée en prenant en compte ses mécanismes de nucléation et de croissance.

Ce modèle conditionne la croissance de NPs à la formation de germes dont le rayon r devient supérieur à un rayon critique r_{crit} et dont le taux de formation s'exprime :

$\frac{dN}{dt} = \eta$, (27)

avec N le nombre de nouveaux germes formés à l'instant t et η le taux de nucléation qui vérifie la loi d'Arrhénius :

$\eta = \eta_0 e^{-\frac{Q_N}{RT}}$. (28)

η_0 est un facteur pre-exponentiel qui représente la fréquence des événements de nucléation dans des conditions thermodynamiques standards. Ce terme dépend des propriétés intrinsèques du matériau ainsi que des conditions initiales. Q_N est l'énergie d'activation de la nucléation, c'est-à-dire, l'énergie nécessaire pour former un noyau de rayon $r > r_{crit}$. La cristallisation des matériaux amorphes et plus généralement les transitions de phases solide-solide impliquent des processus de nucléation et de croissance. Ces transformations sont décrites par le modèle de Johnson – Mehl – Avrami – Erofeev – Kolgomorov (JMAEK), reliant la fraction transformée normalisée f au temps t à une température donnée :

$f = 1 - \exp[-\kappa(t - t_0)^{\nu}]$, (29)

avec κ le coefficient d'Avrami qui est fonction à la fois du taux de nucléation et de la vitesse de croissance de la nouvelle phase (avec $[\kappa] = [t]^{-\nu}$). t_0 est le temps de début de cristallisation, et ν est l'exposant d'Avrami qui dépend du mécanisme de cristallisation et de la morphologie des cristaux formés.

Cette équation peut généralement être linéarisée sous la forme :

$\ln[-\ln(1 - f)] = \ln(\kappa) + \nu \times ln(t - t_0)$. (30)

La courbe représentative de l'équation d'Avrami est de forme sigmoïdale (Fig. I.28). Dans les premiers instants, du fait de la petite taille des NPs, l'évolution de leur croissance est lente compte tenu de la faible surface disponible pour la réaction puis accélère à mesure que la surface des NPs accessibles aux monomères augmente. Après un certain temps, la vitesse de croissance des NPs ralentit à mesure que la concentration en monomères diminue dans l'entourage des NPs. La courbe tend ensuite vers une asymptote horizontale soit lorsque les surfaces des NPs formées entrent en contact les unes avec les autres soit en raison du recouvrement des zones de diffusion des monomères autour des NPs en croissance.

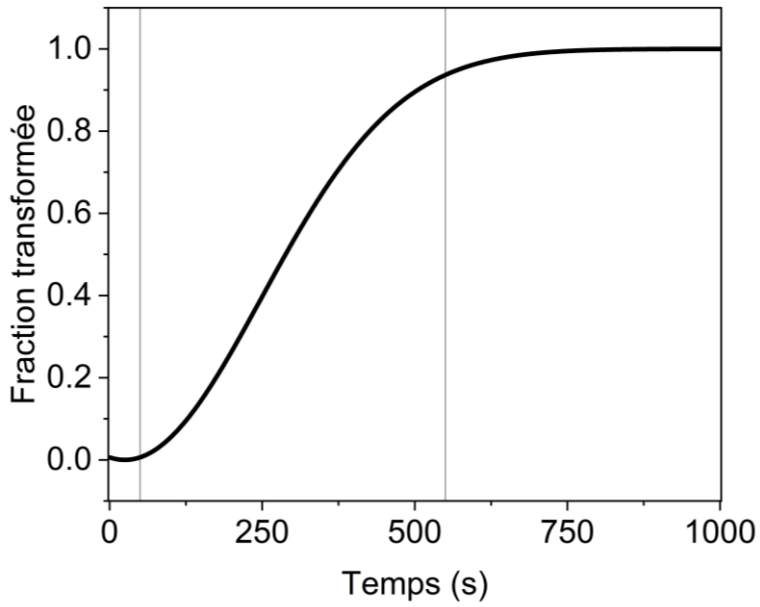

Figure I.28 : Courbe d'Avrami avec $t_0 = 25s$, $\nu = 2$ et $\kappa = 10^{-5}s^{-2}$. Trois régions différentes peuvent être distinguées.

La figure I.29 montre des simulations de la loi d'Avrami en fixant $t_0 = 0$ pour toutes les simulations. La figure I.29(a) montre l'effet de l'exposant d'Avrami pour une valeur fixée de $\kappa = 0.02\ s^{-\nu}$ sur l'évolution de la fraction transformée du solide. La valeur de l'exposant d'Avrami influe considérablement la vitesse d'évolution de la phase transformée qui est d'autant plus rapide que les exposants sont élevés. La figure I.29(b) montre l'effet du taux de croissance initial κ pour une valeur fixe de l'exposant d'Avrami $\nu = 1$. Le taux de croissance initial augmente avec la valeur de κ et la fraction volumique transformée atteint le niveau de saturation d'autant plus rapidement.

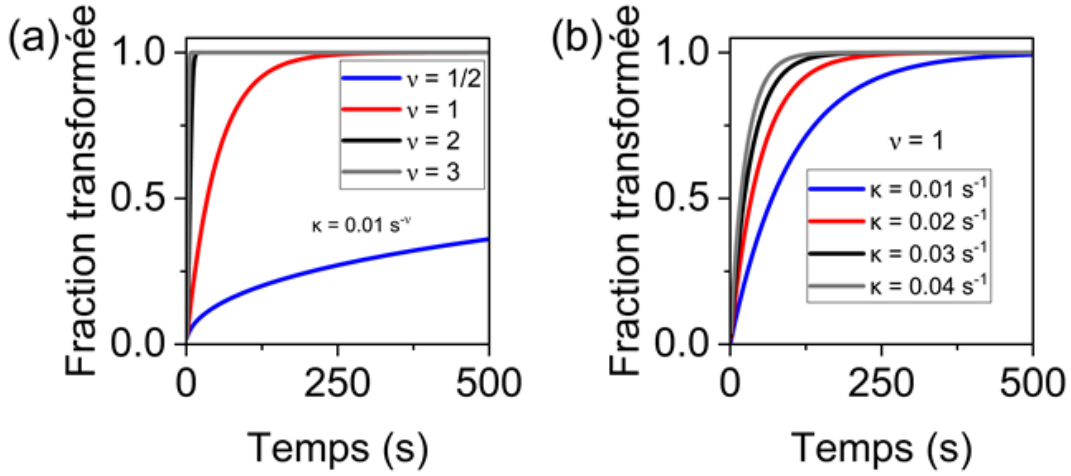

Figure I.29 : Effet de (a) l'exposant d'Avrami et du (b) taux de croissance sur l'évolution temporelle de la fraction transformée. $t_0 = 0s$.

La cinétique de croissance des NPs peut être gouvernée par le front de réaction sur lequel se forme, plus ou moins rapidement, la nouvelle phase selon la vitesse à laquelle les monomères intègrent les sites de la structure formée. Dans ce cas, la concentration en monomères à proximité du front de réaction (surface de la particule croissante) doit être suffisamment élevée pour qu'elle soit considérée comme quasi-constante tout au long du processus de croissance. La cinétique de croissance des NPs peut être également gouvernée par un processus de diffusion des monomères depuis la matrice hôte jusqu'à la surface des particules en croissance. Dans le premier cas, le rayon moyen des NPs en croissance évolue selon une loi linéaire avec le temps, tandis que dans le second, leur rayon moyen évolue selon la racine carrée du temps.

La valeur de l'exposant d'Avrami dépend d'une part du type de cinétique par laquelle est gouvernée la réaction et d'autre part du processus de nucléation, qui peut être instantané ou sporadique, ainsi que de la dimensionnalité des NPs formées selon qu'elles soient sphériques (croissance selon 3 dimensions), planes (croissance selon 2 dimensions) ou en forme d'aiguilles (croissance selon une dimension). Le coefficient d'Avrami ν peut être alors exprimé selon la relation :

$\nu = \nu_N + \nu_D$ (31),

où ν_N représente la contribution du processus de nucléation et ν_D celle relative à la dimensionnalité de la particule. Suivant la nature du processus de nucléation et notamment le

taux de nucléation, sa contribution à l'exposant d'Avrami prendra les valeurs données dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Signification des valeurs de ν_N

Processus de nucléation	Valeur prise par ν_N
Instantané	0
Sporadique à taux constant	1
Taux de nucléation croissant	> 1
Taux de nucléation décroissant	$0 < \nu_N < 1$

Nous nous intéressons dans la suite au cas de la croissance indépendante de la nucléation ($\nu_N = 0$). L'expression de l'exposant d'Avrami sera donc :

$\nu = \nu_D$ (32).

Dans le cas de la cinétique gouvernée par le front de réaction, l'évolution du rayon d'une NP étant une fonction linéaire du temps, celle de son volume devient alors dépendante du temps au cube. Tandis que dans le cas de la cinétique gouvernée par la diffusion il existe un gradient de concentration de monomères au niveau de l'interface. Dans ce cas, la croissance de la NP dépend du flux des monomères résultant de leur diffusion de la matrice vers l'interface. Par conséquent, l'évolution du rayon d'une NP dépend de la racine carrée du temps et celle de son volume est donc dépendante de $t^{\frac{3}{2}}$. Les valeurs prises par l'exposant d'Avrami seront donc différentes du cas précédent. Le tableau I.3 résume les valeurs prises par l'exposant d'Avrami selon la nature du processus de croissance et la dimensionnalité des NPs dans le cas des deux cinétiques.

Tableau I.3 : Signification des valeurs de ν dans le cadre d'une nucléation instantanée

Processus de croissance	Dimensionnalité	Valeur prise par ν
Diffusion	1D	1/2
Diffusion	2D	1
Front de réaction	1D	1

Diffusion	3D	3/2
Front de réaction	2D	2
Front de réaction	3D	3

En résumé, l'exposant d'Avrami permet de caractériser le processus de cristallisation, fournissant des informations sur la dimensionnalité de la croissance et la nature des mécanismes de nucléation impliqués dans la formation de cristaux, tels que les NPs métalliques [88].

D'autre modèles cinétiques de nucléation/croissance sont proposés dans la littérature, nous pourrions renvoyer le lecteur vers le modèle de Pikulin-Bityurin [89] basé sur les équations de Smoluchowski.

Nous présentons par la suite les effets d'un champ électrique sur les mécanismes de croissance.

7- Influence d'un champ électrique sur la croissance de nanoparticules

Les nanostructures orientées présentent plusieurs intérêts tels que la conception de matériaux artificiels à forte anisotropie [90–92], de nanopolariseurs [93], l'amélioration de la fluorescence des boîtes quantiques par le plasmon [94] et les guides d'ondes plasmoniques [95]. Cependant, la conception de tels matériaux nécessite de contrôler simultanément la forme et l'orientation des NPs. Une des méthodes d'élaboration de nanostructures métalliques anisotropes orientées repose sur deux étapes : (i) la fabrication de nanobatônnets (NBs) et (ii) leur orientation ultérieurement en suspension en appliquant un champ électrique externe [96–99]. Une autre approche pour l'orientation des NPs métalliques consiste à élaborer des systèmes cœur-coquille, le cœur étant le métal ciblé et la coquille étant un métal paramagnétique. L'alignement est généré en appliquant un champ magnétique extérieur [100]. D'autres méthodes ont été aussi rapportées pour la fabrication des NBs d'Ag et d'Au telles que la sonde ionique focalisée (FIB) [17], la lithographie [101] et les méthodes de dépôts par spray pour la croissance des nanofils [102,103]. Dans le cadre de l'élaboration de telles structures orientées, nous nous intéressons dans cette thèse à l'effet d'un champ électrique externe sur les mécanismes de croissance de NPs dans un nanocomposite. Nous présentons dans cette section quelques exemples de la littérature portant sur la croissance de nanostructures plasmoniques sous champ électrique.

Pérez-Juste *et al.* [104] ont étudié la croissance dirigée de NBs d'Au sous l'influence d'un champ électrique appliqué dans des solutions aqueuses contenant un tensioactif. L'objectif

principal de cette étude était de contrôler l'organisation des NBs pour créer des structures ordonnées pouvant être utilisées dans des dispositifs optoélectroniques. Le processus de fabrication des NBs d'Au est représenté dans le schéma de la figure I.30. Ces auteurs ont montré que l'application d'un champ électrique induit une orientation préférentielle des NBs le long des lignes de champ en raison de leur polarisation dipolaire (Fig. 30).

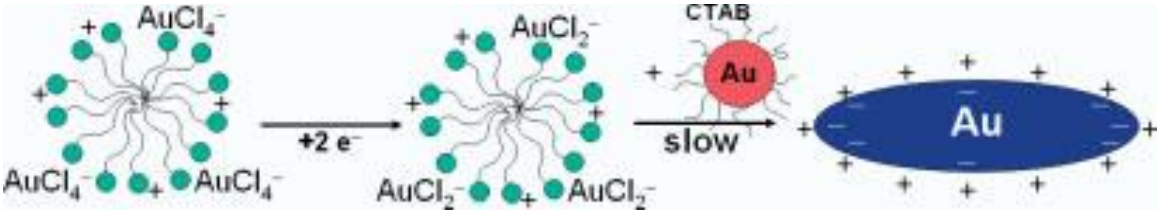

Figure I.30 : Mécanisme de formation des NBs d'Au. Les ions $AuCl_4^-$ sont liés aux micelles cationiques de CTAB, déplaçant les ions Br^-. La réduction de $AuCl_4^-$ en $AuCl_2^-$ par l'ascorbate se produit à la surface de la micelle. $AuCl_2^-$ reste adsorbé à la micelle. Le transport des ions d'or liés vers les NPs germes est contrôlé par l'interaction de la double couche des micelles cationiques avec les germes d'or recouvertes de micelles. Cela favorise la déposition aux extrémités des germes, conduisant à la formation de NBs. Figure et légende extraites de la référence [104].

Les auteurs ont également montré qu'à partir d'une valeur critique d'intensité du champ électrique, les NBs d'Au s'alignent dans la direction du champ. L'anisotropie des NBs d'Au, combinée à leurs propriétés plasmoniques, amplifie leur réponse au champ électrique. Par ailleurs, le tensioactif utilisé dans la solution joue un rôle de stabilisant des nanostructures lors du processus d'alignement en créant une répulsion électrostatique latérale interparticules pour éviter leur coalescence. Les structures élaborées présentent des propriétés plasmoniques spécifiques, notamment un fort couplage optique entre les NBs alignées, ouvrant ainsi des perspectives prometteuses pour leur intégration dans des capteurs et des dispositifs photoniques. Ces résultats montrent que le contrôle du champ électrique est une méthode efficace pour orienter les NBs et moduler leurs propriétés optiques de manière précise.

Wang *et al.* [105] ont réussi à organiser des NBs d'Au dans une matrice de polystyrène *via* un confinement bidimensionnel. Les NBs d'Au sont obtenues à partir de précurseurs d'or puis fonctionnalisés avec des polymères. Le matériau nanocomposite était intégré dans une structure poreuse en alumine. En appliquant un champ électrique parallèle aux canaux anodiques de la structure utilisée, les auteurs ont fait croitre des NBs d'or orientés dans le polystyrène. Les résultats montrent que l'intensité du champ joue un rôle clé dans la réorganisation des NBs,

favorisant leur alignement parallèlement aux lignes de champ lorsque celui-ci dépasse une intensité critique. La figure I.31 montre les assemblages obtenus sous champ électrique en fonction de la taille des pores et du poids moléculaire du polymère. Des structures de triples hélices peuvent être obtenues dans des pores étroits et des arrangements linéaires dans des pores plus larges.

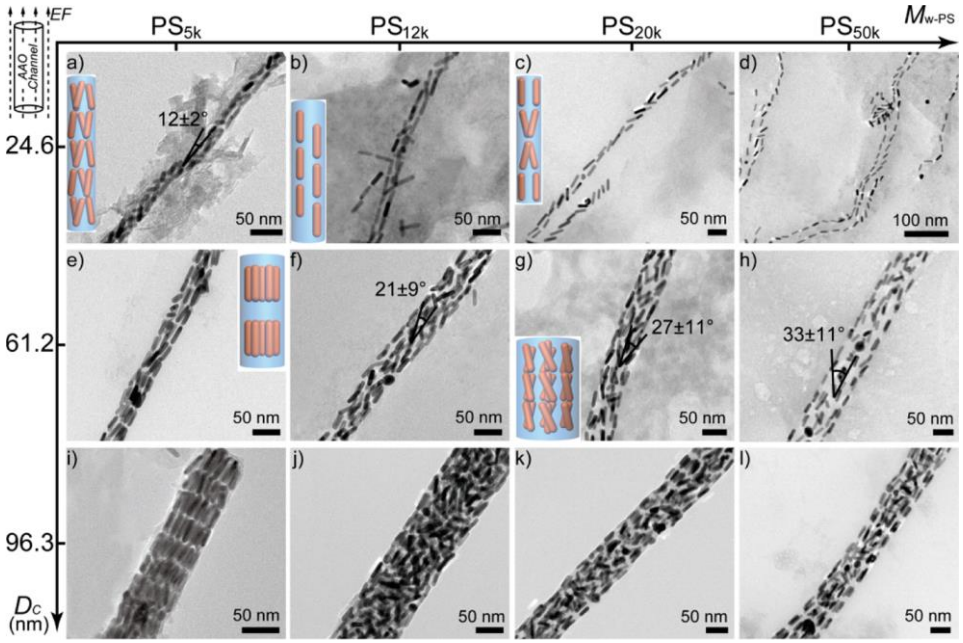

Figure I.31 : Images TEM des assemblages de NBs d'Au @PS sous champ électrique parallèle, en fonction de la taille des pores (DC) et du poids moléculaire du polymère (Mw-PS). Les images montrent les assemblages de AuNRs@PS5k, AuNRs@PS12k, AuNRs@PS20k et AuNRs@PS50k dans les canaux AAO avec des tailles de pores de (a−d) 24,6 nm, (e−h) 61,2 nm, et (i−l) 96,3 nm, respectivement. Les encarts présentent des schémas illustrant les assemblages de AuNRs@PS. Figure et légende extraites de la référence [105].

Akhavan et Ghaderi [106] ont étudié l'effet d'un champ électrique sur la croissance et l'organisation des NBs d'Ag partant d'un film mince d'argent déposé sur une couche intermédiaire de titane reposant sur un substrat de silicium. Les NBs ont été formés par un traitement thermique à 700 °C dans un environnement Ar + H_2, avec un champ électrique perpendiculaire appliqué au film Ag/Ti/Si. Cette approche a permis de contrôler la croissance unidimensionnelle des nanostructures, en influençant leur orientation et leur morphologie.

En l'absence de champ électrique, les auteurs décrivent la formation de NPs d'Ag de forme cubique qui résultent d'une croissance isotrope tandis que Sous champ électrique, des NBs d'argent alignés perpendiculairement à la surface du substrat sont obtenus. (Fig. I.32).

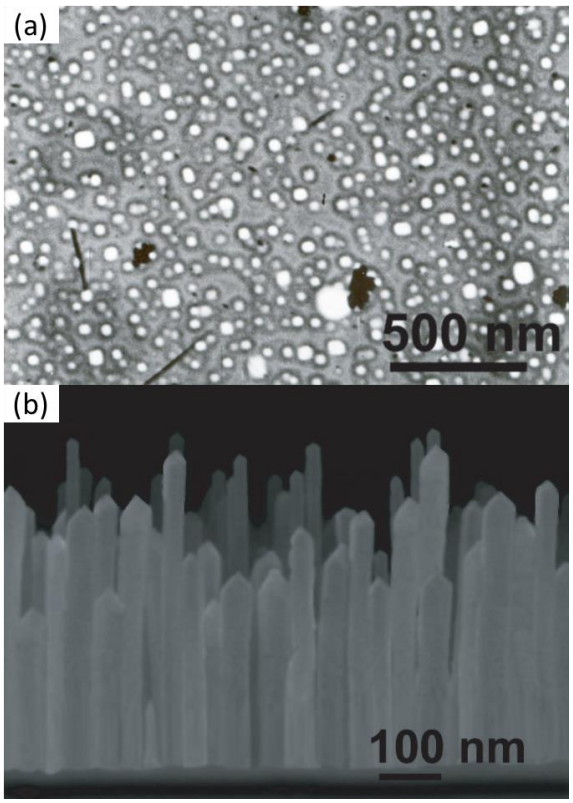

Figure I.32 : (a) Image MEB en vue de dessus des nanoparticules d'argent cubiques formées sur une couche intermédiaire de titane sans application de champ électrique. (b) image SEM en coupe transversale des NBs d'argent formés sur une couche intermédiaire de titane sous l'application d'un champ électrique pendant le traitement thermique. Figure et légende extraites de la référence [106].

Les auteurs montrent que le champ électrique induit des forces électrostatiques sur les NBs chargées, favorisant une polarisation interfaciale au niveau de leurs extrémités. Ce mécanisme conduit à une orientation préférentielle et à une croissance dirigée. La dimension des NBs (20–60 nm de largeur et 260–550 nm de longueur) est fortement influencée par l'intensité du champ appliqué.

Yilmaz *et al.* [107] ont introduit un processus d'élaboration de NBs métalliques à partir de NPs sous champs électriques alternatifs (AC) et continus (DC). Des NPs métalliques d'or sont disposées dans des nanocavités cylindriques préalablement gravés par lithographie

électronique. Cette méthode permet de moduler la morphologie des NBs, leur taille et leur orientation. Selon ces auteurs, le champ électrique joue un rôle important dans l'alignement et l'assemblage des NPs dans les nanocavités. Sous champ électrique AC, les NPs sont polarisées, et une force diélectrophorétique positive les attire vers les régions où l'intensité du champ est élevée, notamment les cavités. A noter que la diélectrophorèse est le même phénomène que l'électrophorèse ayant lieu dans des NPs neutres polarisables. Par ailleurs, un champ DC est utilisé pour augmenter la concentration locale de NPs autour des cavités, favorisant ainsi leur entrée dans les zones confinées. Ce processus conduit à la formation de chaînes de NPs qui fusionnent pour former des NBs.

Les résultats montrent que l'intensité et la fréquence du champ AC influencent directement la qualité de l'assemblage. À basse fréquence (de l'ordre du kHz), les particules interagissent fortement avec le champ, tandis qu'à haute fréquence (de l'ordre de100 kHz), cette interaction diminue. Le champ DC, en revanche, attire les particules vers la surface des pores. Cette synergie entre les champs AC et DC est essentielle pour obtenir une distribution uniforme et une fusion efficace des NPs, conduisant à la formation de NBs.

La figure I.33(a) présente une image MEB en vue de dessus d'un assemblage de NBs d'Au dans des cavités de 500 nm de diamètre et 150 nm de profondeur. La figure I.33(b**)**, en vue oblique, révèle la formation uniforme des NBs qui dépassent légèrement la surface du PMMA. Ces images démontrent la capacité du champ électrique à diriger et à contrôler la croissance des nanostructures. La morphologie uniforme et l'alignement précis mettent en évidence l'efficacité du procédé pour produire des structures nanométriques adaptées à diverses applications.

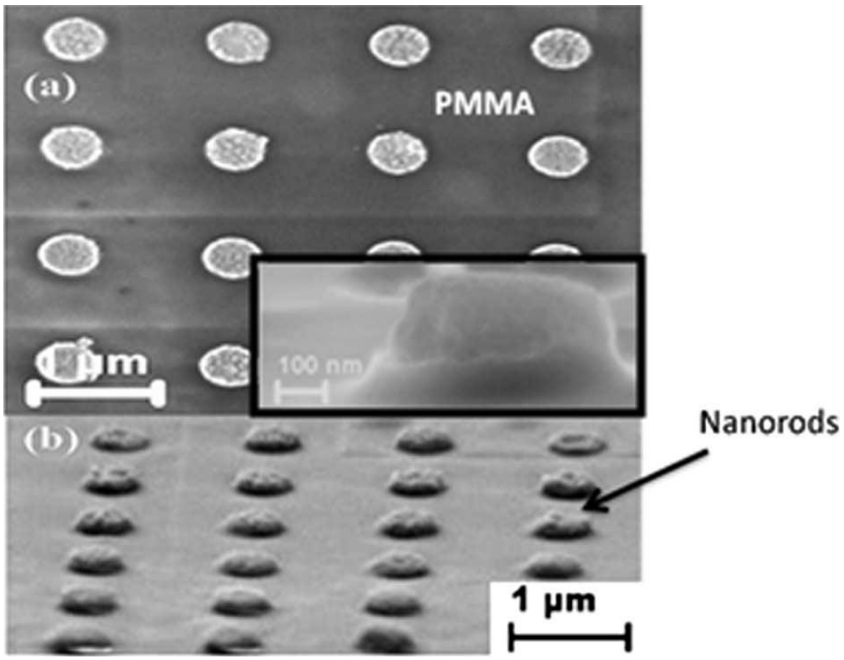

Figure I.33 : Images MEB des NBs d'Au fabriqués dans des nancavités cylindriques de 500 nm dans le PMMA. (a) Vue de dessus. (b) Vue en angle élevé. L'encadré montre une image SEM des NPs de 50 nm fusionnées dans les pores après le processus d'assemblage. Figure et légende extraites de la référence [107].

Les natures, fréquences et amplitudes des champs électriques utilisées dans les études mentionnées sont classées dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Nature, forme, fréquence et amplitude des champs électriques appliqués dans les études cités dans cette section.

Auteur	Nature du champ électrique	Forme du champ	Fréquence (AC)	Amplitude
Pérez-Juste et al. [104]	AC	Sinus	Non spécifiée	Non spécifiée
Wang et al. [105]	AC + DC	Sinus	1-100 kHz	1.25×10^5 V/m
Akhavan et Ghaderi [106]	DC	--	--	5000 V/m
Yilmaz et al. [107]	AC + DC	Sinus	10 kHz	600 Vpp/m (AC), 120V/m (DC)

L'utilisation de champs électriques pour diriger la croissance et l'assemblage de nanostructures ouvre de nouvelles perspectives dans la fabrication de matériaux nanostructurés aux propriétés contrôlées. Les études présentées démontrent que le champ électrique est un outil puissant pour une croissance spatialement organisée des NPs et la morphologie des NBs plasmoniques. En

variant les paramètres du champ, tels que l'intensité, la fréquence et le type (AC ou DC), il est possible de produire des structures uniformes et bien alignées dans des matrices confinées.

Dans ce qui suit, nous présentons les techniques de caractérisations utilisées dans cette thèse ainsi qu'une revue bibliographique sur les suivis *in situ* de la croissance des NPs d'Ag dans une matrice polymérique.

8- Techniques de caractérisation

Les techniques de suivi *in situ* sont des outils indispensables pour la mise en évidence des changements des propriétés physiques lors de la croissance des NPs. Ces méthodes permettent de suivre l'évolution temporelle de la morphologie, de la structure et de la réponse optique des NPs offrant ainsi la possibilité d'étudier finement les mécanismes de croissance en fonction des paramètres expérimentaux. La compréhension des mécanismes de croissance est essentielle pour optimiser les processus de fabrication et concevoir des nanostructures aux propriétés adaptées à des applications spécifiques. Les techniques spectroscopiques, telles que la spectroscopie d'extinction UV-visible et l'ellipsométrie spectroscopique permettent de suivre les changements des propriétés optiques liées à l'évolution des NPs. Dans cette section, nous présentons quelques études intéressantes de suivi optiques *in situ* de la croissance des NPs d'Ag dans des matrices diélectriques.

Chang *et al.* [108] ont étudié la croissance *in situ* de NPs d'Ag à l'intérieur de membranes nanoporeuses d'alumine (PAM) servant de substrats pour la diffusion Raman exaltée de surface (SERS). Les auteurs ont utilisé une méthode de dépôt chimique autocatalytique pour faire croître uniformément des NPs d'Ag d'argent dans les nanopores cylindriques. La croissance contrôlée des NPs d'Ag est effectuée chimiquement dans les pores d'alumine en réduisant un sel métallique, $AgNO_3$ dans une solution de $SnCl_2$ et d'acide ascorbique. L'objectif principal était d'optimiser l'efficacité SERS en favorisant les effets d'amplification locale en champ proches des NPs dans la structure des membranes.

La spectrophotométrie UV-visible a permis de suivre l'évolution temporelles des spectres d'absorption des NPs, révélant l'agrégation et la croissance des NPs par un décalage vers le rouge de la bande de résonance plasmon des NPs. En adaptant la durée de la phase de croissance des NPs, ces auteurs ont réussi à ajuster la position de la bande de résonance plasmon à la

longueur d'onde de la source laser (514 nm) conduisant à une exaltation SERS maximale pour des tailles optimales de 40 à 60 nm.

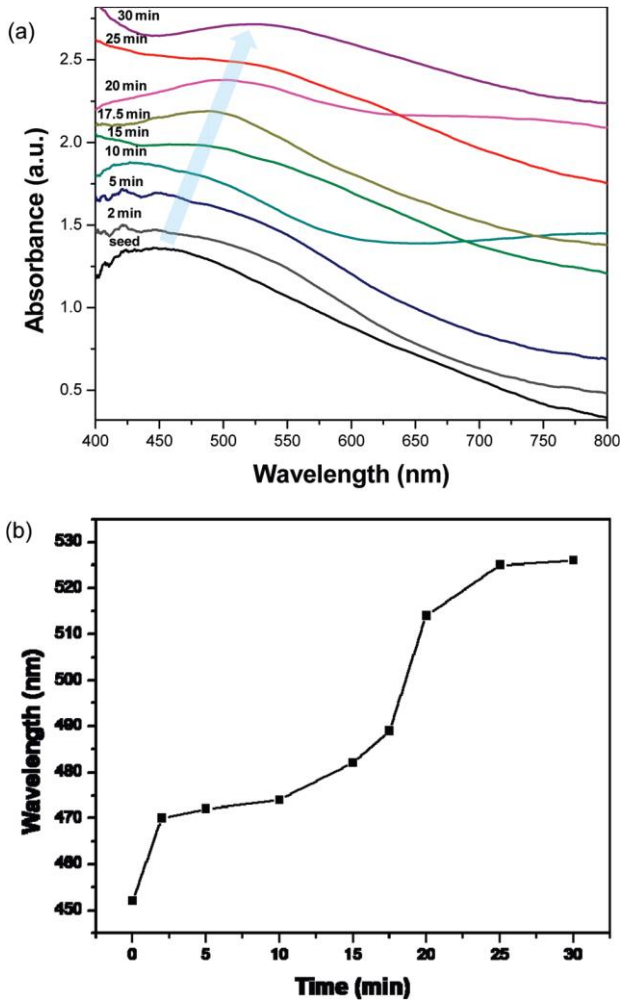

Figure I.34 : (a) Plusieurs spectres d'absorption UV-vis représentatifs de la croissance in situ de NPs d'argent à partir de germes déposés par dépôt autocatalytique dans des PAMs, (b) Pics d'absorption UV-vis des substrats SERS à différents temps de croissance des NPs. Figure et légende extraites de la référence [108].

Ramesh *et al.* [109] ont étudié la formation et la croissance *in situ* de NPs d'Ag dans des films minces de poly(vinylpyrrolidone) (PVP) contenant du nitrate d'argent par spectroscopie UV-visible et microscopie à force atomique (AFM). La réduction est induite chimiquement par des agents réducteurs présents dans le système. Ceci en vue d'appréhender les mécanismes de nucléation et de croissance des NPs dans la matrice hôte. La spectrophotométrie UV-visible a permis de mettre en évidence la formation et la croissance des NPs par l'apparition d'une bande de résonance plasmon, l'augmentation de son amplitude ainsi que son décalage vers le rouge (Fig. I.35). Parallèlement, l'AFM a fourni des observations directes et en temps réel de la

croissance des nanostructures à la surface des films, montrant une augmentation de leur taille et de leur densité sur plusieurs heures.

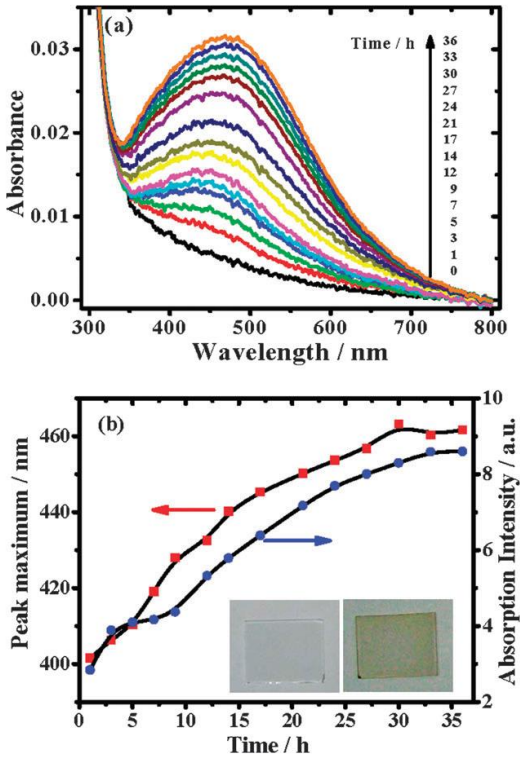

Figure I.35 : (a) Spectres d'absorption électronique du film Ag–PVP sur verre, enregistrés en temps réel sous des conditions ambiantes ; le temps écoulé depuis le premier enregistrement (environ 5 minutes après la fabrication) est indiqué ; (b) Evolution temporelle de la longueur d'onde et de l'intensité intégrée de la bande de résonance plasmon (l'encadré montre des photographies d'un film frais (à gauche, incolore) et d'un film conservé dans l'obscurité pendant 72 heures (à droite, jaune)). Figure et légende extraites de la référence [109].

Ces observations ont permis de confirmer que la réduction des ions argent avec le polymère qui agit à la fois comme agent réducteur et stabilisateur. Une analyse des images AFM a révélé la formation homogène de NPs proches de la surface, avec des tailles variant de 2 à 5 nm, dont quelques-unes de tailles plus importantes (jusqu'à 30 nm).

Oates [53] a étudié la croissance *in situ* de NPs d'Ag dans une matrice de polystyrène par réduction thermique de l'hexafluoroacétylacétonate d'argent (Ag(hfac)). Cet auteur a suivi la croissance des NPs d'Ag en mesurant les changements des propriétés optiques de ces nanocomposites par ellipsométrie spectroscopique (SE) *in situ* en temps réel. Des modèles

basés sur la théorie de Mie et les équations de Drude ont permis de calculer la taille moyenne et la distribution des NPs au cours de leur croissance ainsi que l'épaisseur du film (Fig. I.36). Ces données ont été corroborées par des observations au microscope électronique à balayage (SEM) et à transmission (TEM).

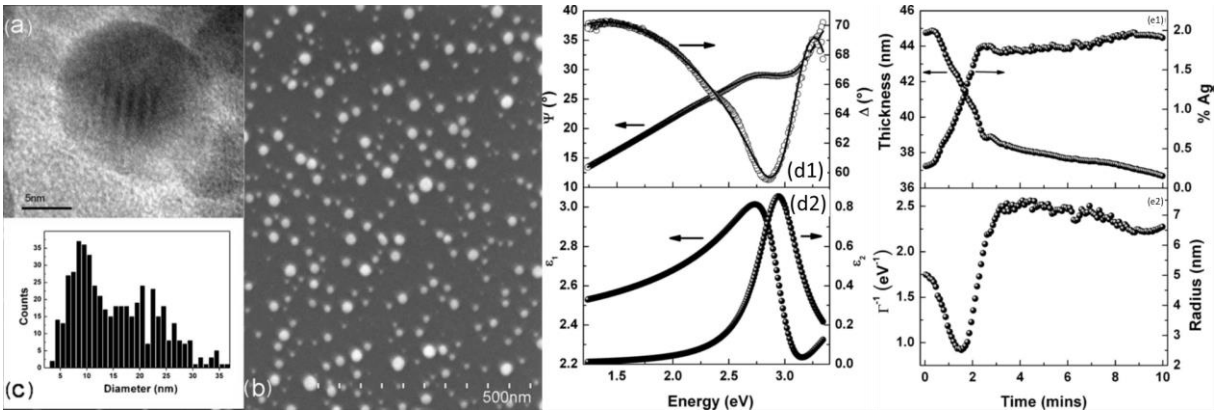

Figure I.36 : (a)(b)(c)(d1)(d2(e1)(e2). Figure et légende extraites de la référence [53].

Ce même auteur [54] a étudié plus récemment la formation et la croissance de NPs d'argent dans des films de PVA par réduction thermique des ions argent selon la méthode de Porel. Les propriétés optiques et structurelles de ces NPs par ellipsométrie spectroscopique (SE) ont ainsi été suivies *in situ* et en temps réel au cours de leur croissance. Cette méthode a permis d'extraire des paramètres physiques tels que la taille des NPs et leur densité numérique à partir des constantes diélectriques modélisées par la théorie de Maxwell-Garnett. L'ellipsométrie spectroscopique a également permis de mettre en évidence un phénomène de retrait de la matrice polymère, mettant à nu les NPs à la surface du film. Une étude systématique de l'influence des paramètres tels que la concentration en sel d'argent et l'épaisseur initiale du polymère, a été menée en fonction du temps et de la température de recuit. La figure I.37 montre une augmentation de la densité numérique des particules avec l'augmentation de l'épaisseur du film et ainsi que celle du rayon moyen des NPs variant de 4,7 à 7,8 nm. Les spectres ellipsométriques (Ψ et Δ) enregistrées à différents intervalles de temps au cours du recuit à 120 °C et la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe mettent en évidence la croissance des NPs via l'évolution de l'amplitude du pic de résonance plasmon à 3,0 eV. Cet exemple démontre l'efficacité de l'ellipsométrie en tant qu'outil de diagnostic optique *in situ* et non invasif pour le suivi de la croissance et les propriétés optiques des NPs.

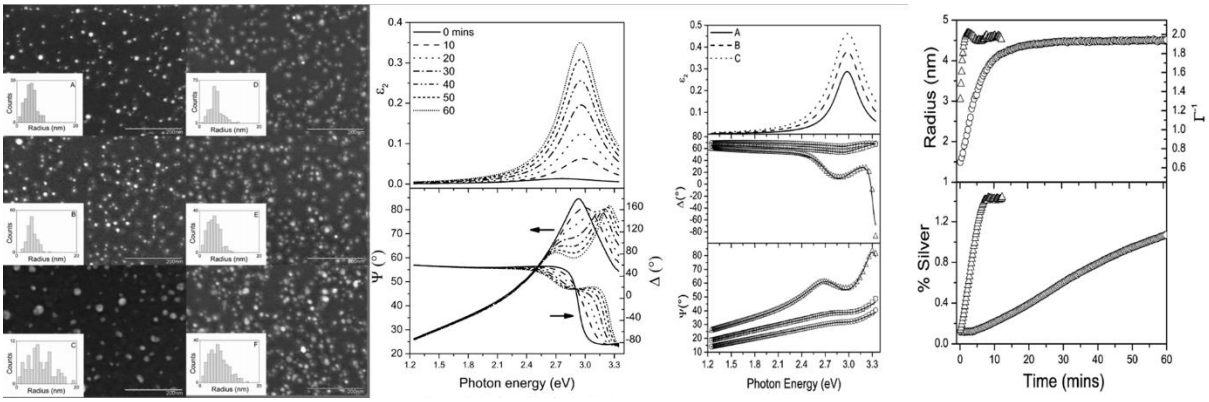

Figure I.37 : (a)(b)(c)(d1)(d2(e1)(e2). Figure et légende extraites de la référence[54].

Ils mettent en évidence l'influence de la température sur les mécanismes de croissance des NPs. À 150 °C, une migration, une nucléation et une maturation plus rapides des NPs sont observées, probablement dues à une diffusion ionique accrue. La diminution initiale de l'inverse de la fréquence de relaxation (Γ^{-1}) reflète une réduction des défauts électroniques, liée à une meilleure cristallisation des NPs. Toutefois, le modèle montre ses limites pour des tailles inférieures à 1 nm, car ces particules n'exhibent pas de comportement métallique significatif.

Malgré leurs nombreux avantages, ces techniques de diagnostic optique *in situ*, doivent être associées à des techniques de caractérisations morphologiques des NPs formées telles que la microscopie électronique à transmission ou à force atomique. Afin de pallier ce problème, nous proposerons d'associer ces techniques à des modèles théoriques adaptées qui permettent de déterminer, à partir des mesures optiques, les distributions en taille et en forme des NPs. La taille des échantillons sondés via les mesures optiques, de l'ordre de 10^{13} NPs, présente l'avantage d'être statistiquement plus représentative de la population de NPs, de l'ordre de 10^{3}. Cependant, avec les modèles et les techniques existantes, un recours à la microscopie reste nécessaire afin de confirmer l'interprétation des résultats obtenus par caractérisation optique.

Dans cette thèse, l'ellipsométrie spectroscopique (ES) et la spectroscopie d'extinction UV – visible (UV–vis) sont utilisées comme techniques de suivi *in situ* de la croissance des NPs dans des couches minces de PVA. Les résultats obtenus seront confrontés à des observations par microscopies électroniques en transmission (MET) et à balayage en transmission (MEBT) et par des mesures par imagerie ellipsométrique (IE). Le principe et les détails expérimentaux de l'ellipsométrie spectroscopique, la spectroscopie d'extinction UV – visible et l'imagerie ellipsométrique seront présentés respectivement dans les chapitres III, IV et V.

Les tableau I.5 présente une liste non exhaustive des techniques de suivi *in situ* de la croissance de NPs d'Ag dans différentes matrices hôtes.

Tableau I.5 : Liste non exhaustive des travaux de caractérisation in situ de croissance de AgNPs .

Auteurs	Réfs	Caractérisation	Voie de fabrication	Matrice
Voué *et al.*	[43]	SE	Thermochimique	PVA
Richards *et al.*	[80]	MET + UV – vis	Chimique	Air
Woehl *et al.*	[110,111]	MET	Réduction par faisceau d'électrons	Eau
Loh *et al.*	[112]	MET	Réduction par faisceau d'électrons	Eau
Ge *et al.*	[113]	MEBT	Croissance catalytique	Air (sur Pt)
Oates (et Christalle)	[53,54]	ES	Thermochimique	PVA
Kfoury *et al.*	[114]	ES	Thermochimique	PVA
Cette thèse		ES + UV – vis	Thermochimique + Photochimique	PVA

9- Conclusion

Dans ce chapitre, les problématiques associées à la croissance *in situ* et *ex situ* des nanoparticules (NPs) plasmoniques, notamment d'or et d'argent, au sein de matrices polymériques ont été exposées. Si un des avantages principaux de l'approche *ex situ* réside dans

la possibilité d'élaborer des nanocomposites avec des NPs de taille et de forme contrôlées, la maîtrise de la dispersion des NPs au sein de la matrice reste toutefois difficile. A l'inverse, si l'approche *in situ* permet de contrôler la dispersion des NPs au sein de la matrice par les différents moyens décrits dans ce chapitre, elle ne permet cependant pas de contrôler la forme des NPs dans la matrice. Il serait donc intéressant de pouvoir combiner les avantages de ces deux approches afin de contrôler à la fois la dispersion des NPs et leur forme au sein de la matrice. Parmi les polymères utilisés jusqu'à présent comme matrice dans les nanocomposites NPs métalliques/polymère, l'alcool polyvinylique (PVA) se révèle être l'une des meilleures matrices du point de vue des propriétés optiques et de la facilité avec laquelle il peut être mis en œuvre notamment sous forme de couches minces. Sa transparence dans le visible est tout à fait appropriée au suivi de la croissance des NPs plasmoniques telles que les NPs d'argent via des dispositifs de diagnostic optique *in situ* et non invasifs.

Nous noterons également, que très peu d'études systématiques se sont penchées sur les relations entre la microstructure du PVA et les propriétés optiques des nanocomposites NPs/PVA. Ces études, que nous estimons très importantes pour comprendre l'origine des propriétés optiques de ces nanocomposites, constituent un des fondements de ce travail de thèse. Pour ce faire, il s'agira de développer des outils de diagnostic optique *in situ* adaptés ainsi que des modèles physiques avancés qui permettent de relier la réponse optique du nanocomposite au mode et à la cinétique de croissance des NPs au sein de la matrice polymérique.

Une autre problématique peu abordée dans la littérature concerne l'influence d'un champ électrique externe sur la croissance des NPs plasmoniques dans des films polymériques minces. Cette approche pourrait constituer un moyen de modifier la forme de NPs au cours de leur croissance et ainsi concilier la simplicité de la méthode de croissance *in situ* des NPs avec un des avantages principaux de la méthode *ex situ* décrite précédemment.

Enfin, le suivi *in situ* des mécanismes de croissance des NPs sera également exploré. Cette approche présente des avantages significatifs pour comprendre les dynamiques temporelles et les propriétés optiques des systèmes nanocomposites. Pour cela, des dispositifs expérimentaux intégrant les étapes de fabrication et de caractérisation des composites PVA-NPs d'Ag seront développés.

Le chapitre II se concentrera sur les propriétés optiques fondamentales de l'argent, à la fois sous forme massive et nanométrique. Les caractéristiques optiques des NPs isolées de différentes

formes seront étudiées, tout comme les théories des milieux effectifs appliquées aux nanocompositess Ag/PVA, offrant ainsi une base pour analyser les résultats expérimentaux ultérieurs.

Références

[1] M. Hedayati, F. Faupel, M. Elbahri, Review of Plasmonic Nanocomposite Metamaterial Absorber, Materials 7 (2014) 1221–1248. https://doi.org/10.3390/ma7021221.

[2] K. Yao, Y. Liu, Plasmonic metamaterials, Nanotechnology Reviews 3 (2014). https://doi.org/10.1515/ntrev-2012-0071.

[3] A. Ali, A. Mitra, B. Aïssa, Metamaterials and Metasurfaces: A Review from the Perspectives of Materials, Mechanisms and Advanced Metadevices, Nanomaterials 12 (2022) 1027. https://doi.org/10.3390/nano12061027.

[4] J. Hu, S. Bandyopadhyay, Y. Liu, L. Shao, A Review on Metasurface: From Principle to Smart Metadevices, Front. Phys. 8 (2021) 586087. https://doi.org/10.3389/fphy.2020.586087.

[5] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, Optical and structural characterization of TiO2 films doped with silver nanoparticles obtained by sol–gel method, Optical Materials 36 (2013) 207–213. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.08.030.

[6] Z. Ma, Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis, 1st ed, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014.

[7] M. Nemiwal, D. Kumar, TiO2 and SiO2 encapsulated metal nanoparticles: Synthetic strategies, properties, and photocatalytic applications, Inorganic Chemistry Communications 128 (2021) 108602. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108602.

[8] C.G. Joseph, Y.H. Taufiq-Yap, B. Musta, M.S. Sarjadi, L. Elilarasi, Application of Plasmonic Metal Nanoparticles in TiO2-SiO2 Composite as an Efficient Solar-Activated Photocatalyst: A Review Paper, Front. Chem. 8 (2021) 568063. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.568063.

[9] A. Eremenko, N. Smirnova, I. Gnatiuk, O. Linnik, N. Vityuk, Y. Mukha, A. Kordub, Silver and Gold Nanoparticles on Sol-Gel TiO2, ZrO2, SiO2 Surfaces: Optical Spectra, Photocatalytic Activity, Bactericide Properties, in: J. Cuppoletti (Ed.), Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods, InTech, 2011. https://doi.org/10.5772/18252.

[10] Y. Sun, L. Jiang, L. Zhong, Y. Jiang, X. Chen, Towards active plasmonic response devices, Nano Res. 8 (2015) 406–417. https://doi.org/10.1007/s12274-014-0682-x.

[11] L. Nicolais, G. Carotenuto, Nanocomposites: in situ synthesis of polymer-embedded nanostructures, First edition, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2014.

[12] P. Dallas, V.K. Sharma, R. Zboril, Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives, Advances in Colloid and Interface Science 166 (2011) 119–135. https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.05.008.

[13] S. Porel, S. Singh, S.S. Harsha, D.N. Rao, T.P. Radhakrishnan, Nanoparticle-Embedded Polymer: In Situ Synthesis, Free-Standing Films with Highly Monodisperse Silver Nanoparticles and Optical Limiting, Chem. Mater. 17 (2005) 9–12. https://doi.org/10.1021/cm0485963.

[14] A. Goyal, A. Sharma, I. Saini, N. Chandak, P. Sharma, Tailoring of optical and electrical properties of PMMA by incorporation of Ag nanoparticles, Bull Mater Sci 40 (2017) 615–621. https://doi.org/10.1007/s12034-017-1434-9.

[15] F. Foliatini, Y. Yulizar, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Indonesia, Kampus UI Depok 16424, Indonesia, M.A.E. Hafizah, Postgraduate Program of Material Science, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Indonesia, Jl. Salemba Raya No. 4, Jakarta 16440, Indonesia, The Synthesis of Alginate-Capped Silver Nanoparticles under Microwave Irradiation, J.Math.Fund.Sci. 47 (2015) 31–50. https://doi.org/10.5614/j.math.fund.sci.2015.47.1.3.

[16] A.N. Krklješ, M.T. Marinović-Cincović, Z.M. Kacarevic-Popovic, J.M. Nedeljković, Radiolytic synthesis and characterization of Ag-PVA nanocomposites, European Polymer Journal 43 (2007) 2171–2176. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.03.023.

[17] A. Dhawan, J.F. Muth, D.N. Leonard, M.D. Gerhold, J. Gleeson, T. Vo-Dinh, P.E. Russell, Focused ion beam fabrication of metallic nanostructures on end faces of optical fibers for chemical sensing applications, J. Vac. Sci. Technol. B 26 (2008) 2168–2173. https://doi.org/10.1116/1.3013329.

[18] C. Tallet, J. Vieaud, O. Merchiers, A. Kumar, F. Nallet, A. Aradian, V. Ponsinet, Self-assembly as fabrication tool: Plasmonic particles organized in nanostructured polymer matrices, Metamaterials ’ (2011).

[19] J.-M. Haudin, Structure et morphologie des polymères: de la macromolécule au sphérolite, Lavoisier-Hermès, Paris, 2020.

[20] Z. Peng, Structuration de nanocomposites à partir de copolymères à blocs : expérience et modélisation, Lyon, INSA, 2012.

[21] H. Yabu, J. Matsui, M. Hara, S. Nagano, Y. Matsuo, Y. Nagao, Proton Conductivities of Lamellae-Forming Bioinspired Block Copolymer Thin Films Containing Silver

Nanoparticles, Langmuir 32 (2016) 9484–9491. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02521.

[22] S. Shukla, X. Vidal, E.P. Furlani, M.T. Swihart, K.-T. Kim, Y.-K. Yoon, A. Urbas, P.N. Prasad, Subwavelength Direct Laser Patterning of Conductive Gold Nanostructures by Simultaneous Photopolymerization and Photoreduction, ACS Nano 5 (2011) 1947–1957. https://doi.org/10.1021/nn103015g.

[23] Y.M. Mohan, T. Premkumar, K. Lee, K.E. Geckeler, Fabrication of Silver Nanoparticles in Hydrogel Networks, Macromol. Rapid Commun. 27 (2006) 1346–1354. https://doi.org/10.1002/marc.200600297.

[24] O. Pluchery, M. Carriere, Nanoparticules d'or, Nanosciences et nanotechnologies (2011). https://doi.org/10.51257/a-v1-nm900.

[25] H. Jeridi, J. de D. Niyonzima, C. Sakr, A. Missaoui, S. Shahini, A. Vlad, A. Coati, N. Goubet, S. Royer, I. Vickridge, M. Goldmann, D. Constantin, Y. Garreau, D. Babonneau, B. Croset, B. Gallas, E. Lhuillier, E. Lacaze, Unique orientation of 1D and 2D nanoparticle assemblies confined in smectic topological defects, Soft Matter 18 (2022) 4792–4802. https://doi.org/10.1039/D2SM00376G.

[26] R. Zhang, B. Lee, M.R. Bockstaller, S.K. Kumar, C.M. Stafford, J.F. Douglas, D. Raghavan, A. Karim, Pattern-Directed Phase Separation of Polymer-Grafted Nanoparticles in a Homopolymer Matrix, Macromolecules 49 (2016) 3965–3974. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00228.

[27] B.R. Saunders, Hybrid polymer/nanoparticle solar cells: Preparation, principles and challenges, Journal of Colloid and Interface Science 369 (2012) 1–15. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.016.

[28] B.R. Saunders, M.L. Turner, Nanoparticle–polymer photovoltaic cells, Advances in Colloid and Interface Science 138 (2008) 1–23. https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.09.001.

[29] M.J.A. Hore, R.J. Composto, Nanorod Self-Assembly for Tuning Optical Absorption, ACS Nano 4 (2010) 6941–6949. https://doi.org/10.1021/nn101725j.

[30] M.E. Stewart, C.R. Anderton, L.B. Thompson, J. Maria, S.K. Gray, J.A. Rogers, R.G. Nuzzo, Nanostructured Plasmonic Sensors, Chem. Rev. 108 (2008) 494–521. https://doi.org/10.1021/cr068126n.

[31] S.-W. Hsu, A.L. Rodarte, M. Som, G. Arya, A.R. Tao, Colloidal Plasmonic Nanocomposites: From Fabrication to Optical Function, Chem. Rev. 118 (2018) 3100–3120. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00364.

[32] J.-M. Haudin, Développement de structures dans les polymères - Concepts généraux, Plastiques et composites (2015). https://doi.org/10.51257/a-v1-am3120.

[33] A. Blaise, Caractérisation microstructurale d'un PEHD semicristallin déformé, par tomographie X et diffusion de lumière polarisée, Université Henri Poincaré – Nancy I, 2011.

[34] J.-P. Fouassier, J.F. Rabek, Lasers in polymer science and technology. 1, CRC Press, Boca Raton, Fla, 1990.

[35] F. Detrez, Nanomécanismes de déformation des polymères semi-cristallins: étude in situ par microscopie à force atomique et modélisation., Université Lille I, 2008.

[36] M. Fontanille, Y. Gnanou, Structure morphologique des polymères, Plastiques et composites (2009). https://doi.org/10.51257/a-v1-am3038.

[37] S. Étienne, L. David, Introduction à la physique des polymères: cours et exercices, 2e éd, Dunod, Paris, 2012.

[38] J.-M. Haudin, Développement de structures dans les polymères - Applications, Plastiques et composites (2015). https://doi.org/10.51257/a-v1-am3121.

[39] M. Aslam, M.A. Kalyar, Z.A. Raza, Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites, Polym Eng Sci 58 (2018) 2119–2132. https://doi.org/10.1002/pen.24855.

[40] Z.W. Abdullah, Y. Dong, I.J. Davies, S. Barbhuiya, PVA, PVA Blends, and Their Nanocomposites for Biodegradable Packaging Application, Polymer-Plastics Technology and Engineering 56 (2017) 1307–1344. https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1275684.

[41] I. Saini, A. Sharma, R. Dhiman, S. Aggarwal, S. Ram, P.K. Sharma, Grafted SiC nanocrystals: For enhanced optical, electrical and mechanical properties of polyvinyl alcohol, Journal of Alloys and Compounds 714 (2017) 172–180. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.183.

[42] M. Ye, P. Mohanty, G. Ghosh, Morphology and properties of poly vinyl alcohol (PVA) scaffolds: Impact of process variables, Materials Science and Engineering: C 42 (2014) 289–294. https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.05.029.

[43] M. Voué, N. Dahmouchène, J. De Coninck, Annealing of polymer films with embedded silver nanoparticles: Effect on optical properties, Thin Solid Films 519 (2011) 2963–2967. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.109.

[44] E. Marin, J. Rojas, Y. Ciro, A review of polyvinyl alcohol derivatives: Promising materials for pharmaceutical and biomedical applications, (n.d.).

[45] C.C. DeMerlis, D.R. Schoneker, Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA), Food and Chemical Toxicology 41 (2003) 319–326. https://doi.org/10.1016/S0278-6915(02)00258-2.

[46] C.E. Wilkes, J.W. Summers, C.A. Daniels, M.T. Berard, eds., PVC handbook, Hanser, Munich ; Cincinnati, 2005.

[47] S.G. Jin, Production and Application of Biomaterials Based on Polyvinyl alcohol (PVA) as Wound Dressing, Chemistry An Asian Journal 17 (2022) e202200595. https://doi.org/10.1002/asia.202200595.

[48] M.J. Schnepf, M. Mayer, C. Kuttner, M. Tebbe, D. Wolf, M. Dulle, T. Altantzis, P. Formanek, S. Förster, S. Bals, T.A.F. König, A. Fery, Nanorattles with tailored electric field enhancement, Nanoscale 9 (2017) 9376–9385. https://doi.org/10.1039/C7NR02952G.

[49] C. Guyot, P. Leclère, M. Voué, Gold nanoparticles growing in a polymer matrix: What can we learn from spectroscopic imaging ellipsometry?, Journal of Vacuum Science & Technology B 38 (2020) 013602. https://doi.org/10.1116/1.5129578.

[50] S.P. Anthony, S. Porel, D.N. Rao, T.P. Radhakrishnan, Thin films of metal-organic compounds and metal nanoparticle-embedded polymers for nonlinear optical applications, Pramana - J Phys 65 (2005) 871–879. https://doi.org/10.1007/BF02704087.

[51] L. Longenberger, G. Mills, Formation of Metal Particles in Aqueous Solutions by Reactions of Metal Complexes with Polymers, J. Phys. Chem. 99 (1995) 475–478. https://doi.org/10.1021/j100002a001.

[52] C. Guyot, P. Vandestrick, I. Marenne, O. Deparis, M. Voué, Growth dynamics and light scattering of gold nanoparticles in situ synthesized at high concentration in thin polymer films, Beilstein J. Nanotechnol. 10 (2019) 1768–1777. https://doi.org/10.3762/bjnano.10.172.

[53] T.W.H. Oates, Real time spectroscopic ellipsometry of nanoparticle growth, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 213115. https://doi.org/10.1063/1.2206870.

[54] T.W.H. Oates, E. Christalle, Real-Time Spectroscopic Ellipsometry of Silver Nanoparticle Formation in Poly(Vinyl Alcohol) Thin Films, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 182–187. https://doi.org/10.1021/jp065081l.

[55] M. Ilickas, A. Guobienė, K. Gedvilas, M. Merkis, B. Abakevičienė, UV-mediated photochemical synthesis and investigation of the antiviral properties of Silver nanoparticle-polyvinyl butyral nanocomposite coatings as a novel antiviral material with

high stability and activity, Applied Materials Today 38 (2024) 102203. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102203.

[56] M. Sakamoto, M. Fujistuka, T. Majima, Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 10 (2009) 33–56. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2008.11.002.

[57] T.A. Baker, O.L.A. Monti, D.J. Nesbitt, Kinetic Studies of the Photogeneration of Silver Nanoparticles, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 9861–9870. https://doi.org/10.1021/jp200161j.

[58] G. Machado, M.M. Beppu, A.F. Feil, C.A. Figueroa, R.R.B. Correia, S.R. Teixeira, Silver Nanoparticles Obtained in PAH/PAA-Based Multilayers by Photochemical Reaction, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 19005–19010. https://doi.org/10.1021/jp906018p.

[59] H.H. Huang, X.P. Ni, G.L. Loy, C.H. Chew, K.L. Tan, F.C. Loh, J.F. Deng, G.Q. Xu, Photochemical Formation of Silver Nanoparticles in Poly(*N* -vinylpyrrolidone), Langmuir 12 (1996) 909–912. https://doi.org/10.1021/la950435d.

[60] A.S. Korchev, M.J. Bozack, B.L. Slaten, G. Mills, Polymer-Initiated Photogeneration of Silver Nanoparticles in SPEEK/PVA Films: Direct Metal Photopatterning, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 10–11. https://doi.org/10.1021/ja037933q.

[61] A.S. Kutsenko, V.M. Granchak, Photochemical synthesis of silver nanoparticles in polyvinyl alcohol matrices, Theor Exp Chem 45 (2009) 313–318. https://doi.org/10.1007/s11237-009-9099-0.

[62] L. Balan, M. Jin, J.-P. Malval, H. Chaumeil, A. Defoin, L. Vidal, Fabrication of Silver Nanoparticle-Embedded Polymer Promoted by Combined Photochemical Properties of a 2,7-Diaminofluorene Derivative Dye, Macromolecules 41 (2008) 9359–9365. https://doi.org/10.1021/ma8017926.

[63] R. Becker, W. Döring, Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen, Ann. Phys. 416 (1935) 719–752. https://doi.org/10.1002/andp.19354160806.

[64] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 4847–4854. https://doi.org/10.1021/ja01167a001.

[65] S.G. Kwon, T. Hyeon, Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods, Small 7 (2011) 2685–2702. https://doi.org/10.1002/smll.201002022.

[66] J.W. Mullin, Crystallization, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford ; Boston, 2001.

[67] N.T.K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution, Chem. Rev. 114 (2014) 7610–7630. https://doi.org/10.1021/cr400544s.

[68] S. Arrhenius, ON THE REACTION VELOCITY OF THE INVERSION OF CANE SUGAR BY ACIDS, in: Selected Readings in Chemical Kinetics, Elsevier, 1967: pp. 31–35. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-012344-8.50005-2.

[69] T. Yokoi, T. Goto, T. Sekino, T. Hasegawa, P. Chen, H. Kanetaka, K. Yoshida, M. Shimabukuro, M. Kawashita, LaMer-model-based synthesis method for fine particles of octacalcium phosphate and related functional compounds, CrystEngComm 26 (2024) 6008–6016. https://doi.org/10.1039/D4CE00663A.

[70] J. Polte, Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective, CrystEngComm 17 (2015) 6809–6830. https://doi.org/10.1039/C5CE01014D.

[71] A. Fick, Ueber Diffusion, Ann. Phys. Chem. 170 (1855) 59–86. https://doi.org/10.1002/andp.18551700105.

[72] C.A. Johnson, Generalization of the Gibbs-Thomson equation, Surface Science 3 (1965) 429–444. https://doi.org/10.1016/0039-6028(65)90024-5.

[73] J. Polte, X. Tuaev, M. Wuithschick, A. Fischer, A.F. Thuenemann, K. Rademann, R. Kraehnert, F. Emmerling, Formation Mechanism of Colloidal Silver Nanoparticles: Analogies and Differences to the Growth of Gold Nanoparticles, ACS Nano 6 (2012) 5791–5802. https://doi.org/10.1021/nn301724z.

[74] S.R.K. Perala, S. Kumar, On the Mechanism of Metal Nanoparticle Synthesis in the Brust–Schiffrin Method, Langmuir 29 (2013) 9863–9873. https://doi.org/10.1021/la401604q.

[75] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, Journal of Physics and Chemistry of Solids 19 (1961) 35–50. https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3.

[76] C. Wagner, Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung), Zeitschrift Für Elektrochemie, Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie 65 (1961) 581–591. https://doi.org/10.1002/bbpc.19610650704.

[77] J.R. Shimpi, D.S. Sidhaye, B.L.V. Prasad, Digestive Ripening: A Fine Chemical Machining Process on the Nanoscale, Langmuir 33 (2017) 9491–9507. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00193.

[78] T. Goudon, L. Monasse, Fokker--Planck Approach of Ostwald Ripening: Simulation of a Modified Lifshitz--Slyozov--Wagner System with a Diffusive Correction, SIAM J. Sci. Comput. 42 (2020) B157–B184. https://doi.org/10.1137/18M1234011.

[79] J.A. Jiménez, M. Sendova, Kinetics of Ag nanoparticle growth in thick SiO2 films: An in situ optical assessment of Ostwald ripening, Materials Chemistry and Physics 135 (2012) 282–286. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.022.

[80] V.N. Richards, N.P. Rath, W.E. Buhro, Pathway from a Molecular Precursor to Silver Nanoparticles: The Prominent Role of Aggregative Growth, Chem. Mater. 22 (2010) 3556–3567. https://doi.org/10.1021/cm100871g.

[81] N.W. Dennis, B.B. Muhoberac, J.C. Newton, A. Kumbhar, R. Sardar, Correlated Optical Spectroscopy and Electron Microscopy Studies of the Slow Ostwald-Ripening Growth of Silver Nanoparticles under Controlled Reducing Conditions, Plasmonics 9 (2014) 111–120. https://doi.org/10.1007/s11468-013-9603-1.

[82] P.R.A.F. Garcia, O. Prymak, V. Grasmik, K. Pappert, W. Wlysses, L. Otubo, M. Epple, C.L.P. Oliveira, An *in situ* SAXS investigation of the formation of silver nanoparticles and bimetallic silver–gold nanoparticles in controlled wet-chemical reduction synthesis, Nanoscale Adv. 2 (2020) 225–238. https://doi.org/10.1039/C9NA00569B.

[83] A. Simo, J. Polte, N. Pfänder, U. Vainio, F. Emmerling, K. Rademann, Formation Mechanism of Silver Nanoparticles Stabilized in Glassy Matrices, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 18824–18833. https://doi.org/10.1021/ja309034n.

[84] D. Lee, S. Park, J. Lee, N. Hwang, A theoretical model for digestive ripening, Acta Materialia 55 (2007) 5281–5288. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.048.

[85] D.V. Leff, P.C. Ohara, J.R. Heath, W.M. Gelbart, Thermodynamic Control of Gold Nanocrystal Size: Experiment and Theory, J. Phys. Chem. 99 (1995) 7036–7041. https://doi.org/10.1021/j100018a041.

[86] P. Sahu, B.L.V. Prasad, Effect of digestive ripening agent on nanoparticle size in the digestive ripening process, Chemical Physics Letters 525–526 (2012) 101–104. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.12.078.

[87] C.W. Price, Use of Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami kinetics in recrystallization of metals and crystallization of metallic glasses, Acta Metallurgica et Materialia 38 (1990) 727–738. https://doi.org/10.1016/0956-7151(90)90024-B.

[88] Y. Zhou, W. Lin, F. Yang, W. Fang, J. Huang, Q. Li, Insights into formation kinetics of gold nanoparticles using the classical JMAK model, Chemical Physics 441 (2014) 23–29. https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.07.001.

[89] A. Pikulin, N. Bityurin, Homogeneous Model for the Nanoparticle Growth in Polymer Matrices, J. Phys. Chem. C 124 (2020) 16136–16142. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01249.

[90] V. Ponsinet, A. Baron, E. Pouget, Y. Okazaki, R. Oda, P. Barois, Self-assembled nanostructured metamaterials, EPL 119 (2017) 14004. https://doi.org/10.1209/0295-5075/119/14004.

[91] É. Lheurette, Métamatériaux optiques, Optique Photonique (2011). https://doi.org/10.51257/a-v1-e6420.

[92] A. Alvarez-Fernandez, C. Cummins, M. Saba, U. Steiner, G. Fleury, V. Ponsinet, S. Guldin, Block Copolymer Directed Metamaterials and Metasurfaces for Novel Optical Devices, Advanced Optical Materials 9 (2021) 2100175. https://doi.org/10.1002/adom.202100175.

[93] P.D. Cunningham, J.B. Souza, I. Fedin, C. She, B. Lee, D.V. Talapin, Assessment of Anisotropic Semiconductor Nanorod and Nanoplatelet Heterostructures with Polarized Emission for Liquid Crystal Display Technology, ACS Nano 10 (2016) 5769–5781. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07949.

[94] B. Peng, Z. Li, E. Mutlugun, P.L. Hernández Martínez, D. Li, Q. Zhang, Y. Gao, H.V. Demir, Q. Xiong, Quantum dots on vertically aligned gold nanorod monolayer: plasmon enhanced fluorescence, Nanoscale 6 (2014) 5592–5598. https://doi.org/10.1039/C3NR06341K.

[95] S.A. Maier, P.G. Kik, H.A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B.E. Koel, A.A.G. Requicha, Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides, Nature Mater 2 (2003) 229–232. https://doi.org/10.1038/nmat852.

[96] T.H. Besseling, M. Hermes, A. Kuijk, B. de Nijs, T.-S. Deng, M. Dijkstra, A. Imhof, A. van Blaaderen, Determination of the positions and orientations of concentrated rod-like colloids from 3D microscopy data, J. Phys.: Condens. Matter 27 (2015) 194109. https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/19/194109.

[97] L. Fu, Y. Liu, W. Wang, M. Wang, Y. Bai, E.L. Chronister, L. Zhen, Y. Yin, A pressure sensor based on the orientational dependence of plasmonic properties of gold nanorods, Nanoscale 7 (2015) 14483–14488. https://doi.org/10.1039/C5NR03450G.

[98] T. Fukagawa, H. Tanaka, K. Morikawa, S. Tanaka, Y. Hatakeyama, K. Hino, Spatial Ordering of the Structure of Polymer-Capped Gold Nanorods under an External DC

Electric Field, J. Phys. Chem. Lett. 11 (2020) 2086–2091. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c00566.

[99] T. Fukagawa, R. Tajima, Y. Yamaguchi, H. Tanaka, K. Morikawa, S. Tanaka, Y. Hatakeyama, K. Hino, Effect of an External DC Electric Field on the Order of Polymer-Capped Gold Nanorods: Formation of Smectic, Tetragonal, and Hexagonal Structures, J. Phys. Chem. C 125 (2021) 11085–11096. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02629.

[100] M.H. Rizvi, R. Wang, J. Schubert, W.D. Crumpler, C. Rossner, A.L. Oldenburg, A. Fery, J.B. Tracy, Magnetic Alignment for Plasmonic Control of Gold Nanorods Coated with Iron Oxide Nanoparticles, Advanced Materials 34 (2022) 2203366. https://doi.org/10.1002/adma.202203366.

[101] Y.-F. Chou Chau, K.-H. Chen, H.-P. Chiang, C.M. Lim, H.J. Huang, C.-H. Lai, N.T.R.N. Kumara, Fabrication and Characterization of a Metallic–Dielectric Nanorod Array by Nanosphere Lithography for Plasmonic Sensing Application, Nanomaterials 9 (2019) 1691. https://doi.org/10.3390/nano9121691.

[102] J. Muller, C. Kumar, A.K. Ghosh, V. Gupta, M. Tschopp, V. Le Houerou, A. Fery, G. Decher, M. Pauly, O. Felix, Spray-Deposited Anisotropic Assemblies of Plasmonic Nanowires for Direction-Sensitive Strain Measurement, ACS Appl. Mater. Interfaces 14 (2022) 54073–54080. https://doi.org/10.1021/acsami.2c14526.

[103] S. Sekar, V. Lemaire, H. Hu, G. Decher, M. Pauly, Anisotropic optical and conductive properties of oriented 1D-nanoparticle thin films made by spray-assisted self-assembly, Faraday Discuss. 191 (2016) 373–389. https://doi.org/10.1039/C6FD00017G.

[104] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications, Coordination Chemistry Reviews 249 (2005) 1870–1901. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.030.

[105] K. Wang, S.-M. Jin, J. Xu, R. Liang, K. Shezad, Z. Xue, X. Xie, E. Lee, J. Zhu, Electric-Field-Assisted Assembly of Polymer-Tethered Gold Nanorods in Cylindrical Nanopores, ACS Nano 10 (2016) 4954–4960. https://doi.org/10.1021/acsnano.6b00487.

[106] O. Akhavan, E. Ghaderi, Enhancement of antibacterial properties of Ag nanorods by electric field, Science and Technology of Advanced Materials 10 (2009) 015003. https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/1/015003.

[107] C. Yilmaz, T.-H. Kim, S. Somu, A.A. Busnaina, Large-Scale Nanorods Nanomanufacturing by Electric-Field-Directed Assembly for Nanoscale Device Applications, IEEE Trans. Nanotechnology 9 (2010) 653–658. https://doi.org/10.1109/TNANO.2010.2062532.

[108] S. Chang, Z.A. Combs, M.K. Gupta, R. Davis, V.V. Tsukruk, In situ Growth of Silver Nanoparticles in Porous Membranes for Surface-Enhanced Raman Scattering, ACS Appl. Mater. Interfaces 2 (2010) 3333–3339. https://doi.org/10.1021/am100758k.

[109] G.V. Ramesh, B. Sreedhar, T.P. Radhakrishnan, Real time monitoring of the in situ growth of silver nanoparticles in a polymer film under ambient conditions, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 10059. https://doi.org/10.1039/b913931a.

[110] T.J. Woehl, J.E. Evans, I. Arslan, W.D. Ristenpart, N.D. Browning, Direct *in Situ* Determination of the Mechanisms Controlling Nanoparticle Nucleation and Growth, ACS Nano 6 (2012) 8599–8610. https://doi.org/10.1021/nn303371y.

[111] T.J. Woehl, C. Park, J.E. Evans, I. Arslan, W.D. Ristenpart, N.D. Browning, Direct Observation of Aggregative Nanoparticle Growth: Kinetic Modeling of the Size Distribution and Growth Rate, Nano Lett. 14 (2014) 373–378. https://doi.org/10.1021/nl4043328.

[112] N.D. Loh, S. Sen, M. Bosman, S.F. Tan, J. Zhong, C.A. Nijhuis, P. Král, P. Matsudaira, U. Mirsaidov, Multistep nucleation of nanocrystals in aqueous solution, Nature Chem 9 (2017) 77–82. https://doi.org/10.1038/nchem.2618.

[113] M. Ge, M. Lu, Y. Chu, H. Xin, Anomalous Growth Rate of Ag Nanocrystals Revealed by in situ STEM, Sci Rep 7 (2017) 16420. https://doi.org/10.1038/s41598-017-15140-y.

[114] P. Kfoury, Y. Battie, A.E. Naciri, L. Broch, M. Voue, N. Chaoui, Real-time spectroscopic ellipsometry of plasmonic nanoparticle growth in polyvinyl alcohol thin films, J Nanopart Res 26 (2024) 23. https://doi.org/10.1007/s11051-024-05937-0.

Chapitre II : Propriétés optiques des nanoparticules métalliques - Théorie des milieux effectifs

Les nanocomposites métal-diélectrique sont le siège d'un phénomène de résonance plasmon. En effet, les électrons libres d'une nanoparticule métallique (NP) subissent une oscillation collective suite à leur interaction avec une onde électromagnétique incidente (Fig. II.1). Ce phénomène se traduit par l'émergence d'une ou plusieurs bandes de résonance plasmon dont les caractéristiques dépendent des propriétés optiques de la matrice, du métal, de la taille, la forme et l'orientation des NPs.

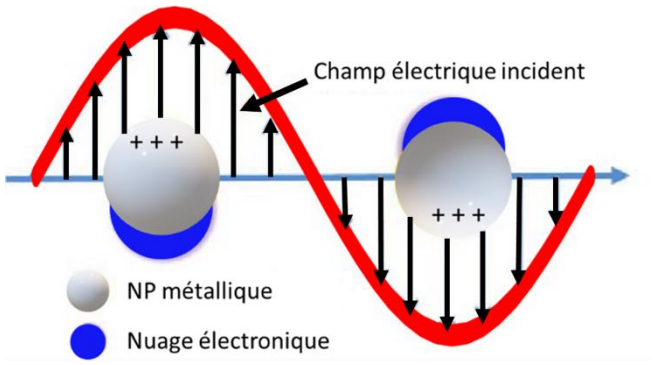

Figure II.1. Schéma représentatif de l'interaction des électrons d'une NP métallique avec le champ électrique d'une onde électromagnétique incidente.

Nous nous intéressons dans ce chapitre à la modélisation des propriétés optiques de l'argent massif, en particulier celles qui découlent des transitions intrabandes. Nous présentons ensuite l'effet de la structure cristalline de l'argent sur ses propriétés optiques. Ensuite, nous introduirons la théorie de Mie afin de modéliser les propriétés optiques d'une nanoparticule d'argent sphérique isolée et l'effet de la taille de cette particule sur la bande de résonance plasmon ainsi que l'effet de la structure cristalline de l'argent sur les propriétés optiques de la NP d'Ag isolée. L'effet de l'environnement local sur la réponse optique des NPs sera également discuté *via* l'ajout d'une coquille de sulfure d'argent. Ensuite, nous étudierons l'impact de la forme des NPs sur leur réponse plasmonique grâce à la théorie de Gans. Cette théorie décrit les propriétés optiques d'une NP ellipsoïdale de taille négligeable devant la longueur d'onde. Les propriétés optiques d'un ensemble de NPs dans une matrice sont ensuite modélisées par le biais de théories des milieux effectifs. Nous discuterons notamment de l'effet de l'orientation et de la distribution de forme des NPs grâce au modèle OSDEMT (Orientation and Shape

Distributions Effective Medium Theory) que nous avons introduit pendant cette thèse et valorisé dans le journal Optik [1]. Finalement nous présentons l'effet de la distance interparticules sur la réponse plasmonique en montrant plusieurs exemples extrait de la littérature.

1- Propriétés optiques de l'argent massif

L'argent est un métal noble présentant, sous les conditions standards, une structure cristalline cubique à faces centrées (CFC). Il possède 47 électrons qui se répartissent dans une orbitale d et une orbitale hybride s-p. L'orbitale d est complètement remplie et forme 5 bandes de valence compactes. Un seul électron est situé dans la bande de conduction s-p. [2].

Deux types de transitions électroniques découlent de cette structure de bandes :

- les transitions interbandes entre la bande de valence et la bande de conduction,

- les transitions intrabandes entre deux niveaux de la bande de conduction.

La coexistence de ces 2 types de transition implique que la fonction diélectrique complexe de l'argent massif, représentée sur la figure II.2, s'écrit comme une somme de deux contributions :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{intra}(\omega) + \varepsilon_{inter}(\omega). \quad (1)$$

$\varepsilon_{intra}(\omega)$ et $\varepsilon_{inter}(\omega)$ représentent respectivement les composantes intrabande et interbande de la fonction diélectrique, ω étant l'énergie du photon incident. La composante intrabande est alors décrite par le modèle de Drude [3]. Ce modèle repose sur la relation fondamentale de la dynamique appliquée au mouvement des électrons libres :

$$\varepsilon_{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_0)}. \quad (2)$$

$\omega_p = 8{,}98$ eV et $\Gamma_0 = 18\ m$eV [4] sont respectivement la fréquence plasma et le facteur d'amortissement des électrons de conduction. Γ_0 rend compte de l'ensemble des collisions électroniques. Comme l'illustre la figure II.2, le modèle de Drude décrit fidèlement la fonction diélectrique de l'argent massif à basse énergie. La partie réelle de la fonction diélectrique de l'argent est négative dans le visible et l'infrarouge. Comme nous le verrons par la suite, cette caractéristique des métaux nobles est fondamentale puisqu'elle est à l'origine des propriétés plasmoniques des NPs d'argent. Le modèle de Drude diverge cependant des données

expérimentales pour des énergies supérieures au seuil des transitions interbandes fixée à 3.9 eV. En effet, pour une énergie supérieure à ce seuil, l'énergie absorbée par un électron de valence est suffisante pour initier sa transition vers la bande de conduction. La fonction diélectrique de l'argent dans l'UV est alors dominée par la contribution des transitions interbandes.

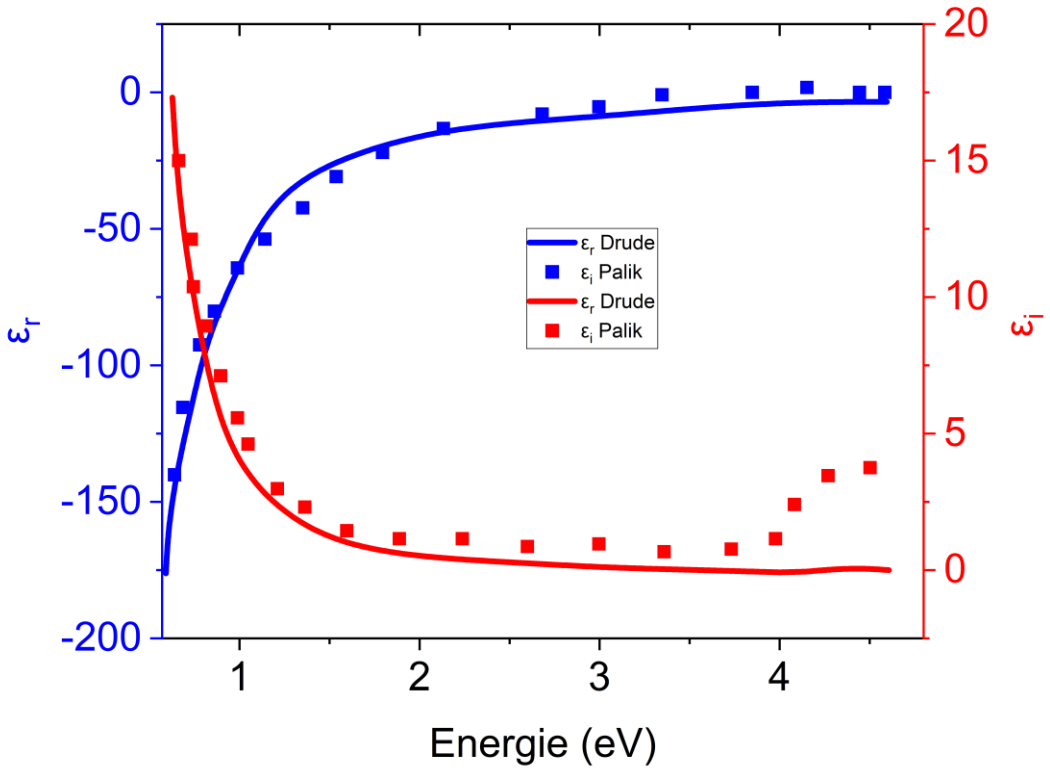

Figure II.2 : Comparaison entre la fonction diélectrique de l'argent tabulée dans la littérature [5,6] *et celle donnée par le modèle de Drude.*

Le seuil d'énergie ω_s en dessous duquel, la partie réelle de la fonction diélectrique devient négative, est défini par :

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon_{inter,1}}}, \quad (3)$$

avec $\varepsilon_{inter,1}$ la partie réelle de la composante interbande de la fonction diélectrique de l'argent. Plus la contribution des transitions interbandes est marquée et plus ce seuil sera faible.

Plusieurs auteurs, outre Palik, ont caractérisé la fonction diélectrique de l'argent massif [7–15]. Le groupe qui a travaillé sur la gamme spectrale la plus large est celui de Yang *et al.* [7]. La figure II.3 compile les différents domaines spectraux étudiés dans la littérature.

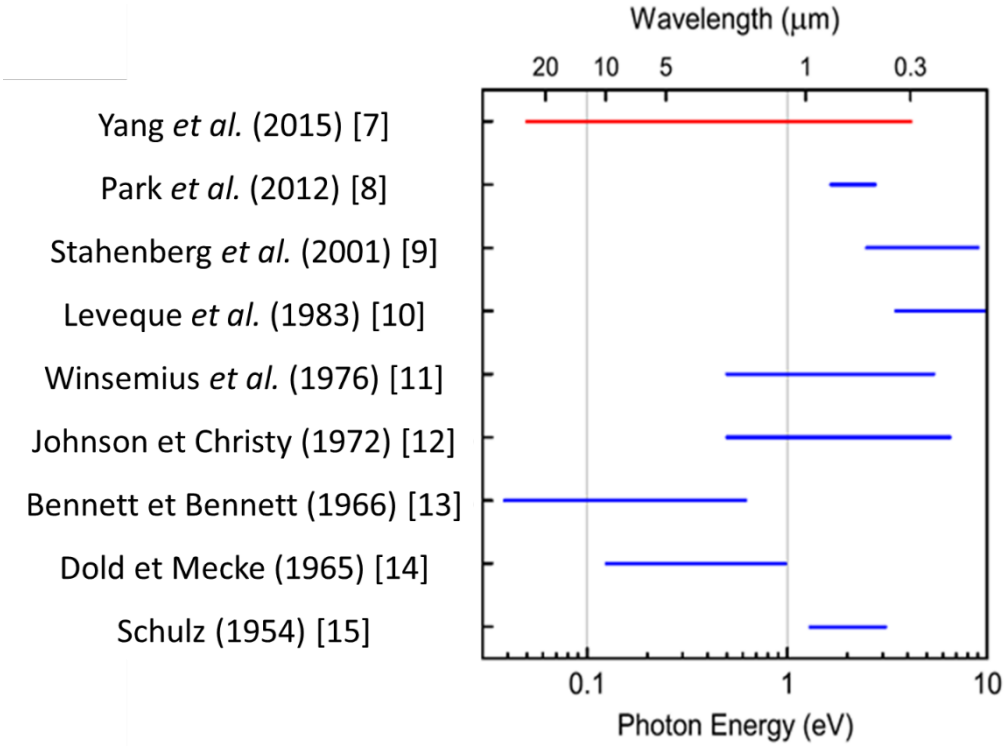

Figure II.3 : Liste des auteurs ayant déterminé les propriétés optiques de l'argent massif avec les gammes de longueurs d'onde et d'énergies de photons correspondantes. Extraite de la référence [7].

La gamme spectrale sondée par Yang *et al.* [7] s'étend de l'UV à l'infrarouge moyen (300-25000 nm). La figure II.4 montre une comparaison entre les différentes propriétés diélectriques de l'argent issues de l'article de Yang *et al.* [7]. Les résultats de cette étude contribuent significativement à notre compréhension de la structure électronique de l'argent en fournissant des informations détaillées sur ses propriétés optiques et son comportement à l'échelle nanométrique. Dans cette étude, les auteurs ont caractérisé 3 films d'argent polycristallin (A, B et C) fabriqués spécifiquement pour l'étude. Les détails exacts du processus de fabrication des échantillons ne sont pas fournis dans l'article. Les fonctions diélectriques de ces 3 échantillons déterminées par ellipsométrie spectroscopique sont comparées à celles extraites de la littérature dans la figure II.4.

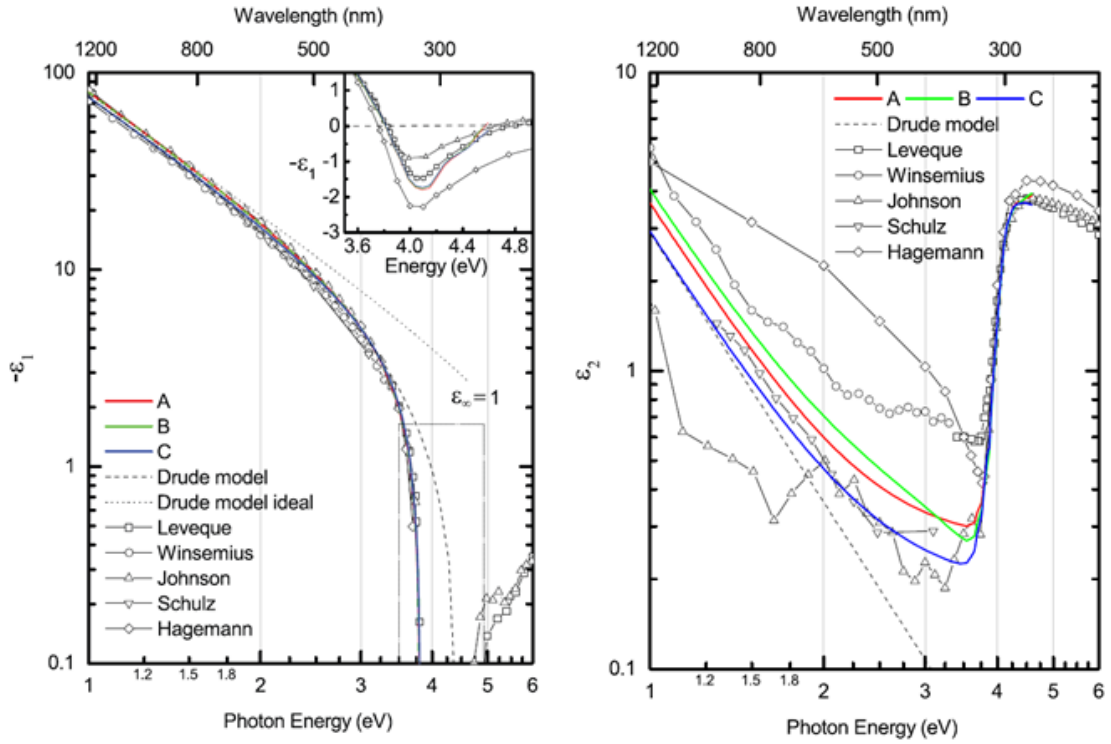

Figure II.4 : (a) (trait plein) Opposée de la partie réelle de la fonction diélectrique de l'argent $-\varepsilon_1$ *dans la gamme spectrale UV-visible pour trois échantillons différents A (rouge), B (vert) et C (bleu). Les données de Leveque et al.* [10] *(carrés), Winsemius et al.*[11] *(cercles), Johnson et Christy*[12] *(triangle), Schulz* [15] *(triangle inversé) et Hagemann et al.* [16] *(diamant) sont montrées pour comparaison. Ajustement du modèle de Drude pour l'échantillon C avec* ω_p *= 8.9 eV et* ε_∞ *= 5 (tirets) ou* ε_∞ *= 1 (pointillés). En insert, données autour de 3.8 eV , où* $-\varepsilon_1(\omega)$ *passe de valeurs positives à négatives en raison des transitions interbandes. (b) (trait plein) Partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'argent* ε_2 *dans la gamme spectrale UV-visible pour les échantillons A (rouge), B (vert) et C (bleu). Les données de Leveque et al.* [10], *Winsemius et al.* [11], *Johnson et Christy (Johnson)* [12], *Schulz* [15] *et Hagemann et al.* [16] *sont montrées, ainsi que le résultat pour l'ajustement du modèle Drude pour l'échantillon C avec les paramètres* ω_p *= 8.9 eV,* $\varepsilon\infty$ *= 5. Cette figure est extraite de la référence*[7].

La conclusion de ce travail sur les constantes optiques de l'argent, basée sur les résultats obtenus par ellipsométrie spectroscopique montre une caractérisation précise de la fonction diélectrique de l'argent sur une large gamme spectrale, fournissant des données essentielles pour la compréhension des propriétés optiques de ce métal. Ils ont mis en évidence l'impact de la morphologie des échantillons, notamment la taille des grains et la rugosité de surface, sur les propriétés optiques mesurées. Cela souligne la nécessité de prendre en compte ces facteurs lors de l'interprétation des résultats.

Les fonctions diélectriques de l'argent issues de la littérature permettent d'avoir une idée sur les propriétés optiques de l'argent massif. Ces données sont cependant à prendre à précaution car chaque auteur utilise des échantillons différents. Les conditions expérimentales diffèrent d'un auteur à l'autre et les impuretés introduites dans l'argent pendant les processus de fabrication d'altèrent ses propriétés optiques. Dans le cadre de cette thèse, nous choisirons arbitrairement d'utiliser les constante optiques tabulées par Palik [5].

1.1- Influence de la structure cristalline

Certains auteurs ont observé que des NPs d'argent pouvaient posséder une structure hexagonale à empilement compacte (hcp, hexagonal close packed, Fig. II.5) [17–21]. Comme les propriétés optiques des cristaux dépendent de leur structures cristallines [20], il est nécessaire de comparer les propriétés optiques de l'agent massif connu CFC avec celles de l'argent hcp. Orhan et Ponga [22] ont simulé ces propriétés en utilisant la méthode combinée QP (Quasi-Particule) et RPA (Random Phase Approximation). Dans la théorie des solides, le terme "quasi-particule" désigne un concept qui permet de simplifier la description des excitations dans un matériau. Les quasi-particules prennent en compte les interactions entre les électrons et les effets de la structure cristalline, ce qui permet de décrire les états électroniques de manière plus précise que dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) standard [23]. La RPA est une méthode utilisée pour traiter les corrélations électroniques dans un système. La RPA est particulièrement utile pour décrire les excitations collectives, comme les plasmons. Cette approche permet de capturer l'effet de la température sur les spectres d'absorption et les fonctions diélectriques.

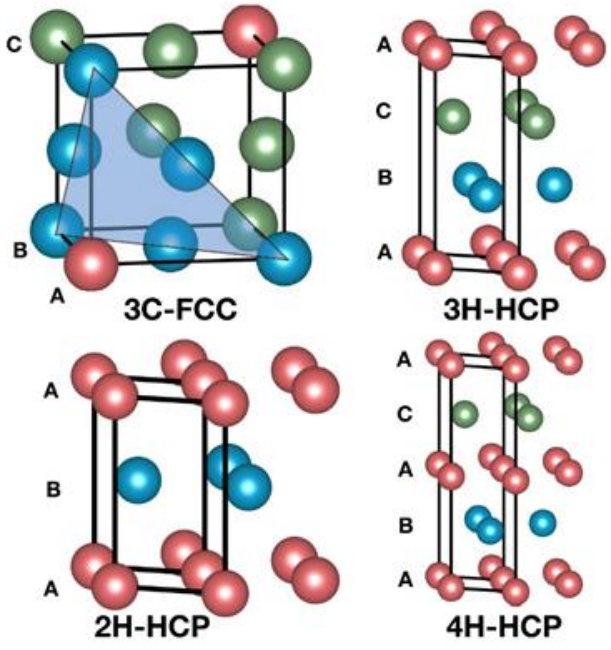

Figure II.5 : Différentes structures cristallines de l'argent. Extrait de la référence [22].

La figure II.6 montre les fonctions diélectriques de l'argent hexagonal pour 3 empilements différents 2H, 3H et 4H en fonction de la température. Nous remarquons que l'influence de la température est limitée dans le domaine Visible -IR et que les spectres se confondent pour des énergies supérieures à 2 eV. La fonction diélectrique de la structure Ag-3H-HCP est la plus proche à celle de l'argent massif CFC tirée de la référence [24]. Les fréquences plasma de l'argent obtenues par ces simulations à T = 300K sont présentées dans le tableau II.1. Nous remarquons également que la fréquence plasma de la structure Ag-3H-HCP est très proche de celle de l'argent CFC [5].

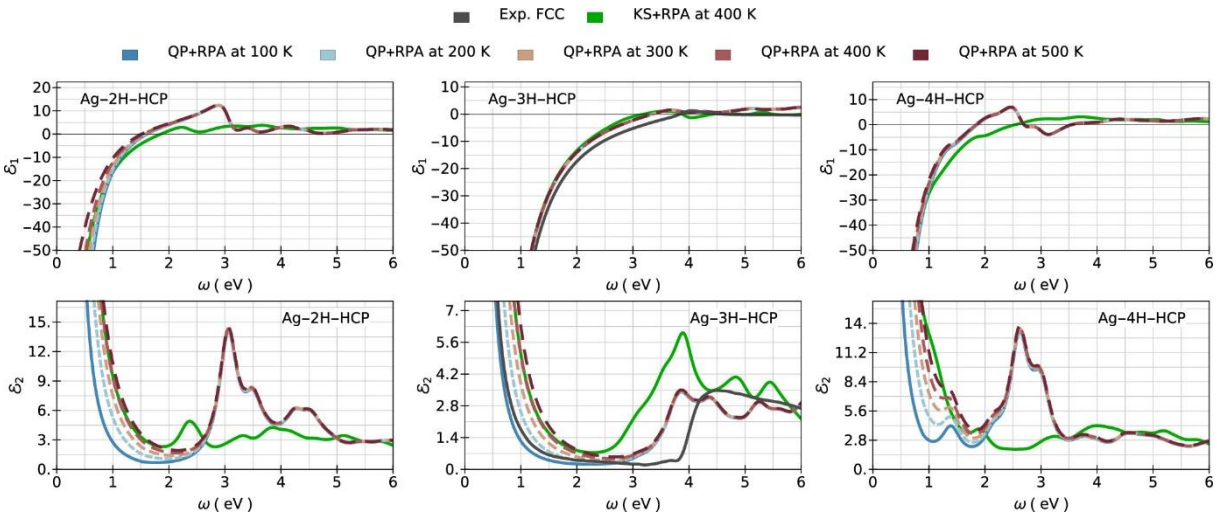

Figure II.6 : Fonction diélectrique de l'argent hcp simulée à différentes températures et pour différentes configurations cristallines 2H, 3H et 4H. Comparaison avec l'argent CFC. Tirée de la référence [22].

Tableau II.1 : Fréquence de plasma de l'argent pour les différentes structures cristallines.

	ω_p (eV)
Ag-2H-HCP [22]	5.15
Ag-3H-HCP [22]	8.88
Ag-4H-HCP [22]	6.11

Ag-CFC (Palik) [4,5]	8.98

2- Propriétés optiques d'une nanoparticule d'argent sphérique

Comme mentionné dans le 1er chapitre, les propriétés optiques des NPs métalliques diffèrent de celles des métaux massifs. Elles sont le siège d'un phénomène de résonance plasmon induit par l'oscillation collective de leurs électrons libres. Ce phénomène se traduit par l'émergence d'une ou plusieurs bandes de résonance plasmon dont les caractéristiques (position, largeur) dépendent du milieu environnant et la morphologie des NPs. Par conséquent, ce phénomène de résonance plasmon présente un intérêt pour élaborer des matériaux aux propriétés optiques modulables.

Afin d'illustrer le phénomène de résonance plasmon, nous allons considérer le cas d'une NP d'argent sphérique de rayon R et de fonction diélectrique ε piégée dans une matrice homogène et isotrope de fonction diélectrique ε_m. Les propriétés optiques de cette NP sont décrites par la théorie de Mie [25], basée sur la résolution rigoureuse des équations de Maxwell [26].

Les pertes par absorption et par diffusion induites par la NP sont respectivement quantifiées par le biais des sections efficaces d'absorption (σ_{abs}) et de diffusion (σ_{sca}). Ces paramètres sont définis par :

$\sigma_{abs} = \frac{P_{abs}}{I_0}$, (4)

$\sigma_{sca} = \frac{P_{sca}}{I_0}$, (5)

avec I_0 l'intensité lumineuse incidente. P_{abs} et P_{sca} representent respectivement les puissances absorbée et diffusée par la NP. L'ensemble des pertes est décrit par l'intermédiaire de la section efficace d'extinction (σ_{ext}) :

$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca}$, (6)

La théorie de Mie révèle que les sections efficaces s'expriment alors comme une somme d'ordres associés aux contributions multipolaires électriques et magnétiques du champ électromagnétique rayonné par la NP :

$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{k_{OI}^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2)$, (7)

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k_{OI}^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) Re(a_n + b_n). \quad (8)$$

k_{OI} est la norme du vecteur d'onde de la lumière incidente. Les coefficients de Mie a_n et b_n de l'ordre n sont donnés par:

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)}, \quad (9)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)}. \quad (10)$$

ψ_n et ξ_n sont les fonctions de Ricatti et Bessel d'ordre n, respectivement. $x = \frac{2\pi R}{\lambda}$ est le paramètre de taille tandis que *m* est le rapport entre l'indice de réfraction de la NP et celui de la matrice.

2.1- Effet de la taille de la NP

La figure II.7 illustre la dépendance entre la section efficace d'extinction simulée par la théorie de Mie et le rayon d'une NP d'argent sphérique située dans une matrice d'indice égale à 1,52. Les propriétés optiques des NPs d'Ag diffèrent de celles du massif. Pour des rayons inférieurs à 25 nm, les propriétés optiques peuvent être décrites par l'approche dipolaire [27]. Par ailleurs, les pertes par diffusion sont négligeables devant les pertes par absorption [4]. La section efficace d'extinction peut alors être assimilée à la section efficace d'absorption. Dans ce cas la série (8) peut être tronquée à l'ordre 1 aussi appelé ordre dipolaire. La section efficace d'extinction devient :

$$\sigma_{abs} = V \frac{9\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (11)$$

avec V le volume de la NP et c la vitesse de la lumière dans le vide. ε_1 et ε_2 représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'argent. ε_m est la fonction diélectrique de la matrice. Nous remarquons alors que les pertes par absorption, dans le cadre de l'approximation dipolaire, sont proportionnelles au volume de la NP. Par ailleurs, un phénomène de résonance appelée résonance plasmon peut être observé si la condition suivante, aussi appelée condition de Fröhlich, est vérifiée [28] :

$$\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m. \quad (12)$$

Par conséquent, la partie réelle de la fonction diélectrique de la NP doit être de signe opposé à celle de la matrice. C'est le cas pour des NPs d'argent incluses dans des matrices diélectriques. Ce phénomène se traduit par l'émergence d'une bande d'absorption appelée bande de résonance plasmon. L'énergie de résonance plasmon est alors obtenue en combinant les équations (1), (2) et (12) [29] :

$$\omega_r = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_{inter}+2\varepsilon_m}}. \quad (13)$$

D'après la figure II.7, cette bande est centrée autour de 422 nm. A la fréquence de résonance plasmon, les électrons de conduction de la NPs rentrent en oscillation collective autour de la NP. Pour des rayons supérieurs à 25 nm, la bande de résonance plasmon se décale vers le rouge lorsque la taille de la NP augmente. Ce comportement provoqué par l'inhomogénéité du champ électrique à l'intérieur de la NP est appelé effet dynamique [27]. Par ailleurs, une deuxième bande de résonance plasmon apparait pour des rayons supérieurs à 60 nm. Cette bande est associée au mode quadripolaire des NPs d'argent [27].

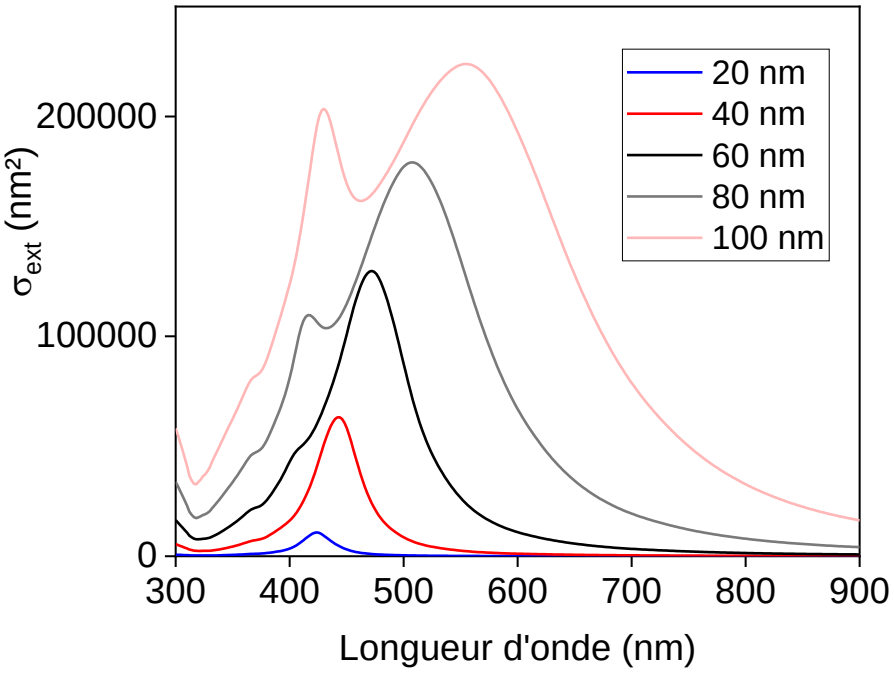

Figure II.7 : Spectres de section efficace d'extinction d'une NP d'argent sphérique de rayon R variant entre 20 nm et 100 nm simulés par la théorie de Mie. L'indice de la matrice est fixé à 1.52.

La figure II.8 montre les spectres d'extinction simulés par la théorie de Mie pour une NP d'argent située dans une matrice de PVA. Le rayon de la NP est fixé à 5, 10 et 20 nm. Les

simulations sont effectuées pour l'argent CFC et hcp. La bande de résonance plasmon de l'Ag-2H-HCP se trouve dans l'infrarouge, celle de l'Ag-3H-HCP est centrée autour de 470 nm. Elle est proche de celle de l'Ag-CFC centrée à 420 nm. Pour l'Ag-4H-HCP, 2 bandes apparaissent à 380 et 750 nm. Ce résultat est directement corrélé aux propriétés optiques de l'Ag HCP et de l'Ag CFC. En effet, nous avons vu précédemment que la fonction diélectrique de l'argent est influencée par sa structure cristalline. En reprenant la condition de Fröhlich (12), cela a un impact direct sur l'énergie de la résonance plasmon des NPs

Bien qu'elle ne soit limitée qu'aux NPs sphériques isolées, la théorie de Mie permet d'appréhender l'influence de la taille des NPs sur leurs propriétés plasmoniques. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous limiterons au cas des NPs de petites tailles devant la longueur d'onde.

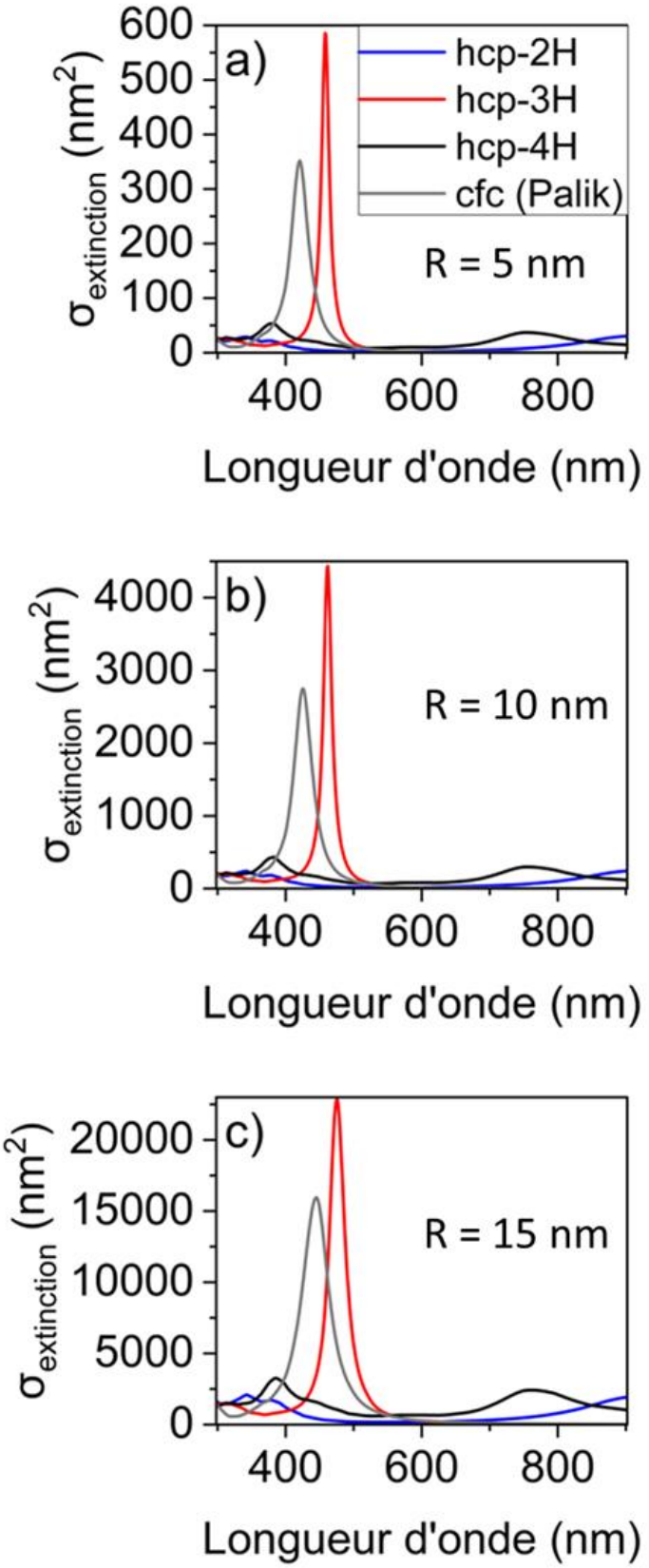

Figure II.8 : Section efficace d'extinction d'une NP d'argent sphérique de rayon R = 5 nm (a), 10 nm (b) et 20 nm (c) simulés par la théorie de Mie. L'indice de la matrice est celui du PVA. La structure cristalline de l'argent est HCP-2H (bleu), HCP-3H (rouge), HCP-4H(noir) et CFC (gris).

2.2- Influence de l'environnement local : NP cœur-coquille

La réaction de sulfurisation de l'argent est bien connue dans la littérature. Par conséquent, il serait intéressant de simuler l'effet de la sulfurisation sur les propriétés optiques d'une NP d'argent. La théorie de Mie généralisée aux systèmes cœur-coquille [30] permet d'effectuer de telles simulations.

Considérons un système d'une NP cœur-coquille de rayon intérieur R_{int} et de rayon extérieur R_{ex}. Les indices de réfraction du cœur et de la coquille sont respectivement n_1 et n_2. Les rapports entre ces indices de réfraction et celui de la matrice hôte sont m_1 et m_2, respectivement. Les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction sont respectivement données par les équations (6), (7) et (8). Dans le cas d'un système cœur-coquille, les coefficients a_n et b_n de Mie sont donnés par [30]:

$$a_n = \frac{\psi_n(y)[\psi'_n(m_2y) - A_n\xi'_n(m_2y)] - m_2\psi'_n(m_2y)[\psi_n(m_2y) - A_n\xi_n(m_2y)]}{\xi(y)[\psi'_n(m_2y) - A_n\xi'_n(m_2y)] - m_2\xi'_n(m_2y)[\psi_n(n_2y) - A_n\xi_n(m_2y)]}, \quad (14)$$

$$b_n = \frac{m_2\psi_n(y)[\psi'_n(m_2y) - B_n\xi'_n(m_2y)] - \psi'_n(m_2y)[\psi_n(m_2y) - B_n\xi_n(m_2y)]}{m_2\xi(y)[\psi'_n(m_2y) - A_n\xi'_n(m_2y)] - \xi'_n(m_2y)[\psi_n(n_2y) - B_n\xi_n(m_2y)]}, \quad (15)$$

avec

$$A_n = \frac{m_2\psi_n(m_2x)\psi'_n(m_1x) - m_1\psi'_n(m_2x)\psi_n(m_1x)}{m_2\xi_n(m_2x)\psi'_n(m_1x) - n_1\xi'_n(m_2x)\psi_n(m_1x)}, \quad (16)$$

$$B_n = \frac{m_2\psi_n(m_1x)\psi'_n(m_2x) - m_1\psi_n(m_2x)\psi'_n(m_1x)}{m_2\xi'_n(m_2x)\psi_n(m_1x) - m_1\xi(m_2x)\psi'_n(m_1x)}. \quad (17)$$

ψ_n et ξ_n sont respectivement les fonctions de Ricatti et Bessel d'ordre n. $x = \frac{2\pi R_{int}}{\lambda}$ et $y = \frac{2\pi R_{ex}}{\lambda}$ sont respectivement les paramètres de taille du cœur et de la coquille.

La figure II.9 montre un schéma représentatif d'une NP cœur-coquille Ag@Ag_2S. R_{ex} est le rayon de la coquille et R_{int} est le rayon du cœur. L'épaisseur de la coquille est donnée par $R_{ex} - R_{int}$.

La figure II.10 montre la section efficace d'extinction de 3 NPs d'argent de rayons 5, 10 et 20 nm. Une couche de sulfure d'argent (Ag_2S) est par la suite déposée par-dessus formant ainsi un système cœur-coquille Ag@Ag_2S. Le rayon intérieur de la coquille est considéré égal à celui du cœur et la différence entre les rayons extérieur et intérieur est de 1, 3 et 5 nm pour les 3 NPs simulées. L'indice de réfraction du sulfure d'argent est extrait de l'étude ellipsométrique proposée par Diware *et al.* [31]. L'indice de la matrice étant fixé à 1.52.

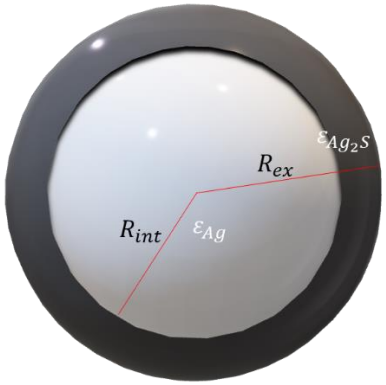

Figure II.9 : Schéma représentatif d'une NP cœur-coquille $Ag@Ag_2S$. R_{ex} est le rayon de la coquille et R_{int} est le rayon du cœur.

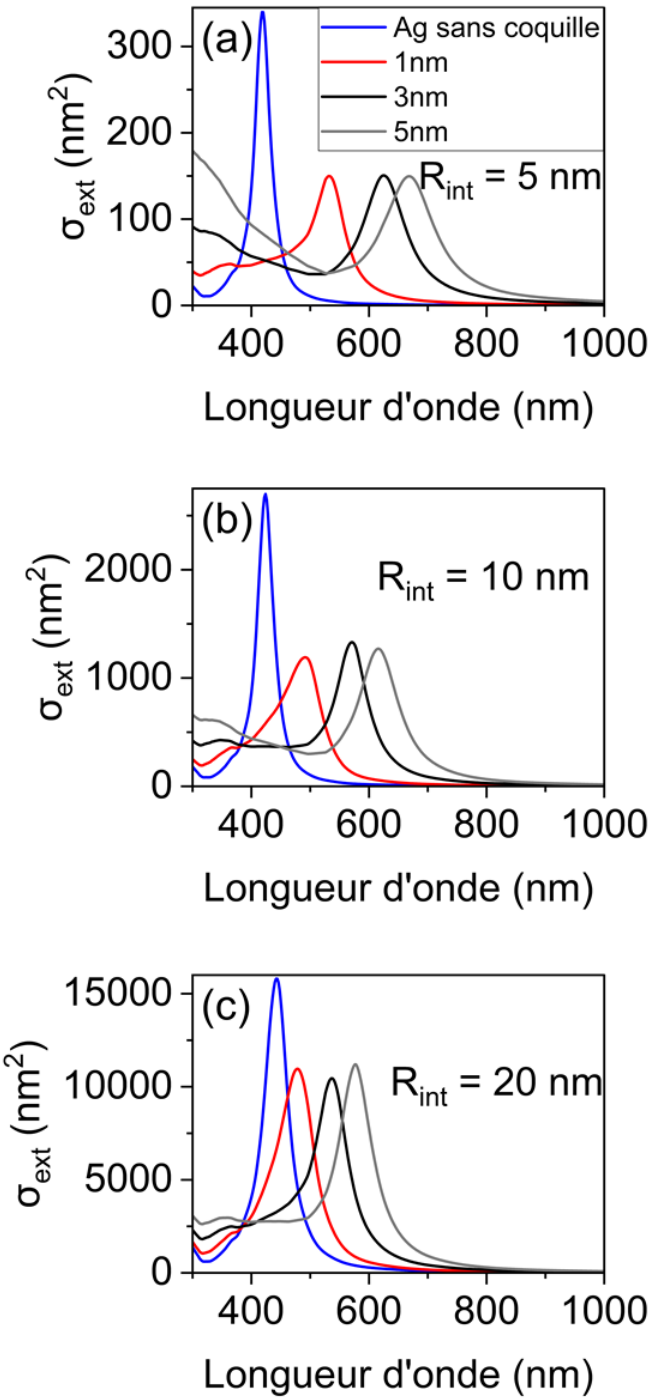

Figure II.10 : Spectres de section efficace d'extinction d'une NP d'argent sphérique de rayon R = (a) 5 nm, (b) 10 nm et (c) 20 nm. Les spectres bleus sont obtenus pour une NP d'argent non sulfurisée, les spectres rouges, noirs et gris sont ceux simulés pour une coquille d'Ag_2S de 1 nm, 3 nm et 5 nm. L'indice de la matrice est fixé à 1.52. La simulation est effectuée à partir de la théorie de Mie généralisée aux système cœur-coquilles.

Les spectres de la figure II.10 montrent que la présence d'une coquille d'Ag_2S décale la bande de résonance plasmon du système vers le rouge. En effet, l'indice de l'Ag_2S est supérieur à

l'indice de la matrice. Par conséquent, la présence d'une coquille de sulfure d'argent provoque une augmentation de l'indice du milieu environnant. Ces variations s'accompagnent d'un élargissement et d'une diminution de l'amplitude de la bande de résonance plasmon. Ces résultats montrent une corrélation entre la coquille, le milieu environnant de la NP, et la bande de résonance plasmon du système. En outre, pour une même épaisseur de coquille, si le rayon du cœur d'argent augmente, la position de la bande plasmon se décale vers le bleu. Ce résultat suggère que le cœur a également un impact sur la réponse globale du système.

2.3- Interactions interparticules : Influence du couplage interparticules

Les NPs métalliques peuvent être considérées comme des nanoantennes. Elles diffusent le champ électromagnétique. Ce champ diffusé est particulièrement intense à la longueur d'onde de résonance plasmon. Par conséquent, elles peuvent interagir entre elles par le biais de ce champ. Cette interaction est d'autant plus prononcée que la concentration en NPs est élevée. Différentes approches permettent de modéliser ces interactions comme la théorie de Mie généralisée aux systèmes multiparticules, la théorie de la T-matrice [32], la FDTD [33] la BEM [34], l'approche des dipôles discrets (DDA Discrete Dipole Approximation) ou encore par l'approximation des dipôles couplés (CDM Coupled Dipole Model) [35]. Cette dernière approche, bien que basée sur une description dipolaire du champ diffusé par les NPs permet d'appréhender les interactions entre NPs de taille négligeable devant la longueur d'onde. Elle peut également simuler, avec des temps de calcul raisonnables, les propriétés optiques d'un ensemble constitué d'un nombre considérable de NPs.

La plupart des études sur le couplage interparticule se focalisent sur des pairs de NPs d'or, aussi appelées dimères. Dans leur article publié en 2010, Encina et Coronado [35] ont montré que les interactions interparticules deviennent négligeables lorsque le coefficient de séparation entre les NPs, défini comme le rapport entre la distance centre à centre des NPs et leur diamètre, est supérieur à 1.5. Dans le cas de NPs organisées suivant une structure cubique centrée, cette limite correspond à une fraction volumique de 20%.

La figure II.11 montre des spectres expérimentaux d'ensembles de dimères d'argent mesurés par Cha et *al.* [36] et simulés par la méthode FDTD. Les spectres expérimentaux et théoriques révèlent que le couplage interparticules au sein d'un dimère mène à l'émergence de deux bandes de résonances plasmon. La première située à faible longueur d'onde, associée au mode de

résonance plasmon transversal (T-SPR), est sélectivement excitée par une onde polarisée perpendiculairement à l'axe de symétrie du dimère. La seconde située à plus grande longueur d'onde, associée au mode de résonance plasmon longitudinal (L-SPR) est excitée par une onde polarisée parallèlement à l'axe. Ce comportement diffère de celui d'une particule sphérique isolée ou une seule bande de résonance plasmon est observée. Ce comportement se rapproche donc de celui d'une NP ellipsoïdale oblate ou prolate.

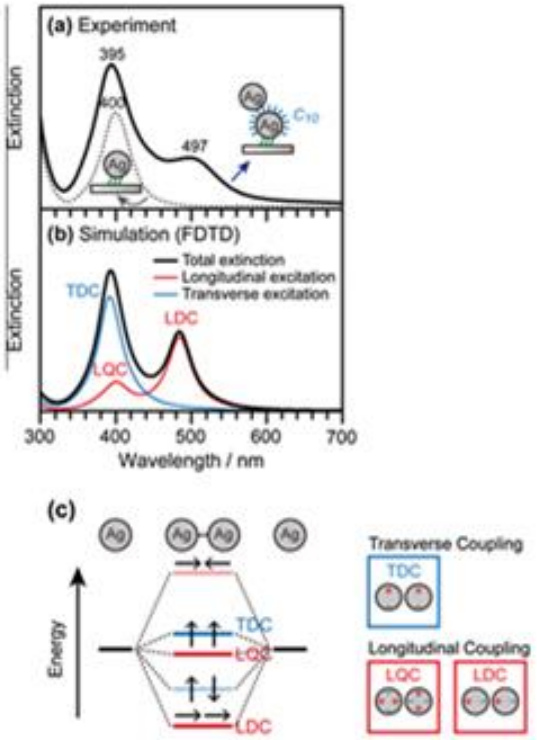

Figure II.11 : (a) Spectre d'extinction mesuré et (b) spectre d'extinction calculé de dimères de NPs d'Ag (trait plein noir). Dans (a), les auteurs ont inclus le spectre d'extinction des monomères d'Ag. Dans (b), le spectre d'extinction total est la somme des spectres d'excitation longitudinal (ligne rouge) et transversal (ligne bleue) des dimères d'Ag. (c) Le schéma de couplage plasmonique suivant le modèle d'hybridation des plasmons. LDC, LQC, et TDC désignent respectivement les modes de couplage dipolaire longitudinal, de couplage quadrupolaire longitudinal et de couplage dipolaire transversal. Les modes sombres sont représentés par des couleurs atténuées. La distribution de charge de chaque mode est illustrée schématiquement dans le panneau de droite. Tirée de la référence [36].

Khlebtsov *et al.* [37] ont effectué des simulations sur l'impact du facteur de séparation pour des dimères de NPs d'argent identiques comme le montre la figure II.12. Plus la distance

interparticule diminue et plus la bande de résonance plasmon associée au mode L-SPR se décale vers le rouge.

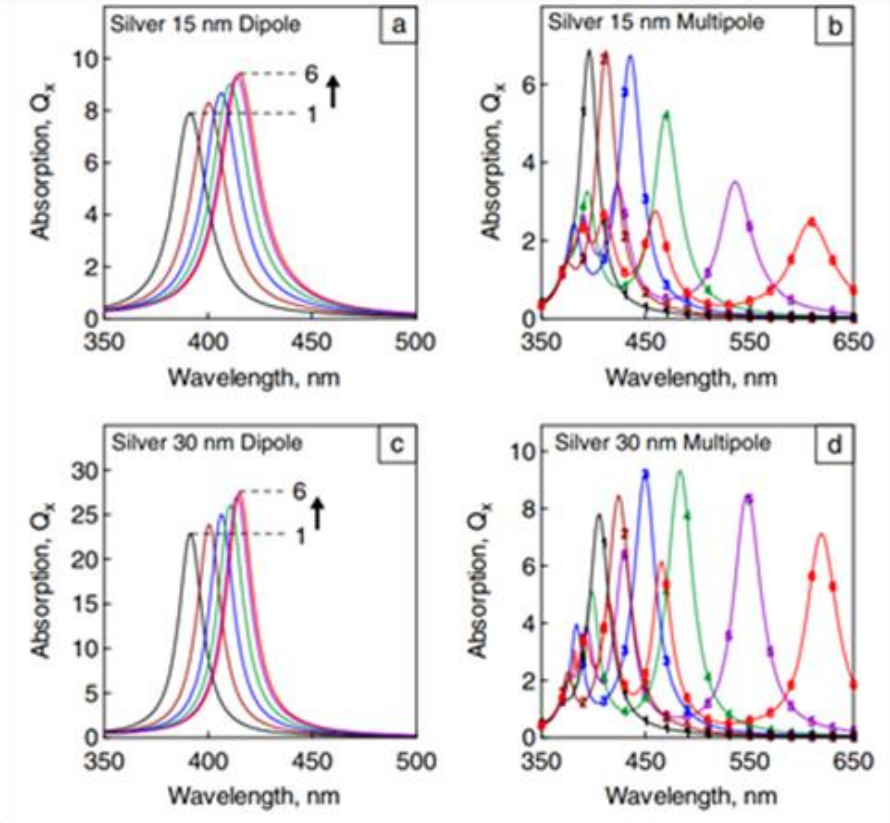

Figure II.12 : Spectres d'absorption pour une polarisation de la lumière incidente parallèle à l'axe du bisphère en argent. Calculs par l'approximation dipolaire ((a), (c)) et les codes multipolaires ((b), (d)) pour des diamètres de NPs de 15 et 30 nm et des coefficients de séparation de 1.5 (1), 1.2 (2), 1.1 (3), 1.05 (4), 1.02 (5), 1.01 (6). Extraite de la référence [37]

Jain *et al.*[32,38] ont mené une étude systématique sur le couplage en champ proche dans des paires de nanodisques d'or, révélant une décroissance exponentielle de la force de couplage plasmonique le long de l'axe du dimère. Ce comportement a été expliqué quantitativement en utilisant des modèles de couplage dipolaire et des simulations *via* l'approximation des dipôles discrets (DDA). La loi élaborée par Jain *et al.* [32,38] est connue sous le nom de « plasmon ruler » (règle plasmonique). Cette loi décrit comment la position de la résonance plasmon des NPs métalliques varie en fonction de la distance entre elles. Elle est utilisée pour quantifiée les interactions plasmoniques et pour des applications dans des domaines tels que la nanométrologie et les capteurs plasmoniques.

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = 0.18 \exp\left(\frac{-g/D}{\tau}\right), (18)$$

avec $\Delta\lambda/\lambda 0$ est le décalage plasmonique fractionnaire ($\Delta\lambda = \lambda_r - \lambda_0$, λ_r et λ_0 sont respectivement les longueurs d'onde de résonance du mode L-SPR du dimère et pour la sphère isolée, respectivement), et g est la distance bord à bord entre les NPs. Selon ces auteurs, l'universalité du comportement d'échelle réside dans le fait que la constante de décroissance $\tau = 0,23$ dans l'équation (18) pour le couplage plasmonique est similaire, indépendamment de la taille de la NPs, du type de métal ou du milieu diélectrique, car ces paramètres ne gouvernent que l'amplitude du décalage fractionnaire.

Des études ultérieures ont étendu cette analyse à diverses formes et orientations de particules. Cependant, la recherche sur le couplage plasmonique dans les paires de NP d'argent est moins étendue. Des études menées par Tamaru *et al.* [39] et Jain *et al.* [32] fournissent des informations sur la diffusion de la lumière et l'amélioration du champ électrique autour des NPs d'argent et des dimères. Gunnarson *et al.* ont mené des expériences systématiques sur des paires de disques d'argent, révélant des décalages significatifs vers le rouge du mode L-SPR avec une diminution de la distance interparticule, dépassant ceux observés pour les paires d'or. Les paires de NPs d'argent montrent une plus grande sensibilité aux changements de distance interparticule que les dimères d'or, améliorant les capacités des applications des règles plasmoniques.

En résumé, la réponse optique d'un ensemble de NPs dépend de la distance moyenne entre ces dernières. Quand la distance interparticules diminue, la bande de résonance plasmon se décale vers les petites énergies. Plusieurs méthodes ont étés utilisés pour simuler cet effet, le choix entre ces méthodes dépend de la nature des NPs étudiées, des exigences de précision et des ressources de calcul disponibles. La méthode des dipôles couplés (CDM) est favorable pour des formes complexes et des interactions de particules, la méthode des différences finies dans le temps (FDTD) pour des études temporelles et spectrales, et la méthode des éléments finis (BEM) pour des simulations de haute précision sur des géométries complexes et des matériaux hétérogènes.

2.4- Propriétés optiques d'une NP d'argent ellipsoïdale : Modèle de Gans

La morphologie des NPs a également un impact direct sur leur propriétés plasmoniques [40]. Afin d'illustrer ce comportement, nous considérons la NP de forme ellipsoïdale schématisée dans la figure II.13. Ses propriétés optiques seront décrites par le biais du modèle de Gans. Dans le cadre de l'approximation quasistatique [41], le champ électrique dans la NP peut être considéré comme constant. La section efficace de cette NP soumise à une onde incidente non polarisée s'écrit alors [41] :

$$\sigma_{abs} = V\frac{\omega}{c}\varepsilon_m^{3/2}\sum_{i=1}^{3}\frac{1}{L_i^2}\frac{\varepsilon_2}{\left(\varepsilon_1+\frac{1-L_i}{L_i}\varepsilon_m\right)^2+\varepsilon_2^2}, \quad (19)$$

avec L_i les paramètres de dépolarisation de la NP. Ces paramètres dont les valeurs sont comprises entre 0 et 1, dépendent uniquement des rapports d'aspect de la NP :

$$L_i = \frac{r_2 r_3}{2}\int_0^1 \frac{dq}{(r_i^2+q)f(q)}, \quad (20)$$

avec $f(q) = \left((1+q)(r_2^2+q)(r_3^2+q)\right)^{1/2}$. Les rapports d'aspect (r_i) de la NP sont définis par :

$r_i = a_i/a_1$ avec $a_1 \geq a_2 \geq a_3$ les tailles des axes principaux de la NP. Par ailleurs, les paramètres de dépolarisation doivent respecter la règle de somme suivante :

$$\sum_{i=1}^{3} L_i = 1, \quad (21)$$

avec $L_1 \leq L_2 \leq L_3$.

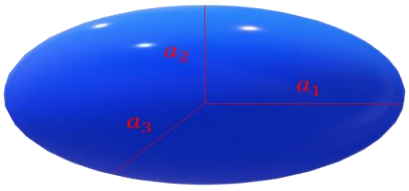

Figure II.13 : Schéma représentatif d'une NP ellipsoïdale dégénérée.

Chaque NP ellipsoidale de rapport d'aspect (r_2, r_3) peut être représentée dans un espace de dimension 2 appelées espace des paramètres de dépolarisation. Cet espace est représenté sur la figure II.14. Chaque point M de coordonnées (L_1, L_2), est associé à une forme particulière de

NP. Dans cet espace, nous pouvons définir des lieux géométriques associées à des formes particulières de NPs. Par exemple, une NP sphérique sera localisée au point ($L_1 = 1/3$, $L_2 = 1/3$), celui des NPs oblates sur la droite d'équation $L_1 = L_2$ et celui des prolates sur la droite $L_2 = 0.5(1 - L_1)$. Une NP cylindrique sera localisée sur le point ($L_1 = 0$, $L_2 = 0.5$).

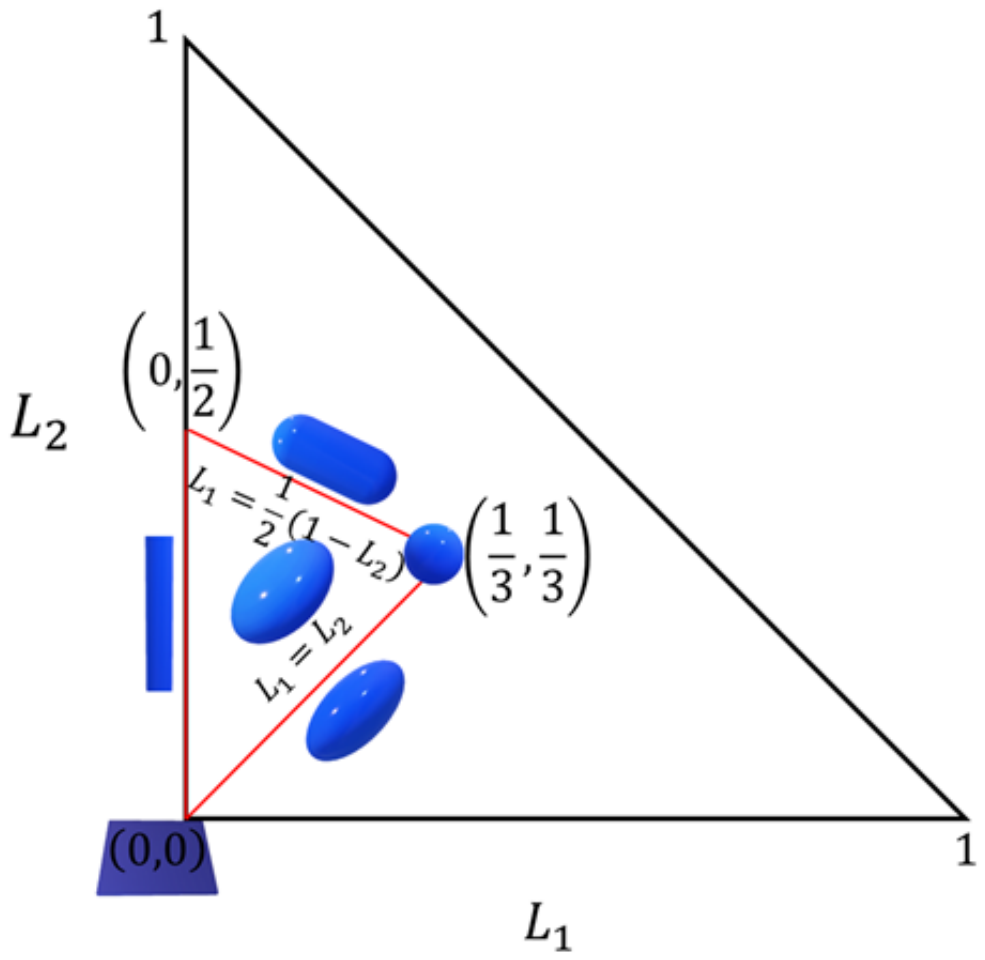

Figure II.14 : Espace des paramètres de dépolarisation. Cet espace est délimité par le triangle rouge.

La figure II.15 représente les spectres simulés d'une NP d'argent ellipsoïdale de 100 nm^3 de volume en considérant $L_1 = 0.2$ et $L_2 = 0.3$. Contrairement au cas d'une NP sphérique, une NP ellipsoïdale présente au maximum 3 modes de résonance plasmon. En effet, la forme ellipsoïdale de la NP permet de lever la dégénérescence de ses modes de résonance plasmon. L'énergie de ces bandes est donnée par la condition de Fröhlich [42] (Fig. II.16) :

$$\varepsilon_1 + \frac{1-L_i}{L_i}\varepsilon_m = 0. \quad (22)$$

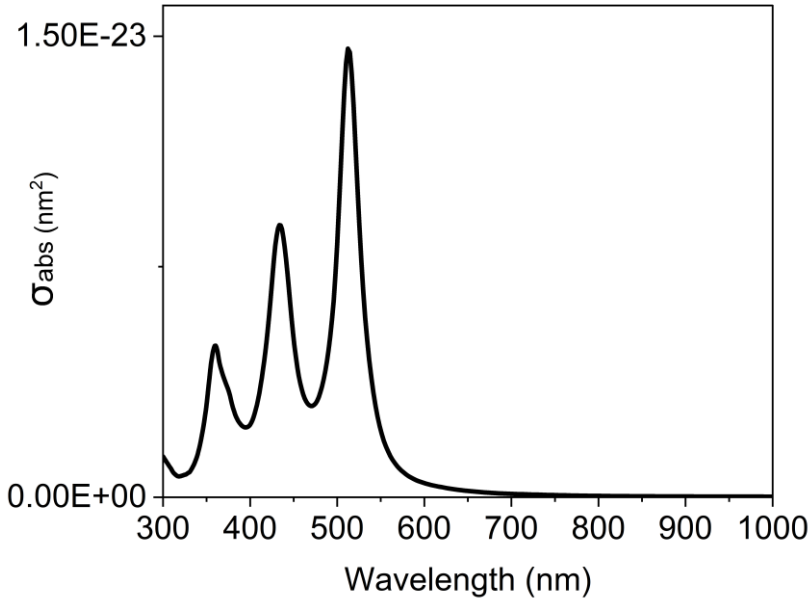

Figure II.15 : Section efficace d'absorption d'une NP d'argent ellipsoïdale de volume 100 nm³. L'indice de réfraction de la matrice est fixé à 1.52.

Considérons un système constitué d'une NP d'argent, la matrice hôte étant le PVA. La figure II.16 montre la variation de la longueur d'onde de résonance en fonction du paramètre de dépolarisation. Ces simulations sont obtenues grâce à l'équation (22). Pour un paramètre de dépolarisation égal à 1, la longueur d'onde de résonance du système est de 323 nm. La bande de résonance plasmon se décale vers l'infrarouge lorsque L_i tend vers 0. Ces variations spectrales mettent en évidence la forte sensibilité de la longueur d'onde de résonance plasmon vis-à-vis de la forme de NPs.

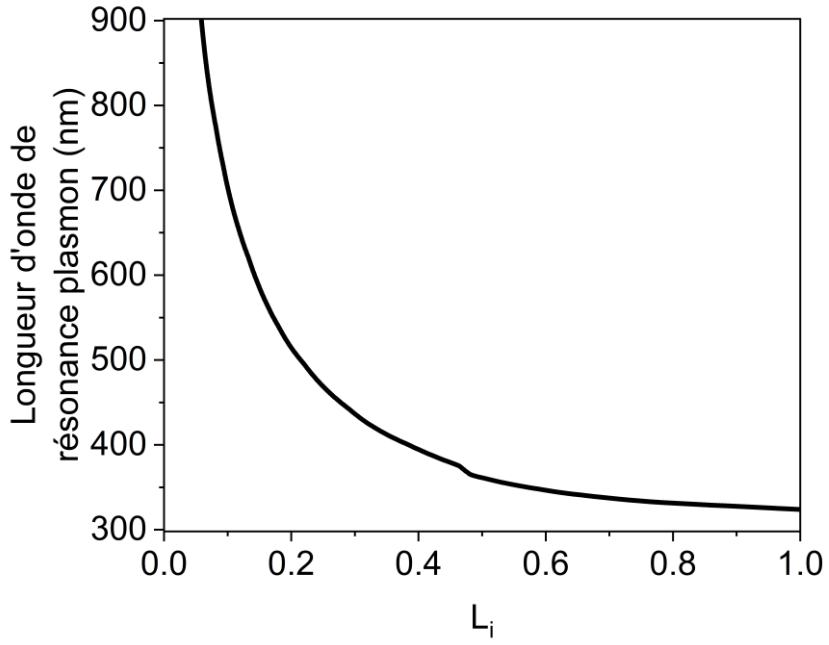

Figure II.16 : Variation de la longueur d'onde de résonance plasmon en fonction du paramètre de dépolarisation. Le système considéré est une NP d'argent ellipsoïdale dans une matrice de PVA.

Notons que dans le cas de NPs oblates ou prolates, deux des paramètres de dépolarisation sont égaux entre eux. Par conséquent, les spectres d'absorption présentent uniquement 2 modes de résonance plasmon. Le mode longitudinal (L-SPR) situé à basse énergie est associé à l'oscillation collectives des électrons de conduction le long du grand axe de la NP. Celui situé à plus haute énergie est appelé mode transversal (T-SPR). Il correspond à l'oscillation collective des électrons de conduction le long du petit axe de la NP. Les bandes de résonance plasmon associées aux modes T-SPR et L-SPR se décalent respectivement vers le bleu et vers le rouge lorsque le rapport d'aspect de la NP diminue. Par ailleurs, d'après les travaux de Demichel *et al.*[43], ces modes peuvent être sélectivement excités par une lumière linéairement polarisée le long de l'un des axes principaux de la NP. Cette propriété permet d'envisager la création de matériaux plasmoniques à forte anisotropie.

2.5- Limite des modèles simulant une seule NP

D'après la section précédente, les NPs de forme complexe présente des propriétés plasmoniques plus riches que celles des NPs sphériques : (i) Elles possèdent plusieurs modes de résonance

plasmon qui peuvent être sélectivement excités selon un état de polarisation prédéfini [44]. (ii) Les énergies des résonances plasmon peuvent être ajustées sur une large gamme spectrale en modifiant la géométrie des NPs [45].

Pour modéliser les réponses optiques de NPs de formes complexes, des approches numériques telles que l'approximation des dipôles discrets (DDA) [46,47], la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD)[48] ou la méthode des éléments finis de surfaces (BEM)[34] sont couramment employées. La figure II.17 montre les spectres d'extinction de NPs d'or de différentes formes (bâtonnets, octaèdres), simulés par la méthode BEM. Ces spectres simulés pour une seule NP sont comparés aux spectres mesurés sur un ensemble de NPs. Pour les NBs, la levée partielle de la dégénérescence des modes de résonance plasmon conduit à la présence de deux bandes de résonance plasmon, transversale et longitudinale, dont la position dépend du rapport d'aspect des NBs.

Le modèle BEM reproduit fidèlement la position des bandes de résonance plasmon, mais sous-estime leur largeur, notamment pour les NBs. En effet, ces simulations ne tiennent pas compte des distributions de formes. Ces dernières sont à l'origine d'un élargissement inhomogène des bandes de résonance plasmon. En effet, les spectres d'extinction expérimentaux peuvent être modélisé comme une combinaison linéaire des spectres d'un grand nombre de NPs. Chaque NP possède sa propre bande de résonance plasmon. Les limitations de ces techniques numériques, en termes de temps de calcul et de ressources informatiques, ne permettent actuellement pas de simuler les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction d'un ensemble polydisperse de NPs. Ainsi, il est nécessaire de développer de nouveaux modèles incluant les distributions de forme. L'approche privilégiée consiste alors à utiliser les théories des milieux effectifs, telles que la théorie SDEMT (Shape Distributed Effective Medium Theory) développée par notre équipe pour décrire les propriétés optiques des milieux nanocomposites avec des temps de calculs réduits.

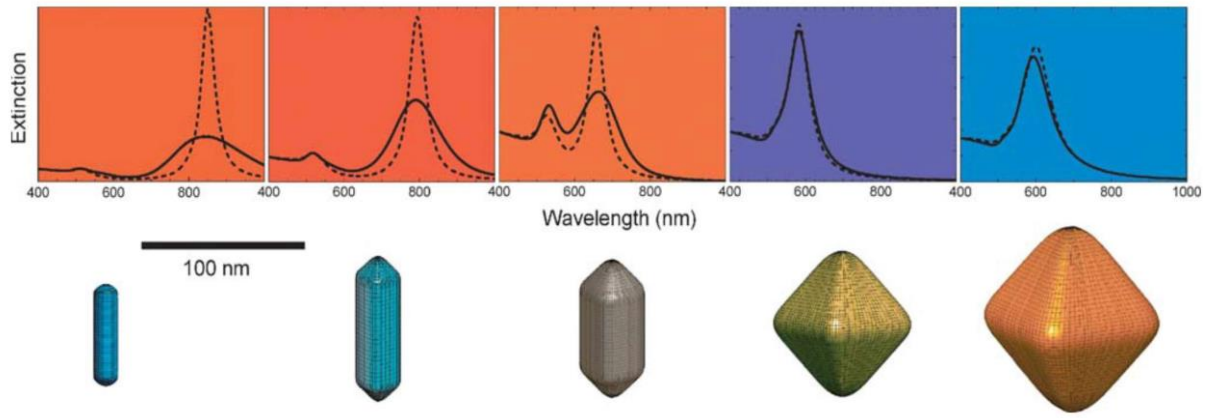

Figure II.17 : Spectres d'extinction de NPs d'or de différentes formes (bâtonnets, octaédrique) mesurés (lignes continues) et simulés par la BEM (pointillés). L'indice de la matrice est de 1.43. Représentation schématique des formes utilisées pour les simulations. Tirée de la référence [49].

3- Fonction diélectrique d'un ensemble de NPs : Milieux effectifs

Un matériau nanocomposite est un matériau constitué d'une matrice à l'intérieur de laquelle existe des inclusions de tailles nanométriques. Dans le cadre de cette thèse, la matrice sera un matériau diélectrique, le polymère PVA, et les inclusions seront constituées d'un métal, l'argent. La théorie des milieux effectifs (EMT) sert à modéliser la réponse optique macroscopique d'un tel matériau nanocomposite en moyennant les réponses optiques locales [50]. Cette approche considère ce milieu nanocomposite comme homogène à une échelle macroscopique. Ses propriétés optiques sont décrites par une fonction diélectrique effective. Divers modèles de milieux effectifs ont été développés comme le modèle de Maxwell-Garnett [51] ou le modèle de Bruggeman [52].

3.1- Modèle de Bruggeman :

Le modèle de Bruggeman [52] est privilégié lorsqu'il devient difficile de distinguer les NPs et la matrice. La fonction diélectrique effective ε_{eff} d'un tel milieu nanocomposite est donnée par l'équation (23).

$$0 = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_{eff}} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_{eff}}, \quad (23)$$

Avec $f_a + f_b = 1$. (24)

ε_a et ε_b sont respectivement les fonctions diélectriques des matériaux a et b formant le nanocomposite. f_a et f_b sont leur fraction volumique. Le modèle de Bruggeman est souvent utilisé pour modéliser des rugosités de surface ou pour décrire les propriétés optiques de nanomatériaux percolés. Il est cependant peu adapté au cas de NPs métalliques piégés dans une matrice. En raison des faibles concentrations dans les échantillons étudiés, ce modèle ne sera pas employé dans cette thèse.

3.2- Modèle de Maxwell-Garnett :

Le modèle de Maxwell-Garnett [51] décrit quant-à-lui les propriétés optiques d'un ensemble de NPs sphériques monodisperses en taille incluses dans une matrice diélectrique. Leur taille doit être négligeable devant la longueur d'onde pour que l'approche quasistatique soit valide. Ce milieu est alors macroscopiquement décrit par une fonction diélectrique effective ε_{eff} définie par :

$$\frac{\varepsilon_{eff}-\varepsilon_m}{\varepsilon_{eff}+2\varepsilon_m} = f\frac{\varepsilon_{np}-\varepsilon_m}{\varepsilon_{np}+2\varepsilon_m}, \quad (25)$$

avec f la fraction volumique des NPs. ε_{np} et ε_m sont respectivement les fonctions diélectriques des NPs (Ag) et de la matrice (PVA). La condition de Fröhlich, responsable de la résonance plasmon, se retrouve dans le dénominateur situé dans le terme de droite de l'équation (25).

Bien que le modèle de Maxwell-Garnett, soit considéré comme un modèle de référence, il ne tient pas compte des distributions de forme des NPs. Comme nous l'avons vu précédemment, ces distributions ont un impact significatif sur les propriétés optiques des nano-composites métalliques

3.3- Nanoparticules distribuées en forme : Modèle SDEMT

Le domaine d'application de la théorie de Maxwell-Garnett reste limité. En effet, elle peut uniquement être appliquée au cas de NPs parfaitement sphériques et monodisperses en taille. Une extension de ce modèle a été réalisée pour des NPs sphériques présentant une distribution en taille [53]. Diverses tentatives ont été faites pour intégrer la distribution de forme dans la théorie des milieux effectifs [54]. Toudert *et al.* [55] ont introduit la distribution de forme dans le modèle de Yamaguchi [56] pour décrire des ensembles bidimensionnels de NPs ellipsoïdales

distribuées en formes. Cependant, cela nécessite une évaluation préalable de la fonction de corrélation de paires des NPs par microscopie électronique en transmission (MET). La modélisation des propriétés optiques d'échantillons contenant des NPs distribuées en formes constitue donc un défi. Le modèle SDEMT (Shape distribution effective medium theory) a été introduit par l'équipe en 2014 [53] et a prouvé sa fiabilité en termes de modélisations des propriétés optiques de matrices contenant des NPs ellipsoidales distribuées en forme [57–59].

3.3.1- Présentation du modèle SDEMT

Le matériau nanocomposite, décrit par le modèle SDEMT, est schématisé sur la figure II.18. Il est constitué d'un ensemble homogène de NPs ellipsoïdales de fonction diélectrique ε_{NP}. Ces NPs sont distribuées en forme et orientées aléatoirement au sein d'une matrice de fonction diélectrique ε_m.

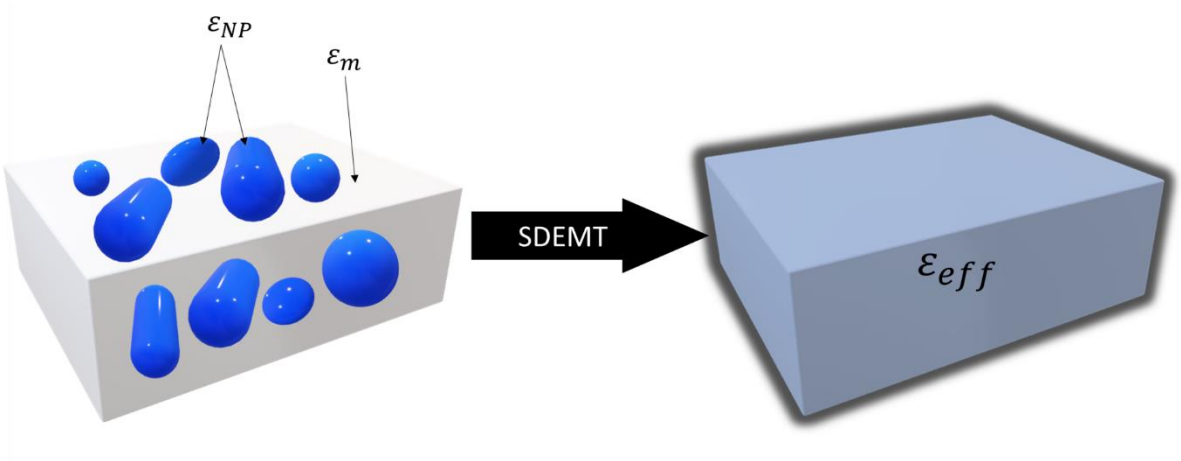

Figure II.18. Schéma représentatif d'un matériau nanocomposite décrit par le modèle SDEMT.

Les propriétés optiques de ce matériau nanocomposite sont décrites par une fonction diélectrique effective ε_{eff} définie à partir de l'équation constitutive suivante :

$$< \vec{D} > = \varepsilon_{eff} < \vec{E} >. \quad (27)$$

$< \vec{D} >$ et $< \vec{E} >$ représentent respectivement les moyennes spatiales du champ de déplacement et du champ électrique dans le matériau. Ces champs peuvent être décomposés en deux contributions :

$$< \vec{D} > = (1-f)\varepsilon_m < \overrightarrow{E_m} > + f\varepsilon_{NP} < \overrightarrow{E_{NP}} >, \quad (28)$$

$$< \overrightarrow{E} > = (1-f) < \overrightarrow{E_m} > + f < \overrightarrow{E_{NP}} >. \quad (29)$$

Les indices m et NP font respectivement référence à la matrice et aux NPs. f étant la fraction volumique des NPs. En négligeant les effets de confinement qui ont lieux pour des NPs de taille inférieure à 2 nm [60], la fonction diélectrique des NPs peut être directement assimilée à celle de l'argent massif. La fraction volumique en NPs doit être suffisamment faibles ($f < 30\%$) [4] pour négliger les interactions interparticules. En supposant que le champ dans la matrice est homogène, l'approximation quasistatique [4] conduit à une relation de proportionnalité entre le champ à l'intérieur des NPs et celui dans la matrice.

$$< \overrightarrow{E_{NP}} > = < \beta > < \overrightarrow{E_m} >. \quad (30)$$

Le coefficient β est donné par :

$$\beta = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3} \beta_i, \quad (31)$$

avec $\beta_i = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_i(\varepsilon_{NP} - \varepsilon_m)}$, et $0 \leq L_1 \leq L_2 \leq L_3 \leq 1$ les paramètres de dépolarisation des NPs. Ces paramètres, introduits précédemment, dépendent uniquement de la forme des NPs. Dans ce qui suit, les distributions des paramètres de dépolarisation sont considérées gaussiennes :

$$P(L_1, L_2) = Ce^{-0.5\sum_{i=1}^{3}\frac{(L_i - \bar{L}_i)^2}{\sigma_i^2}}. \quad (32)$$

C est une constante de normalisation. $\bar{L}_i$ et σ_i sont respectivement la valeur moyenne et l'écart-type du paramètre de dépolarisation L_i. Cette distribution de paramètres de dépolarisation $P(L_1, L_2)$ peut être convertie en une distribution de rapports d'aspect de NPs ellipsoïdales en appliquant le changement de variable donné par l'équation (19).

La moyenne spatiale $< \beta >$ est obtenue en pondérant le coefficient β par la distribution des paramètres de dépolarisation $P(L_1, L_2)$:

$$< \beta > = \iint P(L_1, L_2)\beta(L_1, L_2)\, dL_1 dL_2. \quad (33)$$

La fonction diélectrique effective du milieu nanocomposite est obtenue en combinant les équations (26), (28) et (29). :

$$\varepsilon_{eff} = \frac{(1-f)\varepsilon_m + f\varepsilon_{NP} < \beta >}{1 - f + f < \beta >} \quad (34)$$

Cette équation est l'équation fondamentale du modèle SDEMT. Elle décrit les propriétés optiques linéaires d'un ensemble de NPs ellipsoïdales distribuées en forme telles que des NPs oblates, prolates ou sphériques. En particulier, pour un ensemble monodisperse de NPs

sphériques, ce modèle devient équivalant au modèle de Maxwell Garnett [51]. Le modèle SDEMT peut donc être considéré comme une généralisation des théories classiques des milieux effectifs.

3.3.2- Effet de la valeur moyenne du rapport d'aspect :

La fonction diélectrique effective permet de déterminer le coefficient d'absorption effectif du milieu nanocomposite :

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} Im\left(\sqrt{\varepsilon_{eff}}\right) . \quad (35)$$

Nous présentons dans ce paragraphe des simulations illustrant l'impact de la valeur moyenne du rapport d'aspect des NPs sur la fonction diélectrique effective et sur le coefficient d'absorption effectif.

Dans un premier temps, nous comparons les propriétés optiques de trois ensembles de NPs monodisperses de différentes formes ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 0$). Les simulations, présentées dans la figure II.19, ont été réalisées pour des NPs ayant les formes suivantes :

- sphériques : $L_1 = L_2 = \frac{1}{3}$,
- prolates : $L_1 = 0.1, L_2 = 0.45$,
- oblates : $L_1 = L_2 = 0.2$,
- ellipsoïdales non-dégénérées : $L_1 = 0.1, L_2 = 0.2$,

tout en fixant la fraction volumique en NPs d'Ag à 1%. Cette valeur est choisie afin de négliger les interactions interparticules. Ces dernières ne sont pas prises en compte dans le modèle SDEMT.

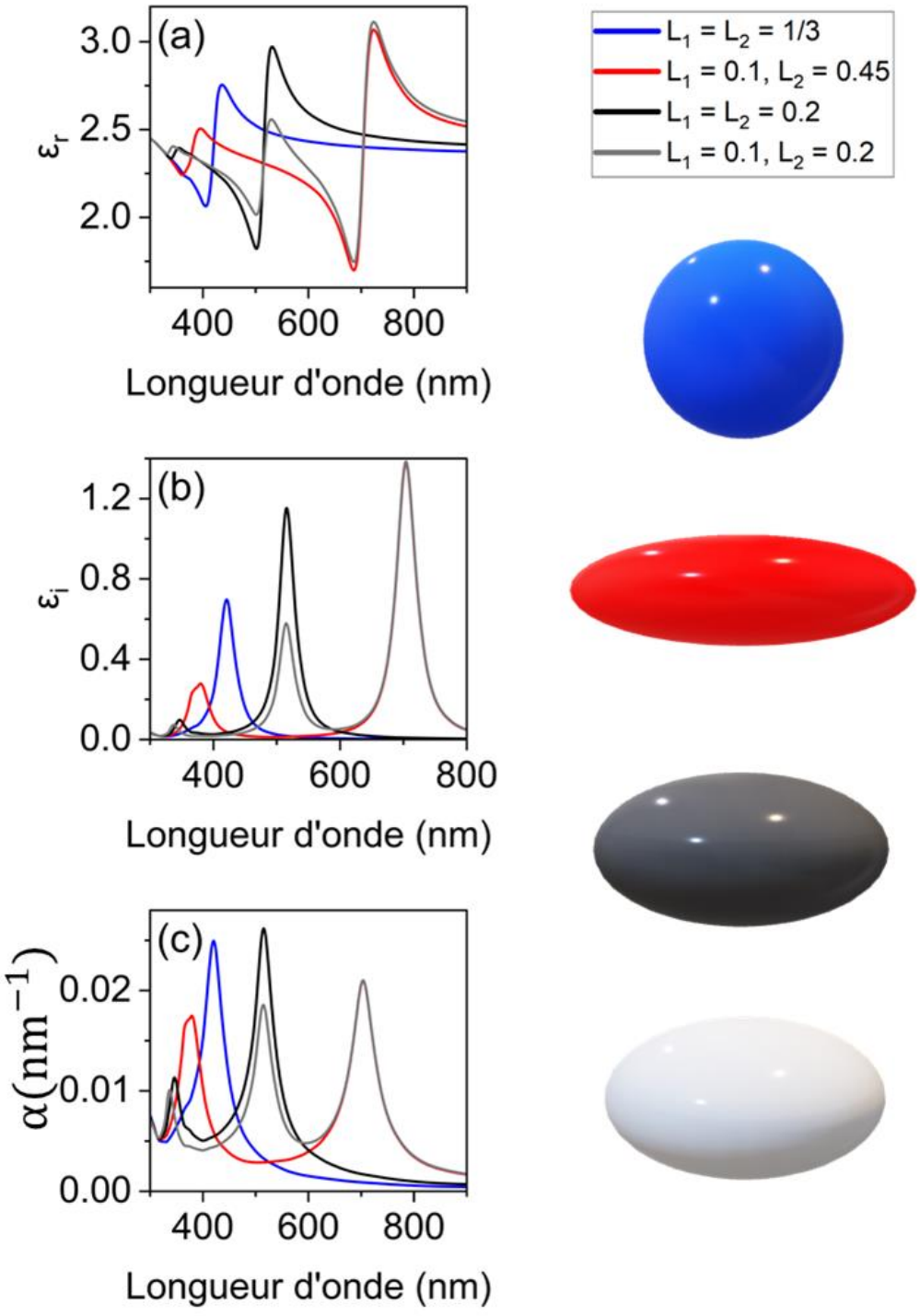

Figure II.19 : (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire de la fonction diélectrique effective et (c) coefficients d'absorption effectifs de NPs d'argent monodisperses en forme dans du PVA simulés à partir du modèle SDEMT pour une fraction volumique de 1%.

La figure II.19 montre les différents spectres obtenus. Dans le cas de NPs sphériques monodisperses, le modèle SDEMT reproduit à l'identique le modèle de Maxwell-Garnett. La partie imaginaire de la fonction diélectrique effective des NPs d'argent sphériques présente une bande de résonance plasmon étroite et centrée à 420 nm. L'épaulement situé à 380 nm sur les spectres des AgNPs est un artefact qui provient d'un recollement de tables de la fonction diélectrique donnée par Palik [5,6]. Conformément aux relations de Kramers-Kronig, une grande variation de la partie réelle de la fonction diélectrique effective apparait autour de la longueur d'onde de résonance plasmon (figure II.19). Les transitions interbandes, situées respectivement à des énergies supérieures à 3.8 eV (inférieures à 326 nm) pour l'argent, sont observées sur la figure II.19 et sont peu affectées par la forme des NPs. Dans cette gamme d'énergie, les réponses optiques sont quasiment indépendantes de l'énergie et de la forme.

L'anisotropie de forme des NPs oblates et prolates induit une levée partielle de la dégénérescence des modes de résonance plasmon qui se traduit par l'émergence de deux bandes de résonance plasmon. La bande située à plus faible énergie est associée au mode de résonance longitudinale (L-SPR), tandis que celle située à plus forte énergie correspond au mode de résonance transversale (T- SPR) des NPs. Le mode L-SPR se décale vers le rouge lorsque le rapport d'aspect des NPs diminue. Le mode T-SPR se décale quant-à-lui légèrement vers le bleu. Le mode L-SPR est donc plus sensible à la forme des NPs que le mode T-SPR. Les NPs ellipsoïdales non dégénérées supportent trois modes de résonance plasmon distincts ce qui est en accord avec les simulations effectuées pour une nanoparticule ellipsoïdale isolée (Fig. II.13).

3.3.3- Effet de la largeur de la distribution

Dans un second temps, l'impact de la largeur de la distribution de forme est apprécié en simulant les propriétés optiques de 3 ensembles de NPs d'argent situées dans une matrice de PVA. Les distributions sont centrées sur les lieux géométriques suivants :

- sphériques : $L_1 = L_2 = 1/3$,
- prolates : $L_1 = 0.1$, $L_2 = 0.45$,
- oblates ; $L_1 = L_2 = 0.2$,

tout en fixant la fraction volumique en AgNPs à 1%.

La figure II.20 représente des spectres simulés pour différentes valeurs d'écart-type ($\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$) de la distribution de forme. σ varie entre 0 et 0.3 dans les simulations.

Dans la plage de longueurs d’onde associée aux transitions interbandes, les caractéristiques optiques semblent peu influencées par la forme. Les positions des bandes de résonance plasmon, déterminées par la condition de Fröhlich, dépendent exclusivement des paramètres de dépolarisation moyens. La position des résonances plasmon offre ainsi une estimation de la forme prédominante des NPs. Étant donné que chaque forme de NP possède ses propres modes de résonance plasmon, la variabilité de forme engendre un élargissement inhomogène des bandes de résonance plasmon, accompagné d'une diminution d'amplitude. Ces observations confirment les conclusions tirées de la comparaison entre les spectres expérimentaux et simulés par la méthode des éléments finis (BEM) (Fig. II.17). La distribution de forme influence davantage la bande L-SPR que la bande T-SPR, comme le souligne la figure II.18. Le mode L-SPR, caractérisé par un faible paramètre de dépolarisation, est particulièrement sensible aux variations de forme. Pour des écarts-types supérieurs à 0,2, les bandes L-SPR et T-SPR se superposent entièrement, donnant lieu à une seule bande d'absorption large et asymétrique.

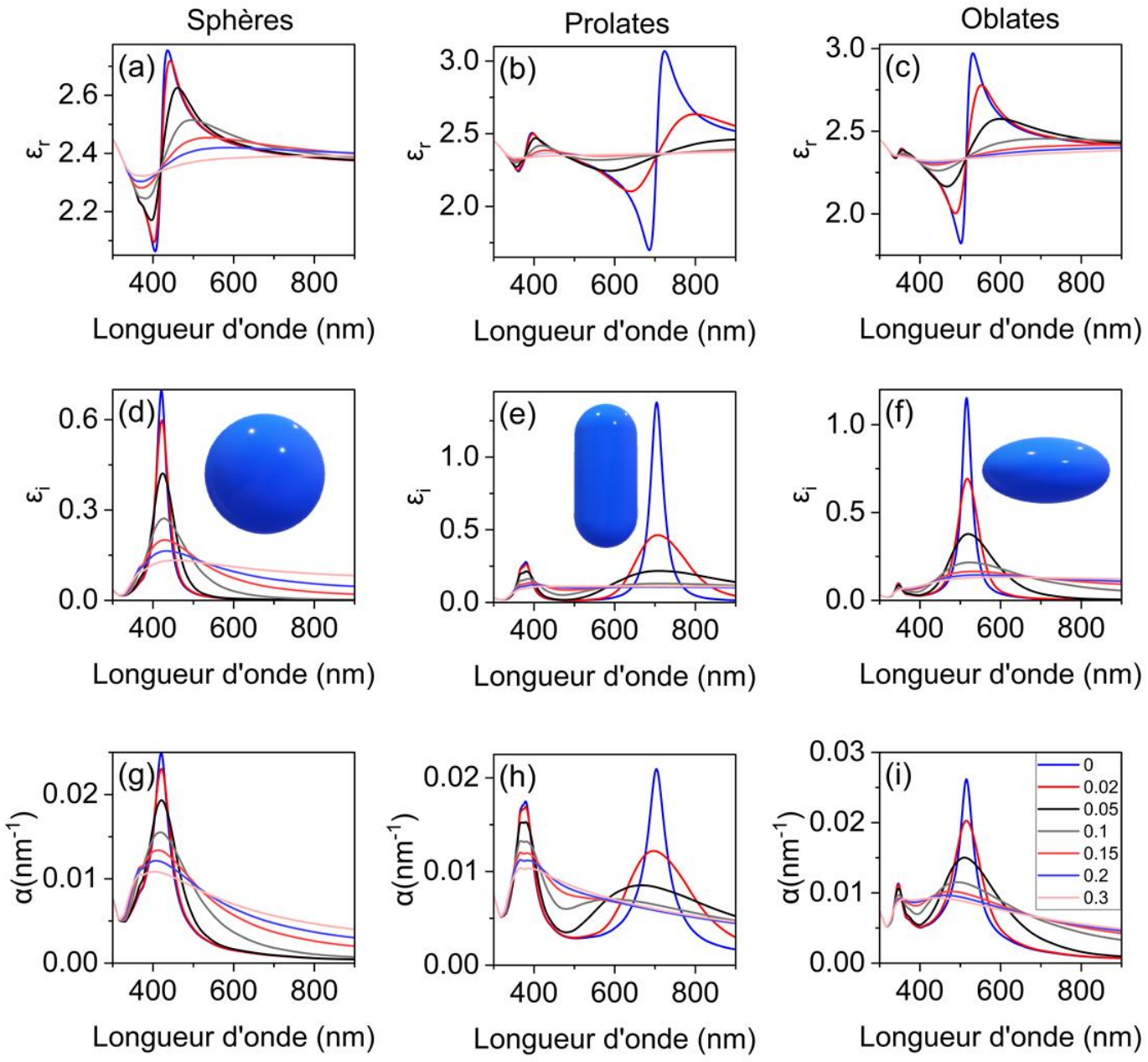

Figure II.20 : Influence de l'écart type et des paramètres de dépolarisation moyens sur (a et c) la partie réelle, (d et f) la partie imaginaire de la fonction diélectrique effective et (g et i) les coefficients d'absorption de NPs d'argent dans une matrice de PVA. Les NPs sont majoritairement de forme (a,b et g) sphériques, (b,e et h) oblates et (c,f et i) prolates. La fraction volumique en NPs est de 1%. σ varie entre 0 et 0.3.

3.4- Modèle OSDEMT

3.4.1- Introduction

L'intérêt des expérimentateurs pour les nanocomposites anisotropes plasmoniques a commencé vers le milieu des années 90 [61] et a augmenté récemment en raison de leurs propriétés électromagnétiques uniques et remarquables. Les NPs métalliques présentent des propriétés optiques et physiques intéressantes qui dépendent principalement de leur forme, de leur taille et du milieu environnant [40,62–64]. Leurs propriétés optiques particulières sont dues à leur interaction avec la lumière visible, qui provoque des oscillations cohérentes de leurs électrons libres aussi appelée résonance plasmon. Le contrôle de la morphologie des NPs et de leur interface avec le milieu hôte permet un réglage fin des oscillations plasmoniques, qui peut être utilisé pour concevoir nouveaux dispositifs photoniques [65–70]. Les NPs anisotropes peuvent présenter jusqu'à trois fréquences de résonance plasmon comme montré dans la deuxième section de ce chapitre. Cette propriété permet de créer des dispositifs plasmoniques optiquement ajustables [71–74]. Un nanocomposite composé de NP anisotropes et dispersées dans l'espace sans orientation préférentielle perd son anisotropie à l'échelle macroscopique. Afin d'ajuster finement le tenseur diélectrique des nanocomposites et de contrôler leur réponse plasmonique, l'orientation des NPs doit être maintenue. Par exemple, des réseaux de NBs et de nanofils ont été utilisés pour fabriquer des métamatériaux hyperboliques [67,72,75–87] des polariseurs [88,89] ou des capteurs de déformation [72,90,91].

Le contrôle de la forme et de l'orientation des NP est donc crucial pour concevoir des nanocomposites aux propriétés uniformes. Cependant, les processus courants d'auto-orientation des NBs [87,92–97] conduisent inévitablement à des populations de NBs présentant une distribution d'orientation. L'intérêt pour les nanocomposites anisotropes requiert la modélisation de leurs propriétés optiques. Les temps de calculs [98] associés aux approches de modélisation courantes telles que la méthode des éléments finis (Boundary Element Method BEM) [34,49,99,100], la méthode des différences finies dans le domaine temporel (Finite Difference Time Domain FDTD) [33,101–108] et la méthode de la T-matrice (T-Matrix) [98,109,110] ne permettent pas de modéliser les propriétés optiques d'un grand nombre de NPs.

Par conséquent, l'utilisation de théories des milieux effectifs [50–52,111–123] est une alternative efficace [62,118]. Gans [41] a proposé une théorie pour calculer les propriétés optiques des particules anisotropes qui, cependant, ne prend pas en compte les distributions de

forme et d'orientation des NPs. Deux cas extrêmes ont été considérés par cet auteur : des NPs parfaitement ou aléatoirement orientées. Giordano [124,125] a proposé une approche similaire pour calculer les propriétés diélectriques effectives de tels nanocomposites en se basant sur l'approximation de Bruggeman [52] mais sans tenir compte de la distribution de la forme des NP. Gilliot *et al.* [126] ont utilisé la théorie généralisée du milieu effectif de Maxwell Garnett pour des NPs de cobalt ellipsoïdales. Cependant, ces auteurs ont négligé les distributions de forme et d'orientation en ne considérant qu'une forme ellipsoïdale de NP parfaitement orientées parallèlement à un axe. Notre équipe a récemment introduit une nouvelle théorie du milieu effectif appelée Shape Distributed Effective Medium Theory (SDEMT) [57]. Cette théorie introduite dans la section précédente, permet de modéliser les propriétés optiques d'une collection de NPs ellipsoïdales qui présentent une distribution de forme. Ce modèle a été successivement utilisé pour extraire la distribution de forme des NPs d'argent et d'or à partir de leurs spectres d'absorption ou ellipsométriques [4,57,62,63,127]. Dans cette section, nous améliorons ce modèle pour inclure non seulement la distribution de forme des NPs, mais aussi leur distribution d'orientation. Après avoir présenté le modèle, appelé "Orientation and Shape Distributions Effective Medium Theory" (OSDEMT), nous montrons les résultats de simulations du tenseur diélectrique effectif de matériaux nanocomposites contenant des NPs d'or avec plusieurs configurations d'orientation et de distribution de forme. En outre, nous étudierons les effets des distributions de forme et d'orientation sur la réponse plasmonique du nanocomposite. Nous confrontons ensuite le modèle OSDEMT à l'expérience en ajustant des spectres expérimentaux extraits de la littérature [128]. Ces spectres sont obtenus sur une suspension de NBs d'or dans le toluène soumis à un champ électrique. Les NBs tendent à s'aligner parallèlement au champ électrique. Nous montrons enfin que l'OSDEMT permet d'extraire la distribution de rapport d'aspect et le paramètre d'ordre nématique 3D des NPs.

3.4.2- Formulation

Nous considérons un nanocomposite constitué de NPs ellipsoïdales dispersées dans une matrice diélectrique homogène et isotrope. Ces NPs sont partiellement alignées selon une direction donnée. Nous rappelons que les moyennes spatiales du champ électrique $\langle\vec{E}\rangle$ et du champ de déplacement $\langle\vec{D}\rangle$ dans le nanocomposite sont liées entre elles par la relation constitutive suivante:

$$\langle\vec{D}\rangle = \varepsilon_{eff}\langle\vec{E}\rangle. \quad (36)$$

ε_{eff} est le tenseur diélectrique effectif du nanocomposite. En considérant l'approximation du champ moyen, les champs $\langle\vec{E}\rangle$ et $\langle\vec{D}\rangle$ peuvent se décomposer en deux contributions :

$\langle\vec{D}\rangle = (1-f)\varepsilon_m\langle\overrightarrow{E_m}\rangle + f\varepsilon_{np}\langle\overrightarrow{E_{np}}\rangle$, (37)

$\langle\vec{E}\rangle = (1-f)\langle\overrightarrow{E_m}\rangle + f\langle\overrightarrow{E_{np}}\rangle$, (38)

où $f$est la fraction volumique occupée par les NPs. $\langle\overrightarrow{E_m}\rangle$ et $\langle\overrightarrow{E_{np}}\rangle$ sont respectivement les moyennes spatiales des champs électriques dans la matrice et dans les NPs. ε_m et ε_{np} sont respectivement les fonctions diélectriques du milieu hôte et des NPs. Pour le référentiel de la i ème NP, nous introduisons un repère local orthonormé ($\overrightarrow{e_{x,i}}$, $\overrightarrow{e_{y,i}}$, $\overrightarrow{e_{z,i}}$), dont les vecteurs de base $\overrightarrow{e_{x,i}}$, $\overrightarrow{e_{y,i}}$, $\overrightarrow{e_{z,i}}$ sont colinéaires aux 3 axes principaux de la NP (Fig. II.21(a)). Dans la limite quasistatique, le champ dans la matrice $\overrightarrow{E_m}$ et dans la i ème NP $\overrightarrow{E_{np,i}}$ sont reliés entre eux par :

$\overrightarrow{E_{np,i}} = \beta_i\overrightarrow{E_m}$. (39)

Dans le référentiel local de la i ème NP, β_i s'exprime comme suit :

$$\beta_i = \begin{pmatrix} \beta_{1,i} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_{2,i} & 0 \\ 0 & 0 & \beta_{3,i} \end{pmatrix}, (40)$$

avec $\beta_{j,i} = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_{j,i}(\varepsilon_{np}-\varepsilon_m)}$, j=1,2,3. (41)

$L_{1,i} \leq L_{2,i} \leq L_{3,i}$ sont les facteurs de dépolarisation de la i ème NP le long de ses axes principaux. Ces paramètres, qui varient de 0 à 1, dépendent uniquement de la forme de la NP. Ils doivent respecter la règle de la somme suivante :

$\sum_{k=1}^{3} L_{k,i} = 1$. (42)

Dans la suite, nous considérons que le matériau nanocomposite est composé de NBs assimilés à des NPs prolates $\left(L_{1,i} = \frac{1-L_{2,i}}{2}\right)$. En considérant la symétrie axiale des NBs, nous pouvons conclure que $L_{2,i} = L_{3,i}$ et $\beta_{2,i} = \beta_{3,i}$. $L_{1,i}$ peut-être exprimé en fonction du rapport d'aspect (r_i) du i ème NB défini comme le rapport entre son petit et son grand diamètre de Féret.

$$L_{1,i}(r_i) = \frac{r_i^2}{1-r_i^2}\left(-1 + \frac{1}{2\sqrt{1-r_i^2}}\ln\left(\frac{1+\sqrt{1-r_i^2}}{1-\sqrt{1-r_i^2}}\right)\right). \quad (43)$$

Pour une fraction volumique suffisamment faible ($f \leq 30\%$) [129] en NPs, les interactions interparticules peuvent être négligées et le champ à l'intérieur de la matrice peut être considéré comme homogène. Dans cette condition, les champs électriques moyens à l'intérieur des NPs et de la matrice sont déduits de l'équation (44) :

$< \overrightarrow{E_{np}} >= \beta < \overrightarrow{E_m} >$ avec $\beta =< P_i \beta_i P_i^{-1} >$. (44)

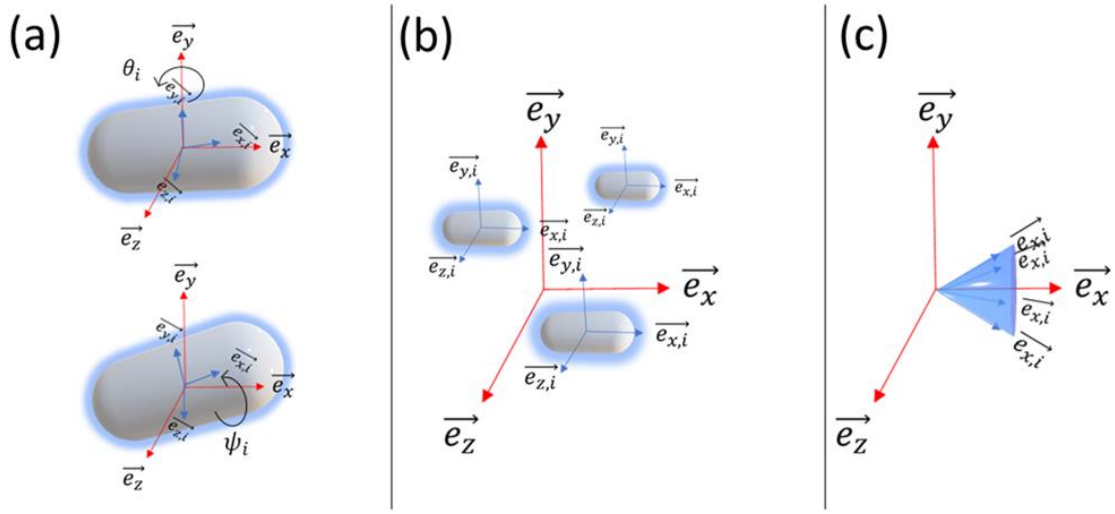

Figure II.21: (a) Repère local relatif à un NB. (b). NB parfaitement aligné avec $\overrightarrow{e_x}$, (c) NP partiellement alignés en $\overrightarrow{e_x}$ générant un cône autour de $\overrightarrow{e_x}$. $\theta_i$et $\psi_i$sont respectivement des angles de rotation autour $\overrightarrow{e_y}$ de et $\overrightarrow{e_x}$,.

Cette équation est exprimée dans le référentiel du laboratoire ($\overrightarrow{e_x}$, $\overrightarrow{e_y}$, $\overrightarrow{e_z}$). P_i est la matrice de transfert du référentiel local du i ème NB au référentiel du laboratoire. Le tenseur diélectrique effectif du milieu nanocomposite est donc :

$$\varepsilon_{eff} = \left[(1-f)\varepsilon_m \mathrm{I} + f\varepsilon_{np}\beta\right][(1-f)\mathrm{I} + f\beta]^{-1}. \quad (45)$$

Le terme I est la matrice d'identité 3x3. L'équation (45) généralise le modèle SDEMT aux nanocomposites anisotropes dont l'anisotropie est induite par l'orientation des NBs. Le rapport d'aspect et les distributions d'orientation des NBs sont contenus dans le terme β. Dans ce qui suit, nous supposons que les NBs sont plus ou moins alignés le long de la direction $\overrightarrow{e_x}$ illustrée sur la figure II.21(b).

L'orientation du i^{ème} NB est obtenue comme suit. L'axe longitudinal du NB est initialement orienté selon la direction $\overrightarrow{e_x}$. Ce NB subit ensuite une rotation d'un angle θ_i autour du vecteur unitaire $\overrightarrow{e_y} = (0\ 1\ 0)^T$. Enfin, une autre rotation d'un angle ψ_i est effectuée autour du vecteur unitaire $\overrightarrow{e_x}$. D'après la formule de rotation d'Euler-Rodrigues [125], ces rotations sont décrites par les matrices de transfert suivantes :

$$R_{1i} = \exp\left(\overrightarrow{e_y}\theta_i\right) = I + y\sin(\theta_i) + y^2(1-\cos(\theta_i)), \quad (46)$$

$$R_{2i} = \exp(\overrightarrow{e_x}\psi_i) = I + x\sin(\psi_i) + x^2(1-\cos(\psi_i)), \quad (47)$$

avec $x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ et $y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$.

Ces matrices de transfert permettent d'exprimer β_i dans le référentiel du laboratoire $(\overrightarrow{e_x}, \overrightarrow{e_y}, \overrightarrow{e_z})$. Ainsi, on obtient β en moyennant les β_i par les distributions de rapport d'aspect et d'angles d'orientation $\theta_i$et ψ_i des NBs :

$$\beta = < \exp(\overrightarrow{e_x}\psi_i)\exp\left(\overrightarrow{e_y}\theta_i\right)\beta_i \exp\left(\overrightarrow{e_y}\theta_i\right)^{-1}\exp(\overrightarrow{e_x}\psi_i)^{-1} >. \quad (48)$$

En supposant que l'angle ψ_i soit décrit par une distribution uniforme dans la gamme $[0; 2\pi]$ rad, nous obtenons :

$$\beta = \frac{<\beta_1>+2<\beta_2>}{3}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} + \frac{S_{3D}(<\beta_1>-<\beta_2>)}{3}\begin{pmatrix}2 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}, (49)$$

avec:

$$<\beta_1>= \int_0^1 P_r(r)\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m+L_1(r)(\varepsilon_{np}-\varepsilon_m)}dr, (50)$$

$$<\beta_2>= \int_0^1 P_r(r)\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m+0.5(1-L_1(r))(\varepsilon_{np}-\varepsilon_m)}dr. (51)$$

$P_r(r)$ est la distribution du rapport d'aspect des NBs. Le paramètre d'ordre nématique tridimensionnel des NBs (S_{3D}) qui décrit leur distribution d'orientation, est donné par :

$$S_{3D} = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} P_\theta(\theta_i)\left(\frac{3}{2}cos^2(\theta_i) - \frac{1}{2}\right)d\theta_i. (52)$$

$P_\theta(\theta_i)$ est la distribution de l'angle d'orientation θ_i des NBs. Nous supposons que cette distribution présente une symétrie paire. S_{3D} varie entre -0,5 et 1 et peut être facilement mesuré par microscopie électronique à transmission en mode tomographie [130]. Si $S_{3D} = 1$, les NBs sont parfaitement alignés le long de $\overrightarrow{e_x}$. Si $S_{3D} = -0.5$, le grand axe des NBs est aléatoirement orienté dans le plan $(\overrightarrow{e_y}, \overrightarrow{e_z})$ comme illustré sur la figure II.22. Dans ces cas, la combinaison des équations (40) et (44), conduit à un tenseur diélectrique effectif diagonal :

$$\varepsilon_{eff} = \begin{pmatrix}\varepsilon_{eff_{11}} & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_{eff_{22}} & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_{eff_{22}}\end{pmatrix}, (53)$$

$$\text{avec } \begin{cases}\varepsilon_{eff_{kk}} = \frac{(1-f)\varepsilon_m \mathrm{I} + f\varepsilon_{np}<\beta_k>}{(1-f)\mathrm{I}+f<\beta_k>}, k = 1{,}2 \text{ pour } S_{3D} = 1\\ \varepsilon_{eff_{11}} = \frac{(1-f)\varepsilon_m \mathrm{I} + f\varepsilon_{np}<\beta_2>}{(1-f)\mathrm{I}+f<\beta_2>} \text{ et } \varepsilon_{eff_{22}} \frac{(1-f)\varepsilon_m \mathrm{I} + 0.5\, f\varepsilon_{np}(<\beta_1>+<\beta_2>)}{(1-f)\mathrm{I}+0.5f(<\beta_1>+<\beta_2>)} \text{ pour } S_{3D} = -0.5\end{cases}.$$

(54)

Ainsi, le nanocomposite est un matériau uniaxial avec un axe optique parallèle à $\overrightarrow{e_x}$. Pour $S_{3D} = 0$, nous trouvons :

$$\varepsilon_{eff_{11}} = \varepsilon_{eff_{22}} = \frac{(1-f)\varepsilon_m \mathrm{I} + f\varepsilon_{np}(<\beta_1>+2<\beta_2>)/3}{(1-f)\mathrm{I}+f(<\beta_1>+2<\beta_2>)/3}. \quad (55)$$

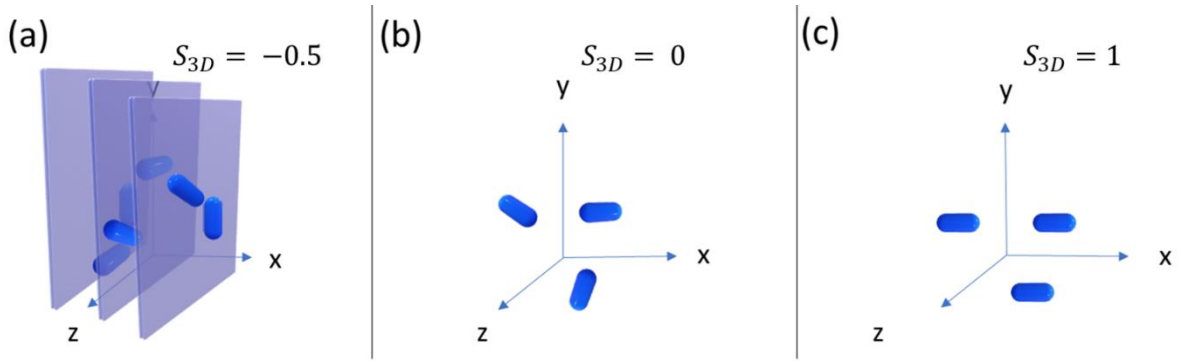

Figure II.22 : Schéma des NBs (a) alignés aléatoirement dans le plan $(\overrightarrow{e_y}, \overrightarrow{e_z})$ *pour* $S_{3D} = -0{,}5$*, (b) alignés aléatoirement dans l'espace* $(\overrightarrow{e_x}, \overrightarrow{e_y}, \overrightarrow{e_z})$ *pour* $S_{3D} = 0$*, et (c) alignés dans une direction parallèle à* $\overrightarrow{e_x}$ *pour* $S_{3D} = 1$ *(c).*

Dans ce dernier cas, le nanocomposite est isotrope avec une fonction diélectrique effective décrite par la théorie classique SDEMT. Cette configuration est obtenue pour des NBs orientés aléatoirement. Une autre configuration intéressante apparaît lorsque θ_i est égal à l'angle magique ($P_\theta(\theta_i) = \delta(\theta_i - 54.74°)$). Dans ce cas, tous les NBs sont situés à la surface d'un cône avec un axe de symétrie $\overrightarrow{e_x}$ et un angle au sommet égal à l'angle magique. Malgré l'alignement partiel des NB, S_{3D}est toujours égal à 0 et le nanocomposite est isotrope. En effet, pour obtenir cette configuration, les NBs sont placés le long des arrêtes d'un cube. Ce cube est mis en rotation autour de son axe [111] qui coïncide avec $\overrightarrow{e_x}$.

3.4.3- Effet du rapport d'aspect sur les propriétés optiques des NBs parfaitement orientés

L'impact du rapport d'aspect et des distributions d'orientation des NBs sur les propriétés optiques du nanocomposite est évalué au moyen de simulations basées sur le modèle SDEMT. Le nanocomposite considéré est constitué de NBs d'argent dans une matrice de PVA. La fraction volumique des NBs a été fixée à 1 %. Nous supposons que la distribution des rapports d'aspect $P(r)$ des NBs est décrite par une distribution gaussienne tronquée qui s'écrit :

$$P(r) = N\varphi\left(\frac{r-r_m}{\sigma}\right)\prod_{0,1}(r). \quad (56)$$

$\varphi\left(\frac{r-r_m}{\sigma}\right)$ est une distribution gaussienne avec une valeur moyenne r_m et un écart type σ. N est une constante de normalisation. $\prod_{0,1}(r)$ est la distribution boxcar, également connue sous le nom de distribution rectangulaire qui a pour but de tronquer la distribution gaussienne entre 0 et 1. La figure II.23 illustre l'impact de r_m sur le tenseur diélectrique effectif de NBs parfaitement orientés ($S_{3D} = 1$). Ces simulations ont été réalisées en considérant une distribution de rapport d'aspect monodisperse ($\sigma = 0$). A noter que la bande de résonance plasmon est clairement observée sur la partie imaginaire de $\varepsilon_{eff_{11}}$et $\varepsilon_{eff_{22}}$. Leur partie réelle présente une variation significative autour de la résonance plasmon conformément aux relations de Kramers-Kronig [131–133]. Il apparaît également que la position de la résonance plasmon dépend de la valeur moyenne r_m du rapport d'aspect des NBs. Comme prévu, pour les NPs sphériques monodispersées ($r_m = 1$), les évolutions de $\varepsilon_{eff_{11}}$et $\varepsilon_{eff_{22}}$sont identiques. En effet, le nanocomposite est isotrope et présente une seule bande de résonance plasmon située à 420 nm. En revanche, en raison de la symétrie des NBs de rapport d'aspect différent de 1, le nanocomposite devient un matériau anisotrope uniaxe et présente deux bandes de plasmon. Ces bandes sont associés au mode de résonance plasmon L-SPR et T-SPR. Le mode L-SPR et T-SPR sont respectivement observés sur $\varepsilon_{eff_{11}}$ et $\varepsilon_{eff_{22}}$. Ils peuvent donc sélectivement excités *via* une polarisation parallèle ou perpendiculaire au grand axe des NBs. Conformément à la condition de Fröhlich [42], les bandes L-SPR et T-SPR sont respectivement décalées vers le rouge et vers le bleu à mesure que le rapport d'aspect des NBs diminue. En effet, l'interaction entre le champ électrique de la lumière et les NBs induit une séparation de charges entre les électrons libres et le noyau métallique ionique qui conduit à une force de rappel due à l'interaction coulombienne. Pour le mode L-SPR, l'amplitude de cette force de rappel et donc la fréquence d'oscillation des électrons libres diminue à mesure que le diamètre de Feret maximum des NBs augmente et *vice versa* pour le mode T-SPR. Selon plusieurs travaux [105,134–136], les décalages observés pour les bandes L-SPR sont plus importants que ceux des bandes T-SPR. Ces dernières ont une amplitude plus faible que celle de la bande L-SPR. En effet, la bande T-SPR se chevauche avec la contribution des transitions interbandes. La bande T-SPR est atténuée par ces transitions. De plus, l'amplitude de la bande L-SPR diminue avec l'augmentation du rapport d'aspect. Ce résultat provient de l'écrantage du champ le long du petit axe des NBs.

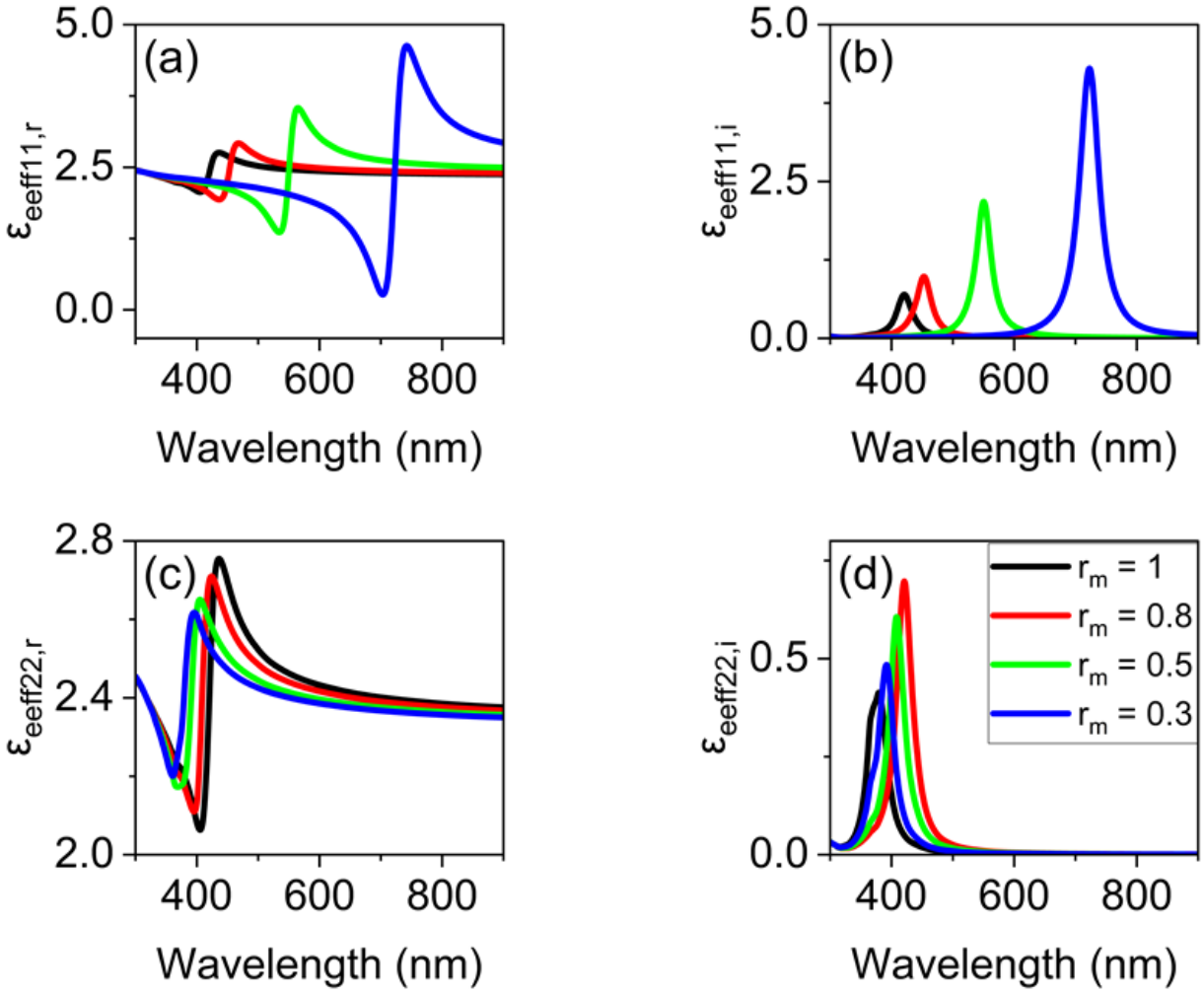

Figure II.23 : Impact de la valeur moyenne du rapport d'aspect des NBs d'Ag ($S_{3D} = 1$) parfaitement orientés dans une matrice de PVA sur la partie réelle (a)(c) et (b)(d) la partie imaginaire de (a)(b). $\varepsilon_{eff_{11}}$ et (c)(d) $\varepsilon_{eff_{22}}$. La fraction volumique et l'écart type de la distribution du rapport d'aspect sont respectivement fixés à 1 % et 0.

Afin d'étudier l'influence de la largeur de la distribution du rapport d'aspect sur les propriétés optiques des NPs, des simulations ont été réalisées en faisant varier l'écart-type de la distribution. Les NBs sont supposés parfaitement alignés. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure II.24. La valeur moyenne du rapport d'aspect et la fraction volumique sont respectivment fixées à 0,5 et à 1%. Comme illustré sur les figures II.24 (c) (d), $\varepsilon_{eff_{22}}$ est peu affecté par la largeur de la distribution du rapport d'aspect. En effet, dans le cas de NBs parfaitement alignés suivant la direction $\overrightarrow{e_x}$, la position de la bande T-SPR ne varie pas

significativement avec le rapport d'aspect (Fig. II.24). Au contraire, la bande L-SPR observée sur la partie imaginaire de $\varepsilon_{eff_{11}}$s'élargit et son amplitude diminue à mesure que la largeur de la distribution des rapports d'aspect augmente. Ce comportement est en accord avec les résultats expérimentaux récents qui montrent que la bande L-SPR est plus sensible à la distribution de forme des NPs que la bande T-SPR [128,137]. Cet élargissement asymétrique observé et la queue d'absorption prononcée qui en résulte à grande longueur d'onde peuvent être considérés comme le résultat de la distribution de la position de la bande L-SPR des NBs. Cela suggère que l'asymétrie de la queue de la bande L-SPR dans la région rouge du spectre (Fig. II.24 (b)) peut être utilisée comme estimateur de la largeur de la distribution des rapports d'aspect.

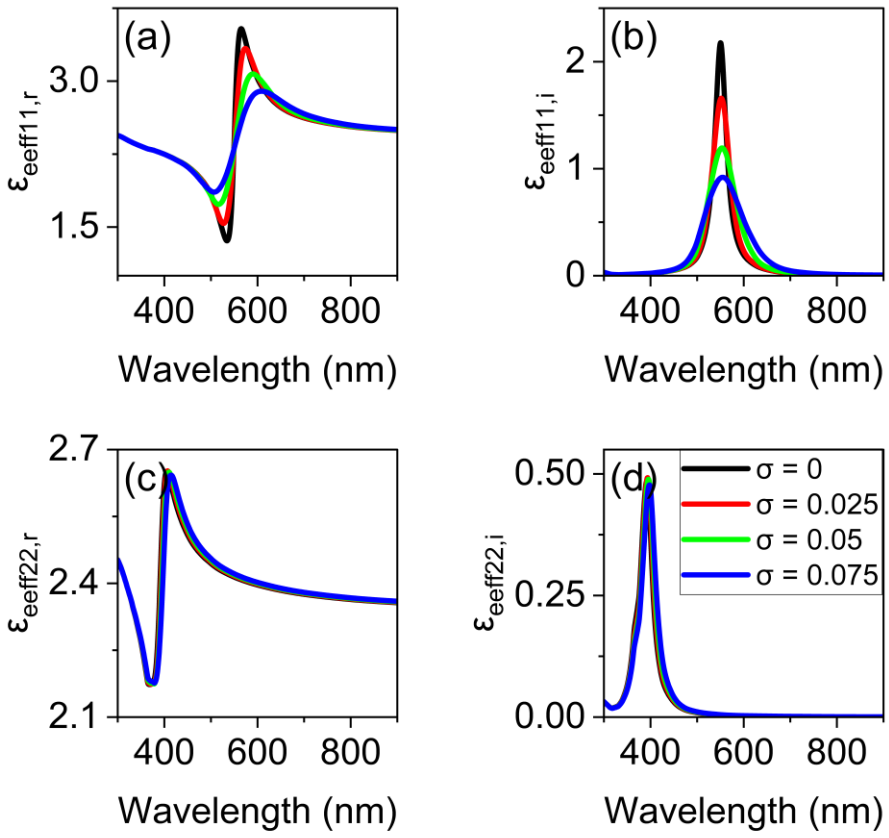

Figure II.24 : Impact de l'écart type de la distribution des rapports d'aspect des NBs d'Ag ($S_{3D} = 1$) parfaitement orientés et intégrés dans une matrice de PVA sur la partie réelle (a)(c) et (b)(d) la partie imaginaire de (a)(b) $\varepsilon_{eff_{11}}$ et (c)(d) $\varepsilon_{eff_{22}}$. La fraction volumique et la valeur moyenne de la distribution du rapport d'aspect sont fixées respectivement à 1 % et 0,5.

La figure II.25 montre une comparaison entre les fonctions diélectriques effectives d'un ensemble de NPs parfaitement sphériques ($r_m = 1, \sigma = 0$) et un ensemble de NP distribués en rapport d'aspect mais majoritairement composés de NP sphériques ($r_m = 1, \sigma = 0.075$). Les simulations sont effectuées pour deux valeurs différentes du paramètre d'ordre nématique 3D $S_{3D} = 0$ et $S_{3D} = 1$ et pour une fraction volumique de NPs fixée à 1 %. Comme prévu, le nanocomposite constitué de NPs parfaitement sphériques est isotrope quelle que soit la valeur de S_{3D}. Les nanocomposites restent également isotropes lorsque les NPs sont à la fois distribuées en forme et orientées de manière aléatoire ($S_{3D} = 0$). Cependant, une anisotropie inattendue apparaît pour le nanocomposite avec des NP quasi-sphériques lorsque $S_{3D} = 1$. Cela s'explique par la contribution significative des NPs ellipsoïdales contenues dans le nanocomposite qui sont orientées dans la direction $\overrightarrow{e_x}$ ($S_{3D} = 1$). Ces résultats suggèrent que la distribution de forme des NPs orientées peut toujours donner lieu à une réponse anisotrope du nanocomposite. Un résultat similaire a été prouvé expérimentalement par Battie *et al.* [138].

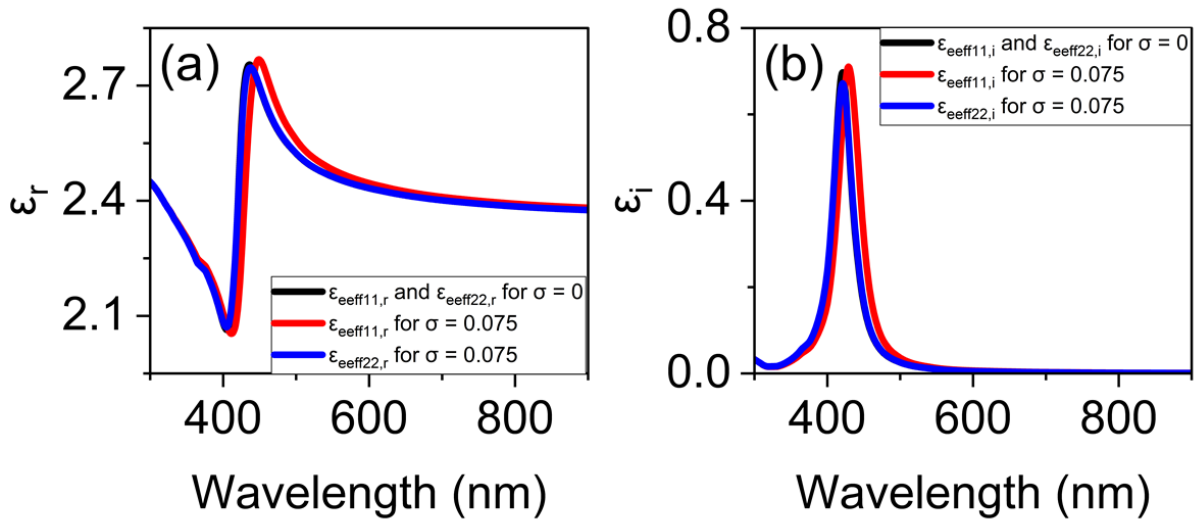

Figure II.25 : (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire des fonctions diélectriques effectives des NPs parfaitement sphériques ($r_m = 1, \sigma = 0$) et une collection de NP distribuées en forme majoritairement composées de NPs d'Ag sphériques ($r_m = 1, \sigma = 0.075$) dans une matrice de PVA. Le paramètre S_{3D} est fixé à 1.

3.4.4- Effet du paramètre d'ordre nématique

La figure II.26 illustre l'effet de la distribution des orientations des NBs sur les propriétés optiques d'une collection de NP d'argent. Les simulations ont été réalisées en faisant varier les valeurs de l'ordre nématique 3D (S_{3D}) entre -0,5 et 1. La fraction volumique, l'écart type et la valeur moyenne de la distribution du rapport d'aspect des NPs sont respectivement fixés à 1 %, 0 et 0,3. On observe sur la figure II.26 que le paramètre d'ordre nématique 3D a un impact significatif sur les amplitudes des modes T-SPR et L-SPR. Pour $S_{3D} \neq 0$, le nanocomposite est uniaxe avec un axe optique parallèle $\overrightarrow{e_x}$ tandis que pour $S_{3D} = 0$, le nanocomposite est isotrope. Contrairement au cas des NBs parfaitement alignés ($S_{3D} = 1$) pour lesquels les modes L-SPR et T-SPR sont complètement dissociés, les deux modes sont observés simultanément sur $\varepsilon_{eff_{11}}$ et $\varepsilon_{eff_{22}}$pour -0,5 $< S_{3D} <$ 1. Lorsque le paramètre S_{3D} diminue, l'amplitude de la bande T-SPR observée sur $\varepsilon_{eff_{11}}$augmente alors que celle de la bande L-SPR tend à disparaître. Les variations inverses sont observées sur $\varepsilon_{eff_{22}}$au fur et à mesure que le paramètre S_{3D} diminue. Dans ce cas, l'axe longitudinal des NBs tend à s'orienter aléatoirement dans le plan dans le plan ($\overrightarrow{e_y}, \overrightarrow{e_z}$). En conséquence, dans le cas limite de $S_{3D} = -0.5$, la bande L-SPR n'est observée que sur $\varepsilon_{eff_{22}}$tandis que la bande T-SPR est simultanément observée sur $\varepsilon_{eff_{11}}$et $\varepsilon_{eff_{22}}$. En d'autres termes, l'amplitude relative des bandes L-SPR et T-SPR constitue un estimateur de la distribution d'orientation des NBs. Les positions des bandes L-SPR et T-SPR ne dépendent pas du paramètre d'ordre nématique 3D. En effet, d'après la condition de Fröhlich, celles-ci ne sont liées qu'à la valeur moyenne de la distribution du rapport d'aspect des NPs.

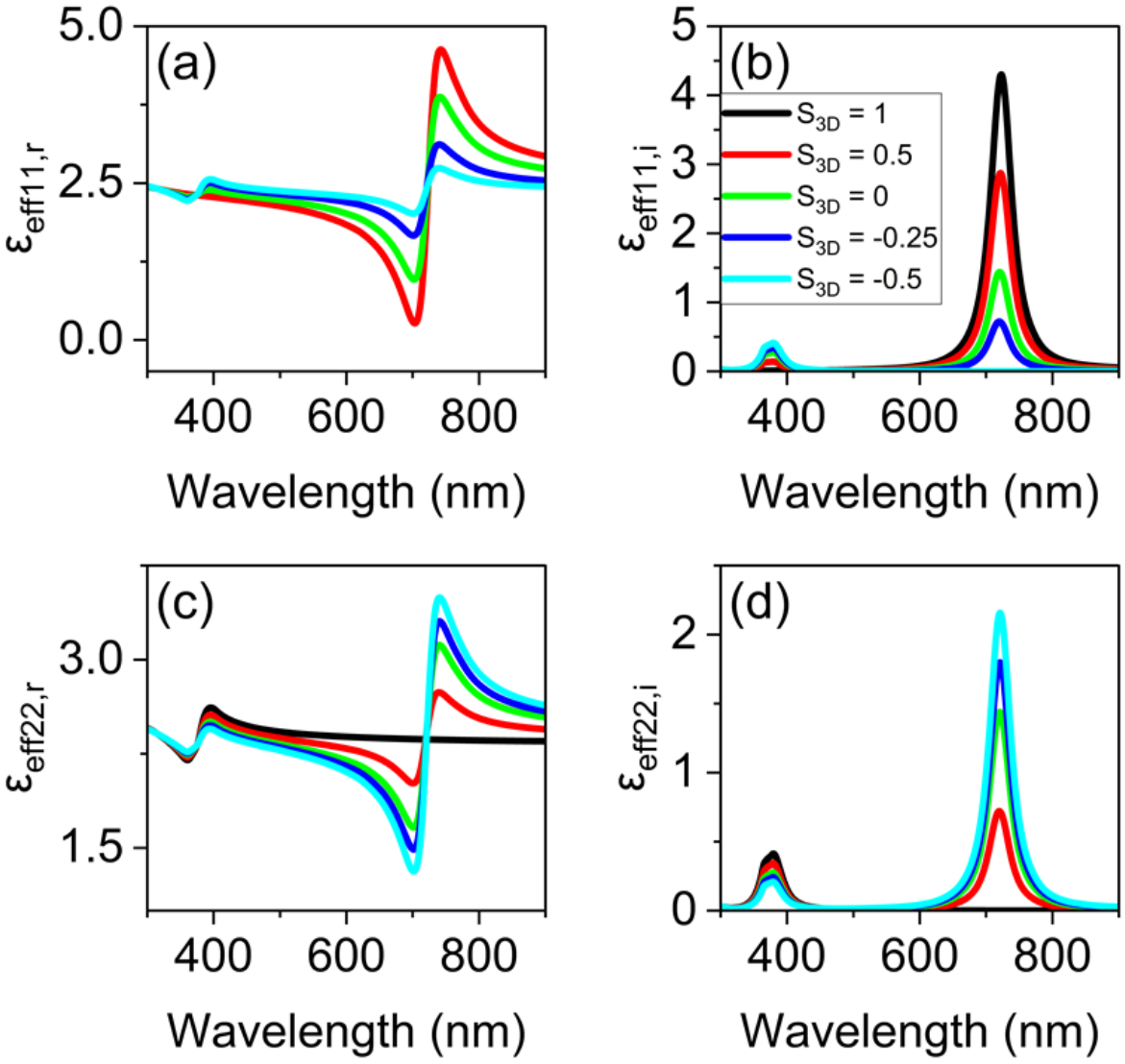

Figure II.26 : Impact du paramètre d'ordre S_{3D} des NBs d'Ag situés dans une matrice de PVA sur la partie réelle (a)(c) et (b)(d) la partie imaginaire de (a)(b) $\varepsilon_{eff_{11}}$ et (c)(d) $\varepsilon_{eff_{22}}$. La fraction volumique est de 1%. La valeur moyenne et l'écart type de la distribution des rapports d'aspect sont respectivement fixés à 0,3 et 0.

De plus, le modèle OSDEMT permet aussi d'évaluer la biréfringence du nanocomposite définie par :

$$\Delta n = Re\left(\sqrt{\varepsilon_{eff_{11}}} - \sqrt{\varepsilon_{eff_{22}}}\right). \quad (57)$$

Pour de petites fractions volumiques en NPs, le développement de Taylor au premier ordre de l'équation (55) donne :

$$\Delta n = f S_{3D}\, Re\left(\frac{(<\beta_1>-<\beta_2>)(\varepsilon_{np}-\varepsilon_m)}{2n_m}\right), \quad (58)$$

avec n_ml'indice de réfraction de la matrice. La figure II.27 montre l'évolution de la biréfringence du nanocomposite pour plusieurs valeurs du paramètre d'ordre nématique 3D. Les simulations ont été réalisées pour une fraction volumique de NPs de 1%, un rapport d'aspect moyen $r_m = 0.3$ et un écart-type $\sigma = 0$. D'après la figure II.27, on observe que la biréfringence présente une forte variation des deux côtés des résonances du plasmon. Ces variations sont plus prononcées pour la bande L-SPR que pour celles de la bande T-SPR. En effet, cette dernière est plus amortie en raison de sa proximité avec la région interbande de l'or. On observe également que l'amplitude de la biréfringence diminue lorsque le paramètre S_{3D} tend vers 0 et change de signe lorsque ce paramètre devient négatif. Ainsi, les distributions d'orientation et de rapport d'aspect peuvent être utilisées pour concevoir des métamatériaux anisotropes avec une forte biréfringence.

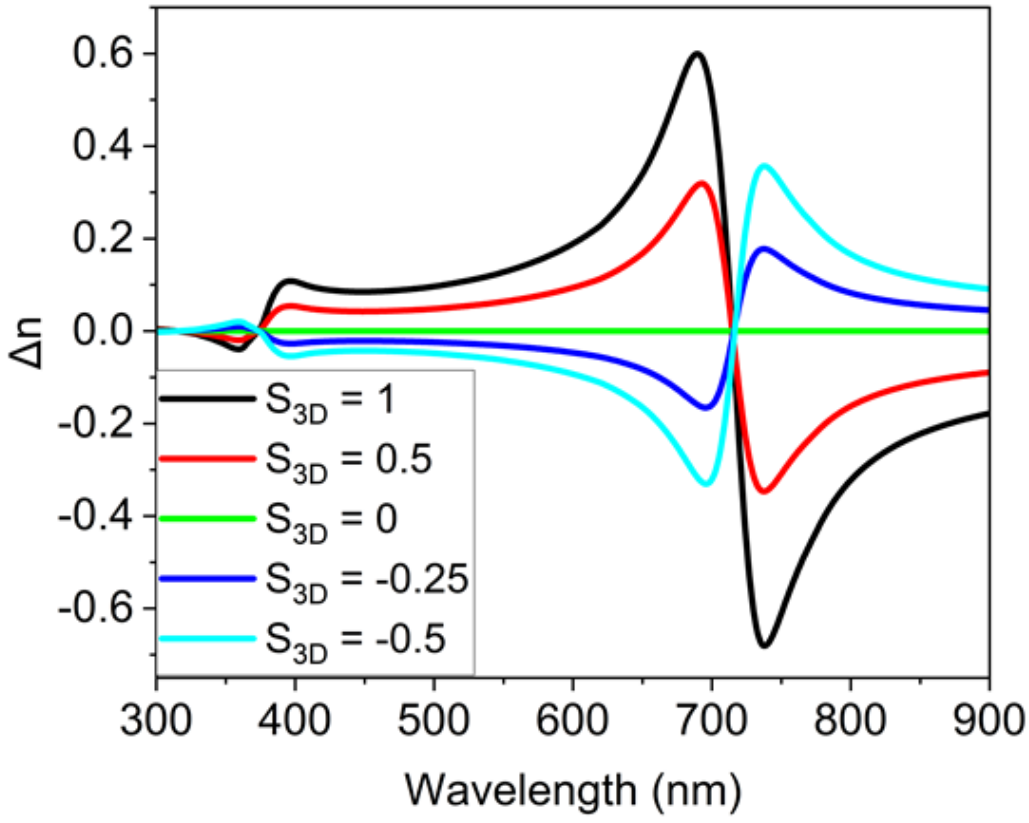

Figure II.27 : Evolution de la biréfringence effective de NBs d'Ag situés dans une matrice de PVA avec le paramètre d'ordre S_{3D}. La fraction volumique est de 1%. La valeur moyenne et l'écart-type de la distribution des rapports d'aspect sont respectivement fixés à 0,3 et 0.

3.4.5- Applications : expérience vs modèle

En 2020, Fukagawa *et al.*[128] ont orienté des NBs d'or de rapport d'aspect 0,25 dans une suspension de toluène en appliquant un champ électrique continu. L'amplitude du champ est comprise entre 0 à 4 V/µm. La configuration expérimentale consiste en une cellule avec des parois latérales transparentes en ITO, servant à la fois de condensateur et de récipient pour la suspension. Les électrodes d'ITO sont séparées par une distance de 600 µm.

Les NPs d'or ont été recouvertes de polystyrène et dispersées dans du toluène. Les propriétés optiques du polystyrène ont été négligées et seules celles de l'or et du toluène ont été prises en compte. Les spectres d'extinction mesurés pour cinq valeurs différentes d'intensité du champ électrique sont tracés sur la figure II.28 (carrés). Ces spectres sont normalisés par la valeur de l'extinction mesurée à 515 nm. Deux bandes de résonance plasmon situées à 515 nm et 895 nm sont observées. Elles sont respectivement associées aux modes T-SPR et L-SPR des NBs. La bande située à 515 nm peut également être attribuée au mode de résonance plasmon de NPs sphériques observés sur l'image TEM dans la référence [137]. Les positions de ces bandes ne dépendent pas de l'amplitude du champ électrique appliqué. D'après les simulations précédentes, ce résultat suggère que la valeur moyenne du rapport d'aspect n'est pas affectée par l'intensité du champ électrique. Cependant, l'amplitude relative des deux modes augmente avec l'intensité du champ électrique. D'après les simulations présentées sur la figure II.26, ce comportement est cohérent avec un alignement des NBs dans la direction du champ électrique.

Dans ce qui suit, le modèle OSDEMT est utilisé pour analyser finement les spectres de la figure II.28. La fonction diélectrique de la matrice a été fixée à celle du toluène. Une distribution bimodale qui consiste en un mélange de nanosphères et de NBs a été prise en compte :

$$P(r) = A\left(\varphi\left(\frac{r-1}{\sigma_s}\right) + N\varphi\left(\frac{r-r_{m,NR}}{\sigma_{NR}}\right)\right)\prod_{0,1}(r). \quad (59)$$

Les premier et deuxième termes entre parenthèses correspondent respectivement à la distribution des NPs sphériques et des NBs. A est un paramètre de normalisation et σ_s et σ_{NR} sont l'écart type de la distribution des rapports d'aspect des populations composées de NPs majoritairement sphériques et des NBs. $r_{m,NR}$ est la valeur moyenne du rapport d'aspect des NBs et N est le rapport entre la fraction volumique des NBs et des NPs sphériques. Ainsi, les paramètres libres sont le paramètre d'ordre S_{3D} nématique et les paramètres A, N, $r_{m,NR}$, σ_{NR} et σ_s définis ci-dessus

Nous utilisons une procédure en deux étapes pour modéliser les données expérimentales de la figure II.28. Premièrement, considérant qu'en l'absence du champ électrique appliqué, les NBs d'or ne sont pas orientés ($S_{3D} = 0$), le spectre correspondant a été considéré comme non normalisé (A = 1 fixe) afin de calculer une pseudo fraction volumique et les distributions de forme des NBs et NPs sphériques. Les distributions obtenues serviront ensuite pour analyser les spectres mesurés sous champ. Dans ce cas, seul le paramètre S_{3D} est déterminé *via* l'algorithme d'optimisation de Levenberg-Marquardt [139]. La figure II.28 montre la comparaison entre les spectres expérimentaux (carrés) et modélisés (lignes pleines) indiquant un accord entre l'OSDEMT et l'expérience.

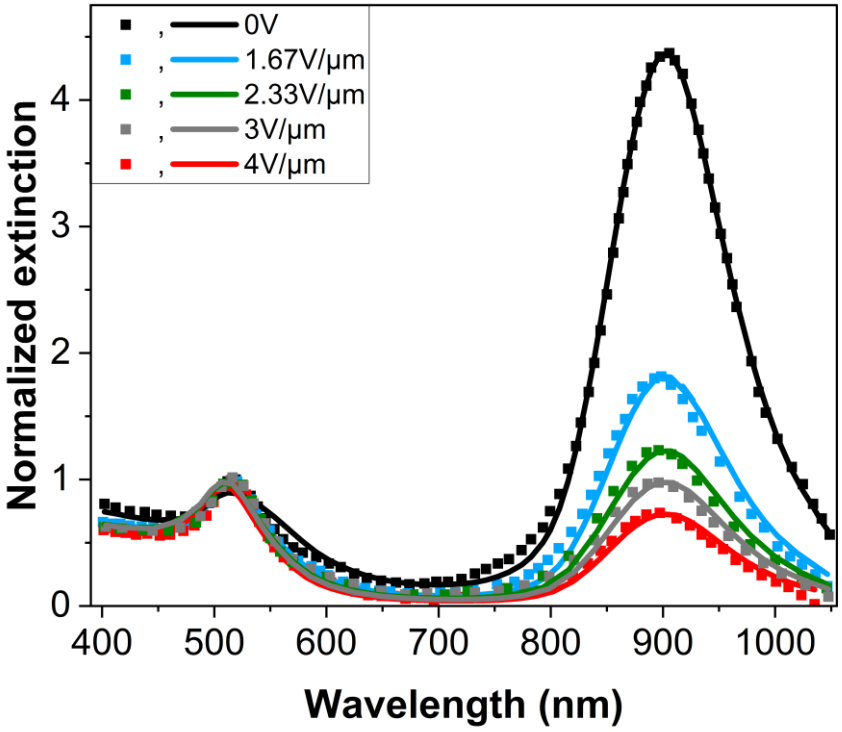

Figure II.28 : Comparaison entre les spectres d'extinction normalisés mesurés (carrés) et modélisés (lignes pleines) obtenus des NBs d'Au dans le toluène. Les spectres sont modélisés à l'aide du modèle OSDEMT. Le champ électrique appliqué varie entre 0 et 4 V/µm. Les spectres mesurés sont extraits de la référence [128].

La distribution des rapports d'aspect des NP estimées par le modèle OSDEMT est rapportée sur la figure II.29. Cette distribution est comparée à celle estimée à partir des images MET données

dans la référence [128]. La figure II.29 montre que la distribution de rapport d'aspect obtenue par le modèle OSDEMT est en bon accord avec celle évaluée par le traitement d'image MET. La distribution de forme estimée par le modèle OSDEMT prédit une distribution bimodale constituée d'une distribution dense et serrée de NBs centrée autour d'un rapport d'aspect de 0,2 et d'une large distribution de NPs majoritairement sphériques. L'analyse des images MET montre une distribution de NBs centrée autour d'un rapport d'aspect de 0,28 et une large distribution pour des rapports d'aspect supérieurs à 0,5. Les légères différences entre les distributions calculées et mesurées peuvent être dues à la représentativité statistique de l'image MET qui est limitée par la taille de l'échantillon. La distribution déterminée par MET a été obtenue en mesurant 1148 NPs, tandis que celle calculée par OSDEMT a été obtenue à partir de l'absorption d'environ 10^9 -10^{11} NPs. Notons également que le MET fournit une distribution pondérée en nombre tandis que le modèle OSDEMT fournit une distribution pondérée en volume.

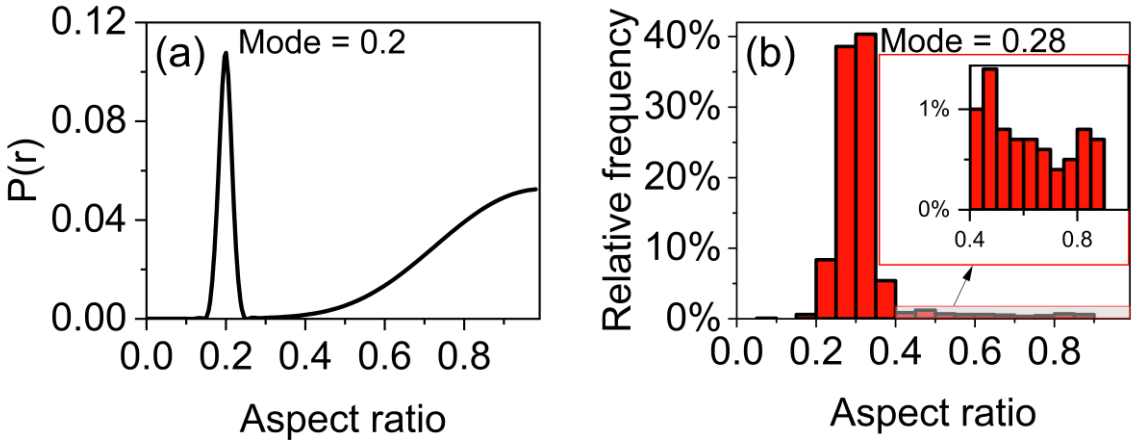

Figure II.29 : Distribution du rapport d'aspect des NPs évaluée à partir de (a) l'analyse des spectres d'extinction par le modèle OSDEMT et (b) MET [128].

L'évolution du paramètre d'ordre nématique 3D estimé par le modèle OSDEMT avec l'amplitude du champ électrique appliqué est présentée sur la figure II.30. En augmentant l'intensité du champ électrique, les NPs d'or ont tendance à s'aligner dans la direction du champ électrique. Sans champ électrique, la valeur du paramètre d'ordre nématique 3D est nulle. La figure II.30 montre que lorsque l'intensité du champ électrique augmente de 1,67 à 4 V/µm, le

paramètre d'ordre nématique 3D augmente de 0,59 à 0,83. Cette dernière valeur pourrait s'expliquer par le désalignement des NBs dû à leur mouvement brownien en suspension.

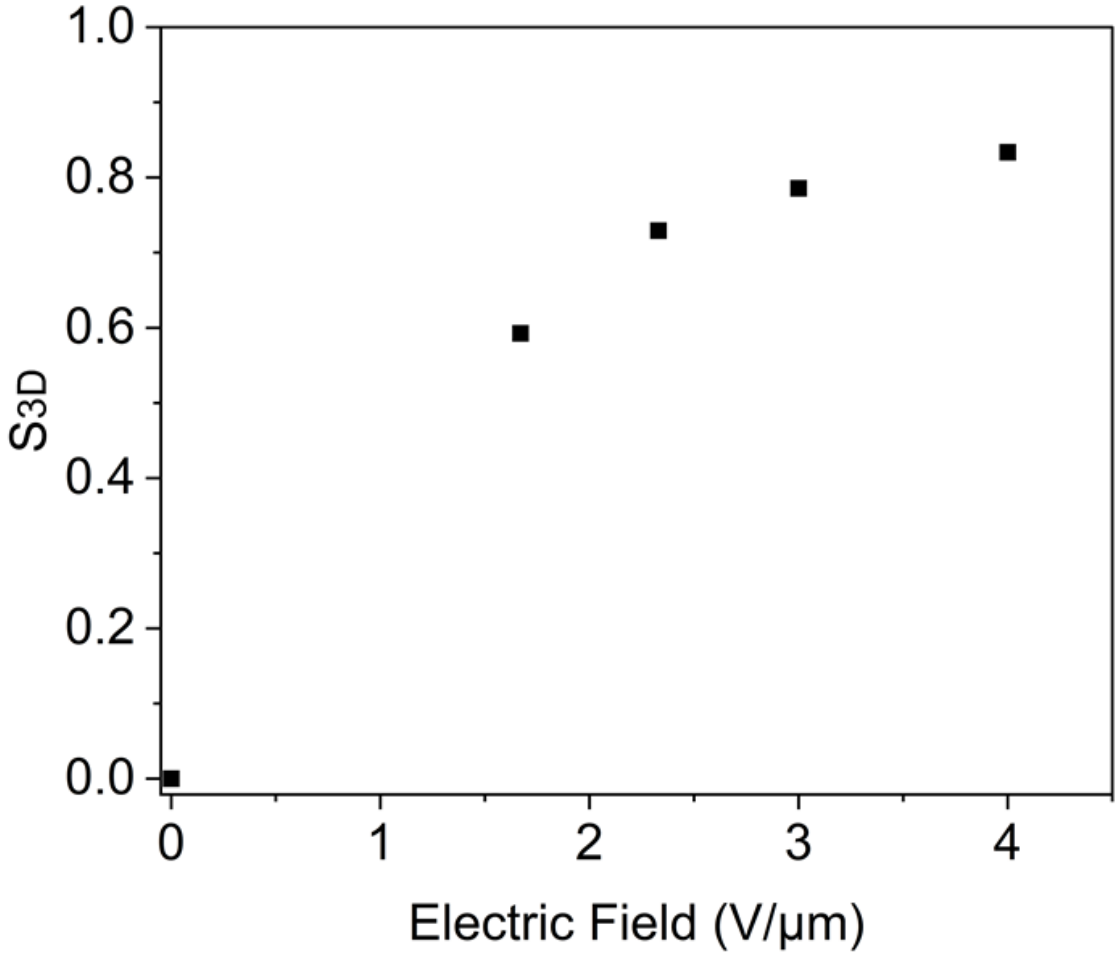

Figure II.30 : Evolution du paramètre S_{3D} déterminé par analyse des spectres d'extinction par le modèle OSDEMT avec l'amplitude du champ électrique appliqué.

Ainsi, l'analyse des spectres d'extinction avec le modèle OSDEMT permet de déterminer à la fois les distributions de forme et d'orientation des NBs. La spectroscopie d'extinction étant un outil de caractérisation non locale, ces distributions peuvent être obtenues sur un nombre conséquent de NPs (généralement 10^{10} -10^{11} NPs). Ainsi, les distributions obtenues par le modèle OSDEMT peuvent être considérées comme statistiquement plus précises que celles obtenues par des outils de caractérisation locaux tels que le MET.

3.4.6- Conclusion de la section

Dans cette section, nous avons introduit la théorie des milieux effectifs OSDEMT en prenant en compte à la fois les distributions de forme et d'orientations des NPs métalliques à l'intérieur d'une matrice diélectrique. Nous avons montré, grâce à des simulations, l'impact des distributions de forme et d'orientation des NBs d'argent sur les fonctions diélectriques effectives. Les résultats des simulations ont révélé la sensibilité des propriétés optiques des nanocomposites plasmoniques au rapport d'aspect des NPs : même pour une distribution constituée majoritairement de NPs sphériques, l'orientation des NPs favorise l'anisotropie dans la réponse macroscopique. Enfin, nous avons confronté le modèle OSDEMT à des spectres d'extinction expérimentaux de NBs d'or dans une matrice de toluène avec différentes orientations. L'ajustement reproduit fidèlement les spectres expérimentaux et les distributions de rapport d'aspect observée par MET. Le modèle OSDEMT pourrait être amélioré en considérant les interactions interparticules afin de repousser son domaine de validité. Potentiellement, l'utilisation du modèle OSDEMT n'est pas nécessairement restreinte aux matériaux plasmoniques. Il peut être appliquée à d'autres types de matériaux tels que les nanofils de silicium ou les nanofibres de cellulose.

4- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés optiques de l'argent à l'état massif en citant différents auteurs qui ont travaillé sur la caractérisation optique de l'argent massif. Les fonctions diélectriques choisies pour travailler dans cette thèse sont celles de Palik. Une comparaison entre les fonctions diélectrique sde Palik et le modèle de Drude a révélé les limites de cemodèle. En effet, il ne tient pas compte des transitions interbandes. Nous avons illustré l'impact de la structure cristalline de l'argent sur ses propriétés optiques en montrant les fonctions diélectriques de l'argent de structures cristallines CFC et HCP avec différents empilements 2H, 3H et 4H. Nous avons présenté le phénomène de la résonance plasmon en introduisant la condition de Fröhlich. Nous avons simulé ce phénomène pour des NPs d'argent sphériques et ellipsoïdales à l'aide des théories de Mie et de Gans. Nous avons montré que la forme des NPs a un impact bien plus significatif sur la réponse plasmonique que celui de la taille. Nous avons montré les limites des théories simulant les propriétés optiques d'une seule NP et l'importance des théories des milieux effectifs. Nous avons introduit la théorie des

milieux effectifs OSDEMT en intégrant les distributions de formes et d'orientations des NPs (NPs) métalliques au sein d'une matrice diélectrique. À travers des simulations, nous avons démontré l'influence significative de ces distributions sur les fonctions diélectriques effectives, notamment en ce qui concerne les NBs d'argent. Les simulations ont révélé que les propriétés optiques des nanocomposites plasmoniques sont particulièrement sensibles au rapport d'aspect des NPs : même dans une distribution majoritairement constituée majoritairement de NPs sphériques, l'orientation des NPs favorise une anisotropie dans la réponse macroscopique. Par la suite, nous avons confronté le modèle OSDEMT à des spectres d'extinction expérimentaux de NBs d'or dans une matrice de toluène avec diverses orientations. Les ajustements obtenus ont fidèlement reproduit les spectres expérimentaux ainsi que les distributions de rapport d'aspect observées par MET. Pour améliorer le modèle OSDEMT, il serait pertinent de considérer les interactions interparticules, ce qui permettrait d'étendre son domaine de validité. De plus, l'application du modèle OSDEMT pourrait s'étendre au-delà des matériaux plasmoniques, englobant potentiellement d'autres types de matériaux comme des nanofils de silicium ou les nanofibres de cellulose.

Nous avons finalement montré l’influence de la distance interparticules sur le couplage entre les NPs et la réponse plasmonique d’un dimère formé de deux NPs sphériques de même taille.

Références

[1] P. Kfoury, Y. Battie, N. Chaoui, A.E. Naciri, Orientation and shape distributions effective medium theory (OSDEMT): Applications in plasmonic nanocomposites, Optik 312 (2024) 171972. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2024.171972.

[2] U. Kreibig, M. Vollmer, Theoretical Considerations, in: Optical Properties of Metal Clusters, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1995: pp. 13–201. https://doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8_2.

[3] P. Drude, Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte, Annalen Der Physik 308 (1900) 369–402. https://doi.org/10.1002/andp.19003081102.

[4] A. Resano-Garcia, Élaboration par ablation laser en milieu liquide de nanoparticules métalliques-Caractérisation et modélisation des réponses plasmoniques des nanoparticules d'or et d'argent, Université de Lorraine, 2016.

[5] E.D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, Elsevier, Burlington, 1985.

[6] E.D. Palik, Handbook of optical constants of solids II, Academic Press, Boston, 1991.

[7] H.U. Yang, J. D'Archangel, M.L. Sundheimer, E. Tucker, G.D. Boreman, M.B. Raschke, Optical dielectric function of silver, Phys. Rev. B 91 (2015) 235137. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.235137.

[8] J.H. Park, P. Ambwani, M. Manno, N.C. Lindquist, P. Nagpal, S. Oh, C. Leighton, D.J. Norris, Single-Crystalline Silver Films for Plasmonics, Advanced Materials 24 (2012) 3988–3992. https://doi.org/10.1002/adma.201200812.

[9] K. Stahrenberg, Th. Herrmann, K. Wilmers, N. Esser, W. Richter, M.J.G. Lee, Optical properties of copper and silver in the energy range 2.5–9.0 eV, Phys. Rev. B 64 (2001) 115111. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.115111.

[10] G. Leveque, C.G. Olson, D.W. Lynch, Reflectance spectra and dielectric functions for Ag in the region of interband transitions, Phys. Rev. B 27 (1983) 4654–4660. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.4654.

[11] P. Winsemius, F.F. van Kampen, H.P. Lengkeek, C.G. van Went, Temperature dependence of the optical properties of Au, Ag and Cu, J. Phys. F: Met. Phys. 6 (1976) 1583–1606. https://doi.org/10.1088/0305-4608/6/8/017.

[12] P.B. Johnson, R.W. Christy, Optical Constants of the Noble Metals, Phys. Rev. B 6 (1972) 4370–4379. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370.

[13] H.E. Bennett, J.M. Bennett, Validity of the Drude theory for silver, gold and aluminum in the infrared., (1966).

[14] B. Dold, R. Mecke, OPTICAL PROPERTIES OF NOBLE METALS, TRANSITION METALS AND THEIR ALLOYS IN THE INFRARED. PT. 2, (1965) 435.

[15] L.G. Schulz, An Experimental Confirmation of the Drude Free Electron Theory of the Optical Properties of Metals for Silver, Gold, and Copper in the Near Infrared, J. Opt. Soc. Am. 44 (1954) 540. https://doi.org/10.1364/JOSA.44.000540.

[16] H.-J. Hagemann, W. Gudat, C. Kunz, Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al_2O_3, J. Opt. Soc. Am. 65 (1975) 742. https://doi.org/10.1364/JOSA.65.000742.

[17] M. Grouchko, I. Popov, V. Uvarov, S. Magdassi, A. Kamyshny, Coalescence of Silver Nanoparticles at Room Temperature: Unusual Crystal Structure Transformation and Dendrite Formation Induced by Self-Assembly, Langmuir 25 (2009) 2501–2503. https://doi.org/10.1021/la803843k.

[18] E. Wetli, M. Hochstrasser, M. Erbudak, Epitaxial growth of Ag in the hexagonal structure, Surface Science 377–379 (1997) 876–881. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(96)01502-6.

[19] Z. Gan, J. Chen, J. Wang, C. Wang, M.-B. Li, C. Yao, S. Zhuang, A. Xu, L. Li, Z. Wu, The fourth crystallographic closest packing unveiled in the gold nanocluster crystal, Nat Commun 8 (2017) 14739. https://doi.org/10.1038/ncomms14739.

[20] D. Aherne, D.M. Ledwith, M. Gara, J.M. Kelly, Optical Properties and Growth Aspects of Silver Nanoprisms Produced by a Highly Reproducible and Rapid Synthesis at Room Temperature, Adv Funct Materials 18 (2008) 2005–2016. https://doi.org/10.1002/adfm.200800233.

[21] P. Taneja, R. Banerjee, P. Ayyub, G.K. Dey, Observation of a hexagonal (4 H) phase in nanocrystalline silver, Phys. Rev. B 64 (2001) 033405. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.033405.

[22] O.K. Orhan, M. Ponga, Surface-Plasmon Properties of Noble Metals with Exotic Phases, J. Phys. Chem. C 125 (2021) 21521–21532. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06110.

[23] J.J. Deisz, A.G. Eguiluz, W. Hanke, Quasiparticle theory versus density-functional theory at a metal surface, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2793–2796. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2793.

[24] S. Babar, J.H. Weaver, Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited, Appl. Opt. 54 (2015) 477. https://doi.org/10.1364/AO.54.000477.

[25] G. Mie, Beitage zur optic truber medien, speziell kolloidaler metalllosungen, Ann. Physik. 25 (1908) 1--377.

[26] J.C. Maxwell, VIII. A dynamical theory of the electromagnetic field, Phil. Trans. R. Soc. 155 (1865) 459–512. https://doi.org/10.1098/rstl.1865.0008.

[27] A. Dorodnyy, J. Smajic, J. Leuthold, Mie Scattering for Photonic Devices, Laser & Photonics Reviews 17 (2023) 2300055. https://doi.org/10.1002/lpor.202300055.

[28] J.S. Duque, J.S. Blandón, H. Riascos, Localized Plasmon resonance in metal nanoparticles using Mie theory, J. Phys.: Conf. Ser. 850 (2017) 012017. https://doi.org/10.1088/1742-6596/850/1/012017.

[29] V.A.G. Rivera, F.A. Ferri, E. Marega, Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions, in: K.Y. Kim (Ed.), Plasmonics - Principles and Applications, InTech, 2012. https://doi.org/10.5772/50753.

[30] A.M. Ahmed, A. Mehaney, M. Shaban, A.H. Aly, Scattering spectra of magneto-plasmonic core/shell nanoparticle based on Mie theory, Mater. Res. Express 6 (2019) 085073. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2145.

[31] M.S. Diware, S.P. Ganorkar, J. Kim, S.N. Bramhe, H.M. Cho, Y.J. Cho, W. Chegal, Dielectric function of polycrystalline α -Ag2S by spectroscopic ellipsometry, Applied Physics Letters 107 (2015) 171905. https://doi.org/10.1063/1.4934942.

[32] P.K. Jain, S. Eustis, M.A. El-Sayed, Plasmon Coupling in Nanorod Assemblies: Optical Absorption, Discrete Dipole Approximation Simulation, and Exciton-Coupling Model, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 18243–18253. https://doi.org/10.1021/jp063879z.

[33] X. Gao, L. Ning, Numerical study on plasmonic waveguiding effect of metallic nanorods structures, Optik 124 (2013) 828–831. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2012.01.029.

[34] A. Amirjani, P.Z. Abyaneh, P.A. Masouleh, S.K. Sadrnezhaad, Finite and Boundary Element Methods for Simulating Optical Properties of Plasmonic Nanostructures, Plasmonics 17 (2022) 1095–1106. https://doi.org/10.1007/s11468-022-01596-w.

[35] E.R. Encina, E.A. Coronado, Plasmon Coupling in Silver Nanosphere Pairs, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 3918–3923. https://doi.org/10.1021/jp912096v.

[36] H. Cha, D. Lee, J.H. Yoon, S. Yoon, Plasmon coupling between silver nanoparticles: Transition from the classical to the quantum regime, Journal of Colloid and Interface Science 464 (2016) 18–24. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.009.

[37] B. Khlebtsov, A. Melnikov, V. Zharov, N. Khlebtsov, Absorption and scattering of light by a dimer of metal nanospheres: comparison of dipole and multipole approaches, Nanotechnology 17 (2006) 1437–1445. https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/5/045.

[38] P.K. Jain, W. Huang, M.A. El-Sayed, On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation, Nano Lett. 7 (2007) 2080–2088. https://doi.org/10.1021/nl071008a.

[39] H. Tamaru, H. Kuwata, H.T. Miyazaki, K. Miyano, Resonant light scattering from individual Ag nanoparticles and particle pairs, Applied Physics Letters 80 (2002) 1826–1828. https://doi.org/10.1063/1.1461072.

[40] K. Yang, X. Yao, B. Liu, B. Ren, Metallic Plasmonic Array Structures: Principles, Fabrications, Properties, and Applications, Adv. Mater. 33 (2021) 2007988. https://doi.org/10.1002/adma.202007988.

[41] C.F. Bohren, G. Koh, Forward-scattering corrected extinction by nonspherical particles, Appl. Opt. 24 (1985) 1023. https://doi.org/10.1364/AO.24.001023.

[42] H. Fröhlich, Theory of dielectrics dielectric constant and dielectric loss, 2. ed., repr, Clarendon Pr, Oxford, 1963.

[43] O. Demichel, M. Petit, G. Colas des Francs, A. Bouhelier, E. Hertz, F. Billard, F. de Fornel, B. Cluzel, Selective excitation of bright and dark plasmonic resonances of single gold nanorods, Opt. Express 22 (2014) 15088. https://doi.org/10.1364/OE.22.015088.

[44] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications, Coordination Chemistry Reviews 249 (2005) 1870–1901. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.030.

[45] P. Feng, W.-D. Li, W. Zhang, Dispersion engineering of plasmonic nanocomposite for ultrathin broadband optical absorber, Opt. Express 23 (2015) 2328. https://doi.org/10.1364/OE.23.002328.

[46] P.C. Chaumet, The Discrete Dipole Approximation: A Review, Mathematics 10 (2022) 3049. https://doi.org/10.3390/math10173049.

[47] W.L. Mochán, R.G. Barrera, Intrinsic Surface-Induced Optical Anisotropies of Cubic Crystals: Local-Field Effect, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 1192–1195. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.1192.

[48] J.M. Montgomery, T.-W. Lee, S.K. Gray, Theory and modeling of light interactions with metallic nanostructures, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 323201. https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/32/323201.

[49] V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A.M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L.M. Liz-Marzán, F.J. García de Abajo, Modelling the optical response of gold nanoparticles, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 1792. https://doi.org/10.1039/b711486a.

[50] D.E. Aspnes, Optical properties of thin films, Thin Solid Films 89 (1982) 249–262. https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90590-9.

[51] J.C.M. Garnett, Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous media, Philos. Trans. R. Soc. 203 (1904) 385.

[52] D. Bruggeman, Dielectric constant and conductivity of mixtures of isotropic materials, Ann. Phys.(Leipzig) 24 (1935) 636--679.

[53] Y. Battie, A. En Naciri, W. Chamorro, D. Horwat, Generalized Effective Medium Theory to Extract the Optical Properties of Two-Dimensional Nonspherical Metallic Nanoparticle Layers, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 4899–4905. https://doi.org/10.1021/jp4119343.

[54] J. Vieaud, O. Merchiers, M. Rajaoarivelo, M. Warenghem, Y. Borensztein, V. Ponsinet, A. Aradian, Effective medium description of plasmonic couplings in disordered polymer and gold nanoparticle composites, Thin Solid Films 603 (2016) 452–464. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.02.022.

[55] J. Toudert, L. Simonot, S. Camelio, D. Babonneau, Advanced optical effective medium modeling for a single layer of polydisperse ellipsoidal nanoparticles embedded in a homogeneous dielectric medium: Surface plasmon resonances, Phys. Rev. B 86 (2012) 045415. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.045415.

[56] T. Yamaguchi, S. Yoshida, A. Kinbara, Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films, Thin Solid Films 21 (1974) 173–187. https://doi.org/10.1016/0040-6090(74)90099-6.

[57] Y. Battie, I. Izquierdo-Lorenzo, A. Resano-Garcia, A.E. Naciri, S. Akil, P.M. Adam, S. Jradi, How to determine the morphology of plasmonic nanocrystals without transmission electron microscopy?, J Nanopart Res 18 (2016) 217. https://doi.org/10.1007/s11051-016-3533-8.

[58] Y. Battie, A. En Naciri, M. Vergnat, Plasmonic and metallic optical properties of Au/SiO_2 metal-insulator films, Journal of Applied Physics 122 (2017) 213101. https://doi.org/10.1063/1.5003302.

[59] A. Resano-Garcia, Y. Battie, A. En Naciri, S. Akil, N. Chaoui, Experimental and theoretical determination of the plasmonic responses and shape distribution of colloidal metallic nanoparticles, The Journal of Chemical Physics 142 (2015) 134108. https://doi.org/10.1063/1.4916917.

[60] G.N. Blackman, D.A. Genov, Bounds on quantum confinement effects in metal nanoparticles, Phys. Rev. B 97 (2018) 115440. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.115440.

[61] M.J. Bloemer, J.W. Haus, Broadband waveguide polarizers based on the anisotropic optical constants of nanocomposite films, J. Lightwave Technol. 14 (1996) 1534–1540. https://doi.org/10.1109/50.511684.

[62] P. Kfoury, Y. Battie, A.E. Naciri, L. Broch, M. Voue, N. Chaoui, Real-time spectroscopic ellipsometry of plasmonic nanoparticle growth in polyvinyl alcohol thin films, J Nanopart Res 26 (2024) 23. https://doi.org/10.1007/s11051-024-05937-0.

[63] P. Kfoury, Y. Battie, A.E. Naciri, M. Voue, N. Chaoui, Rapid ellipsometric imaging characterization of nanocomposite films with an artificial neural network, Opt. Lett. 49 (2024) 574. https://doi.org/10.1364/OL.514616.

[64] B. Wu, H. Yuan, A. Kuang, H. Chen, S. Zhang, Static electric and optical properties of two coupled noble metal nanoparticles, Computational Materials Science 51 (2012) 430–436. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.07.060.

[65] L. Polavarapu, J. Pérez-Juste, Q.-H. Xu, L.M. Liz-Marzán, Optical sensing of biological, chemical and ionic species through aggregation of plasmonic nanoparticles, J. Mater. Chem. C 2 (2014) 7460. https://doi.org/10.1039/C4TC01142B.

[66] G. Demirel, H. Usta, M. Yilmaz, M. Celik, H.A. Alidagi, F. Buyukserin, Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): an adventure from plasmonic metals to organic semiconductors as SERS platforms, J. Mater. Chem. C 6 (2018) 5314–5335. https://doi.org/10.1039/C8TC01168K.

[67] A. Poddubny, I. Iorsh, P. Belov, Y. Kivshar, Hyperbolic metamaterials, Nature Photon 7 (2013) 948–957. https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.243.

[68] P.A. Belov, Y. Hao, Subwavelength imaging at optical frequencies using a transmission device formed by a periodic layered metal-dielectric structure operating in the canalization regime, Phys. Rev. B 73 (2006) 113110. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.113110.

[69] W. Ye, R. Long, H. Huang, Y. Xiong, Plasmonic nanostructures in solar energy conversion, J. Mater. Chem. C 5 (2017) 1008–1021. https://doi.org/10.1039/C6TC04847A.

[70] A. Pucci, M. Bernabò, P. Elvati, L.I. Meza, F. Galembeck, C.A. de Paula Leite, N. Tirelli, G. Ruggeri, Photoinduced formation of gold nanoparticles into vinyl alcohol based polymers, J. Mater. Chem. 16 (2006) 1058–1066. https://doi.org/10.1039/B511198F.

[71] W. Wang, H. Xing, L. Fang, Y. Liu, J. Ma, L. Lin, C. Wang, X. Luo, Far-field imaging device: planar hyperlens with magnification using multi-layer metamaterial, Opt. Express 16 (2008) 21142. https://doi.org/10.1364/OE.16.021142.

[72] J. Muller, C. Kumar, A.K. Ghosh, V. Gupta, M. Tschopp, V. Le Houerou, A. Fery, G. Decher, M. Pauly, O. Felix, Spray-Deposited Anisotropic Assemblies of Plasmonic Nanowires for Direction-Sensitive Strain Measurement, ACS Appl. Mater. Interfaces 14 (2022) 54073–54080. https://doi.org/10.1021/acsami.2c14526.

[73] W. Wu, Y. Battie, V. Lemaire, G. Decher, M. Pauly, Structure-Dependent Chiroptical Properties of Twisted Multilayered Silver Nanowire Assemblies, Nano Lett. 21 (2021) 8298–8303. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c02812.

[74] A. Gridyakina, N. Kasian, M.S. Chychłowski, M. Kajkowska, P. Lesiak, Advances in multicomponent systems: Liquid crystal/nanoparticles/polymer, Materials Today Physics 38 (2023) 101258. https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2023.101258.

[75] Y. Guo, C.L. Cortes, S. Molesky, Z. Jacob, Broadband super-Planckian thermal emission from hyperbolic metamaterials, Applied Physics Letters 101 (2012) 131106. https://doi.org/10.1063/1.4754616.

[76] Y. Guo, Z. Jacob, Thermal hyperbolic metamaterials, Opt. Express 21 (2013) 15014. https://doi.org/10.1364/OE.21.015014.

[77] J. Gjerde, R.A. Jishi, First-principles study of the optical properties of BaMoO 3 /SrHfO 3 hyperbolic metamaterials, Computational Materials Science 226 (2023) 112199. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2023.112199.

[78] J. Huang, D. Zhang, H. Wang, Epitaxial TiN/MgO multilayers with ultrathin TiN and MgO layers as hyperbolic metamaterials in visible region, Materials Today Physics 16 (2021) 100316. https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100316.

[79] O. Kidwai, S.V. Zhukovsky, J.E. Sipe, Effective-medium approach to planar multilayer hyperbolic metamaterials: Strengths and limitations, Phys. Rev. A 85 (2012) 053842. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.85.053842.

[80] W. Kong, W. Du, K. Liu, H. Liu, Z. Zhao, M. Pu, C. Wang, X. Luo, Surface imaging microscopy with tunable penetration depth as short as 20 nm by employing hyperbolic metamaterials, J. Mater. Chem. C 6 (2018) 1797–1805. https://doi.org/10.1039/C7TC04748G.

[81] R. Yan, T. Wang, H. Wang, X. Yue, L. Wang, Y. Wang, J. Zhang, Effective excitation of bulk plasmon-polaritons in hyperbolic metamaterials for high-sensitivity refractive

index sensing, J. Mater. Chem. C 10 (2022) 5200–5209. https://doi.org/10.1039/D1TC06114C.

[82] W. Yan, M. Wubs, N.A. Mortensen, Hyperbolic metamaterials: Nonlocal response regularizes broadband supersingularity, Phys. Rev. B 86 (2012) 205429. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.205429.

[83] S. Wicharn, P.P. Banerjee, P. Buranasiri, Phase-matched second-harmonic generation in core-shell nanowire hyperbolic metamaterial, Optik 265 (2022) 169533. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169533.

[84] C. Rizza, A. Ciattoni, E. Spinozzi, L. Columbo, Terahertz active spatial filtering through optically tunable hyperbolic metamaterials, Opt. Lett. 37 (2012) 3345. https://doi.org/10.1364/OL.37.003345.

[85] U. Paralı, K. Üstün, İ.H. Giden, Enhancement of optical levitation with hyperbolic metamaterials, Sci Rep 14 (2024) 1734. https://doi.org/10.1038/s41598-024-51284-4.

[86] D. Lee, S. So, G. Hu, M. Kim, T. Badloe, H. Cho, J. Kim, H. Kim, C.-W. Qiu, J. Rho, Hyperbolic metamaterials: fusing artificial structures to natural 2D materials, ELight 2 (2022) 1. https://doi.org/10.1186/s43593-021-00008-6.

[87] S. Sekar, V. Lemaire, H. Hu, G. Decher, M. Pauly, Anisotropic optical and conductive properties of oriented 1D-nanoparticle thin films made by spray-assisted self-assembly, Faraday Discuss. 191 (2016) 373–389. https://doi.org/10.1039/C6FD00017G.

[88] L.M.S. Aas, M. Kildemo, C. Martella, M.C. Giordano, D. Chiappe, F. Buatier de Mongeot, Optical properties of biaxial nanopatterned gold plasmonic nanowired grid polarizer, Opt. Express 21 (2013) 30918. https://doi.org/10.1364/OE.21.030918.

[89] A. Peinado, M. Kildemo, L.M.S. Aas, C. Martella, M.C. Giordano, D. Chiappe, F.B. de Mongeot, F. Borondics, E. Garcia-Caurel, IR-Mueller matrix ellipsometry of self-assembled nanopatterned gold grid polarizer, Applied Surface Science 421 (2017) 728–737. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.078.

[90] E. Inci, G. Topcu, T. Guner, M. Demirkurt, M.M. Demir, Recent developments of colorimetric mechanical sensors based on polymer composites, J. Mater. Chem. C 8 (2020) 12036–12053. https://doi.org/10.1039/D0TC02600J.

[91] L. Fu, Y. Liu, W. Wang, M. Wang, Y. Bai, E.L. Chronister, L. Zhen, Y. Yin, A pressure sensor based on the orientational dependence of plasmonic properties of gold nanorods, Nanoscale 7 (2015) 14483–14488. https://doi.org/10.1039/C5NR03450G.

[92] R. Mujica, A. Augustine, M. Pauly, V. Le Houerou, G. Decher, Y. Battie, O. Felix, Macroscopic mapping of the linear in-plane anisotropy of nanocellulosic thin films by

Mueller matrix polarimetry, Composites Science and Technology 233 (2023) 109889. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109889.

[93] J. Gao, S. Semlali, J. Hunel, D. Montero, Y. Battie, D. Gonzalez-Rodriguez, R. Oda, G.L. Drisko, E. Pouget, Creating Regular Matrices of Aligned Silica Nanohelices: Theory and Realization, Chem. Mater. 32 (2020) 821–829. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04372.

[94] R. Sayah, L. Nadar, F. Vocanson, Y. Battie, S. Reynaud, R. Vera, A. Boukenter, N. Destouches, Growth by heat treatment of silver nanorods inside mesostructured silica thin films: Synthesis, colours of thin films, study of some experimental parameters and characterization, Microporous and Mesoporous Materials 139 (2011) 45–51. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.015.

[95] C.J. Murphy, C.J. Orendorff, Alignment of Gold Nanorods in Polymer Composites and on Polymer Surfaces, Advanced Materials 17 (2005) 2173–2177. https://doi.org/10.1002/adma.200501042.

[96] B.-R. Yang, W. Cao, G.-S. Liu, H.-J. Chen, Y.-Y. Noh, T. Minari, H.-C. Hsiao, C.-Y. Lee, H.-P.D. Shieh, C. Liu, Microchannel Wetting for Controllable Patterning and Alignment of Silver Nanowire with High Resolution, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 21433–21441. https://doi.org/10.1021/acsami.5b06370.

[97] Y. Cao, W. Liu, J. Sun, Y. Han, J. Zhang, S. Liu, H. Sun, J. Guo, A technique for controlling the alignment of silver nanowires with an electric field, Nanotechnology 17 (2006) 2378–2380. https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/9/050.

[98] N.G. Khlebtsov, T-matrix method in plasmonics: An overview, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 123 (2013) 184–217. https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.12.027.

[99] Y. Liu, N. Nishimura, Y. Otani, Large-scale modeling of carbon-nanotube composites by a fast multipole boundary element method, Computational Materials Science 34 (2005) 173–187. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2004.11.003.

[100] A. Amirjani, S.K. Sadrnezhaad, Computational electromagnetics in plasmonic nanostructures, J. Mater. Chem. C 9 (2021) 9791–9819. https://doi.org/10.1039/D1TC01742J.

[101] F. Chen, S. Cheng, B. Sun, Polarization independent septuple-band plasmonic perfect absorber based on hexagonal nanorods structure, Optik 224 (2020) 165526. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165526.

[102] M. Sovizi, M. Aliannezhadi, Localized surface plasmon resonance (LSPR) of coupled metal nanospheres in longitudinal, transverse and three-dimensional coupling configurations, Optik 252 (2022) 168518. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.168518.

[103] F. Afriani, Y. Tiandho, D.A. Hapidin, F.M. Dwivany, K. Khairurrijal, Optical absorption enhancement of TiO2 via plasmonic effect of gold nanoparticles in volatile organic compounds medium, Computational Materials Science 230 (2023) 112462. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2023.112462.

[104] J. Tian, W. Zhang, X. Fang, Q. Liu, J. Gu, T. Deng, Y. Wang, D. Zhang, Coupling of plasmon and 3D antireflection quasi-photonic crystal structure for enhancement infrared absorption, J. Mater. Chem. C 3 (2015) 1672–1679. https://doi.org/10.1039/C4TC02519A.

[105] A.K. Sahu, S. Raj, Understanding the Coupling Mechanism of Gold Nanostructures by Finite-Difference Time-Domain Method, Int. J. Nanosci. 21 (2022) 2250007. https://doi.org/10.1142/S0219581X22500077.

[106] Z.U. Rehman, L.T. Na, C.L. Tan, M. Irfan, A. Qayyum, K.A. Janulewicz, Enhancement of confined femto-ablation at SiO2/Si interface by embedded metallic nanoparticles, Materials Today Physics 4 (2018) 58–63. https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2018.03.002.

[107] M. Saini, V. Pachchigar, S. Augustine, U.K. Gaur, S. K. P. , M. Ranjan, Manifold enhancement in the near-field and SERS efficiency of all-sputter grown Ag-nanoparticles on Al-film based mirror structures, Surfaces and Interfaces 41 (2023) 103263. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103263.

[108] H. Liu, J. Zhao, S. Fu, D. Xue, Z. Zhao, C. Gu, G. Wei, T. Jiang, Multifunctional Ag-decorated core-shell heterojunction of red phosphorus/silicon carbide nanowires for highly sensitive SERS-based monitoring of ibrutinib, Surfaces and Interfaces 46 (2024) 104161. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104161.

[109] M.I. Mishchenko, N.T. Zakharova, G. Videen, N.G. Khlebtsov, T. Wriedt, Comprehensive T-matrix reference database: A 2007–2009 update, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 111 (2010) 650–658. https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.11.002.

[110] C.L. Nehl, J.H. Hafner, Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles, J. Mater. Chem. 18 (2008) 2415. https://doi.org/10.1039/b714950f.

[111] R. Clausius, Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, Annalen Der Physik 169 (1854) 481–506. https://doi.org/10.1002/andp.18541691202.

[112] O.F. Mossotti, Nuova teoria degli stromenti ottici, Nuovo Cim 8 (1858) 73–80. https://doi.org/10.1007/BF02735637.

[113] H.A. Lorentz, N.J. Nersessian, H.A. Lorentz, On the theory of the refection and refraction of light, Repr. der Ausg.: Arnhem : van der Zande, 1875, Rodopi, Amsterdam, 1997.

[114] L. Lorenz, XXXVIII. *On the identity of the vibrations of light with electrical currents*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 34 (1867) 287–301. https://doi.org/10.1080/14786446708639882.

[115] R. Dwivedi, A. Aradian, V. Ponsinet, K. Vynck, A. Baron, Effective-medium description of dense clusters of plasmonic nanoparticles with spatial dispersion, Phys. Rev. A 109 (2024) 023507. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.109.023507.

[116] O. Rybin, S. Shulga, M. Raza, Wide-band effective medium theory for a cubic array of metallic spherical particles, Optik 206 (2020) 164336. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164336.

[117] O. Rybin, V. Khardikov, Integral effective medium approach for a metamaterial with radially-inhomogeneous spherical inclusions, Optik 268 (2022) 169768. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169768.

[118] T.W.H. Oates, E. Christalle, Real-Time Spectroscopic Ellipsometry of Silver Nanoparticle Formation in Poly(Vinyl Alcohol) Thin Films, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 182–187. https://doi.org/10.1021/jp065081l.

[119] F. Zhang, Z. Jia, Z. Wang, C. Zhang, B. Wang, B. Xu, X. Liu, G. Wu, Tailoring nanoparticles composites derived from metal-organic framework as electromagnetic wave absorber, Materials Today Physics 20 (2021) 100475. https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100475.

[120] A.A. Ahmad, Q.M. Al-Bataineh, A.A. Bani-Salameh, A.D. Telfah, Optical, optoelectronic, structural, and chemical characterizations of (PEO-PVA)/MWCNT nanocomposite films, Surfaces and Interfaces 33 (2022) 102202. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102202.

[121] D. Čakara, R. Peter, M. Finšgar, Optical properties and formation kinetics of corrosion inhibitor films at the Cu/ Cu 2 O / H 2 O interface, Surfaces and Interfaces 32 (2022) 102108. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102108.

[122] J. Widjajakusuma, B. Biswal, R. Hilfer, Quantitative prediction of e€ ective material properties of heterogeneous media, Computational Materials Science (1999).

[123] Y. Jarmoumi, S. Najah, F. Benzouine, A. Derouiche, A model to predict the effective permittivity of heterogeneous multiphase structures with new bounds, Computational

Materials Science 141 (2018) 260–268. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.09.049.

[124] S. Giordano, Effective medium theory for dispersions of dielectric ellipsoids, Journal of Electrostatics 58 (2003) 59–76. https://doi.org/10.1016/S0304-3886(02)00199-7.

[125] S. Giordano, Equivalent permittivity tensor in anisotropic random media, Journal of Electrostatics 64 (2006) 655–663. https://doi.org/10.1016/j.elstat.2005.11.003.

[126] M. Gilliot, A. En Naciri, L. Johann, J.P. Stoquert, J.J. Grob, D. Muller, Optical anisotropy of shaped oriented cobalt nanoparticles by generalized spectroscopic ellipsometry, Phys. Rev. B 76 (2007) 045424. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.045424.

[127] A. Resano-Garcia, Y. Battie, A.E. Naciri, N. Chaoui, Interaction of a converging laser beam with a Ag colloidal solution during the ablation of a Ag target in water, Nanotechnology 27 (2016) 215705. https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/21/215705.

[128] T. Fukagawa, H. Tanaka, K. Morikawa, S. Tanaka, Y. Hatakeyama, K. Hino, Spatial Ordering of the Structure of Polymer-Capped Gold Nanorods under an External DC Electric Field, J. Phys. Chem. Lett. 11 (2020) 2086–2091. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c00566.

[129] D. Salz, M. Wark, A. Baalmann, U. Simon, N. Jaeger, Metal clusters in plasma polymer matrices, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 2438–2442. https://doi.org/10.1039/b111038a.

[130] T.H. Besseling, M. Hermes, A. Kuijk, B. de Nijs, T.-S. Deng, M. Dijkstra, A. Imhof, A. van Blaaderen, Determination of the positions and orientations of concentrated rod-like colloids from 3D microscopy data, J. Phys.: Condens. Matter 27 (2015) 194109. https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/19/194109.

[131] H. Kramers, Some remarks on the theory of absorption and refraction of x-rays, Nature 117 (1926) 774--775.

[132] R. de L. Kronig, On the theory of dispersion of x-rays, Josa 12 (1926) 547--557.

[133] M. Grundmann, Kramers–Kronig Relations, in: The Physics of Semiconductors, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010: pp. 775–776. https://doi.org/10.1007/978-3-642-13884-3_26.

[134] A.K. Sahu, A. Das, A. Ghosh, S. Raj, Understanding blue shift of the longitudinal surface plasmon resonance during growth of gold nanorods, Nano Ex. 2 (2021) 010009. https://doi.org/10.1088/2632-959X/abd966.

[135] T.K. Sau, C.J. Murphy, Seeded High Yield Synthesis of Short Au Nanorods in Aqueous Solution, Langmuir 20 (2004) 6414–6420. https://doi.org/10.1021/la049463z.

[136] S. Eustis, M.A. El-Sayed, Determination of the aspect ratio statistical distribution of gold nanorods in solution from a theoretical fit of the observed inhomogeneously broadened longitudinal plasmon resonance absorption spectrum, Journal of Applied Physics 100 (2006) 044324. https://doi.org/10.1063/1.2244520.

[137] T. Fukagawa, R. Tajima, Y. Yamaguchi, H. Tanaka, K. Morikawa, S. Tanaka, Y. Hatakeyama, K. Hino, Effect of an External DC Electric Field on the Order of Polymer-Capped Gold Nanorods: Formation of Smectic, Tetragonal, and Hexagonal Structures, J. Phys. Chem. C 125 (2021) 11085–11096. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02629.

[138] Y. Battie, N. Destouches, L. Bois, F. Chassagneux, N. Moncoffre, N. Toulhoat, D. Jamon, Y. Ouerdane, S. Parola, A. Boukenter, Generation of an ordered layer of silver nanoparticles in mesostructured dielectric films, J Nanopart Res 12 (2010) 1073–1082. https://doi.org/10.1007/s11051-009-9794-8.

[139] J.J. Moré, The Levenberg-Marquardt algorithm: Implementation and theory, in: G.A. Watson (Ed.), Numerical Analysis, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1978: pp. 105–116. https://doi.org/10.1007/BFb0067700.

Chapitre III : Croissance de NPs d'Ag dans une matrice de PVA par recuit thermique : suivi *in situ* par ellipsométrie spectroscopique

Dans ce chapitre, la méthode de Porel *et al.* [1] (Chap. I) constituant d'un protocole expérimental simple pour élaborer des NPs plasmoniques dans des films de polymères est utilisée. L'étude *in situ* de la croissance des NPs permettrait de comprendre la cinétique et le mécanisme de croissance. En tant que technique de caractérisation optique non invasive et possible en *in situ*, l'ellipsométrie spectroscopique s'est avérée être un outil très efficace pour suivre la croissance des NPs dans les matrices polymériques. Oates *et al.*[2–4] ont réussi à déterminer l'évolution temporelle du rayon moyen des NPs produites dans des films minces de polymère en analysant les spectres ellipsométriques à l'aide de la théorie de Maxwell Garnett. Voué *et al.*[5] ont réalisé des expériences similaires dans le domaine spectral UV-visible et proche infrarouge. Les spectres sont analysés en utilisant un oscillateur de Lorentz. Cependant, les approches théoriques rapportées par ces auteurs ne prennent pas en compte la distribution de forme des NPs, qui peut avoir un impact significatif sur la réponse optique de ce type de systèmes[6]. Par conséquent, il est nécessaire d'approfondir les recherches sur l'influence de la forme des NPs sur les propriétés plasmoniques de ce type de matériau nanocomposite. Dans ce chapitre, l'ellipsométrie spectroscopique est utilisée pour contrôler la croissance des NPs d'Ag dans les films minces de PVA. La théorie SDEMT (Chap. II) est appliquée pour analyser les spectres ellipsométriques enregistrés pendant le recuit des films afin de déterminer l'évolution temporelle de l'épaisseur de la couche, la fraction volumique des NPs d'Ag et leur distribution de forme. La cinétique de croissance et les mécanismes possibles sont discutés sur la base des résultats expérimentaux et de leur modélisation par le modèle SDEMT. Les principaux résultats de cette étude sont valorisés en 2024 dans le journal *Journal of Nanoparticle Research* [7].

1- Principe de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique de caractérisation optique non destructive basée sur le changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane.

1.1- Polarisation de la lumière

Considérons une onde électromagnétique de longueur d'onde λ se propageant dans l'air selon la direction $\overrightarrow{e_z}$. Cette onde est caractérisée par le trièdre direct $(\vec{E}, \vec{B}, \vec{k})$ avec $\vec{E}$ le vecteur champ électrique, $\vec{B}$ le vecteur champ d'induction magnétique et $\vec{k} = k\overrightarrow{e_z} = \frac{2\pi}{\lambda}\overrightarrow{e_z}$ le vecteur d'onde tel que définis par les équations de Maxwell. Sa pulsation ou fréquence angulaire ω est définie par $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, avec c la célérité de la lumière.

L'onde se propageant selon $\overrightarrow{e_z}$, le vecteur champ électrique sera situé dans le plan $(\overrightarrow{e_x}, \overrightarrow{e_y})$:

$$\vec{E}(z,t) = \begin{pmatrix} E_{0x}e^{i(\omega t - kz + \delta_x)} \\ E_{0y}e^{i(\omega t - kz + \delta_y)} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

E_x et E_y sont les amplitudes et δ_x et δ_y les déphasages des composantes du champ électrique suivant $\overrightarrow{e_x}$ et $\overrightarrow{e_y}$. La polarisation de la lumière représente la trajectoire décrite par l'extrémité du vecteur champ électrique dans le plan $(\overrightarrow{e_x}, \overrightarrow{e_y})$.

La polarisation de la lumière dépend du déphasage $\delta_y - \delta_x$. Dans le cas où $\delta_y - \delta_x = O$, la polarisation de la lumière est linéaire pour toutes les valeurs de E_{0x} et E_{0y}. Si $\delta_y - \delta_x = \frac{\pi}{2}$ et $E_{0x} = E_{0y}$, la polarisation de la lumière est circulaire. Dans le cas où δ_x, δ_y, E_{0x} et E_{0y} prennent des valeurs arbitraires, la polarisation de la lumière est elliptique. L'ellipsométrie mesure le changement d'état de polarisation de la lumière induite par la réflexion sur une surface.

Comme l'illustre la figure III.1, le vecteur champ électrique de la lumière incidente $\overrightarrow{E_\iota}$ sur une surface plane est décomposé selon deux composantes orthogonales, l'une parallèle au plan d'incidence notée p, l'autre perpendiculaire à ce plan notée s, c'est-à-dire parallèle à la surface.

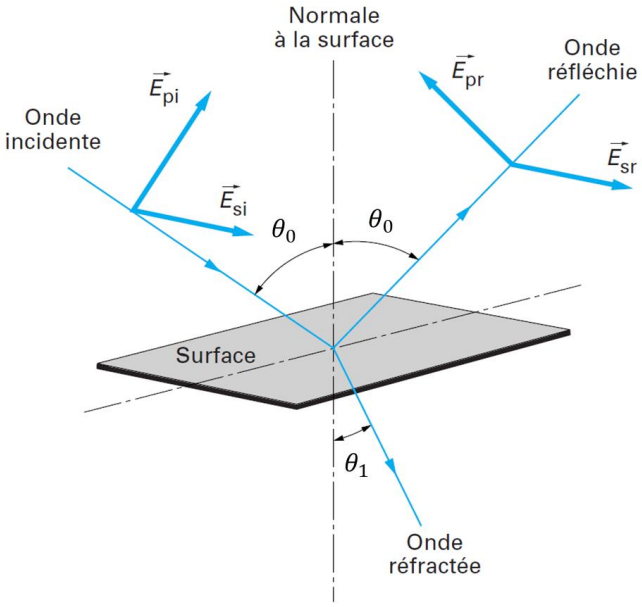

Figure III.1 : Réflexion et réfraction de la lumière sur la surface de l'échantillon. Extraite de la référence [8].

Arrivant à une surface plane, une partie de cette onde est transmise selon les lois de la réfraction ou absorbée et une autre est réfléchie. La modification du champ électrique après réflexion sur la surface de l'échantillon $\overrightarrow{E_r}$ peut être représentée par les deux coefficients de Fresnel agissant sur chacune des composantes du champ. Les coefficients de réflexion de Fresnel pour les polarisations parallèle et perpendiculaire (r_p, r_s) sont définis par :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p|e^{-i\delta_p}, \text{ (2)}$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s|e^{-i\delta_s}. \text{ (3)}$$

Les modules représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ et la phase, le retard introduit par la réflexion. La réflectance générale ρ est définie comme le rapport de ces deux coefficients :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = tan\Psi e^{i\Delta}, \text{ (4)}$$

avec $tan\Psi$ le module de ρ et Δ le déphasage introduit par la réflexion. Ψ et Δ sont également appelés angles ellipsométriques.

A noter que r_p et r_s dépendent de la nature de l'échantillon qu'il soit massif, ou un système monocouche ou multicouche.

La figure III.2 montre une représentation d'un état de polarisation elliptique avec des composantes du champ électrique $(\overrightarrow{E_{pr}}, \overrightarrow{E_{sr}})$, qui correspondent aux composantes de la lumière réfléchie sur une surface dans les directions parallèle p et perpendiculaire s au plan d'incidence. Les angles ellipsométriques Ψ et Δ représentent respectivement l'angle d'inclinaison de l'ellipse par rapport à la direction s et le déphasage déterminant la forme de l'ellipse.

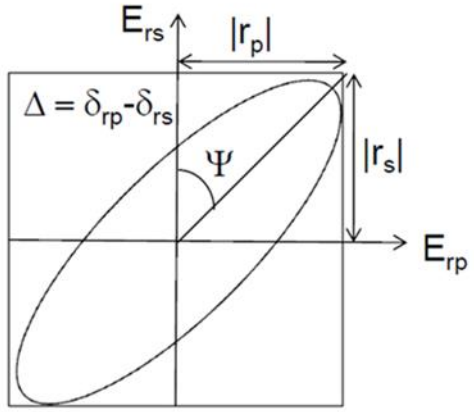

Figure III.2 : Représentation d'un état de polarisation elliptique de la lumière réfléchie. © HORIBA Jobin Yvon.

1.2- Ellipsométrie d'un système multicouche

Considérons une couche d'épaisseur h déposée sur un substrat opaque, le milieu ambiant étant l'air. Les indices de réfraction complexes de l'air et de et du substrat sont supposés connus $N_0 = 1$ et $N_2 = n_2 - ik_2$. Celui de la couche étant inconnu $N_1 = n_1 - ik_1$.

La loi de Snell-Descartes appliquée à une interface séparant 2 matériaux notés v et w est donnée par :

$N_v sin\theta_v = N_w sin\theta_w$. (5)

θ_v et θ_w sont respectivement les angle d'incidence et de réfraction.

Les coefficients de Fresnel à cette interface sont donnés par :

$r_{p_{vw}} = \frac{N_w cos\theta_v - N_v cos\theta_w}{N_w cos\theta_v + N_v cos\theta_w}$, (6)

$r_{s_{vw}} = \frac{N_v cos\theta_v - N_w cos\theta_w}{N_v cos\theta_v + N_w cos\theta_w}$. (7)

Le coefficient de Fresnelde l'échantillon constitué d'une couche sur un substrat est décrit par :

$r_p = \frac{r_{p_{01}} e^{i\beta_1} + r_{p_{12}} e^{-i\beta_1}}{e^{i\beta_1} + r_{p_{01}} r_{p_{12}} e^{-i\beta_1}}$, (8)

$r_s = \frac{r_{s_{01}} e^{i\beta_1} + r_{s_{12}} e^{-i\beta_1}}{e^{i\beta_1} + r_{s_{01}} r_{s_{12}} e^{-i\beta_1}}$, (9)

avec

$\beta_1 = \frac{2\pi N_1 cos\theta_1 h}{\lambda}$. (10)

λ représente la longueur d'onde.

La détermination de l'épaisseur h et de l'indice complexe de la couche N_1à partir des spectres ellipsométriques nécessite l'emploi d'algorithme d'optimisation comme l'algorithme de Levenberg-Marquardt

1.3- Types d'ellipsomètres

Un ellipsomètre est généralement composé d'une source lumineuse, un élément polarisant, un compensateur, un échantillon, un analyseur d'état de polarisation et un capteur optique. Plusieurs types d'ellipsomètres sont commercialisés tels que l'ellipsomètre à annulation dont le principe sera détaillé dans le Chapitre V, l'ellipsomètre à modulateur de phase ou les ellipsomètres à éléments tournants.

1.3.1- Ellipsomètre à modulateur de phase

Dans cette thèse, nous avons utilisé un ellipsomètre à modulateur photoélastique pour des caractérisations *ex situ* de films minces de PVA. Le schéma de principe est donné dans la figure III.3. Cet ellipsomètre est composé d'une lampe à arc au xénon. Le générateur d'état de polarisation est composé d'un polariseur. L'analyseur d'état de polarisation est constitué d'un modulateur photoélastique et d'un analyseur. Ensuite, un système d'analyse incluant un monochromateur et deux détecteurs, un photomultiplicateur et une photodiode couvrant une plage spectrale allant de 250 à 2100 nm.Le modulateur photoélastique est généralement un barreau de silice couplé à un cristal de quartz piézoélectrique. L'excitation du cristal à une

fréquence donnée génère une onde stationnaire de contrainte uniaxiale dans le barreau, ce qui produit une biréfringence modulée.

L'utilisation d'un modulateur de phase permet d'augmenter la vitesse d'acquisition des données, ce qui constitue un avantage important. Cependant, ce type d'instrument nécessite une électronique sophistiquée, capable de traiter des signaux à des fréquences élevées (environ 50 kHz). De plus, le modulateur doit être calibré en fonction de la longueur d'onde et de la tension d'excitation.

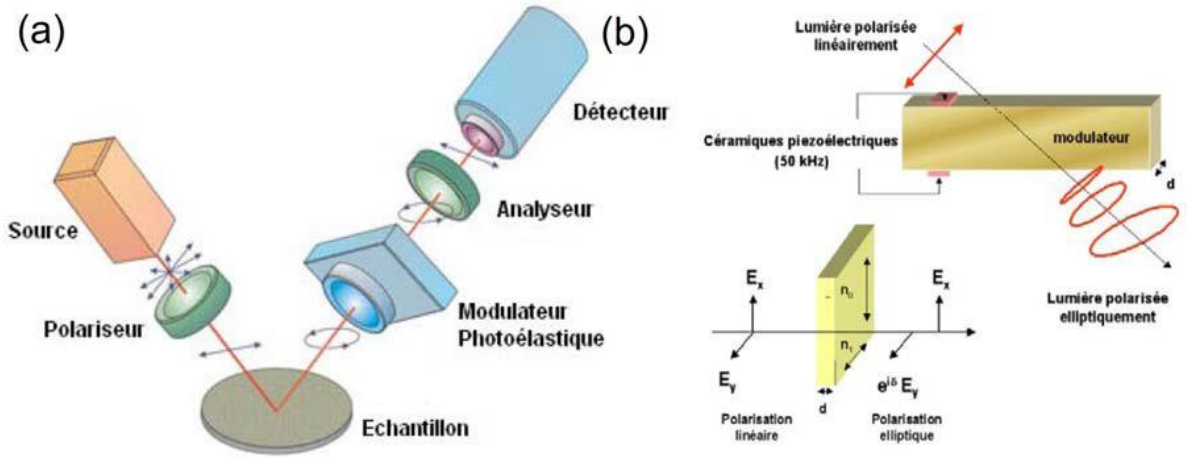

Figure III.3 : (a) Schéma représentatif du principe de l'ellipsomètre UVISEL à modulation de phase et (b) du modulateur photoélastique. (Horiba Scientific ©). Extraite de la référence [9].

en

1.3.2- Ellipsomètre à éléments tournants

Dans les ellipsomètres à élément(s) tournant(s), un élément agissant sur la polarisation (tel qu'un polariseur, un analyseur ou un compensateur) tourne autour de l'axe optique du système avec une vitesse de rotation uniforme. Il existe trois types principaux d'ellipsomètres basés sur cette technologie : les ellipsomètres à analyseur tournant, à polariseur tournant et à compensateur tournant.

Les systèmes à analyseur ou polariseur tournant présentent certains inconvénients. Par exemple, les montages à polariseur tournant sont sensibles à la polarisation résiduelle de la source lumineuse, tandis que dans les montages à analyseur tournant, le détecteur doit être insensible à l'état de polarisation. L'ellipsomètre à compensateur tournant permet d'éviter ces limitations

en fournissant les angles ellipsométriques sans ambiguïté concernant le signe de la différence de phase Δ.

Le temps d'acquisition des mesures dépend principalement du type de détecteur utilisé. Les systèmes équipés de monochromateurs, combinant un prisme et un réseau, nécessitent plusieurs minutes pour acquérir les spectres dans le domaine visible. Cependant, les ellipsomètres spectroscopiques de nouvelle génération, utilisant des détecteurs multiples ou des barrettes de CCD couplées à un élément dispersif, peuvent acquérir des données en temps réel avec un temps d'acquisition inférieur à 10 ms.

Dans cette thèse nous utilisons un ellipsomètre à compensateur tournant pour acquérir des spectres ellipsométriques en temps réél pour un suivi *in situ* de la croissance des NPs d'Ag dans la matrice de PVA.

2- Protocole expérimental de synthèse des films minces nanocomposites

D'abord, les substrats de silicium sont nettoyés 30 min dans un bain à ultrason grâce à un mélange de savon et d'eau distillée .Ils sont ensuite introduits 15 min dans un bain à ultrason rempli d'eau distillée . Enfin, ils sont plongés dans deux bains à ultrasons consécutifs pendant une durée de 15 min. Le premier contenant de l'acétone et le second de l'éthanol.

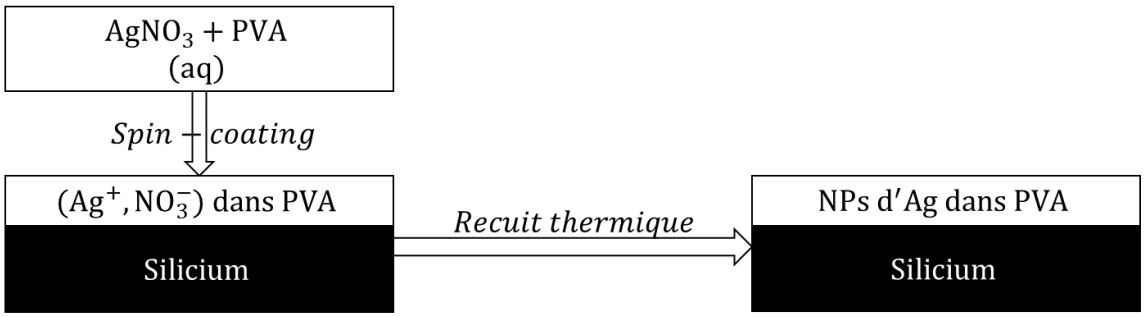

Figure III.4 : Schéma représentatif du protocole expérimental

Une solution aqueuse (S0) de concentration 0.1g/ml de PVA (MW13,000–23,000, Sigma Aldrich) est ensuite préparée sous agitation pendant 1 heure à 90 °C et 23 heures à température ambiante. Une solution (S-PVA0) de 0,08 g/ml de PVA a été préparée en diluant (S0) avec de l'eau selon un ratio de 4 pour 1. La solution résultante a ensuite été déposée sur un substrat de silicium par spin-coating avec une vitesse de rotation de 5000 tr/min. Le film obtenu a ensuite été séché en tournant à 500 tr/min pendant 2 minutes. L'épaisseur du film de PVA, mesurée par

ellipsométrie spectroscopique, est de 196 ± 1 nm. Des solutions de PVA 0,08g/ml contenant du nitrate d'argent (AgNO3, 99,995%, Alfa Aesar) sont également préparées et déposées sur un substrat de silicium par spin coating. La vitesse de rotation est de 5000 rpm. Trois échantillons différents nommés AG1, AG2 et AG3 avec différents rapports Ag/PVA sont préparés. Pour l'échantillon AG1, une solution aqueuse (S1) de nitrate d'argent 0,16 ± 0,01g/ml est préparée. Après agitation, les solutions (S0) et (S1) ont été mélangées et agitées dans un rapport de 4 à 1 de manière à obtenir une nouvelle solution (S-AG1) avec un rapport PVA/eau de 0,08g/ml et un rapport de masse Ag^+/PVA de 25 %. Pour les échantillons AG2, AG2-a, AG2-b, AG2-c et AG2-d, une solution (S2) de nitrate d'argent 0,40 ± 0,01g/ml est préparée. Les solutions (S0) et (S2) ont ensuite été mélangées dans un rapport de 4 à 1 et agitées pour obtenir la solution (S-AG2) avec un rapport PVA/eau de 0,08 g/ml et un rapport de masse ions d'argent/PVA de 63 %. Pour l'échantillon AG3, une solution (S3) de nitrate d'argent 0,60 ± 0,01g/ml a été préparée. Après agitation, les solutions (S0) et (S3) sont mélangées et agitées dans un rapport de 4 à 1 de manière à obtenir une nouvelle solution (S-AG1) avec une concentration de PVA par rapport à l'eau de 0,08 g/ml et un rapport de masse Ag^+/PVA de 95 %.

Le tableau III.1 montre une comparaison entre les échantillons AG1, AG2 et AG3 en termes de rapports de masse (r) et de fractions volumiques (f) d'ions argent par rapport au PVA.

Tableau III.1 : Fraction massique nominale (r_m), fraction volumique nominale (f) de l'Ag^+ par rapport au PVA. L'épaisseur (h) du film est déterminée par ellipsométrie spectroscopie avant le recuit.

Echantillon	r_m (%)	f (%)	h (nm)
AG1	25.0 ± 0.2	3.0 ± 0.1	156 ± 1
AG2	63.0 ± 0.4	7.0 ± 0.1	195 ± 1
AG3	95.0 ± 0.3	10.2 ± 0.1	225 ± 2

Les films contenant le nitrate d'argent sont recuits à 110°C pendant 2 heures sur le porte-échantillon de l'ellipsomètre équipé d'une plaque chauffante Linkam (THM-ELLIPS Low stage). La vitesse de chauffage est de 5°C/min. Les températures initiale et finale sont respectivement de 25°C et 110°C. Pendant le recuit thermique, les spectres ellipsométriques ont été enregistrés en temps réel à un angle d'incidence de 65,5°±0,5° pour tous les échantillons en utilisant un ellipsomètre spectroscopique à compensateur tournant en temps réel (RTSRCE) [10]. Cet ellipsomètre a été développé en interne. L'angle d'incidence a été précisément

déterminé en ajustant les premiers spectres enregistrés à température ambiante. L'ellipsomètre (Fig. III.5 et III.6) est composé d'un super-continuum de lumière blanche (Leukos SM-30-UV), d'un polariseur Rochon et d'une lame quart-d'onde achromatique rotative. La lumière réfléchie est divisée en deux faisceaux polarisés perpendiculairement par un deuxième polariseur Rochon. Les intensités des deux faisceaux séparés sont mesurées simultanément par deux détecteurs CCD synchronisés, afin de fournir un spectre ellipsométriques moyennés, exempts d'erreurs systématiques [10].

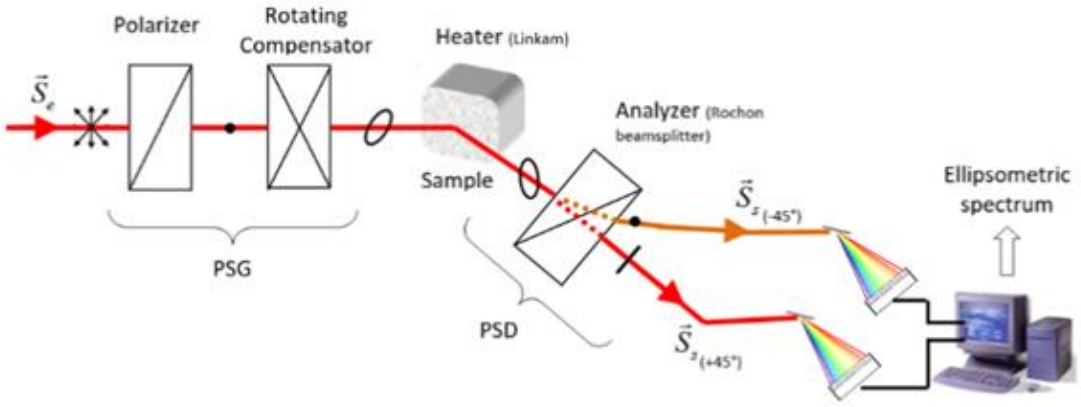

Figure III.5 : Schéma représentatif du dispositif expérimental montrant l'ellipsomètre spectroscopique à compensateur tournant en temps réel couplé avec la plaque chauffante

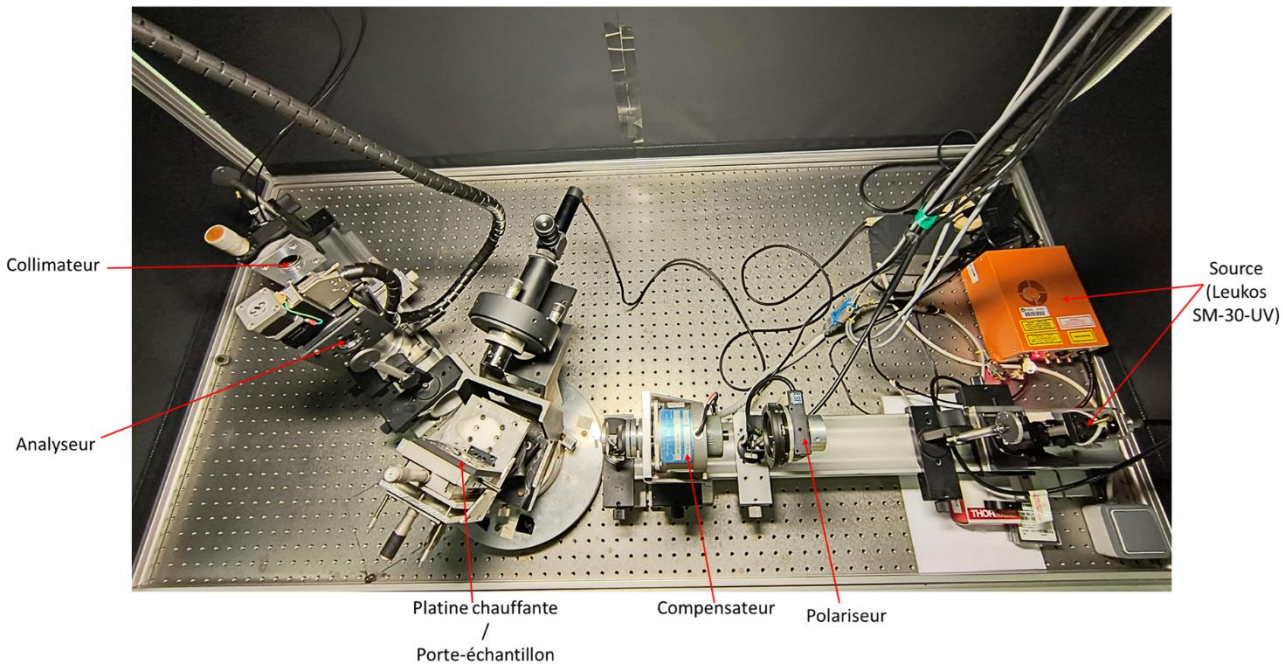

Figure III.6 : Photographie du dispositif expérimental montrant l'ellipsomètre spectroscopique à compensateur tournant en temps réel couplé avec la plaque chauffante.

Les angles ellipsométriques Ψ et Δ, tels que définis dans l'équation 4, ont été collectés dans la plage de longueurs d'onde de 450 à 800 nm et moyennés sur 10 balayages, ce qui donne une fréquence d'échantillonnage d'un spectre toutes les 390 ms.

Ensuite, un spectre sur 15 a été modélisé, ce qui donne un point de données calculé toutes les 5,85 secondes.

Une modélisation spécifique est nécessaire pour déterminer les réponses optiques des films en exploitant les données ellipsométriques en fonction de la longueur d'onde. Dans notre cas, l'analyse des spectres ellipsométriques est effectuée sur les paramètres Is et Ic qui sont des fonctions de Ψ et Δ selon les équations suivantes :

$$Is = sin(2\Psi).sin(\Delta), \quad (11)$$

$$Ic = sin(2\Psi).cos(\Delta). \quad (12)$$

Après refroidissement à température ambiante, le film a été gratté avec une lame de rasoir à la surface d'un flacon rempli d'eau. Les fragments ont ensuite été recueillis par une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone troué. Enfin, des images de microscopie électronique à balayage en transmission (MEBT) des NPs à l'intérieur de la matrice de PVA ont été enregistrées à l'aide d'un microscope électronique à balayage Zeiss Supra 40 fonctionnant à 30 kV.

A noter que la concentration en PVA est définie par la masse du PVA m_{PVA} dans la solution par rapport au volume d'eau. La concentration massique en argent dans les échantillons r_m est définie par la masse des ions d'argent m_{Ag} par rapport à la masse du PVA. La fraction volumique f en argent est définie par le volume de l'argent V_{Ag} par rapport au volume total du film $V_{Ag} + V_{PVA}$.

La relation entre f et r_m est donnée par l'équation (X) avec ρ_{Ag} et ρ_{PVA} les masses volumiques respectives de l'argent et du PVA.

$$f = \frac{V_{Ag}}{V_{Ag}+V_{PVA}}$$

$$= \frac{\rho_{Ag}}{\rho_{Ag}} \frac{V_{Ag}}{V_{Ag}+V_{PVA}}$$

$$= \frac{m_{Ag}}{m_{Ag}+\rho_{Ag}V_{PVA}} \quad (13).$$

$$= \frac{r_m}{r_m+\frac{\rho_{Ag}}{\rho_{PVA}}}$$

3- Résultats et discussions

3.1- Détermination de la fonction diélectrique du PVA

Dix échantillons nommés E1 → E10 sont élaborés en déposant des solutions aqueuses de PVA de différentes concentrations par spin-coating à différentes vitesses de rotation pendant 90 s sur des substrats de silicium. Les vitesses de rotation sont montrées dans le tableau III.2. Les dépôts sont réalisés par spin-coating sur des substrats de silicium avec une vitesse de rotation de 5000 rpm pendant 90 s.

Tableau III.2 : Concentrations du PVA et vitesses de rotation du PVA pour les échantillons E1 → E10.

Echantillon	Concentration du PVA (± 0.005 g/ml)	Vitesse de rotation (× 1000 rpm)
E1	0.08	3
E2	0.08	5
E3	0.08	5
E4	0.08	5
E5	0.08	5
E6	0.08	8
E7	0.08	9

E8	0.08	10
E9	0.1	3
E10	0.1	3

Les échantillons sont ensuite caractérisés par ellipsométrie spectroscopique avec un ellipsomètre à modulateur photoélastique avec un angle d'incidence de 70°. La gamme spectrale de mesure est [270 ; 900 nm]. La figure III.7 montre les spectres ellipsométriques I_s et I_c mesurés des échantillons E2 et E9.

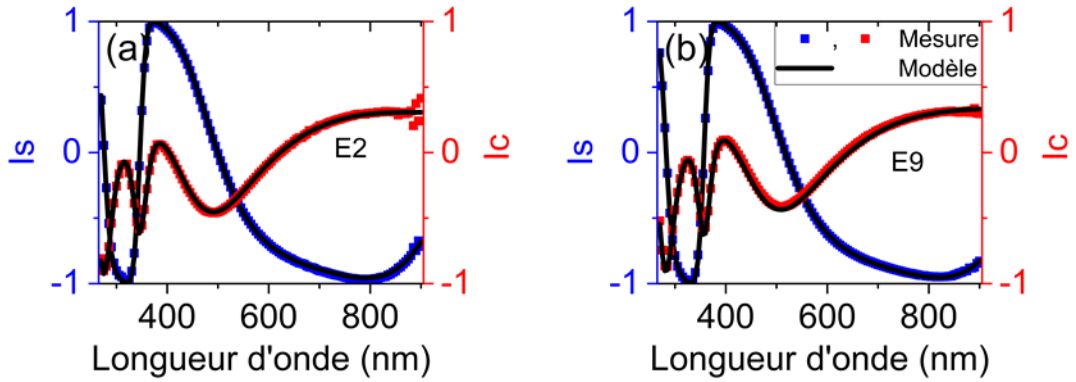

Figure III.7 : Spectres mesurés Is (carrés bleus) et Ic (carrés rouges) et spectres modélisés (lignes noires) des échantillons (a) E2 et (b) E9.

Les spectres Ic des deux échantillons présentent des oscillations entre 270 et 500 nm. Les spectres Is présentent un minimum à 320 nm et 330 nm et un maximum à 370 et 380 nm respectivement pour E2 et E9. La ressemblance entre les échantillons permet de prédire à la fois des épaisseurs et des fonctions diélectriques semblables.

Afin de déterminer les fonctions diélectriques des échantillons, un modèle est nécessaire. Nous avons choisi une loi de dispersion d'oscillateur de Lorentz non absorbant.

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (14)$$

ε_∞ , ε_s et ω_0 sont respectivement la constante diélectrique à hautefréquence, la constante diélectrique statique et l'énergie de résonance de l'oscillateur de Lorentz,. ω étant l'énergie du photon incident.

Nous avons appliqué le modèle aux résultats expérimentaux de l'échantillon E6 choisi arbitrairement, puis nous l'avons généralisé sur le reste des échantillons. Les valeurs trouvées pour les paramètres du modèle sont : $\varepsilon_\infty = 1{,}8 \pm 0{,}3$, $\varepsilon_s = 2{,}285 \pm 0{,}009$ et $\omega_0 = 8 \pm 2\ eV$.

Un bon accord entre le modèle et la mesure est observé (Fig. III.7). La valeur de l'écart entre le modèle et la mesure est évaluée par la fonction $RMSE$ définie par la racine carrée de la somme des carrés résiduels moyennée sur par le nombre de longueurs d'ondes L mesurées par spectre :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L}\left(I_{s_{calc_i}} - I_{s_{mes_i}}\right)^2 + \sum_{i=1}^{L}\left(I_{c_{calc_i}} - I_{c_{mes_i}}\right)^2}{2L}}. \quad (15)$$

Les indices mes et $calc$ correspondent respectivement aux grandeurs mesurées et calculées..

Dans l'inversion numérique, les valeurs des paramètres ajustés par l'algorithme sont les valeurs pour lesquelles la $RMSE$ est minimale.

Les valeurs de l'ajustement de l'épaisseur des échantillons sont montrées dans le tableau III.3 pour les différents échantillons de l'étude. La valeur prise par la fonction $RMSE$ est montrée également dans le tableau III.3. A noter que les courbes d'étalonnage du spin-coater sont montrées dans l'annexe I. L'étude de la variation de l'épaisseur du film déposé en fonction de la vitesse de rotation est menée sur différentes concentrations du PVA en solution.

Nous trouvons un bon accord entre les spectres mesurés et calculés. Cette observation se traduit parde faibles valeurs de la $RSME$ (tableau III.3).

Tableau III.3 : Valeurs de h(nm) et RMSE pour les échantillons E1 → E10.

Echantillon	h (nm)	$RMSE$
E1	227	0,0261
E2	207	0,0179
E3	185	0,0180
E4	193	0,0678
E5	167	0,0155
E6	105	0,0256
E7	165	0,0225

E8	166	0,0264
E9	215	0,0151
E10	185	0,0164

La figure III.8 montre une comparaison entre la loi de dispersion du PVA obtenue et utilisée tout au long de cette thèse et celles données dans la littérature par Schnepf *et al.*[11] et Guyot *et al.* [12]. La loi de dispersion obtenue dans ce travail est similaire à celle proposée par Guyot *et al.* [12]. La légère divergence avec la dispersion rapportée par Schnepf *et al.* [11] pourrait être due aux différents poids moléculaires et degrés d'hydrolyse du PVA utilisé par ces auteurs.

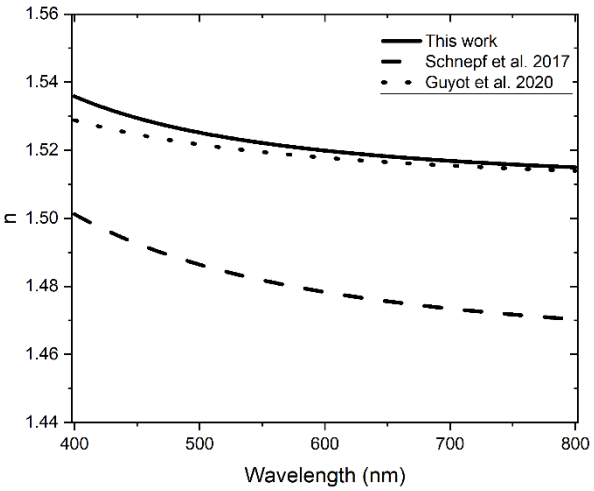

Figure III.8 : Comparaison entre l'indice de réfraction du PVA calculé et utilisé dans cette thèse (ligne pleine) et ceux rapportés par Schnepf et al. [11] (ligne en tirés), ainsi que par Guyot et al. [12] (ligne en pointillés).

3.2- Détermination de la fonction diélectrique des nanocomposites Ag-PVA

La figure III.9 montre le modèle utilisé pour analyser les spectres ellipsométriques des échantillons. Les échantillons ont été modélisés comme un substrat de silicium recouvert d'une couche de PVA (pour l'échantillon PVA0) ou d'une couche de nanocomposite Ag-PVA pour le reste des échantillons, avec l'air pris comme milieu ambiant et en négligeant la contribution de la couche native d'oxyde de silicium. Les spectres ellipsométriques ont été calculés selon le formalisme des matrices de transfert d'Abélès [13]. La fonction diélectrique du silicium a été

extraite de la littérature [14,15] et la fonction diélectrique du PVA est fixée à la fonction diélectrique du PVA déterminée dans le paragraphe précédent.

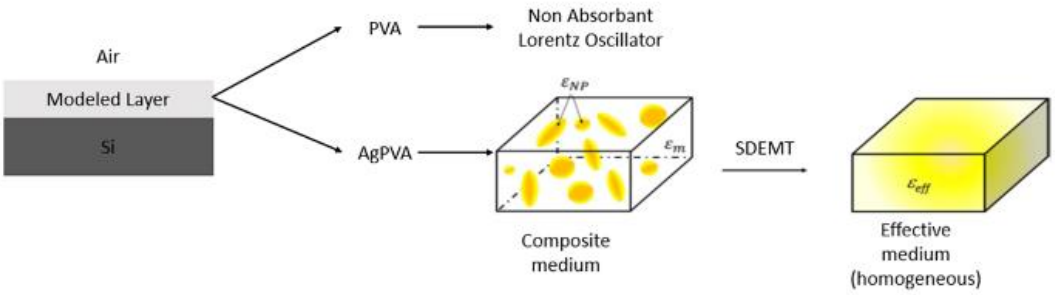

Figure III.9 : Modèle multicouches utilisé pour l'analyse des spectres ellipsométriques.

3.3- Echantillon PVA0

La figure III.10(a), (b) et (c) montre les spectres ellipsométriques Is et Ic du PVA0 mesurés pour trois temps de recuit. Les légères variations des spectres Is et Ic en fonction du temps de recuit indiquent un changement de la fonction diélectrique et/ou de l'épaisseur de la couche de PVA. Pour distinguer ces deux effets, l'évolution des angles ellipsométriques mesurés à une longueur d'onde de 500 nm est présentée sur la figure III.11 dans un diagramme $\Psi-\Delta$. Trois courbes d'iso-indice de réfraction sont simulées. L'épaisseur du film varie le long d'une courbe d'iso-indice de réfraction. Comme le montre la figure 11, les données ellipsométriques mesurées se situent le long de la courbe d'iso-indice de réfraction de 1,5, ce qui suggère que l'indice de réfraction de la couche de PVA reste pratiquement constant pendant le recuit. On peut donc conclure que les variations des spectres ellipsométriques sont liées à une diminution de l'épaisseur du film de PVA.

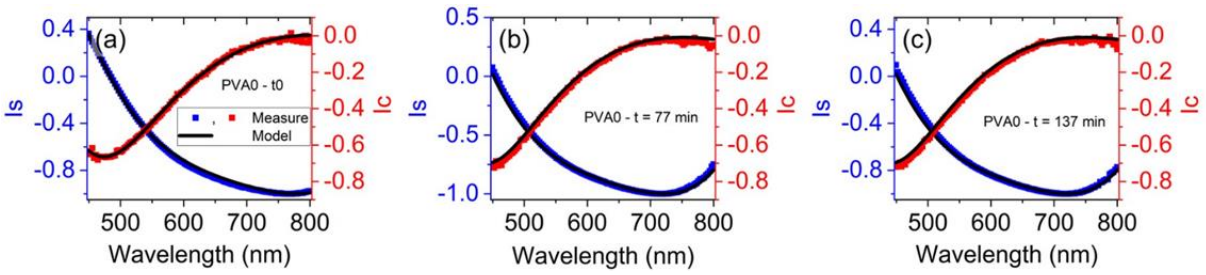

Figure III.10 : Comparaison entre les spectres Is et Ic mesurés et ajustés de l'échantillon pour un temps de recuit de (a) 0 min, (b) 77 min, et (c) 137 min.

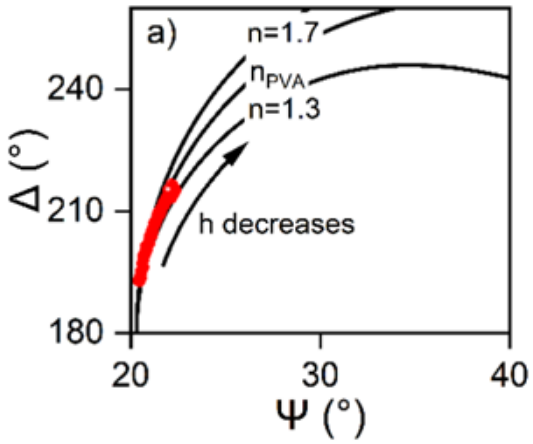

Figure III.11 : Représentation sur un graphique Ψ–Δ de l'évolution des angles ellipsométriques de (a) PVA0, (b) AG1 et (c) AG2 mesurés à une longueur d'onde de 500 nm (points rouges). Trois courbes d'iso-indice de réfraction (n=1,3, 1,5 et 1,7) sont représentées par des lignes noires continues. Le temps augmente lorsque h diminue.

L'épaisseur du film de PVA a ensuite été ajustée à l'aide de l'algorithme Levenberg-Marquart (Fig. III.10, lignes pleines).

Le modèle reproduit de manière satisfaisante les données expérimentales avec une erreur quadratique moyenne inférieure à 0,067. L'épaisseur du film de PVA a été tracée en fonction du temps de recuit dans la figure III.12. Nous observons que l'épaisseur diminue avec le temps de recuit d'environ 7 % après deux heures. Cette diminution de l'épaisseur peut s'expliquer par l'évaporation de l'eau résiduelle à l'intérieur de la couche de polymère [16].

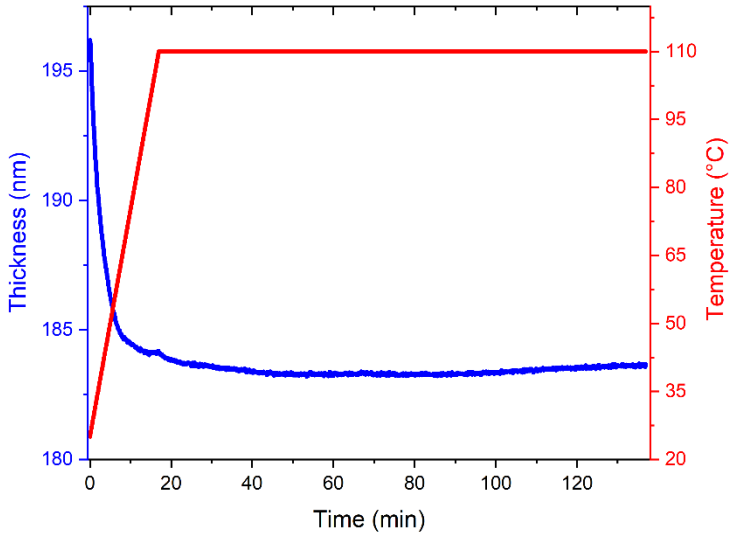

Figure III.12 : Evolution de l'épaisseur du film PVA0 au cours du recuit.

3.4- Echantillons AG1, AG2 et AG3

3.4.1- Diagramme Ψ-Δ

L'impact du recuit sur les spectres ellipsométriques du film PVA a été étudié plus en détail pour les films dopés avec des ions argent (échantillons AG1, AG2 et AG3).

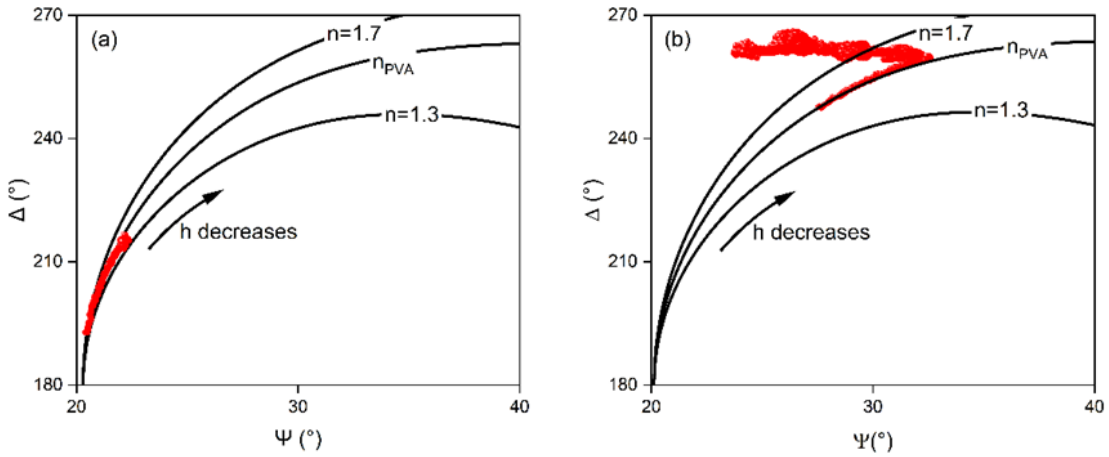

Figure III.13 : Représentation sur un graphique Ψ–Δ de l'évolution des angles ellipsométriques de (a) PVA0, et (b) AG2 mesurés à une longueur d'onde de 500 nm (points rouges). Trois courbes d'iso-indice de réfraction (n=1,3, n=n_{PVA} et 1,7) sont représentées par des lignes noires pleines. Le temps augmente lorsque h diminue.

Comme le montre la figure III.13 (b), les variations de Ψ et Δ (points rouges) mesurées sur l'échantillon AG2 sont plus complexes que celles observées pour l'échantillon PVA0 (Fig. III.13(a)). Des résultats similaires sont obtenus pour AG1 et AG3 (non montrés). Tout d'abord, les évolutions de ces deux paramètres ne suivent pas les courbes d'iso-indice de réfraction, ce qui suggère que le processus de recuit induit un changement à la fois de l'épaisseur du film et de l'indice de réfraction complexe. Ce comportement peut être lié à la croissance thermique des NPs d'argent dans la matrice de PVA [3]. Pour corroborer ce résultat, des images de Microscopie Electronique à balayage en Transmission (STEM) des NPs d'argent dans les échantillons AG1, AG2 et AG3 (Fig. III.14) ont été enregistrées après huit heures de recuit à 110°C. La distribution du diamètre moyen de Feret des NPs d'Ag pondérée par le nombre de NPs a été déterminée à partir de ces images. Les distributions de taille des NPs obtenues peuvent être décrites par une loi lognormale. Les trois échantillons présentent une distribution de taille des NPs similaire avec des modes de 7 nm pour AG1 et 9 nm pour AG2 et AG3. Les distributions du rapport d'aspect des NPs d'Ag dans les échantillons AG1, AG2 et AG3, définies comme le rapport entre le diamètre minimal et le diamètre maximal de Feret, ont été déterminées et présentées dans la figure III.14 (g)(h)(i). Pour les trois échantillons, les distributions du rapport d'aspect présentent un seul mode situé à 0,75, ce qui montre que les NPs sont presque de forme sphérique. Ces résultats révèlent la faible influence de la concentration initiale en ions Ag sur la taille et la forme des NPs d'Ag dans la matrice de PVA.

3.4.2- Effet de la durée de recuit sur les propriétés morphologiques des NPs d'Ag

Afin de mieux comprendre le mécanisme de croissance des NPs d'Ag dans la matrice de PVA, l'influence de la durée du recuit sur la croissance des NPs à 110°C est examinée. Les observations STEM des échantillons, préparés de manière similaire à l'échantillon AG2, ont été effectuées après 30 (AG2-a), 60 (AG2-b), 120 (AG2-c), et 180 min (AG2-d) de recuit à 110°C (Fig. III.15). Quelle que soit la durée du recuit (Fig. III.15(i)-(l)), le rapport d'aspect présente un mode à 0,85, ce qui suggère que les NPs restent de forme sphérique tout au long du processus de croissance. En outre, comme le montre l'encadré de la figure III.15(d), quelques grandes NPs facettées sont observées. La distribution du diamètre moyen de Feret suit, dans le cas de AG2-a, une distribution normale avec un mode centré à 25 nm et un écart type de 10 nm. Pour une durée de recuit plus longue, la distribution du diamètre moyen de Feret suit une distribution log-normale. Les images STEM et les paramètres des distributions lognormales montrent une augmentation de la proportion des NPs d'Ag avec un diamètre inférieur à 20 nm avec

l'augmentation de la durée du recuit. Les histogrammes de distribution sont respectivement basés sur un nombre total de NPs compris entre 7000 et 13000 pour les échantillons AG1, AG2, et AG3, et respectivement entre 400 et 3000 NPs pour les échantillons AG2-a à AG2-d.

Les NPs de grandes tailles observées dont le diamètre est supérieur à 20 nm au début du traitement de recuit (Fig. III.15(a)) sont probablement générées au cours de la préparation de l'échantillon. En effet, une fraction de volume non nulle est calculée à $t = 0$ min pour AG1. Ces NPs peuvent constituer la fraction des grandes NPs à facettes observées sur la figure III.15(d). Un autre scénario peut être invoqué pour la formation de cette population de NPs de grandes tailles. Ces NPs pourraient également être formées dans les porosités du film de PVA qui contiennent des restes de la solution d'ions d'argent non évaporée. Cela pourrait expliquer la grande population de NPs observée au début du processus de recuit (Fig. III.15(a)) ainsi que les grandes NPs à facettes observées à la fin du processus. Ces grosses NPs peuvent croître par sursaturation de la solution d'ions Ag due à l'évaporation du solvant, c'est-à-dire par croissance dans un milieu liquide [17]. Ce scénario est cohérent avec le taux de croissance élevé de ces NPs par rapport à celles supposées croître dans la matrice de PVA. Notons également que ces NPs d'Ag sont déjà observées après 30 minutes de recuit (Fig. III.15(a)), ce qui correspond également au temps nécessaire pour atteindre l'épaisseur minimale du film (Fig. III.12). Cela appuie l'hypothèse selon laquelle ces NPs d'Ag de grandes tailles se développent dans le liquide piégé au sein du film de PVA.

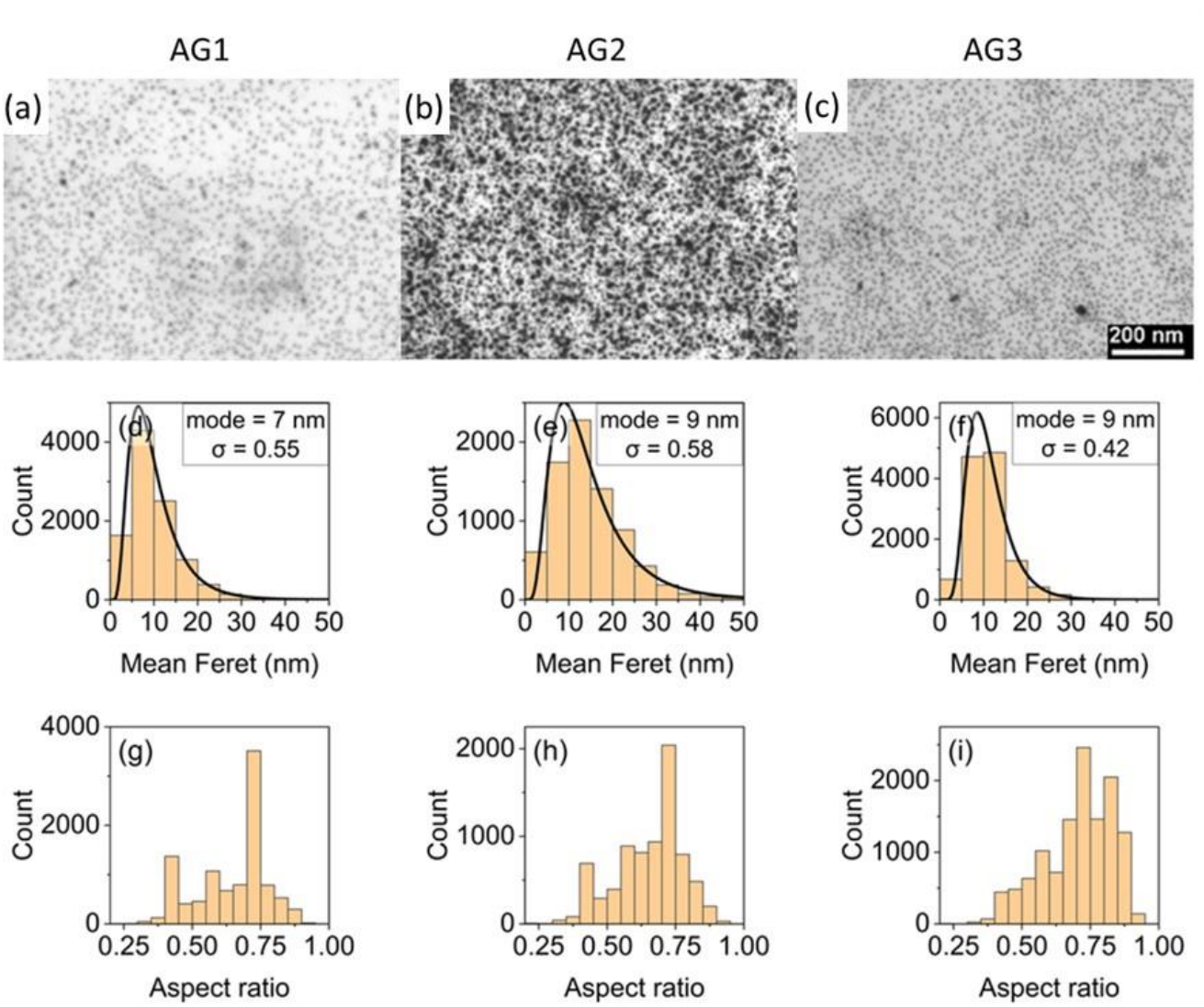

Figure III.14 : (a)(b)(c) images STEM, (d)(e)(f) distributions du diamètre moyen de Feret et (g)(h)(i) distributions du rapport d'aspect de (a)(d)(g) AG1, (b)(e)(h) AG2, et (c)(f)(i) AG3 NPs d'argent.

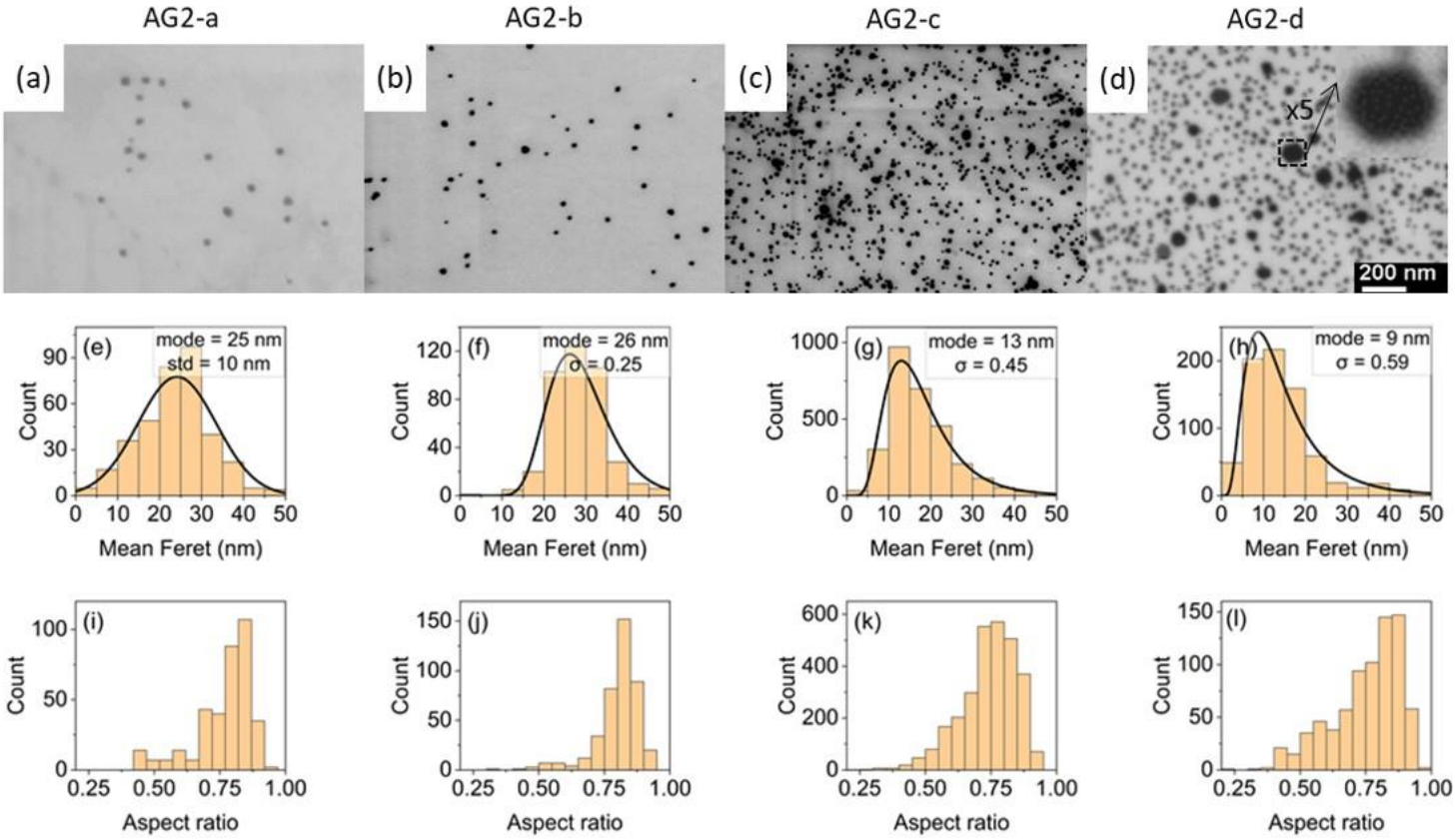

Figure III.15 : (a)(b)(c)(d) images STEM, (e)(f)(g)(h) distributions du diamètre moyen de Feret et (i)(j)(k)(l) distributions du rapport d'aspect de (a)(e)(i) AG2-a, (b)(f)(j) AG2-b, (c)(g)(k) AG2-c, et (d)(h)(l) AG3-d NPs d'argent. Dans l'encadré de (d), une image agrandie au X5 d'une NP à facettes AG2-d.

3.4.3- Suivi *in situ* par ellipsométrie spectroscopique de la forme des NPs d'Ag

Comme le STEM n'est pas adapté au suivi *in situ de l'*évolution de la distribution de la forme des NPs au cours de leur croissance, l'utilisation de l'ellipsométrie spectroscopique comme outil de caractérisation *in situ* non invasif est proposée pour étudier plus en détail la croissance thermique des NPs d'Ag dans les films de PVA. Les spectres enregistrés des échantillons AG1, AG2 et AG3 à la fin du processus de recuit ont d'abord été analysés en ajustant l'épaisseur du film h et tous les paramètres du modèle SDEMT ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \overline{L_1}, \overline{L_2}$ et f). Les distributions obtenues par ellipsométrie sont en bon accord avec les observations STEM. En effet, quels que soient les paramètres de départ (cf. Annexe A), la distribution de forme a convergé vers une distribution sphérique centrée donnée par :

$$P(L_1, L_2) = Ce^{-0.5\left(\frac{\left(L_1-\frac{1}{3}\right)^2+\left(L_2-\frac{1}{3}\right)^2}{\sigma_1^2}\right)}. (16)$$

Avec C une constante de normalisation.

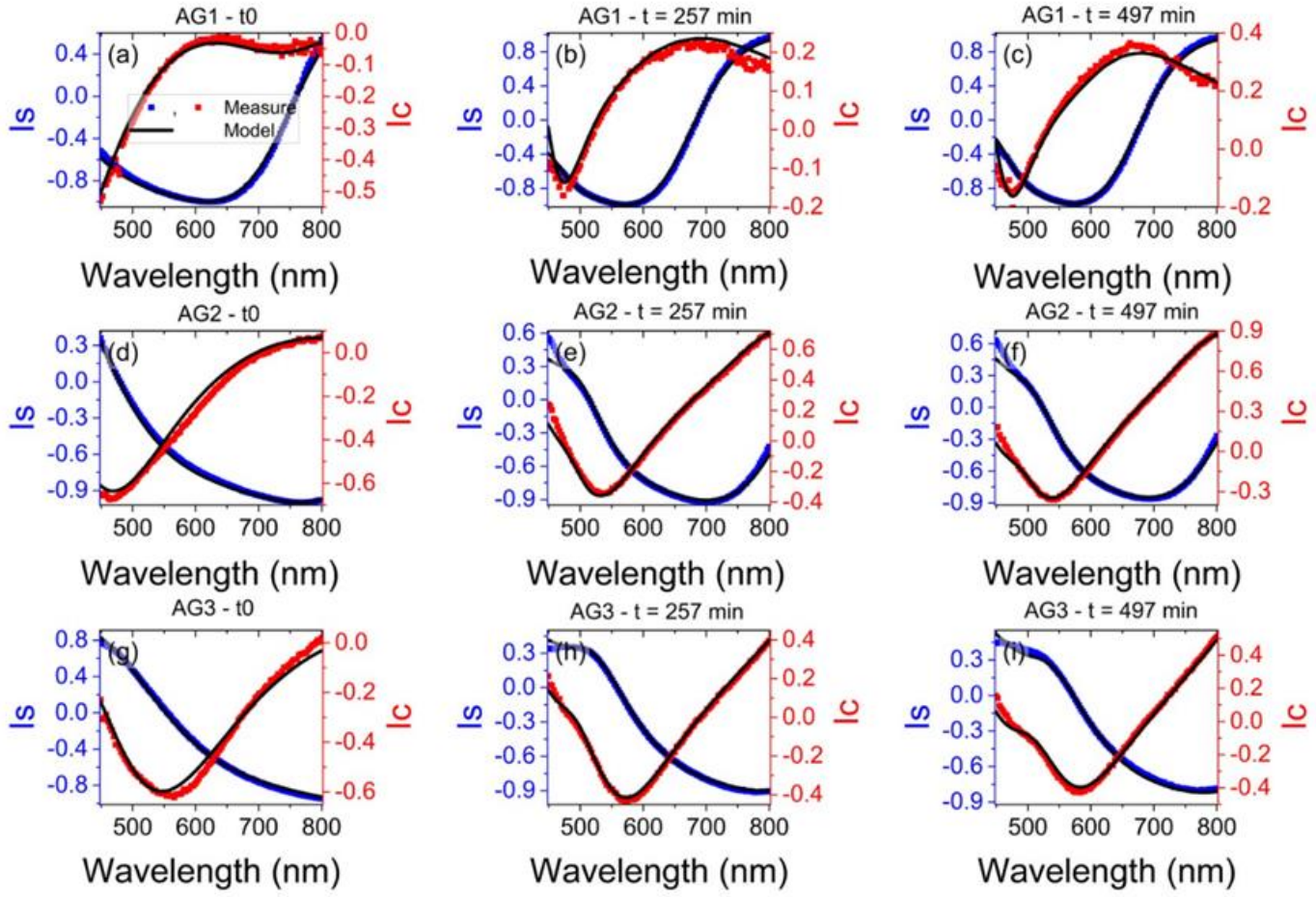

Figure III.16 : Comparaison entre les spectres Is (bleu) et Ic (rouge) mesurés et modélisés. (a)(b)(c), (d)(e)(f), et (g)(h)(i) représentent respectivement les échantillons AG1, AG2, et AG3. (a)(d)(g), (b)(e)(h), et (c)(f)(i) correspondent au temps de recuit de 0, 2577min, et 497 min respectivement.

Par conséquent, en supposant que cette distribution s'applique pendant tout le traitement de recuit, le nombre de paramètres libres peut être réduit à 3 paramètres : h, f et σ_1. Comme le montre la figure III.16, le modèle reproduit tous les spectres ellipsométriques mesurés avec une erreur quadratique moyenne inférieure à 0,034 pour AG1, 0,055 pour AG2 et 0,077 pour AG3. Conformément à la conclusion tirée pour le PVA0, ces résultats révèlent ici aussi une diminution de l'épaisseur du film au cours du recuit.

La figure III.17(a),(b) montre une comparaison entres les spectres Is et Ic à t = 257 min pour les trois échantillons. Nous remarquons qu'au même instant du recuit, à différentes concentrations, les deux grandeurs Is et Ic sont affectées signifiant que chaque échantillon possède une composition différente. Cela signifie également que la cinétique de croissance dépend de la concentration initiale en ions d'argent. La figure III.17(c),(d) montre une comparaison entres les spectres Is et Ic de l'échantillon AG2 à différents instants. Nous remarquons que la grandeur Ic est plus affectée que Is entre le début et la fin de l'expérience.

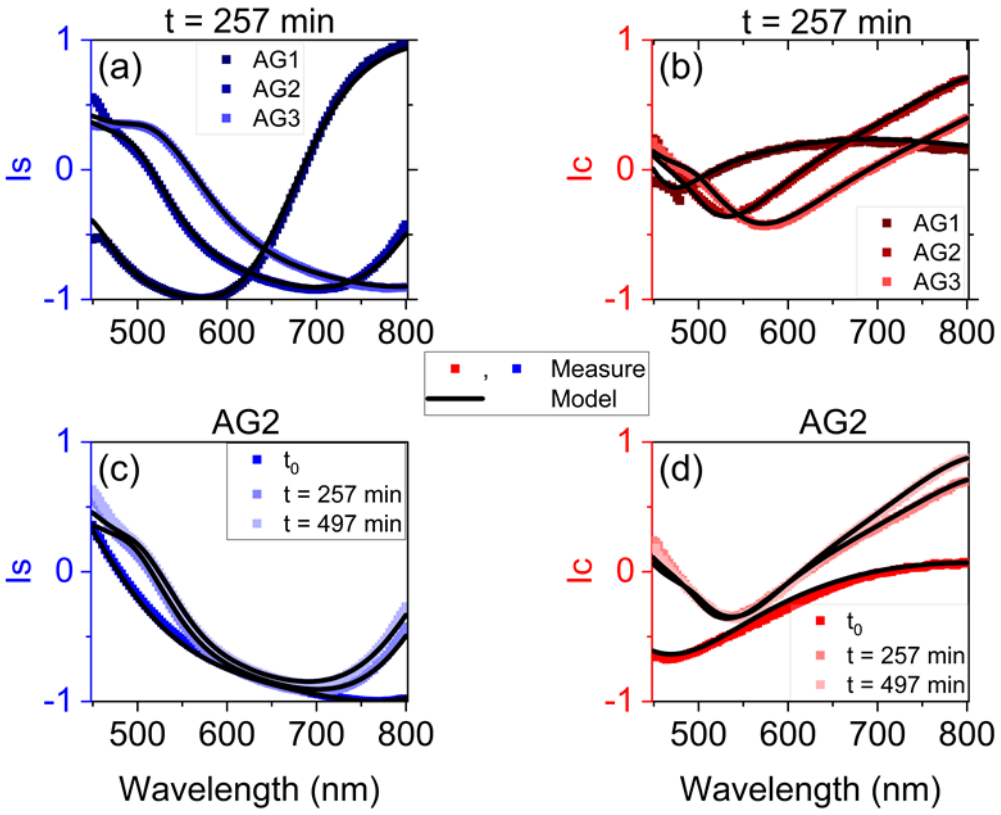

Figure III.17 : Comparaison entre les spectres Is (bleu) et Ic (rouge) mesurés et modélisés. (a)(b) et (c)(d) représentent respectivement l'instant t = 257 min et l'échantillon AG2.

Les distributions des rapports d'aspect des NPs dans les échantillons AG1, AG2 et AG3 estimées à partir des mesures ellipsométriques enregistrées 497 min de recuit à 110°C sont rapportées dans la figure III.18.

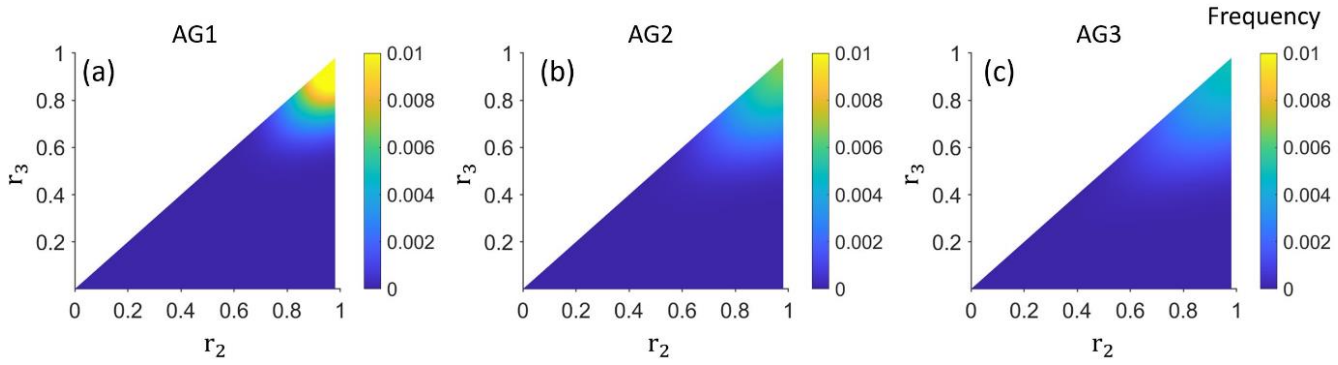

Figure III.18 : Distributions du rapport d'aspect de (a) AG1, (b) AG2, et (c) AG3 NPs estimées par ellipsométrie spectroscopique pour un temps de recuit de 497 min.

La figure III.19 montre les distributions des rapports d'aspect des NPs calculées par le SDEMT dans l'échantillon AG2 pour des durées de recuit de 30, 60, 120, 180 et 480 minutes à 110°C. En bon accord avec les observations STEM, ces résultats révèlent l'indépendance de la distribution du rapport d'aspect des NPs par rapport à la concentration d'ions d'argent et à la durée du recuit. Cependant, contrairement aux observations STEM, l'ellipsométrie est un outil de caractérisation non local, et le nombre total à partir duquel ces distributions sont obtenues est beaucoup plus important (10^{10} -10^{11} particules à la fin du recuit).

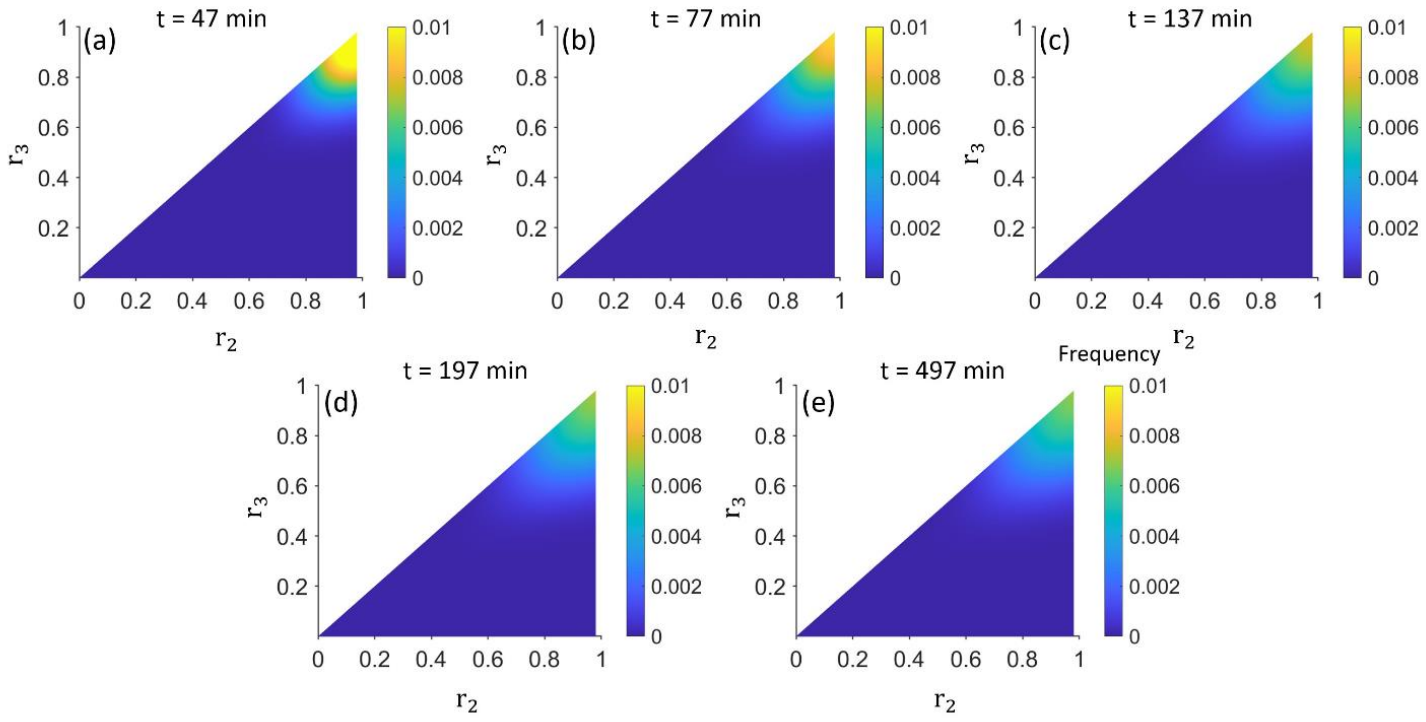

Figure III.19 : Distributions du rapport d'aspect des NPs AG2 estimées par ellipsométrie spectroscopique pour des temps de recuit de (a) 30, (b) 60, (c) 120, (d) 180 et (e) 480 min à 110°C.

3.4.4- Suivi *in situ* de la fraction volumique en NPs d'Ag dans la matrice de PVA

La figure III.20 montre l'évolution temporelle de la fraction volumique des NPs d'Ag estimée à partir des mesures ellipsométriques. On observe que le seuil de détection des NPs d'Ag se situe à 110°C. En d'autres termes, leur nombre et leur taille sont suffisamment importants pour dépasser le seuil de détection de l'ellipsomètre conformément à la première partie de l'étude. En effet, selon les simulations présentées dans l'Annexe A, le seuil de détection, en termes de fraction de volume d'Ag, est estimé à environ 0,075 %. Au début du processus, la fraction volumique des NPs d'Ag augmente avec un taux constant avant d'atteindre un plateau après 5h-6h de recuit,. Notons également que la fraction volumique finale des NPs d'Ag est cohérente avec la concentration initiale en ions argent (rapportée dans le tableau III.1), ce qui signifie que presque tous les ions argent sont réduits pour former des NPs d'Ag. Nous remarquons également que la croissance durant les deux premières heures est linéaire conformément à la première partie de l'étude. Cependant, la linéarité n'est pas conservée tout le long de l'étude au-delà de cette durée de 2h. Un mécanisme de croissance sera proposé dans la section 3.4.6.

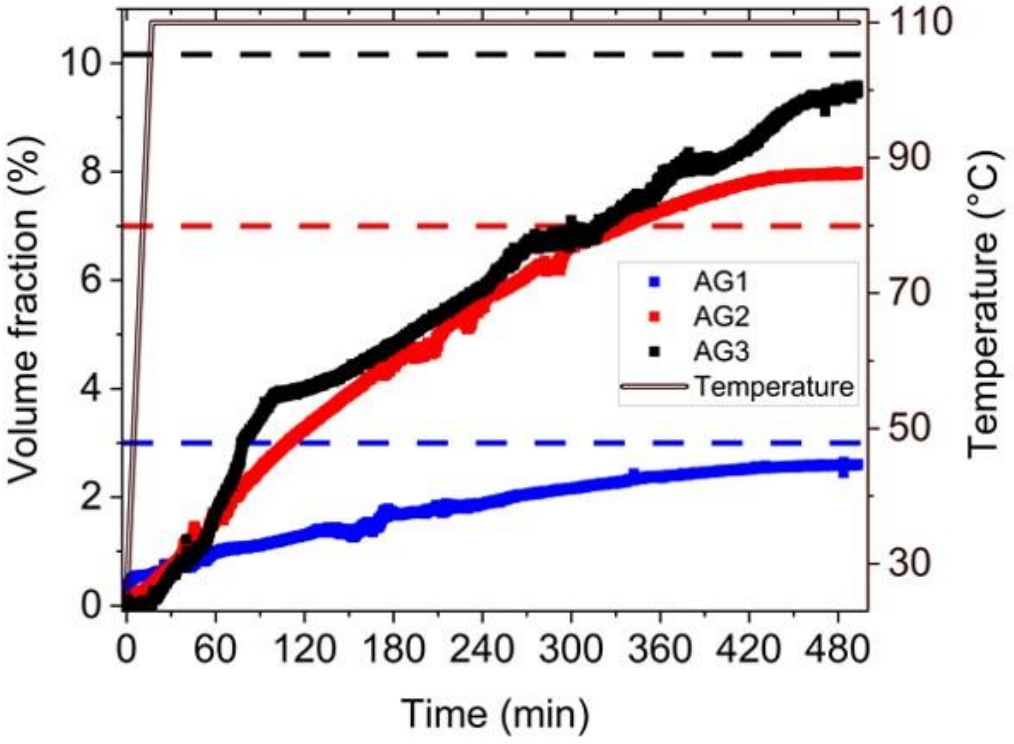

Figure III.20 : Evolution de la fraction volumique des NPs AG1, AG2 et AG3 estimée par ellipsométrie spectroscopique. Les lignes pointillées représentent les fractions volumiques nominales pour chaque échantillon.

3.4.5- Modélisation de l'évolution des propriétés optiques au cours du recuit

Dans ce qui suit, la fonction diélectrique effective des films AG-PVA obtenue par ellipsométrie spectroscopique a été déterminée en fonction de la durée de recuit à 110°C. Par souci de clarté, seuls certains spectres sont présentés dans la figure III.21. Les fonctions diélectriques effectives de AG1, AG2 et AG3 présentent des tendances similaires. À 110°C, une bande de résonance plasmon apparaît dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique effective. Selon le modèle de Kramers-Kronig [18–20] une variation importante de la partie réelle de la fonction diélectrique effective est observée autour de la longueur d'onde du plasmon. Selon la condition de Fröhlich [21], cette bande, centrée sur la plage 430-460 nm, peut être attribuée aux NPs d'argent sphériques. L'amplitude de la bande de résonance plasmon augmente continuellement pendant le recuit, révélant la croissance des NPs d'Ag. Ces résultats confirment l'augmentation de la fraction volumique des NPs d'Ag. Notez qu'à la fin du recuit, l'amplitude de la bande de

résonance plasmon de AG3 est 3 fois plus élevée que celle de AG1, ce qui correspond bien à la fraction de volume de NPs d'Ag attendue pour ces deux échantillons [22]. Une autre caractéristique remarquable de la figure III.21 est le décalage vers le rouge de la bande de résonance plasmon d'environ 30 nm avec la durée du recuit et la concentration initiale en ions Ag. Étant donné que la forme et la distribution de taille des NPs d'Ag restent pratiquement les mêmes, ce décalage peut être attribué aux interactions plasmoniques liées auxcouplages interparticules entre les NPs d'Ag [23].

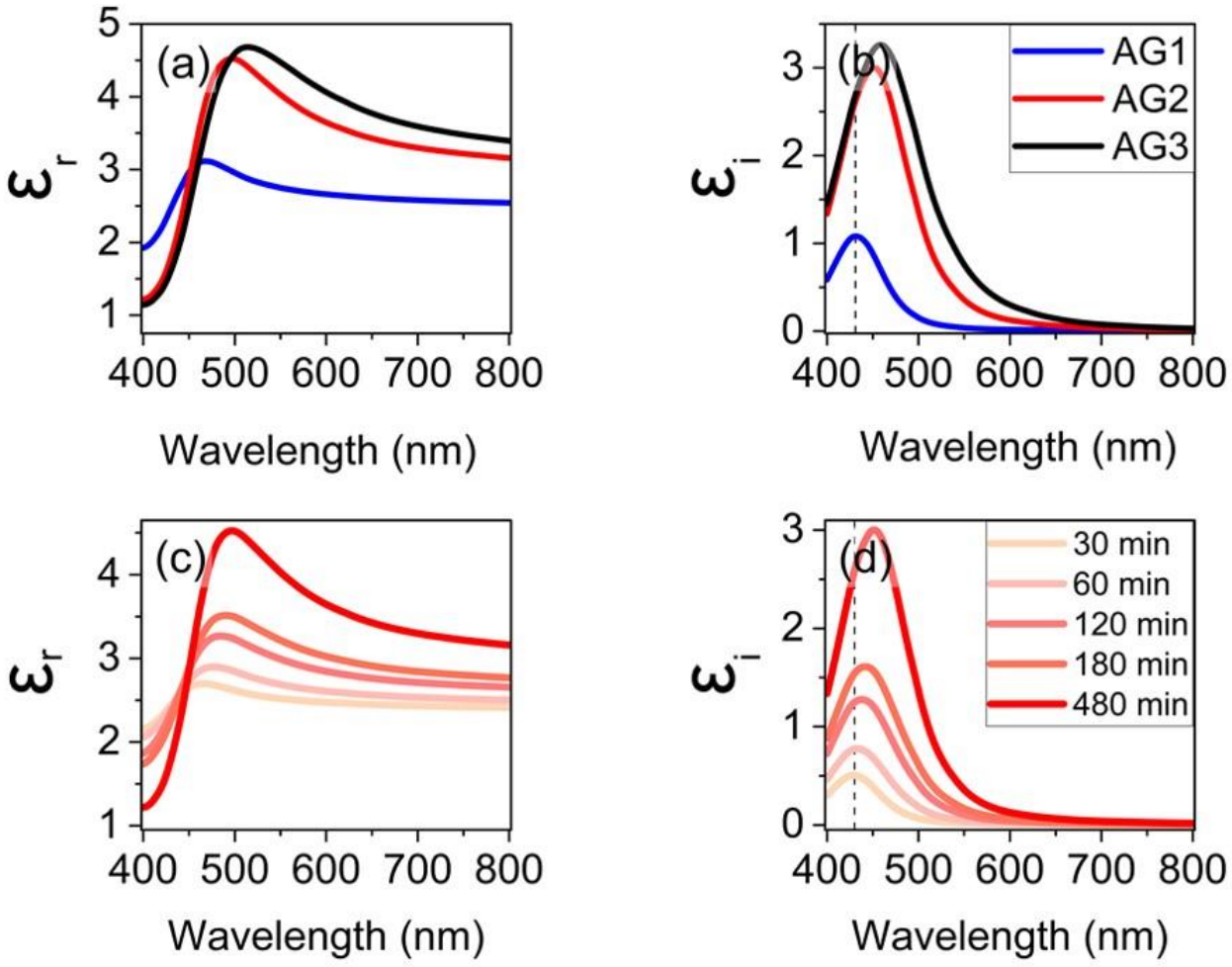

Figure III.21 : Les lignes bleues, rouges et noires représentent respectivement les échantillons AG1, AG2 et AG3. Les lignes rouges dégradées représentent l'échantillon AG2 à différents temps de recuit. (a)(c) représentent la partie réelle des spectres de la fonction diélectrique effective. (b)(d) représentent la partie imaginaire des spectres de la fonction diélectrique effective. La ligne noire en pointillés correspond à 430 nm, la longueur d'onde de résonance de AG1 (b) et de AG2 après 30 minutes de recuit à 110°C (d).

3.4.6- Mécanisme de croissance des NPs d'Ag

Selon plusieurs auteurs [1,24,25] la formation de NPs d'Ag dans un film de PVA par un processus thermique se déroule en plusieurs étapes.

Le recuit thermique fournit suffisamment d'énergie pour favoriser la réduction des ions argent par les groupes -OH du PVA[26]. Comme la température de recuit dépasse la température de transition vitreuse du PVA (T_g =85°C)[27], la formation et la croissance des NPS d'Ag sont observées. Comme indiqué précédemment, l'observation des NPs d'Ag se produit dès que leur fraction volumique dépasse une valeur seuil qui dépend de la limite de détection de l'ellipsomètre (cf. Annexe A). Par conséquent, les étapes initiales du mécanisme de formation des NPs d'Ag, y compris la réduction de l'argent, la formation de clusters moléculaires et de noyaux, sont hors de portée pour cette expérience.

Les résultats de ce travail montrent que (i) quelle que soit la concentration initiale en ions argent, la distribution de taille des NPs d'Ag finales est log-normale et présente un mode centré à environ 10 nm (Fig. III.14) (ii) les NPs d'Ag finales sont sphériques et le restent pendant toute la durée du recuit (Fig. III.14,15,18 et 19), (iii) l'évolution temporelle de la fraction volumique des NPs d'Ag augmente de façon monotone dans un premier temps et atteint un plateau à une valeur de fraction volumique proche de la concentration initiale en ions argent (Fig. III.21), et (iv) un décalage rouge de la bande plasmon est observé lorsque la concentration initiale en ions argent (Fig. III.21(b)) et/ou la durée du recuit augmentent (Fig. III.21(d)).

Le fait que les NPs restent sphériques tout au long du processus de recuit suggère fortement que la croissance des NPs d'Ag se produit via un mécanisme impliquant des ajouts d'atomes d'Ag (monomères) et/ou la réduction d'ions Ag directement sur la surface des NPs d'Ag. La croissance par coalescence des NPs d'Ag est donc hautement improbable.

En outre, le plateau observé, c'est-à-dire la diminution du taux de croissance, à la fin du processus de recuit est cohérent avec un mécanisme de croissance par diffusion d'atomes d'Ag (et/ou d'ions d'Ag) provenant de la matrice polymère. Le taux de croissance peut diminuer en raison de l'épuisement des atomes/ions d'Ag à proximité des NPs d'Ag. Ainsi, un simple calcul montre que la croissance d'une NP d'Ag de 10 nm de diamètre nécessiterait environ 3×10^4 atomes et/ou ions d'Ag. En outre, dans un film Ag/PVA préparé de manière similaire aux

échantillons AG1 (3%) et AG3 (10%), en supposant que les ions sont distribués de manière homogène dans la matrice de PVA, la concentration en ions d'argent est respectivement de 2 et 7 ions/nm^3,. Par conséquent, un "volume appauvri" en Ag de 10^5 nm^3 pour AG1 et de 3×10^4 nm^3 pour AG3 serait créé autour d'une NP d'Ag de 10 nm de diamètre. Ce "volume appauvri" en Ag correspondrait respectivement à une sphère de 29 et 19 nm de diamètre autour des NPs d'Ag pour AG1 et AG3,. L'écart d'un bord à l'autre entre la surface de deux NPs d'Ag serait respectivement de 19 et 9 nm, , ce qui donne un rapport entre g (le gap interparticules) et les rayons des NPs d'Ag de près de 3,8 et 1,8, pour AG1 et AG3. Cette estimation peut expliquer le décalage vers le rouge des bandes de résonance plasmon observées entre AG1 et AG3 (Fig. III.21(b)). En effet, les NPs d'Ag dans AG1 sont supposées être suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas interagir alors que celles dans AG3 sont supposées être suffisamment proches les unes des autres pour être faiblement couplées [28–30]. Cette hypothèse constitue une explication raisonnable de l'indépendance de la distribution de taille des NPS d'Ag par rapport à la concentration initiale en ions argent et est également en bon accord avec l'augmentation du nombre de NPs d'Ag avec la concentration initiale en ions argent.

3.4.7- Modèle empirique de la croissance thermochimique de NPs d'Ag dans le PVA

Nous proposons dans la suite un modèle empirique représentant l'évolution temporelle de la fraction volumique des NPs dans la matrice. A noter que d'autres auteurs ont proposé un modèle de croissance polynomial [31].

La figure III.22 montre l'évolution de la fraction volumique des NPs d'Ag estimée à partir des mesures ellipsométriques. Les lignes grises passant par les courbes de croissances sont le résultat de l'ajustement d'un modèle semi-empirique mis en place pour expliquer la croissance de la fraction volumique. Le modèle est expliqué dans le paragraphe ci-dessous. On observe que dès que la température atteint 110°C, l'augmentation de la fraction volumique des NPs d'Ag est détectée ce qui signifie que leur nombre et leur taille sont suffisamment importants pour dépasser le seuil de détection de l'ellipsomètre. La fraction volumique présente une augmentation en fonction du temps de recuit. Une différenciation de la variation temporelle de la fraction volumique montre que $\frac{df}{dt'}$ suit une décroissance linéaire (Fig. III.23) donnée par :

$\frac{df}{dt'} = -\kappa t' + b$ (17),

où $\kappa > 0$ est la vitesse décroissante de $\frac{df}{dt}$b est la valeur de $\frac{df}{dt}$ à t = 17 min, et t' = t - 17 est le nouvel intervalle de temps où la température atteint pour la première fois 110°C à t_0' = 0 min.

En intégrant l'Eq. 17, on obtient l'Eq. 18 décrivant la variation temporelle de la fraction volumique

$$f = -\frac{1}{2}\kappa t'^2 + bt' + f_0, \text{ (18)}$$

où f_0 est la fraction volumique à t = 17min. En conséquence, la fraction volumique suit une évolution parabolique à partir de t = 17min, dont le maximum f_f est situé à la fin de l'expérience (t = 497 min). Par conséquent, $\frac{df}{dt'}|_{t'=480\,min} = 0$ et

$$b = \sqrt{2\kappa(f_f - f_0)}. \text{ (19)}$$

En fusionnant les équations 18 et 19, nous obtenons l'équation 20 comme modèle décrivant l'évolution temporelle de la fraction de volume à partir de t_0 ' = 0 où le seul paramètre ajustable est k; f_f et f_0 étant des constantes expérimentales :

$$f = -\frac{1}{2}\kappa t'^2 + \sqrt{2\kappa(f_f - f_0)}t' + f_0 \text{ si } t' < t'_f \text{ (20a)}$$

et $f = f_f$ à $t' > t'_f$ (20b).

Le tableau III.4 montre le paramètre ajusté κ et les paramètres fixes f_f et f_0 pour chaque échantillon, et la figure III.23 montre un bon accord entre le modèle cinétique et l'évolution de la fraction volumique.

Tableau III.4 : Paramètre k calculé et constantes fixes f_0 et f_f pour les échantillons AG1, AG2 et AG3.

Échantillon	$\kappa\ (\times 10^{-5}\%/min^2)$	$f_0(\%)$	$f_f(\%)$
AG1	1.48	0.57	2.6

AG2	6.11	0.35	8
AG3	5.97	0.032	9.5

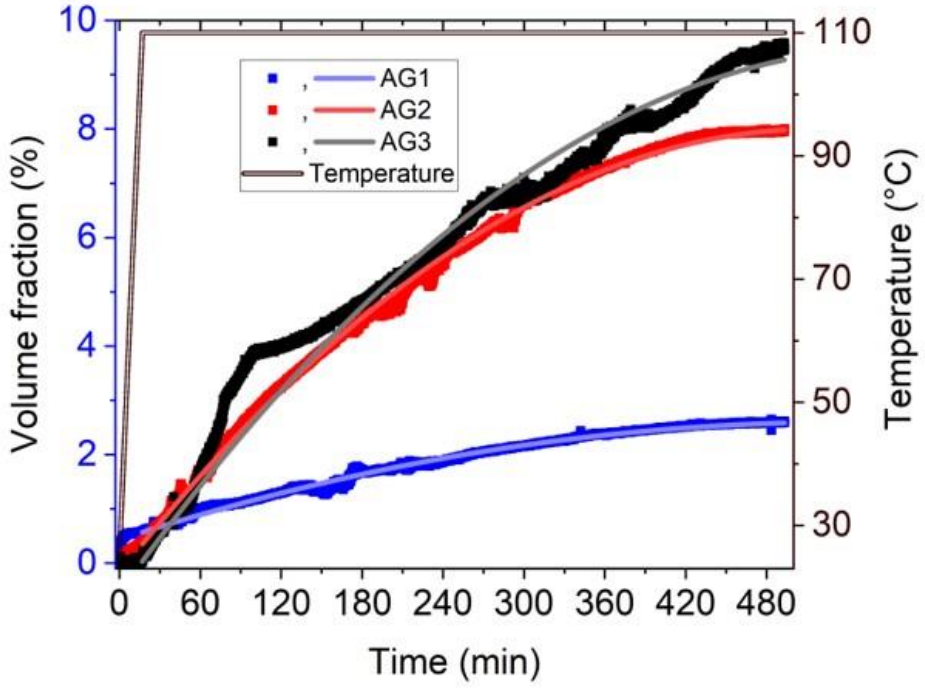

Figure III.22 : Evolution de la fraction volumique des NPs AG1, AG2 et AG3 estimée par ellipsométrie spectroscopique.

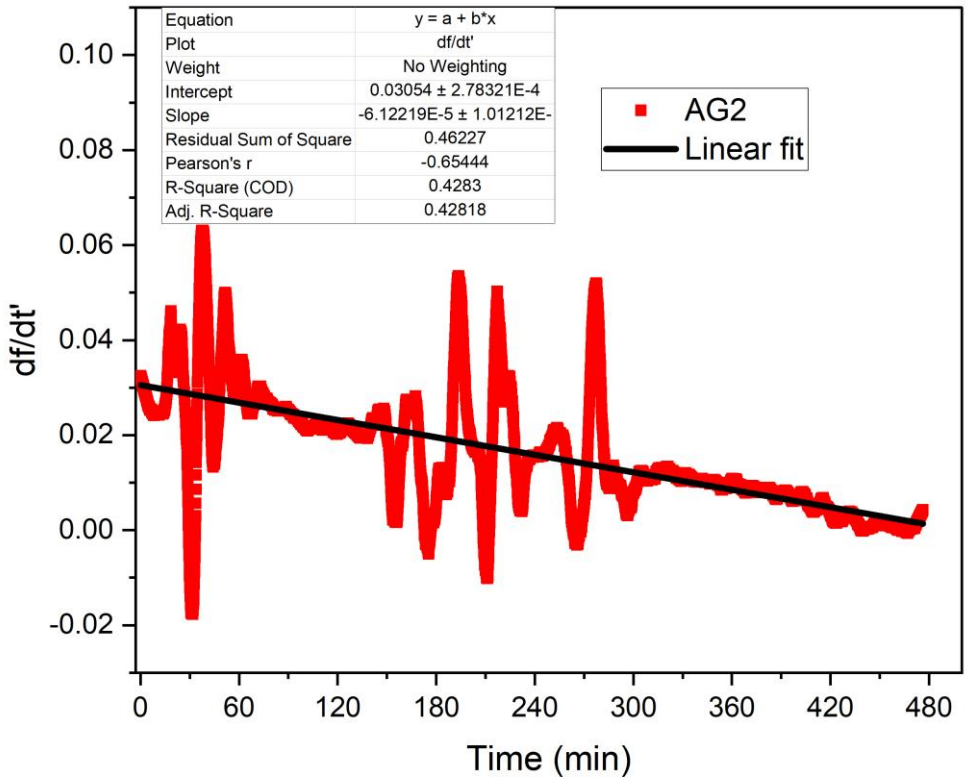

Figure III.23 : Evolution temporelle de la dérivée de la fraction volumique par rapport au temps

Le modèle proposé reste un modèle empirique basé purement sur une observation analytique des résultats. La croissance en parabole n'a jamais été rapportée dans la littérature ce qui donne à ce modèle un potentiel d'être développé afin de rapporter les paramètres utilisés à des paramètres fondamentaux dans le mécanisme de croissance proposé comme la diffusion des atomes métalliques dans la matrice diélectrique.

4- Conclusion

En résumé, l'ellipsométrie spectroscopique en temps réel est utilisée pour étudier la croissance thermique des NPs d'argent dans un film de PVA. Nous montrons que l'épaisseur du film diminue pendant le recuit en raison de l'évaporation du solvant résiduel et/ou de la relaxation des contraintes mécaniques induites par le processus de spin-coating dans le film. En couplant les mesures ellipsométriques avec la théorie SDEMT, nous avons constaté que la formation des NPs est détectée à 110°C. De plus, le modèle SDEMT révèle que la distribution de la forme des

NPs reste centrée sur le lieu géométrique des NPs sphériques pendant le recuit. Elle ne dépend pas de la concentration en précurseur d'argent. Ce résultat, confirmé par les mesures STEM, suggère que la croissance des NPs est isotrope et n'implique pas de processus de coalescence. Le décalage vers le rouge de la bande plasmon observée pendant le recuit est lié au couplage entre les NPs. Les plus grandes NPs formées au début du recuit sont facettées, ce qui confirme que ces NPs sont cristallisées. Nous avons trouvé que la croissance des NPs d'Ag se produit via un mécanisme impliquant des ajouts d'atomes d'Ag (monomères) et/ou la réduction d'ions d'Ag directement sur la surface des NPs d'Ag.

Références

[1] S. Porel, S. Singh, S.S. Harsha, D.N. Rao, T.P. Radhakrishnan, Nanoparticle-Embedded Polymer: In Situ Synthesis, Free-Standing Films with Highly Monodisperse Silver Nanoparticles and Optical Limiting, Chem. Mater. 17 (2005) 9–12. https://doi.org/10.1021/cm0485963.

[2] T.W.H. Oates, Real time spectroscopic ellipsometry of nanoparticle growth, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 213115. https://doi.org/10.1063/1.2206870.

[3] T.W.H. Oates, E. Christalle, Real-Time Spectroscopic Ellipsometry of Silver Nanoparticle Formation in Poly(Vinyl Alcohol) Thin Films, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 182–187. https://doi.org/10.1021/jp065081l.

[4] T.W.H. Oates, H. Wormeester, H. Arwin, Characterization of plasmonic effects in thin films and metamaterials using spectroscopic ellipsometry, Progress in Surface Science 86 (2011) 328–376. https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2011.08.004.

[5] M. Voué, N. Dahmouchène, J. De Coninck, Annealing of polymer films with embedded silver nanoparticles: Effect on optical properties, Thin Solid Films 519 (2011) 2963–2967. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.109.

[6] A. Resano-Garcia, Y. Battie, A. En Naciri, S. Akil, N. Chaoui, Experimental and theoretical determination of the plasmonic responses and shape distribution of colloidal metallic nanoparticles, The Journal of Chemical Physics 142 (2015) 134108. https://doi.org/10.1063/1.4916917.

[7] P. Kfoury, Y. Battie, A.E. Naciri, L. Broch, M. Voue, N. Chaoui, Real-time spectroscopic ellipsometry of plasmonic nanoparticle growth in polyvinyl alcohol thin films, J Nanopart Res 26 (2024) 23. https://doi.org/10.1007/s11051-024-05937-0.

[8] F. Bernoux, J.-P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.-H. Lecat, P. Boher, J.-L. Stehlé, Ellipsométrie - Théorie, Mesures mécaniques et dimensionnelles (2003). https://doi.org/10.51257/a-v1-r6490.

[9] A. Resano-Garcia, Élaboration par ablation laser en milieu liquide de nanoparticules métalliques-Caractérisation et modélisation des réponses plasmoniques des nanoparticules d'or et d'argent, Université de Lorraine, 2016.

[10] L. Broch, N. Stein, A. Zimmer, Y. Battie, A.E. Naciri, Design of a real-time spectroscopic rotating compensator ellipsometer without systematic errors, Thin Solid Films 571 (2014) 509–512. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.138.

[11] M.J. Schnepf, M. Mayer, C. Kuttner, M. Tebbe, D. Wolf, M. Dulle, T. Altantzis, P. Formanek, S. Förster, S. Bals, T.A.F. König, A. Fery, Nanorattles with tailored electric field enhancement, Nanoscale 9 (2017) 9376–9385. https://doi.org/10.1039/C7NR02952G.

[12] C. Guyot, P. Leclère, M. Voué, Gold nanoparticles growing in a polymer matrix: What can we learn from spectroscopic imaging ellipsometry?, Journal of Vacuum Science & Technology B 38 (2020) 013602. https://doi.org/10.1116/1.5129578.

[13] F. Abelès, La théorie générale des couches minces, J. Phys. Radium 11 (1950) 307–309. https://doi.org/10.1051/jphysrad:01950001107030700.

[14] E.D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, Elsevier, Burlington, 1985.

[15] G.E. Jellison, Optical functions of silicon determined by two-channel polarization modulation ellipsometry, Optical Materials 1 (1992) 41–47. https://doi.org/10.1016/0925-3467(92)90015-F.

[16] C.J. Lawrence, The mechanics of spin coating of polymer films, Phys. Fluids 31 (1988) 2786. https://doi.org/10.1063/1.866986.

[17] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 4847–4854. https://doi.org/10.1021/ja01167a001.

[18] H. Kramers, Some remarks on the theory of absorption and refraction of x-rays, Nature 117 (1926) 774--775.

[19] R. de L. Kronig, On the theory of dispersion of x-rays, Josa 12 (1926) 547--557.

[20] M. Grundmann, Kramers–Kronig Relations, in: The Physics of Semiconductors, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010: pp. 775–776. https://doi.org/10.1007/978-3-642-13884-3_26.

[21] X. Fan, W. Zheng, D.J. Singh, Light scattering and surface plasmons on small spherical particles, Light Sci Appl 3 (2014) e179–e179. https://doi.org/10.1038/lsa.2014.60.

[22] W. Theiß, The use of effective medium theories in optical spectroscopy, in: R. Helbig (Ed.), Advances in Solid State Physics 33, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1993: pp. 149–176. https://doi.org/10.1007/BFb0107886.

[23] Z. Liu, H. Wang, H. Li, X. Wang, Red shift of plasmon resonance frequency due to the interacting Ag nanoparticles embedded in single crystal SiO2 by implantation, Applied Physics Letters 72 (1998) 1823–1825. https://doi.org/10.1063/1.121196.

[24] C. Guyot, P. Vandestrick, I. Marenne, O. Deparis, M. Voué, Growth dynamics and light scattering of gold nanoparticles in situ synthesized at high concentration in thin polymer

films, Beilstein J. Nanotechnol. 10 (2019) 1768–1777. https://doi.org/10.3762/bjnano.10.172.

[25] M. Bernabò, A. Pucci, F. Galembeck, C.A. de P. Leite, G. Ruggeri, Thermal- and Sun-Promoted Generation of Silver Nanoparticles Embedded into Poly(vinyl alcohol) Films, Macromol. Mater. Eng. 294 (2009) 256–264. https://doi.org/10.1002/mame.200800330.

[26] L. Nicolais, G. Carotenuto, Nanocomposites: in situ synthesis of polymer-embedded nanostructures, First edition, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2014.

[27] C.E. Wilkes, J.W. Summers, C.A. Daniels, M.T. Berard, eds., PVC handbook, Hanser, Munich ; Cincinnati, 2005.

[28] P.K. Jain, W. Huang, M.A. El-Sayed, On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation, Nano Lett. 7 (2007) 2080–2088. https://doi.org/10.1021/nl071008a.

[29] C. Tabor, R. Murali, M. Mahmoud, M.A. El-Sayed, On the Use of Plasmonic Nanoparticle Pairs As a Plasmon Ruler: The Dependence of the Near-Field Dipole Plasmon Coupling on Nanoparticle Size and Shape, J. Phys. Chem. A 113 (2009) 1946–1953. https://doi.org/10.1021/jp807904s.

[30] E.R. Encina, E.A. Coronado, Plasmon Coupling in Silver Nanosphere Pairs, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 3918–3923. https://doi.org/10.1021/jp912096v.

[31] G. Lente, A. Fursenko, R. Szabó, Use of the Taylor theorem to predict kinetic curves in an arbitrary mechanism, Chemical Engineering Journal 445 (2022) 136676. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136676.

Chapitre IV : Etude des mécanismes de croissance des NPs d'Ag dans des couches minces de polymère induites par voie photonique : suivi *in situ* par spectroscopie d'extinction UV – visible

La synthèse par voie photochimique de NPs d'Ag est une méthode bien établie qui s'aligne sur les principes de la chimie verte (Chap. I). Généralement réalisées à température ambiante et à pression atmosphérique à l'aide d'un équipement de laboratoire standard, ces expériences utilisent le nitrate d'argent comme précurseur [1]. Dans ce chapitre, une variante de la méthode de Porel *et al.* [2] cette méthode basée sur la réduction photochimique du nitrate d'argent sous illumination UV-visible (lampe à décharge xénon) est proposée. Dans cette étude, nous nous focalisons en particuliers sur les paramètres influant la cinétique de croissance des NPs d'argent générées dans le film de PVA sous illumination UV-visible. L'évolution temporelle de la fraction volumique des NPs d'argent peut être suivi *in situ* via l'enregistrement périodique des spectres d'extinction UV-visible du film nanocomposite. La première partie de ce chapitre décrit l'approche expérimentale adoptée et notamment le dispositif d'élaboration des films nanocomposites Ag/PVA (NC AgPVA) et l'outil de diagnostic optique basé sur la spectrophotométrie UV-visible permettant de suivre la croissance des NPs d'argent. La deuxième partie du chapitre est consacrée à l'étude de la cinétique de croissance des NPs au sein du film de PVA suivie par spectrométrie UV-visible. Il s'agira en particulier de mettre en évidence le rôle de la structure du film de PVA sur les mécanismes de croissances des NPs d'argent.

Cette étude est également motivée par un certain nombre de travaux récents sur les effets de champs électriques continus et/ou alternatifs sur l'alignement/organisation de nanobâtonnets [3,4] et nanofils de métaux [5,6] ou semiconducteurs [7,8] et sur la croissance de nanofils semi-conducteurs [9].

1- Matériels et méthodes

1.1- Dispositif expérimental

Un schéma du dispositif expérimental est présenté en figure IV.1 ainsi qu'une photographie en figure IV.2. L'échantillon est illuminé par une source à arc au xénon de 150 W (Oriel, model 66901) alimentée par un générateur de puissance stabilisée (Oriel, modèle 68907) et équipée

d’un condenseur en silice fondue (F/1,5) permettant de produire un faisceau hautement collimaté. Afin de sélectionner une zone homogène de l’arc, l’image de ce dernier est formée dans le plan d’un diaphragme ouvert à 4 mm de diamètre à l’aide d’une lentille plan-convexe en silice fondue de distance focale de 150 mm (L_1). L’image de l’ouverture du diaphragme est à son tour formée dans le plan du film de nanocomposite Ag/PVA à l’aide d’une lentille identique à la précédente (L_1). Il en résulte une tache lumineuse circulaire de diamètre 3 mm dont la position sur le film peut-être précisément fixée à l’aide d’un jeu de deux platines de translation micrométrique.

L’évolution temporelle de l’extinction de la zone illuminée de l’échantillon est suivie *in situ* par un dispositif de spectrophotométrie UV-visible. Ce dernier comprend une source lumineuse stabilisée de type Quartz –Tungstène – Halogène (Spectral Products, modèle ASB-W-030B) de puissance 30 W équipée d’un condenseur en silice fondue (F/1,9). La source émet selon une distribution spectrale proche de celle d’un corps noir à la température de 3200 K dans une gamme spectrale de 300 à 2600 nm. Afin de limiter l’étendue du filament de la source, de taille 1 mm x 4 mm, et les aberrations, son image au travers du condenseur est formée dans le plan d’une fente réglable fixée à une largeur de 0,70 mm. L’image de cette dernière, un carré de 1 mm de côté, est formée sur l’échantillon selon une incidence de 45° au centre la zone irradiée à l’aide d’un jeu de deux lentilles plan-convexes de distance focale de 100 mm (L_2).

La partie transmise au travers de l’échantillon de la lumière incidente est reçue par un collecteur parabolique. Elle est transmise par une fibre optique pour être analysées dans un spectrophotomètre UV-visible (Avantes, modèleAvaSpec-ULS2048XL) de gamme spectrale 200 nm – 1100 nm.

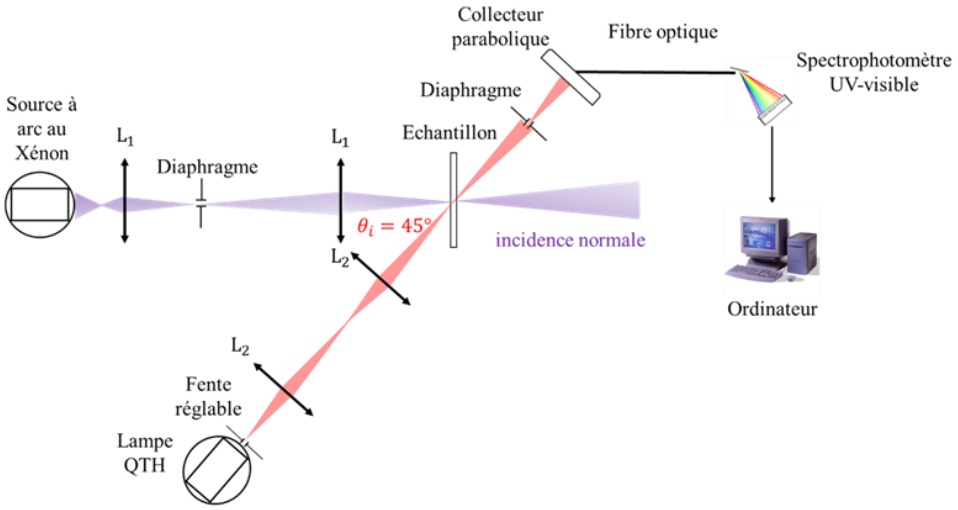

Figure IV.1 : Schéma du dispositif expérimental.

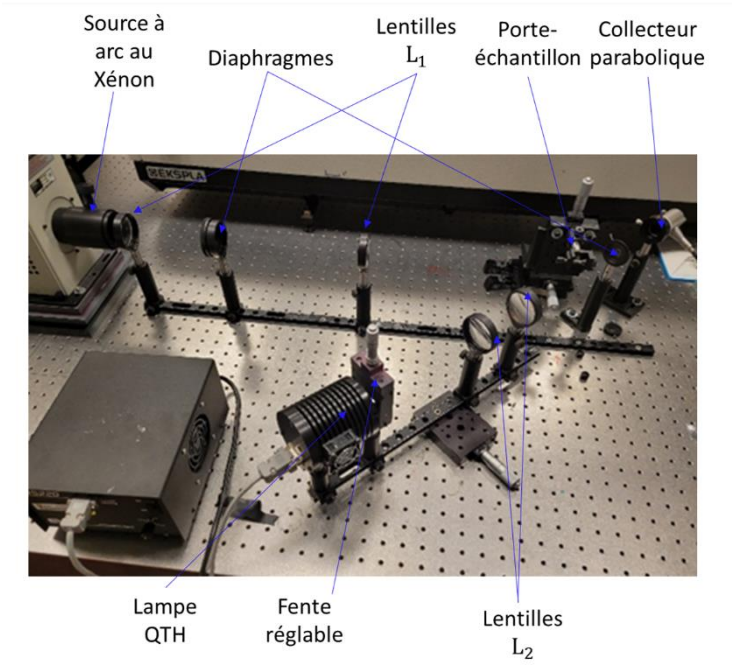

Figure IV.2 : Photographie du dispositif expérimental.

La mesure consiste à enregistrer de manière périodique le spectre de transmittance $T(\lambda)$ de la zone irradiée de l'échantillon au cours de l'irradiation du film. Celle-ci correspond au rapport entre les signaux de photocourant résultant du flux transmis $I_t(\lambda)$ et du flux incident $I_0(\lambda)$, tous deux corrigés du signal de courant d'obscurité $I_{dark}(\lambda)$.

$$T(\lambda) = \frac{I_t(\lambda) - I_{dark}(\lambda)}{I_0(\lambda) - I_{dark}(\lambda)}. \quad (2)$$

Le spectre du flux incident $I_0(\lambda)$, correspond en pratique au flux transmis au travers de l'échantillon avant son irradiation. Le flux lumineux issus de la source QTH traverse successivement le verre, la couche d'ITO et la couche mince de PVA contenant les sels d'argent. Le spectre du courant d'obscurité $I_{dark}(\lambda)$ est enregistré au préalable en occultant l'entrée du collecteur de lumière du spectrophotomètre.

Le spectre d'extinction $A(\lambda)$ est alors déterminé à partir du spectre de transmittance $T(\lambda)$ selon l'équation :

$A(\lambda) = -\log_{10} T(\lambda)$. (3)

1.2- Elaboration des couches minces de PVA/AgNO3

Des films minces de PVA contenant du nitrate d'argent ont été préparés par enduction centrifuge (spin-coating) selon le protocole décrit au chapitre III. L'épaisseur des échantillons est estimée à 300 nm à partir des abaques épaisseur – vitesse de rotation préalablement réalisés. (cf. Annexe B). Le tableau IV.1 rassemble les épaisseurs et les concentrations des échantillons étudiés. La codification du nom des échantillons est composée de deux nombres séparés par tiret qui représentent respectivement l'épaisseur du film de PVA en nm et la fraction volumique nominale Ag^+/PVA en pourcentage.

Tableau IV.1 : L'épaisseur du film estimée à partir des courbes d'étalonnage du spin-coater (Annexe 2). Fraction massique nominale, fraction volumique nominale de l'Ag^+ par rapport au PVA pour chaque échantillon.

Echantillon	Epaisseur (nm)	Fraction massique m_{Ag^+}/m_{PVA} (%)	Fraction volumique nominale (%)
150-3a	150 ± 40	25,0 ± 0,5	3,00 ± 0,10
150-3b	150 ± 40	25,0 ± 0,5	3,00 ± 0,10
150-3c	150 ± 40	25,0 ± 0,5	3,00 ± 0,10
300-3a	300 ± 20	25,0 ± 0,5	3,00 ± 0,10
300-3b	300 ± 20	25,0 ± 0,5	3,00 ± 0,10

300-1.2a	300 ± 30	10,0 ± 0,3	1,20 ± 0,09
300-0.6a	300 ± 30	5,0 ± 0,1	0,60 ± 0,06
300-0.3a	300 ± 30	2,5 ± 0,2	0,30 ± 0,07

2- Résultats et discussion

2.1- Etude de la répétabilité de l'expérience

La répétabilité de l'expérience a été préalablement testée sur trois échantillons pris comme référence. L'épaisseur du film de PVA a été fixée arbitrairement à 150 nm et la fraction volumique en ions d'argent par rapport au PVA à 3%.

Les trois échantillons de référence 150-3a, 150-3b et 150-3c ont été élaborés selon un protocole identique. Les échantillons 150-3a et 150-3b ont été irradiés durant 120 min dans deux zones différentes pour l'échantillon 150-3a avec une fréquence d'échantillonnage de 1 spectre toutes les deux minutes. L'échantillon 150-3c a été irradié durant 480 min avec la même fréquence d'échantillonnage que précédemment.

Les figures IV.3(a) à (d) présentent les évolutions temporelles des spectres d'extinction de deux zones irradiées du film 150-3a (Fig. IV.3 (a)-(b)), du film 150-3b (Fig. IV.3 (c)) enregistrées durant deux heures et du film 150-3c enregistrées durant huit heures (Fig. IV.3 (d)). Les figures IV.3 (e), (f) et (g) représentent les évolutions temporelles de l'amplitude de la bande de résonance plasmon et de l'extinction à 350 nm (région des transitions interbandes) durant deux heures d'irradiations (Fig. IV.3 (e) et (f)) et huit heures (Fig. IV.3 (g)). Globalement, le rapport signal/bruit est suffisant pour mettre en évidence l'apparition et l'évolution de la bande de résonance plasmon centrée à 450 nm qui révèlent la croissance des NPs au sein de la matrice de PVA. Que ce soit sur deux zones différentes d'un même film ou d'un film à un autre élaboré dans les mêmes conditions, l'allure générale des spectres est sensiblement répétable. Il en est de même pour les évolutions temporelles de l'amplitude de la bande de résonance plasmon et l'extinction à 350 nm présentées sur les figures IV.3 (e) et (f). Malgré le faible rapport signal/bruit, les évolutions temporelles de l'amplitude de la bande de résonance plasmon et de l'extinction à 350 nm des deux zones irradiées sur le film 150-3a restent comparables.

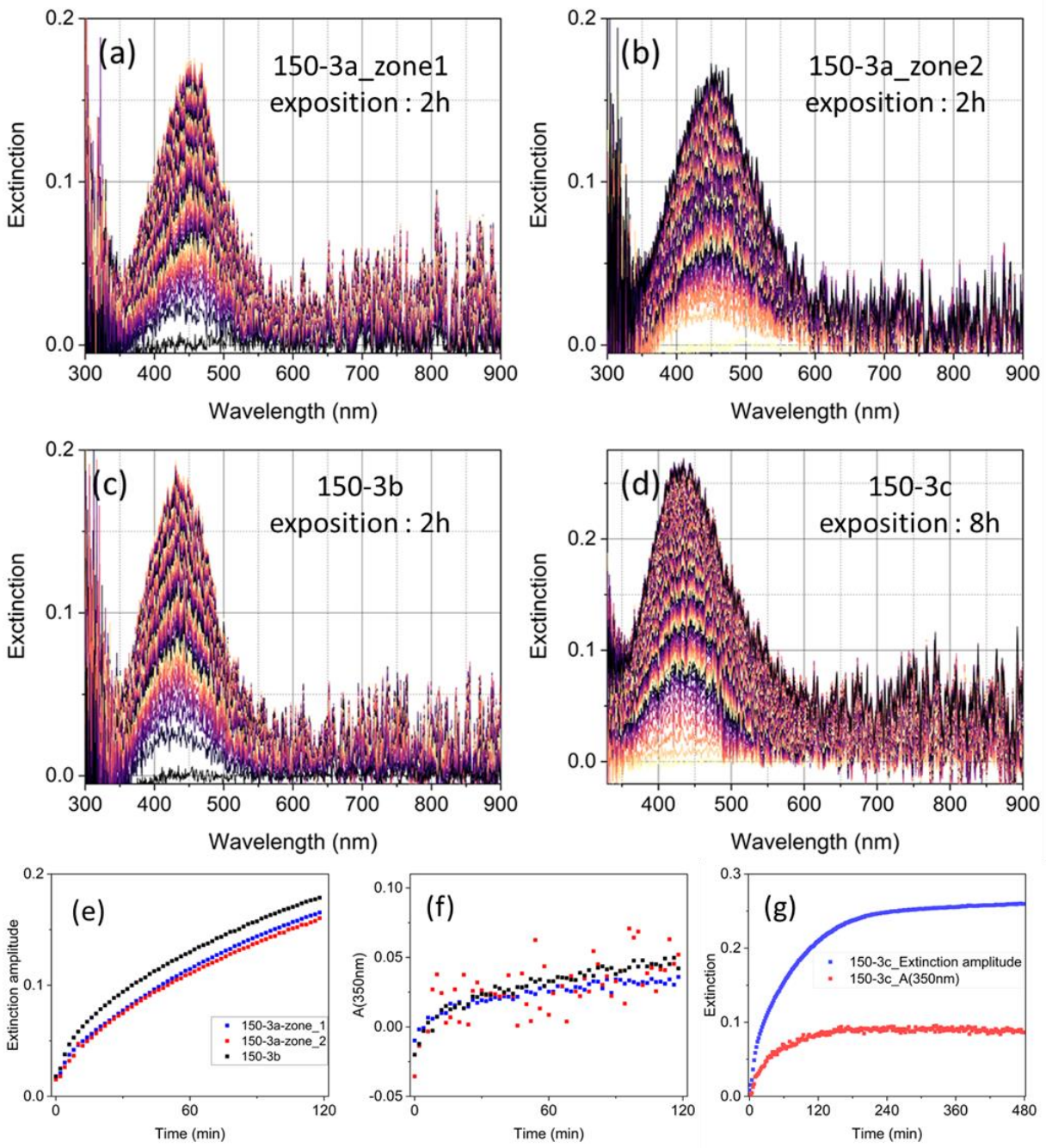

Figure IV.3 : Evolutions temporelles des spectres d'extinctions des zones irradiées des échantillons (a)150-3a pour 1h d'irradiation, (b) 150-3b-Zone1 pour 2h d'irradiation, (c) 150-3b-Zone2 pour 2h d'irradiation, (d) 150-3b-Zone3 pour 2h d'irradiation, (e) 150-3c pour 2h d'irradiation et (f) 150-25d pour 8h d'irradiation. Evolutions temporelles de (g) l'amplitude de la bande de résonance, (h) de l'extinction à 350 nm. (i) Suivi temporel de l'amplitude et l'extinction à 350 nm de l'échantillon 150-3d sur 8h d'irradiation.

Lorsque le film est exposé plus longuement au rayonnement UV-visible les évolutions temporelles de l'amplitude de la bande de résonance plasmon et de l'extinction à 350 nm (Fig. IV.3(g)) tendent vers

une asymptote horizontale. Une saturation des deux évolutions est ainsi observée à partir de 180 min. d'exposition marquant la fin du processus de croissance des NPs.

Malgré la faible épaisseur optique des films PVA/Ag, le dispositif optique de suivi *in situ* présente une bonne sensibilité et les spectres d'extinction un rapport signal/bruit suffisant pour une exploitation quantitative. La mesure de l'extinction à 350 nm permet de suivre l'évolution de la fraction volumique des NPs d'Ag en fonction du temps d'irradiation.

2.2- Etude morphologique des NPs d'Ag dans le film

Afin de relier les caractéristiques des spectres à celle de la population de NPs, des images de microscopie électronique en transmission représentatives des zones irradiées des échantillons de références ont été enregistrées. La zone irradiée du film a été prélevée à l'aide d'une lame de rasoir et déposée sur dans une grille sandwich en cuivre de 400 mesh. La figure IV.4 montre des images représentatives enregistrées à une tension d'accélération de 200 kV.

Une vue globale de l'échantillon (Fig. IV.4(a)) permet de mettre en évidence une densité élevée de NPs d'Ag de forme majoritairement sphériques et distribuées de manière relativement homogène sur toute la surface.

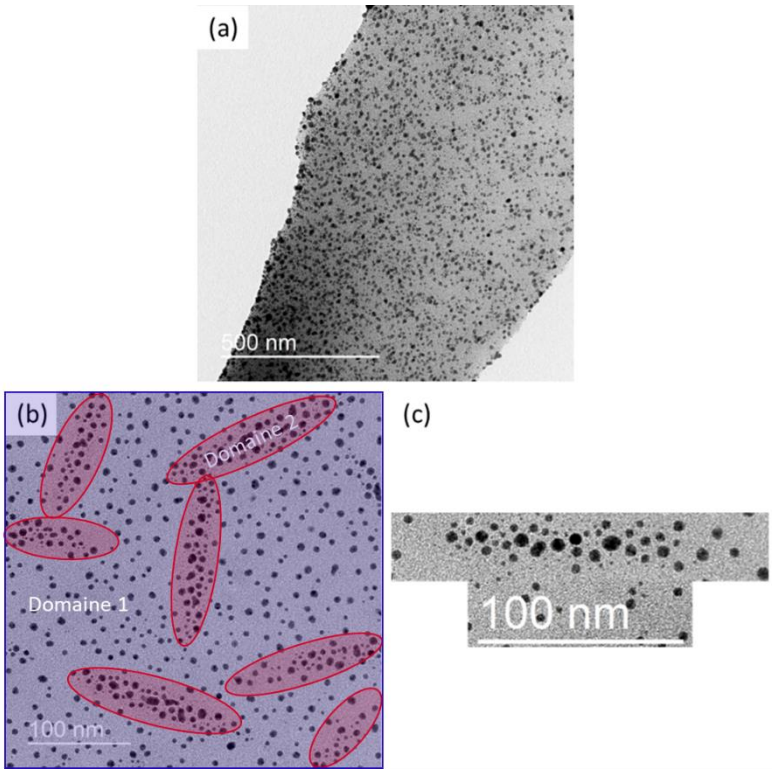

Figure IV.4 : Images MET des NPs d'Ag de l'échantillon 150-3a dans le film de PVA. Vue globale d'un copeau du film de PVA contenant des NPs d'Ag (a) à faible grandissement et (b) à grandissement plus fort avec le domaine 1 en bleu et le domaine 2 en rouge. (c) Focalisation sur une partie du domaine 2 de (b).

Si les images enregistrées à plus fort grandissement (Fig. IV.4 (b)-(c)) confirment la sphéricité de la majorité des NPs, elles révèlent *a contrario* une dispersion plutôt hétérogène. En effet, des domaines bien délimités de fortes densités de NPs se distinguent du reste de la population qui présente une dispersion homogène et de plus faible densité. Ces domaines de forme allongée sont de taille uniforme de longueur 110 à 150 nm et de largeur de 20 à 30 nm et occupent de 20 à 25% de la surface du film. Il convient de relever également l'alignement des NPs en deux ou trois rangées dans la direction longitudinale du domaine. Les NPs sont majoritairement sphériques mais certaines, dans ce domaine, présentent une forme allongée qui semblent résulter de la fusion de 2 voire 3 NPs sphériques.

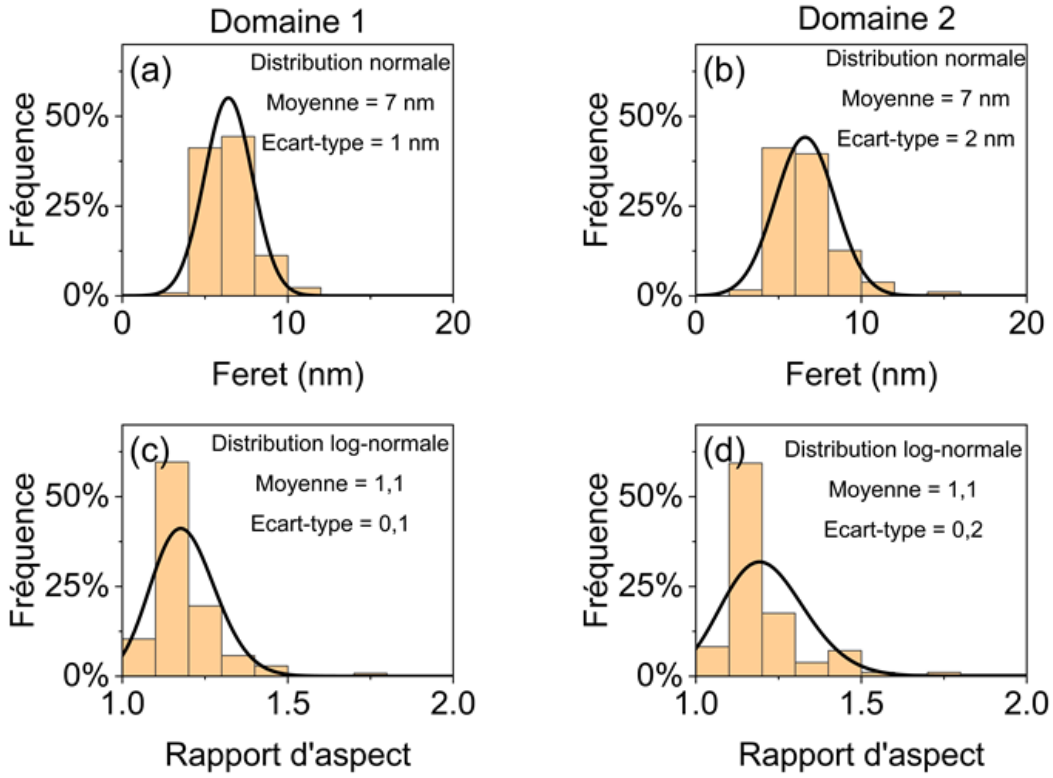

Figure IV.5 : (a)(b) Distributions du diamètre de Feret et (c)(d) du rapport d'aspect des NPs d'Ag présentes dans les domaines (a)(c) 1 et (b)(d) 2 à partir des images MET de l'échantillon caractérisé. Les distributions sont ajustées avec un algorithme de Levenberg-Marquardt par une loi (a)(b) normale et (c)(d) log-normale.

Les distributions de taille (diamètre maximal de Féret) et des rapports d'aspects des NPs dans les deux domaines sont présentés sur la figure IV.5. Le rapport d'aspect est défini par le rapport entre le diamètre maximal de Feret et le diamètre minimal. Les populations de NPs des deux domaines présentent des tailles moyennes comparables de 7 nm mais se distinguent par leur largeur de distribution plus importante dans le domaine 2 comme le montre les paramètres de distribution en taille des NPs (tableau IV.2). La distribution des rapports d'aspect montre que la population du domaine 2 contient plus de NPs de forme allongée du fait de la coalescence de NPs sphériques (Fig. IV.5(c)).

Sur la base de la structure semi-cristallines du PVA, décrite au chapitre I, il semble tout à fait raisonnable d'associer le domaine 1 à la partie amorphe du polymère et le domaine 2 à sa partie cristalline. Cette hypothèse est étayée par plusieurs études, menées par diffraction des rayons X in situ, de la cristallisation par étirement uniaxial de membranes de PVA imbibées d'eau conduisant à l'amincissement du film [10–13]. Ces expériences ont permis en effet de mettre en évidence la formation de fibrilles constituées de lamelles cristallines interconnectées entre elles par des chaines macromoléculaires et entrecoupées de régions amorphes. Ces fibrilles s'alignent longitudinalement les unes par rapport aux autres pour constituer un deuxième réseau plus ou moins organisé alternant fibrilles et zones amorphes. Il est important de préciser également que les zones interfibrillaires, dont la largeur est estimée à environ 10 nm par SAXS, piègent des molécules d'eau [13].

La structure du domaine 2 est liée aux caractéristiques du polymère (poids moléculaire, degré d'hydrolyse) ainsi qu'au paramètres d'élaboration du film par enduction centrifuge [14]. Celle-ci se caractérise par un écoulement radial de la solution de PVA conduisant à l'amincissement du film dont l'épaisseur est gouvernée par les forces centrifuges et visqueuses et au sein duquel s'exercent de fortes contraintes de cisaillement [15,16]. L'effet combiné du confinement des chaines macromoléculaires dans l'épaisseur du film (de l'ordre de 100 nm) et des contraintes de cisaillement est également propice à l'organisation des fibrilles et leur alignement [17,18]. Le fait que les domaines 2 (Fig. IV.4(c)) montrent un alignement des NPs d'argent selon la direction longitudinale et que la taille moyenne des NPs est de l'ordre 7 nm, laisse supposer que ces NPs ont crû dans les zones amorphes interfibrillaires qui, rappelons-le, piègent des molécules d'eau [13].

Il est a priori surprenant d'observer dans le domaine 2 des nanostructures résultant de la coalescence de NPs sphériques. Du fait de leur taille, celles-ci sont normalement peu aptes à diffuser dans la matrice solide. Elles s'y immobilisent à un stade précoce de leur croissance [19,20] et continuent à croitre via la diffusion d'atomes d'argent [21]. L'observation de telles NPs suppose que le coefficient de diffusion dans leur environnement immédiat soit suffisamment élevé pour permettre leur mobilité d'une part et/ou qu'elles aient crû à proximité les unes des autres dans une zone confinée suffisamment riche en atomes d'argent. Ceci confirmerait la croissance de ces NPs dans les zones interfibrillaires plus riches en eau résiduelle et de concentration plus faible en macromolécules. Ces zones pourraient s'apparenter à des nanopoches d'hydrogel au sein desquelles plusieurs NPs peuvent croître dans un espace confiné. Comme nous le verrons plus loin, ces conditions de croissances sont propices à l'accumulation locales de NPs et leur coalescence.

2.3- Etude de l'effet de la concentration en sel d'argent sur la cinétique de croissance des NPs d'Ag

Les observations présentées dans la section précédente mettent en évidence l'importance des conditions locales, notamment la disponibilité des atomes d'argent, dans le processus de croissance des NPs. De ce fait, afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance, nous étudions dans cette section l'influence de la concentration initiale en sel d'argent sur la cinétique de croissance des NPs. Ce paramètre, peut directement impacter les phénomènes de diffusion atomique et la probabilité de coalescence. Par conséquent, cette étude vise à mettre en évidence le rôle de la fraction volumique en ions Ag^+ sur la cinétique de croissance analysée à partir des spectres d'extinction des films irradiés.

Des films de PVA/Ag présentant des fractions volumiques variable d'argent, ont été irradiés dans les conditions décrites précédemment durant 8 heures. Leurs spectres d'extinction qui ont été de manière périodique sont présentés à la figure IV.6.

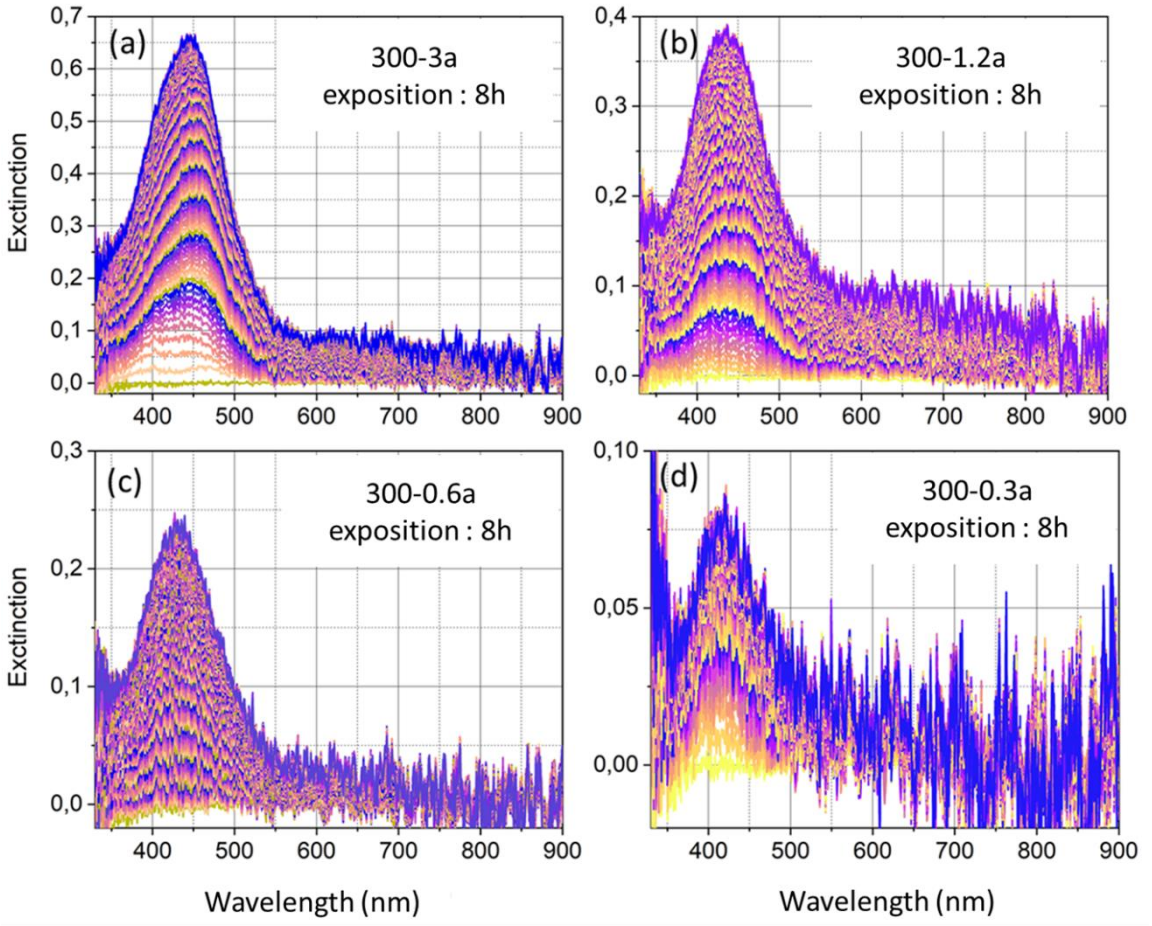

Figure IV.6 : Suivi in situ des spectres d'extinctions des échantillons (a) 300-3a, (b) 300-1.2a, (c) 300-0.6a et (d) 300-0.3a pour 8h d'irradiation chacun.

Quelle que soit la concentration, l'irradiation du film de PVA/$AgNO_3$ provoque la croissance de NPs d'Ag comme le montre l'émergence et l'augmentation de l'amplitude de la bande de résonance plasmon dont le maximum se situe entre 400 et 450 nm. Cette dernière, après 8 h d'irradiation, augmente avec la concentration en $AgNO_3$ contenu dans le film de PVA. Il convient de rappeler à ce stade que le seuil de détection des NPs est lié à la fois à la taille et aux nombres de NPs sondées par le faisceau lumineux de la source QTH. Il est évident que le dispositif optique utilisé ne permet en aucun cas de mettre en évidence les processus de nucléation précédents la phase de croissance des NPs. Ainsi, l'émergence et l'augmentation de l'amplitude de la bande de résonance plasmon révèle la croissance d'une population de NPs ayant atteint au préalable une fraction volumique et une taille critique au-delà du seuil de détection du système. Une des caractéristiques les plus intéressantes qui apparait sur les spectres de la figure IV.6 est la forme de la bande de résonance plasmon qui semble être corrélée à la fraction volumique en Ag^+ dans le film. A 3% en Ag^+, la bande de résonance plasmon apparait comme le résultat de la contribution de deux bandes de résonance plasmon l'une centré vers

420 nm et l'autre autour de 460 nm. Plus la concentration diminue, plus la bande à 420 nm domine le signal au détriment de celle à 460 nm. A très faible concentration, seule est observée celle positionnée à 420 nm.

La bande à 460 nm peut être associé à la contribution des NPs croissant à proximité les unes des autres dans une nanopoche d'hydrogel. Il est bien connu que la distance interparticules a une influence notable sur l'intensité, la largeur et la position de la bande de résonance plasmon [22]. Il est également évident que plus la fraction volumique d'argent est importante plus la densité numérique de NPs augmente et par conséquent plus les distances interparticules diminuent.

Nous étudions dans la suite l'évolution des grandeurs caractéristiques des spectres d'extinction en fonction du temps d'irradiation. En raison du faible rapport signal/bruit des spectres de l'échantillon de plus faible concentration (300-0.3a, Fig. IV.6(d)), ce dernier n'a pas été pris en compte dans la suite de l'étude. La figure IV.7 (a) montre l'évolution temporelle de l'extinction au maximum de la bande de résonance plasmon et la figure IV.7 (b) celle de l'extinction à la longueur d'onde de 350 nm. L'amplitude et la position de la bande de résonance plasmon ont été déterminés à partir de la méthode d'ajustement « spline ». La valeur de l'extinction à la longueur d'onde de 350 nm a été calculée à partir de la moyenne des extinctions des spectres bruts entre 345 et 355 nm.

Comme il a été mentionné précédemment, l'évolution de l'extinction à 350 nm est étroitement corrélée à la fraction volumique d'argent dans le film. Cette grandeur permet de suivre la croissance des NPs d'Ag en fonction du temps d'irradiation de l'échantillon.

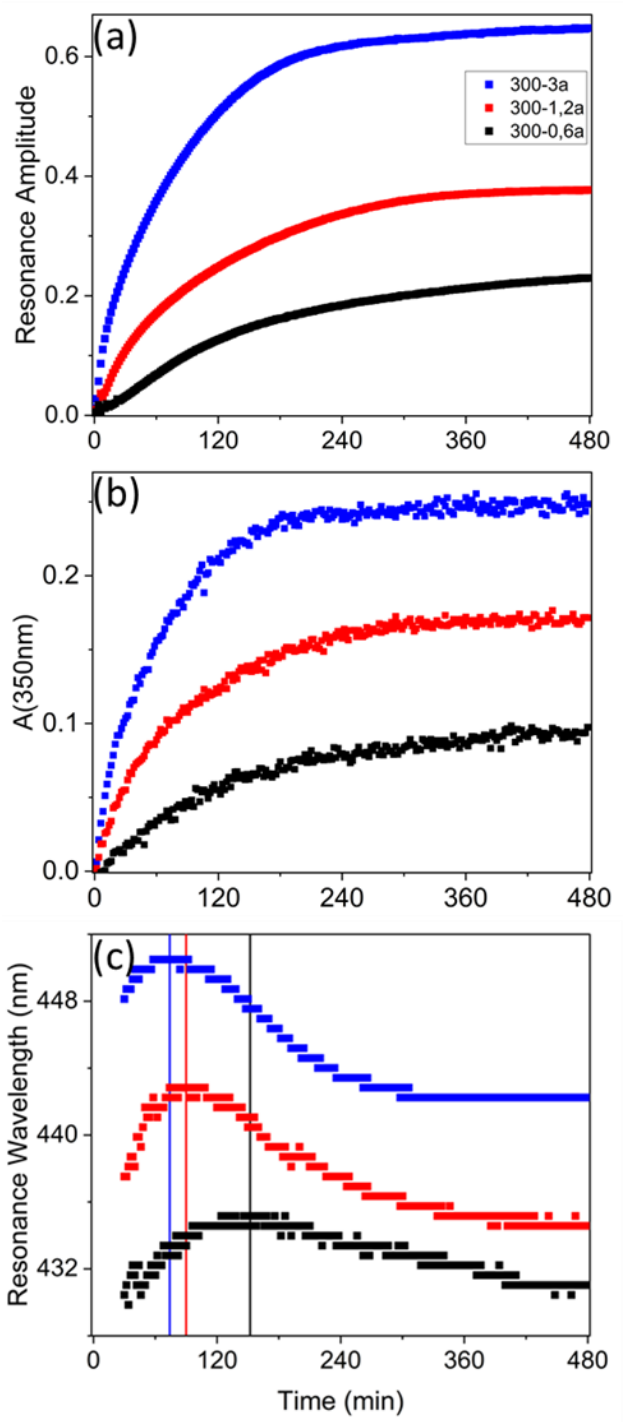

Figure IV.7 : Evolution temporelle de (a) l'amplitude de la bande de résonance plasmon, (b) de l'extinction à 350 nm et (c) la longueur d'onde de résonance plasmon des échantillons 300-3a, 300-1.2a et 300-0.6a. Les lignes verticales passent par les maxima de la longueur de résonance plasmon.

Ainsi, la vitesse de croissance des NPs dans les premiers instants de l'irradiation est rapide et ceci d'autant plus que la concentration en sels d'argent dans les films est élevée. De plus, la

hauteur de l'asymptote horizontale vers laquelle tend l'évolution de l'extinction à 350 nm est globalement proportionnelle à la concentration en sel d'argent.

La figure IV.7(c) présente l'évolution de la position du maximum de la bande de résonance plasmon en fonction du temps d'irradiation. En raison du faible rapport signal sur bruit des spectres d'extinction dans les premiers instants d'irradiation, cette évolution n'est représentée qu'à partir de 30 minutes d'irradiation. Au début de l'évolution, la position du maximum de la bande de résonance plasmon se décale vers le rouge jusqu'à atteindre une valeur maximale. Elle se décale ensuite vers le bleu avant de tendre vers une asymptote horizontale dont la valeur augmente avec la concentration initiale en sel d'argent. La durée d'irradiation nécessaire pour atteindre le maximum de la position de la bande de résonance plasmon est d'autant plus faible que la concentration en sel d'argent est élevée.

L'ensemble de ces résultats peut être rationnalisé sur la base de la structure du PVA développé précédemment. Les différences observées entre les populations de NPs dans les domaines 1 et 2 suggèrent fortement que les cinétiques de croissance dans les deux domaines soient différentes. Ceci s'expliquerait par les différences structurales de ces deux domaines et donc des différences entre les coefficients de diffusion des atomes d'argent dans ces deux domaines. Cette hypothèse est supportée par les évolutions de la position des bandes de résonance plasmon dont le décalage vers le rouge pourrait traduire la croissance rapide de NPs d'Ag dans les nanopoches d'hydrogel des zones cristallisées propres aux domaines 2. Ces zones se distinguent à la fois par leur coefficient de diffusion des atomes d'argent plus élevé que dans le domaine 1 et d'autre part par le confinement des NPs qui grossissent à proximité les unes des autres et ceci d'autant plus, que la concentration en atomes d'argent est élevée (Fig. IV.6(a)). La croissance des NPs dans le domaine 1 obéit à un processus gouverné par la diffusion des atomes de la matrice amorphe vers les centres de croissances répartis de manière homogène dans le domaine. La valeur plus faible du coefficient de diffusion dans ce domaine justifierait donc une croissance ralentie aux durées d'irradiation élevés. De plus, les NPs de ce domaine sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que leur couplage soit négligeable. Leur réponse optique se distinguerait en ce sens de celle des NPs du domaine 2 par une position de la bande de résonance plasmon vers 420 nm. Il convient de rappeler également que le domaine 2 représentent environ 25 % de la fraction volumique totale du film de PVA, le reste étant occupé par le domaine 1. Ainsi, le décalage vers le bleu observé sur la figure IV.7(c) serait le résultat d'une augmentation progressive de la contribution des NPs du domaine 1 à la réponse optique globale du film et ceci au détriment de celles du domaine 2.

2.4- Modélisation de la cinétique de croissance des NPs d'Ag par un modèle d'Avrami modifié

Comme cela a été précédemment évoqué, l'ensemble de ces résultats suggèrent fortement que les cinétiques de croissance des NPs dans les domaines 1 et 2 sont différentes. La cinétique globale de formation de NPs dans un milieu hôte homogène et contrôlée par un processus de nucléation et croissance peut être décrite par l'équation d'Avrami qui exprime la fraction volumique f de NPs en fonction du temps t :

$$f(t) = f_{\infty}[1 - \exp(-\kappa t^{\nu})]. \quad (4)$$

ν et κ représentent respectivement l'exposant et la constante d'Avrami et le paramètre f_{∞} correspond à la fraction volumique des NPs à un temps d'irradiation infini et donc l'asymptote horizontale de la fonction $f(t)$. Cette équation peut être adaptée pour rendre compte de la cinétique de croissance des NPs dans les domaines 1 et 2. Pour ce faire, nous admettrons que (i) les deux processus de cristallisation débutent au même temps t=0, (ii) qu'il se déroulent indépendamment l'un de l'autre. Ceci revient à admettre que les deux processus de formation des NPs se déroulent de manière indépendante dans les deux domaines chacun obéissant à sa propre loi cinétique. De plus, compte tenu du fait que les données expérimentales ne rendent pas en compte l'étape de nucléation et des premiers instants de la croissance des NPs, nous admettrons également que processus de nucléation est instantané ($\nu_N = 0$, voir chapitre I) et que la densité de sites de croissance est constante tout au long de l'exposition de l'échantillon.

L'évolution temporelle de la fraction volumique des nanoparticles est modélisée par un modèle d'Avrami modifié [23] qui prend en compte séparément la cinétique de croissance des NPs dans les deux domaines.

$$f(t) = f_{\infty}[x_1(1 - \exp(-\kappa_1 t^{\nu_1})) + (1 - x_1)(1 - \exp(-\kappa t^{\nu_2}))]. \quad (5)$$

Le paramètre x_1 correspond à la proportion de la fraction volumique des NPs dans le domaine 1 à un temps d'irradiation infini. Les paramètres ν_1 et ν_2 sont les exposants d'Avrami associés respectivement aux domaines 1 et 2 et les paramètres κ_1 et κ_2 sont les constantes d'Avrami dans ces deux domaines. En plus des approximations mentionnées précédemment, il est supposé que la cinétique de croissance des NPs dans le domaine 1 soit contrôlée par la diffusion des atomes d'Ag ce qui supposerait que l'exposant d'Avrami ν_1 prenne la valeur de 1,5 si l'on considère l'évolution temporelle du volume des NPs. Pour ce qui concerne le domaine 2, deux cas de figure peuvent être envisagés. Il peut être supposé que la vitesse de croissance des NPs

soit contrôlée par la diffusion des atomes d'argent au sein du domaine 2 auquel cas, ν_2 prendrait également la valeur de 1,5. La vitesse de croissance des NPs dans les nanopoches d'hydrogel au sein du domaine 2 pourrait également être contrôlée par l'interface NP/hydrogel. Dans ce cas, la constante ν_2 prendrait la valeur 3.

Etant donné que l'extinction A est proportionnelle à la fraction volumique des NPs [24,25], l'équation d'Avrami peut être exprimée en termes d'extinction et peut être ainsi directement appliquée aux évolutions temporelles de la figure IV.7(b) selon :

$$A(t) = A_\infty[x_1(1 - \exp(-\kappa_1 t^{\nu_1})) + (1 - x_1)(1 - \exp(-\kappa_2 t^{\nu_2}))], \quad (6)$$

avec A_∞ l'asymptote horizontale de l'extinction.

Ce modèle est appliqué aux évolutions temporelles de l'extinction à 350 nm (A(350nm)). L'ajustement du modèle a été effectué par l'intermédiaire de l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Les paramètres ajustés sont $A_\infty, x_1, \kappa_1 \; et \; \kappa_2$ en fixant $\nu_1 = \nu_2 = 1{,}5$ (tableau IV.2, Fig. IV.8 et 9). La valeur des exposants d'Avrami se basent sur l'hypothèse que les cinétiques de croissance des NPs dans les deux domaines sont gouvernées par la diffusion des atomes d'argent. Quel que soit la fraction volumique en Ag^+, l'accord entre les données expérimentales et modélisées est satisfaisant.

La contribution de la croissance de NPs dans le domaine 1, représentée par le paramètre x_1, est plus grande que celle du domaine 2 pour tous les échantillons indiquant que la fraction volumique de NPs dans la zone amorphe à une temps infini est plus grande que celle de NPs du domaine 2. Cette contribution augmente progressivement avec la fraction volumique initiale d'Ag^+ dans le film.

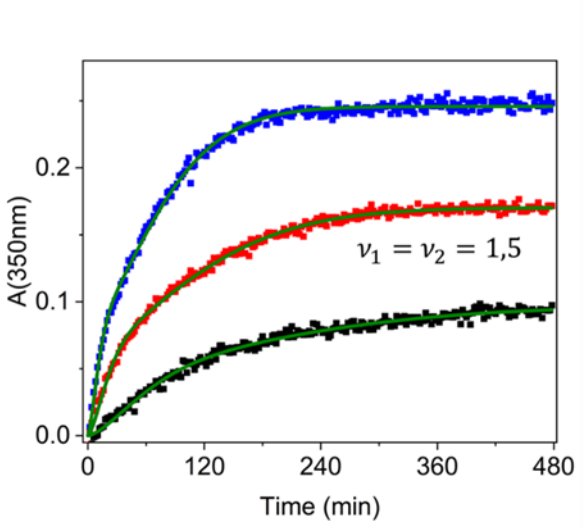

Figure IV.8 : Suivi cinétique de l'extinction à 350 nm mesurée et modélisée par le modèle d'Avrami modifié pour $\nu_1 = \nu_2 = 1{,}5$.

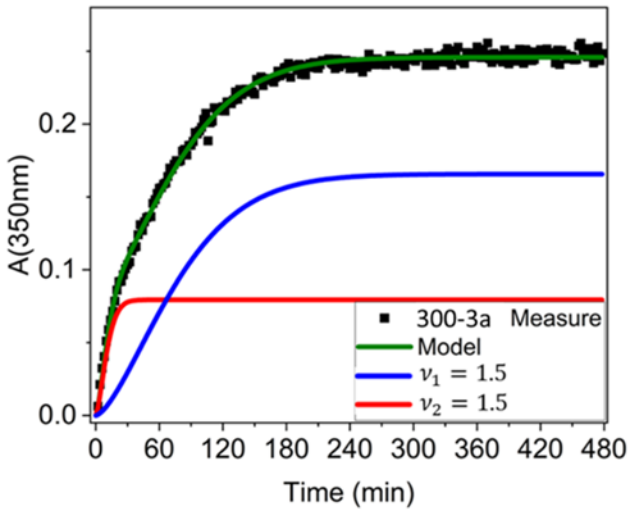

Figure IV.9 : Suivi cinétique de l'extinction à 350 nm de l'échantillon 300-25a mesurée et modélisée avec les contributions des zones 1 et 2 par le modèle d'Avrami modifié pour $\nu_1 = \nu_2 = 1{,}5$.

Tableau IV.2 : Paramètres de l'équation (5) ajustés au suivis in situ de l'extinction pour les échantillons 350-3a, 350-1.2a, 350-0.6a et 350-0.3a. $\nu_1 = \nu_2 = 1{,}5$.

	A_∞	$x_1(\%)$	$\kappa_1(\times 10^{-4}\, min^{-1,5})$	$\kappa_2($ $\times 10^{-4} min^{-1,5})$
300-3a	0,245	67,6	12	237

300-1.2a	0,170	61,8	7	92
300-0.6a	0,097	51,9	3	19

Dans le domaine 2 et dans un premier temps, le modèle prévoit une croissance rapide des NPs qui atteignent leur taille maximale peu avant 30 minutes d'irradiation. Ainsi, dans les premiers instants de l'irradiation, les NPs du domaine 2 domineraient donc la réponse optique du nanocomposite au détriment de celles du domaine 1 dont la vitesse de croissance initiale est comparativement plus lente. Après 30 min. d'irradiation, la croissance des NPs du domaine 2 cesse alors que celle des NPs du domaine 1 se poursuit. Les deux évolutions temporelles se croisent à un peu plus de 60 min d'irradiation, temps au-delà duquel la contribution des NPs du domaine 1 domine le signal optique. L'évolution sature à partir de 300 min d'irradiation marquant la fin de la croissance des NPs du domaine 1.

Les résultats du modèle cinétique sont cohérents avec l'évolution temporelle de la position de la bande de résonance plasmon (Fig. IV.7(c)) et son interprétation. Le décalage vers le rouge de la position de la bande de résonance plasmon observé durant les premières 60 minutes d'irradiations coïncident en effet avec la phase de croissance rapide des NPs dans le domaine 2 prévue par le modèle cinétique. De plus, le temps auquel est atteint le maximum de la position de la bande de résonance plasmon suivi de son décalage vers le bleu (Fig. IV.7(c)) est en accord les évolutions de la figure IV.9 à savoir, (i) la saturation précoce de l'évolution de la contribution des NPs du domaines 2, (ii) le temps auquel se croisent les deux contributions à la courbe d'Avrami et (iii) la saturation bien plus tardive de la contribution des NPs du domaine 1 (Fig. IV.9). Ces résultats confirment donc les mécanismes de croissance proposés dans la section précédente.

Ces résultats offrent en outre une interprétation nouvelle du décalage vers le bleu de la position de la bande de résonance plasmon initialement observé et rapporté par Porel *et al.* [2] dont les travaux sont résumés aux chapitre 1 de ce manuscrit. Sur la base d'images de microscopie électronique à transmission (Fig. I.15), ces auteurs attribuent ce décalage à une phase de décroissance de la taille des NPs qu'ils imputent à un mécanisme de murissement digestif (Chap. I). Pourtant, une observation attentive de l'image correspondant à la phase initiale du processus de croissance des NPs montre, comme dans ce travail, des zones allongées et éparses présentant de fortes densités de NPs d'argent qui s'apparentent fortement au domaine 2 décrit dans ce travail (Fig. IV.4(c)). Le mécanisme de croissance des NPs présenté dans ce travail de

thèse présuppose l'existence de structures fibrillaires au sein du film de PVA qui résultent des mécanismes de formation du film par enduction-centrifuge.

Dans cette section nous avons modélisé l'évolution temporelle de l'extinction à 350 nm par un modèle d'Avrami modifié, prenant en compte les cinétiques de croissance distinctes des NPs d'Ag dans les domaines 1 et 2 du PVA correspondant respectivement à la zone amorphe et la zone cristallisée. Les ajustements obtenus montrent un accord satisfaisant avec les données expérimentales, révélant une croissance plus lente dans le domaine 1 comparativement au domaine 2. Cette différence s'explique par la microstructure du film de PVA résultant de son mécanisme de formation par enduction centrifuge. Ces résultats illustrent l'impact significatif de la microstructure du milieu hôte sur la cinétique de croissance des NPs, offrant ainsi des perspectives pour le contrôle précis des propriétés optiques des films.

3- Etude de l'influence d'un champ électrique DC ou AC sur la croissance des NPs d'Ag

Dans cette partie, l'effet d'un champ électrique continu ou alternatif sur le mécanisme de croissance des NPs d'Ag au sein d'une couche mince de PVA est étudié. Cette étude exploratoire vise à répondre à la question de l'influence d'un champ électrique externe sur la croissance des NPs d'argent dans la matrice polymérique. Nous avons mis évidence l'influence de la microstructure du PVA sur les distributions en taille et en forme des NPs, sur leur dispersion des NPs. Ce milieu diélectrique présente des phases cristallines formant des structures fibrillaires (domaine 2) au sein d'une phase amorphe (domaine 1). Cette hétérogénéité est propice à une réponse en polarisation interfaciale à un champ électrique continu ou alternatif de basse fréquence.

3.1- Dispositif expérimental

Une variante du dispositif décrit dans la première partie de ce chapitre permet également d'irradier les couches minces de PVA/$AgNO_3$ tout en les soumettant à un champ électrique intense qui peut être continu ou variable comme le montre la figure IV.10. Ce dernier est appliqué entre deux couches minces d'oxyde d'indium étain (ITO) déposées sur un substrat de

verre et disposés l'un de l'autre en vis-à-vis à une distance *d* variable de l'ordre du millimètre. Le film de PVA/$AgNO_3$ est déposé sur une des deux couches minces d'ITO. La transparence des films d'ITO rend ce dispositif tout à fait adapté au suivi de l'évolution de la croissance des NPs d'Ag par spectrométrie d'absorption UV-visible.

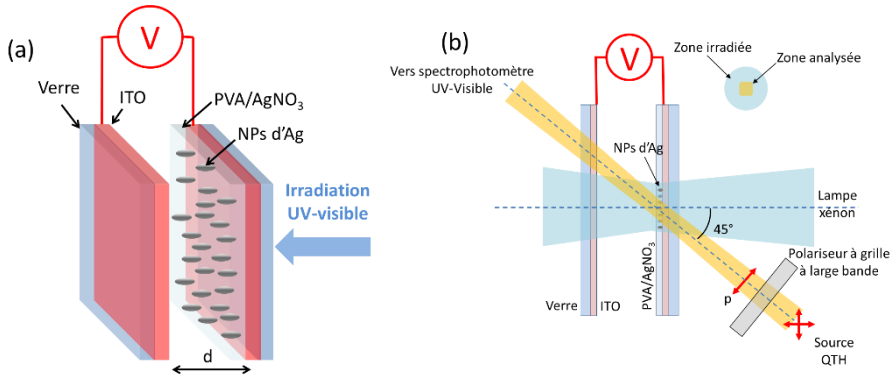

Figure IV.10 : Schéma représentant (a) l'application d'un champ électrique appliqué entre les deux lames d'ITO et (b) le couplage du champ électrique avec le dispositif expérimental de croissance et caractérisation in situ des NPs d'Ag.

Le champ continu est créé par un générateur de tension stabilisée (Keithley, modèle 2230G-30-1) qui permet de délivrer une tension de valeur maximale ± 30V en continue et le champ variable par un générateur de fonction arbitraire (Keysight, modèle 33210A) qui permet d'obtenir différents types de signaux périodiques (sinusoïdal, carré, triangulaire…) avec une amplitude maximale de ± 5V. Afin de générer un champ électrique intense, ces signaux sont amplifiés à l'aide d'un amplificateur HV (Hivolt, modèle HA51U-3B2) avec une tension de sortie bipolaire pouvant atteindre ± 3000 V avec un gain de 300 et pour un signal d'entrée de ± 10V.

Un support haute tension en ABS a été conçu et réalisé au laboratoire à l'aide des imprimantes 3D disponibles au département science et génie des matériaux de l'IUT de Moselle-Est. Il est composé d'un cadre central sur un côté duquel est adapté un connecteur haute tension SHV et sur l'autre côté une languette de fixation. Deux autres cadres supportant les deux lames de verre/ITO, dont une des deux est revêtues du film PVA/$AgNO_3$ sont disposés à l'avant et à l'arrière du cadre central comme le montre la figure IV.11. L'ensemble est solidarisé à l'aide de deux éléments coulissants qui permettent à la fois de maintenir les deux cadres en vis-à-vis et d'isoler le circuit électriques haute tension du dispositif.

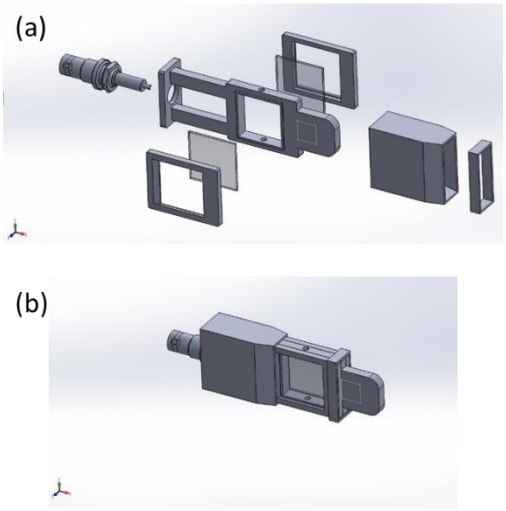

Figure IV.11 : Schéma représentant une vue éclatée de la cellule électrique (a) et une fois les éléments assemblés (b).

Le faisceau issu de la source QTH présente un angle d'incidence de 45° et est polarisé selon la direction p à l'aide d'un polariseur large bande à grille. Une telle configuration constitue un outil de diagnostic sensible à la croissance anisotrope des NPs, ce que vise à démontrer cette expérience.

3.2- Mise en évidence de l'effet de l'anisotropie par simulation numérique

Afin de vérifier la sensibilité d'un tel dispositif expérimental à la croissance anisotrope de NPs, des spectres d'extinction de population de NPs monodisperse présentant différents rapports d'aspects (AR) ont été calculés sur la base du formalisme de Müeller [26–28] à l'aide du logiciel DeltaPsi2. Le rapport d'aspect est défini ici par le rapport entre le grand axe et le petit axe de l'ellipsoïde. Les calculs ont été effectués sur une couche mince de PVA d'épaisseur 300 nm contenant une fraction volumique d'argent de 3% déposée sur une couche mince d'ITO d'épaisseur 100 nm recouvrant un substrat de verre sodocalcique de 1 mm d'épaisseur. La radiation lumineuse est polarisée selon le plan de polarisation p. Les spectres d'extinction calculés pour plusieurs valeurs de rapports d'aspects sont présentés à la figure IV.12. Chaque spectre a été normalisé à la longueur d'onde du mode transversal de la bande de résonance plasmon. Il convient de préciser que les spectres calculés ne rendent pas compte des phénomènes d'élargissement de la bande de résonance plasmon liés notamment à

l'hétérogénéité de la dispersion des NPs au sein de la matrice. De plus, les spectres sont calculés pour distribution uniforme des rapports d'aspect qui ne contribue donc pas à l'élargissement des deux bandes de résonance plasmon.

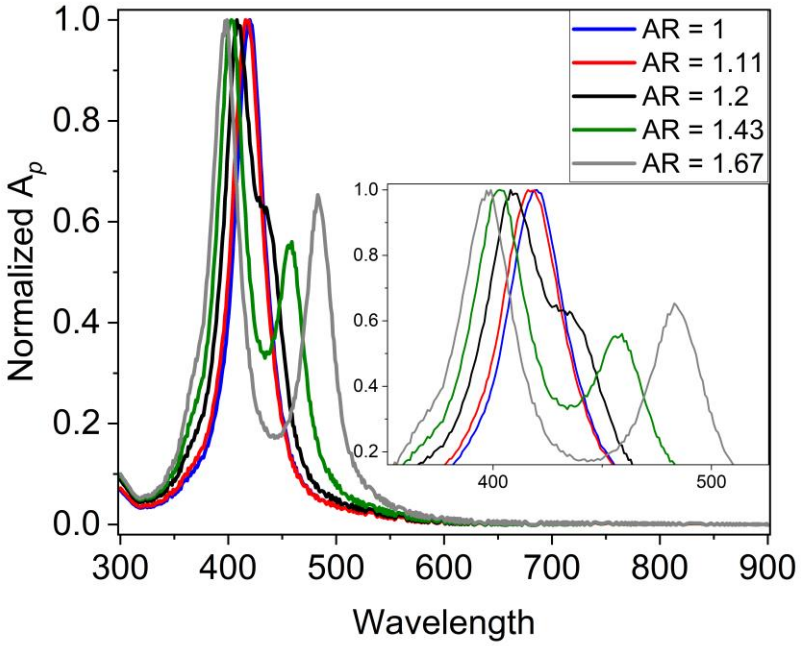

Figure IV.12 : Spectres d'extinction calculés en polarisation p de films minces de PVA contenant une fraction volumique de 3% en argent pour des rapports d'aspect AR allant de 1 à 1,67.

Les résultats des calculs mettent bien en évidence la contribution du plasmon longitudinal dont le maximum se décale vers le rouge avec l'augmentation du rapport d'aspect des NPs d'Ag. Ceci se traduit dans un premier temps par l'augmentation de la largeur à mi-hauteur de la bande de résonance plasmon avant la séparation des contributions transversales et longitudinales.

3.3- Résultats et discussion

Un même échantillon 300-3b a été irradié dans 6 zones différentes sous champ électrique intense continu (DC) ou alternatif (AC). Les spectres d'extinction en lumière polarisée p ont été enregistrés de manière périodique jusqu'à 360 min d'irradiation.

3.3.1- Etude de l'influence d'un champ électrique intense DC

La première zone irradiée est une zone témoin sans champ électrique (Fig. IV.13(a)) et dont l'évolution est identique à celle de l'échantillon 300-3a (Fig. IV.6(a)). En comparaison, les 2ème, 3ème et 4ème zones (Fig. IV.13(b), (c) et (d)) sont irradiées sous une tension électrique continue de 3000V (l'intensité du champ est de 1500V/mm). Dans la 2ème zone, la couche d'ITO de l'échantillon est connectée à la borne négative du générateur DC, tandis que dans les 3ème et 4ème zones, elle est connectée à la borne positive du générateur DC.

Les spectres correspondant à ces zones (Fig. IV.13) indiquent qu'un champ électrique continu d'une intensité élevée (± 1500 V/mm) ne présente pas d'influence significative sur les spectres d'extinction et donc sur les caractéristiques de la population des NPs d'Ag dans le PVA.

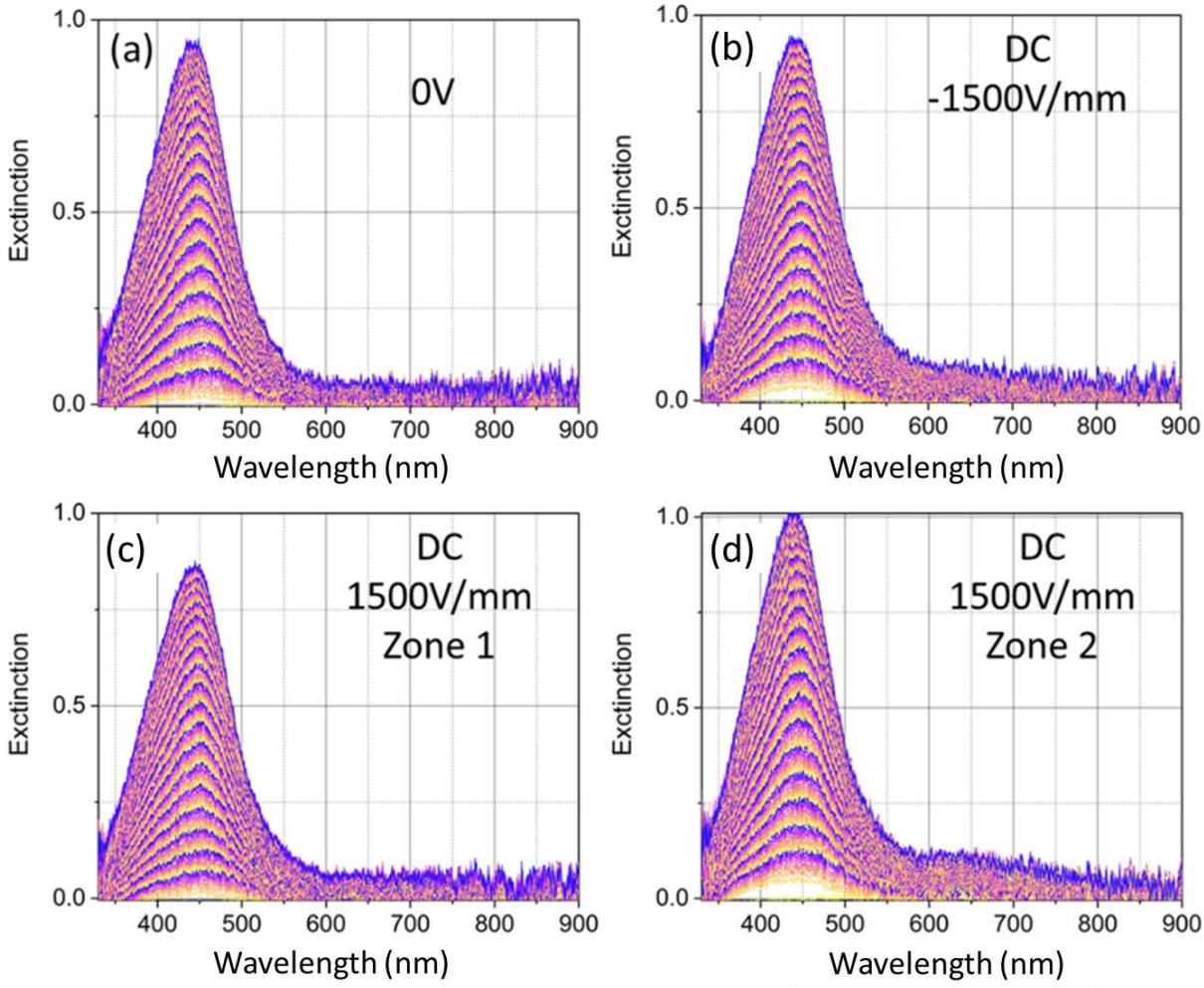

Figure IV.13 : Spectres d'extinction sur 6h d'irradiation des différentes zones irradiées de l'échantillon 300-3b avec un polariseur placé entre l'échantillon et la lampe sonde. L'intensité du champ électrique DC appliqué sont de (a) 0V, (b) -1500V/mm et (c)(d) 1500V/mm DC.

Ceci est confirmé par les évolutions temporelles des grandeurs caractéristiques des spectres d'extinction à savoir, l'amplitude de résonance, l'extinction à 350 nm, la longueur d'onde de résonance plasmon et la mi-largeur à mi-hauteur du côté rouge (Red Half-Width at Half-Maximum RHWH) (Fig. IV.14(a), (b), (c) et (d)). Les évolutions observées sont sensiblement identiques au regard de la répétabilité de l'expérience.

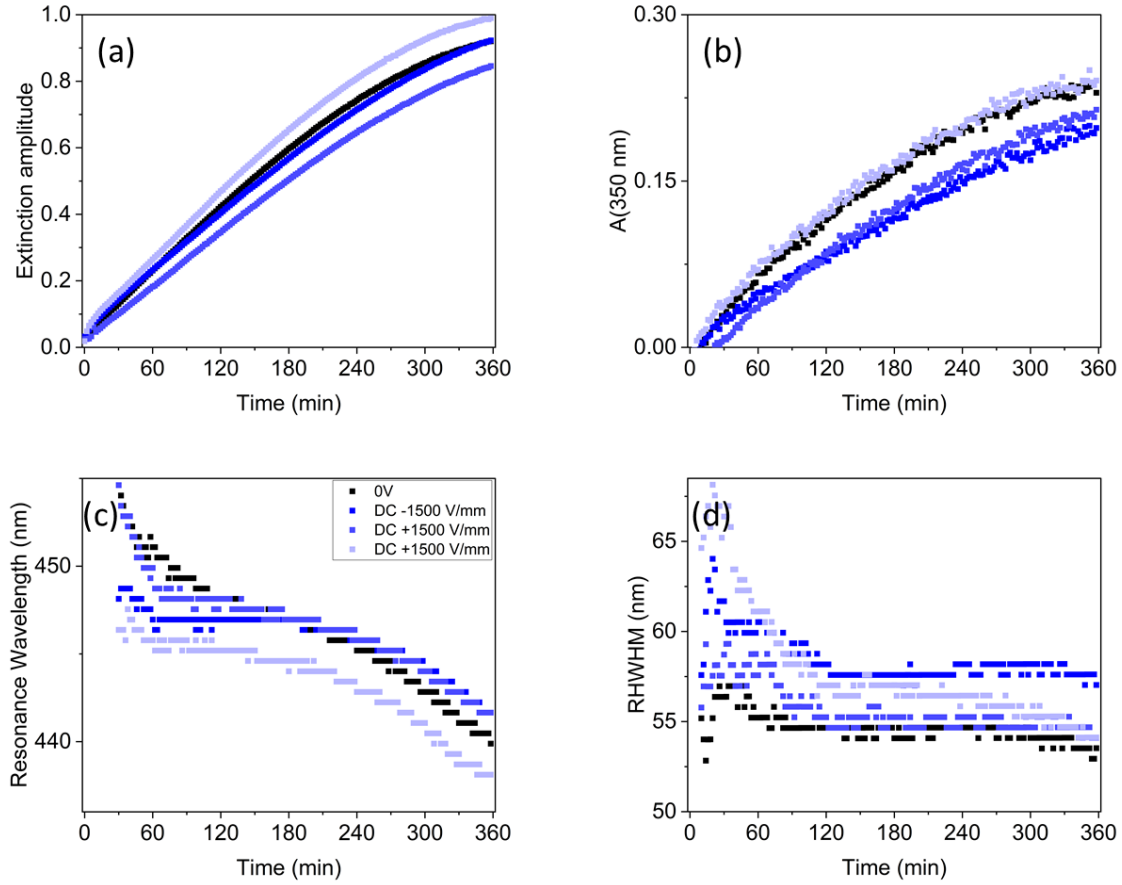

Figure IV.14 : Evolution temporelle de (a) l'amplitude de résonance, (b) l'extinction à 350 nm (c) la position de la bande de résonance plasmon et la RHWHM sur 6h d'irradiation des différentes zones irradiées de l'échantillon 300-3b sous champ électrique DC.

L'absence d'effet du champ électrique sur la réponse optique des NPs en cours de croissance pourraient s'expliquer par la largeur importante de la bande de résonance plasmon, liée à la microstructure du PVA, rendant difficile la mise en évidence d'une croissance anisotrope.

3.3.2- Etude de l'influence d'un champ électrique intense AC

L’échantillon 350-3b est également irradié dans des zones soumises à une tension électrique alternative sinusoïdale de fréquence 1 kHz et d’amplitude 1500V (amplitude du champ de 750 V/mm). Ces zones (5ème et 6ème) sont comparées à la zone témoin sans champ électrique.

Les spectres des zones irradiées sous champ AC (Fig. IV.15 (b) et (c)) montrent qu’un champ électrique alternatif de forte amplitude ne parvient pas non plus à induire une orientation privilégiée des NPs d’Ag dans le PVA.

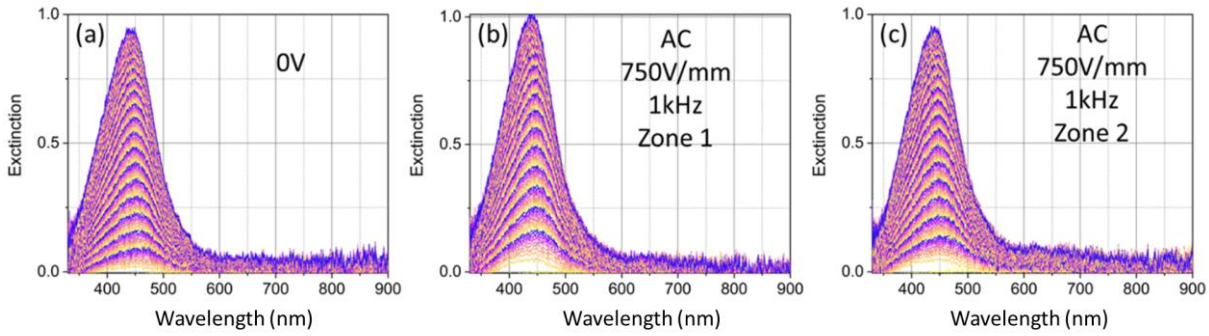

Figure IV.15 : Spectres d’extinction sur 6h d’irradiation des différentes zones irradiées de l’échantillon 300-3b avec un polariseur placé entre l’échantillon et la lampe sonde. L’amplitude et la fréquence du champ électrique AC appliqué sont de (a) 0V et (b)(c) 750V/mm.

Comme dans le cas précédent, les évolutions temporelles des grandeurs caractéristiques des spectres (Fig. IV.16(a), (b), (c) et (d)) présentent un comportement similaire. La cinétique de croissance des NPs reste inchangée, indiquant qu’un champ électrique AC n’a pas d’effet mesurable sur la réponse optique du nanocomposite et donc sur la croissance des NPs.

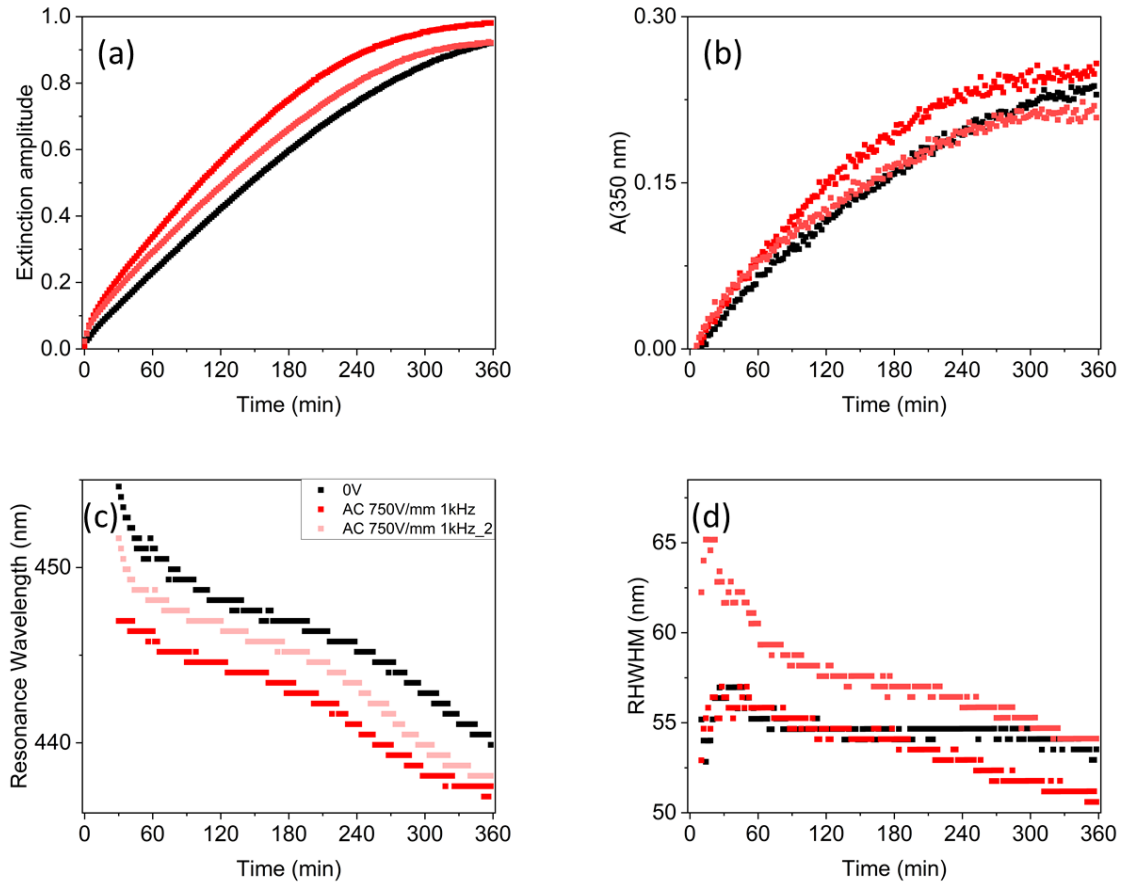

Figure IV.16 : Evolution temporelle de (a) l'amplitude de résonance, (b) l'extinction à 350 nm (c) la position de la bande de résonance plasmon et la RHWHM sur 6h d'irradiation des différentes zones irradiées de l'échantillon 300-3b sous champ électrique AC.

Si la réponse optique du nanocomposite ne permet pas de mettre en évidence une croissance anisotrope des NPs sous champ électrique, il est possible que la réduction instantanée des ions Ag^+ pourrait en être également la cause. Ce travail prospectif nécessite des expériences complémentaires plus approfondies afin d'élucider les raisons pour lesquelles le champ électrique ne semble pas avoir d'effet sur la croissance des NPs dans nos conditions expérimentales.

4- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons monté un nouveau dispositif expérimental couplant un banc d'irradiation d'une lampe à arc au xénon avec un banc de caractérisation par spectrophotométrie

UV – visible. Ce dispositif a été utilisé pour irradier des films de PVA contenant du nitrate d'argent afin de faire croître des NPs d'Ag dans le film avec un suivi optique *in situ*. La répétabilité de cette expérience de croissance a été prouvée. Une caractérisation morphologique a été effectuée sur les NPs d'Ag par l'intermédiaire de la microscopie électronique en transmission. Un mécanisme de croissance des NPs d'Ag dans le film de PVA par voie radiative a été proposé et modélisé par le modème d'Avrami modifié. L'effet de la concentration initiale en ions d'argent par rapport au PVA et celui du séchage des films ont été étudiés et modélisés par la loi de croissance proposée. La coexistence de deux structures solides du PVA au sein d'un même film a été montrée et la cinétique de croissance proposée a pris en compte cette double structure comprenant des poches d'hydrogel dans la zone interfibrillaire. L'influence du séchage des films a été étudiée et a montré un rôle important dans le mécanisme de croissance. Le dispositif a été couplé avec une cellule servant à la fois comme porte échantillon et condensateur pour appliquer un champ électrique lors de l'irradiation sans avoir une influence visible sur le comportement optique de la croissance. Une perspective de cette étude serait d'approfondir l'étude de l'effet du champ électrique sur une croissance de NPs orientée dans une direction préférentielle. Le chapitre V portera sur une étude *ex situ* d'un film de la même nature que ceux de ce chapitre-ci déposé sur un substrat de silicium et irradié pendant deux heures.

Références

[1] P. Kfoury, Y. Battie, A.E. Naciri, L. Broch, M. Voue, N. Chaoui, Real-time spectroscopic ellipsometry of plasmonic nanoparticle growth in polyvinyl alcohol thin films, J Nanopart Res 26 (2024) 23. https://doi.org/10.1007/s11051-024-05937-0.

[2] S. Porel, S. Singh, S.S. Harsha, D.N. Rao, T.P. Radhakrishnan, Nanoparticle-Embedded Polymer: In Situ Synthesis, Free-Standing Films with Highly Monodisperse Silver Nanoparticles and Optical Limiting, Chem. Mater. 17 (2005) 9–12. https://doi.org/10.1021/cm0485963.

[3] P. Zijlstra, M. van Stee, N. Verhart, Z. Gu, M. Orrit, Rotational diffusion and alignment of short gold nanorods in an external electric field, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 4584. https://doi.org/10.1039/c2cp24092k.

[4] K. Wang, S.-M. Jin, J. Xu, R. Liang, K. Shezad, Z. Xue, X. Xie, E. Lee, J. Zhu, Electric-Field-Assisted Assembly of Polymer-Tethered Gold Nanorods in Cylindrical Nanopores, ACS Nano 10 (2016) 4954–4960. https://doi.org/10.1021/acsnano.6b00487.

[5] A. Pescaglini, A. O'Riordan, A.J. Quinn, D. Iacopino, Controlled assembly of Au nanorods into 1D architectures by electric field assisted deposition, J. Mater. Chem. C 2 (2014) 6810. https://doi.org/10.1039/C4TC00948G.

[6] H. Hu, S. Wang, X. Feng, M. Pauly, G. Decher, Y. Long, In-plane aligned assemblies of 1D-nanoobjects: recent approaches and applications, Chem. Soc. Rev. 49 (2020) 509–553. https://doi.org/10.1039/C9CS00382G.

[7] H.K. Park, S.W. Yoon, Y.J. Eo, W.W. Chung, G.Y. Yoo, J.H. Oh, K.N. Lee, W. Kim, Y.R. Do, Horizontally assembled green InGaN nanorod LEDs: scalable polarized surface emitting LEDs using electric-field assisted assembly, Sci Rep 6 (2016) 28312. https://doi.org/10.1038/srep28312.

[8] P. Liu, S. Singh, Y. Guo, J.-J. Wang, H. Xu, C. Silien, N. Liu, K.M. Ryan, Assembling Ordered Nanorod Superstructures and Their Application as Microcavity Lasers, Sci Rep 7 (2017) 43884. https://doi.org/10.1038/srep43884.

[9] C. Tang, X. Liao, W. Zhong, H. Yu, Z. Liu, Electric field assisted growth and field emission properties of thermally oxidized CuO nanowires, RSC Adv. 7 (2017) 6439–6446. https://doi.org/10.1039/C6RA27426A.

[10] T. Miyazaki, A. Hoshiko, M. Akasaka, M. Sakai, Y. Takeda, S. Sakurai, Structure Model of a Poly(vinyl alcohol) Film Uniaxially Stretched in Water and the Role of Crystallites

on the Stress−Strain Relationship, Macromolecules 40 (2007) 8277–8284. https://doi.org/10.1021/ma070731k.

[11] B. Aksakal, Ö. Yargı, U. Şahinturk, Uniaxial tensile and structural properties of poly(vinyl alcohol) films: The influence of heating and film thickness, J of Applied Polymer Sci 134 (2017) app.44915. https://doi.org/10.1002/app.44915.

[12] Z. Zhang, Y. Zhang, Y. Song, J. Pan, J. Chen, Y. Cao, Effect of structural evolution and orientation behavior on optical properties of iodine-dyed PVA film during uniaxial stretching, Polymer 312 (2024) 127653. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127653.

[13] Q. Zhang, R. Zhang, L. Meng, Y. Ji, F. Su, Y. Lin, X. Li, X. Chen, F. Lv, L. Li, Stretch-induced structural evolution of poly (vinyl alcohol) film in water at different temperatures: An in-situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study, Polymer 142 (2018) 233–243. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.03.036.

[14] M.M. Despotopoulou, C.W. Frank, R.D. Miller, J.F. Rabolt, Kinetics of Chain Organization in Ultrathin Poly(di- *n* -hexylsilane) Films, Macromolecules 29 (1996) 5797–5804. https://doi.org/10.1021/ma9511964.

[15] C.J. Lawrence, The mechanics of spin coating of polymer films, Phys. Fluids 31 (1988) 2786. https://doi.org/10.1063/1.866986.

[16] M. Pichumani, P. Bagheri, K.M. Poduska, W. González-Viñas, A. Yethiraj, Dynamics, crystallization and structures in colloid spin coating, Soft Matter 9 (2013) 3220. https://doi.org/10.1039/c3sm27455a.

[17] C.W. Frank, V. Rao, M.M. Despotopoulou, R.F.W. Pease, W.D. Hinsberg, R.D. Miller, J.F. Rabolt, Structure in Thin and Ultrathin Spin-Cast Polymer Films, Science 273 (1996) 912–915. https://doi.org/10.1126/science.273.5277.912.

[18] J.-M. Haudin, Développement de structures dans les polymères - Applications, Plastiques et composites (2015). https://doi.org/10.51257/a-v1-am3121.

[19] H. Gleiter, Nanocrystalline Materials, in: W.G.J. Bunk (Ed.), Advanced Structural and Functional Materials, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1991: pp. 1–37. https://doi.org/10.1007/978-3-642-49261-7_1.

[20] C.A. Grabowski, A. Mukhopadhyay, Size Effect of Nanoparticle Diffusion in a Polymer Melt, Macromolecules 47 (2014) 7238–7242. https://doi.org/10.1021/ma501670u.

[21] T. Wen, L.N. Brush, K.M. Krishnan, A generalized diffusion model for growth of nanoparticles synthesized by colloidal methods, Journal of Colloid and Interface Science 419 (2014) 79–85. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.018.

[22] E.R. Encina, E.A. Coronado, Plasmon Coupling in Silver Nanosphere Pairs, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 3918–3923. https://doi.org/10.1021/jp912096v.

[23] Y.L. Chiari, M. Vadlamudi, R. Chella, K. Jeon, R.G. Alamo, Overall crystallization kinetics of polymorphic propylene–ethylene random copolymers: A two-stage parallel model of Avrami kinetics, Polymer 48 (2007) 3170–3182. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.03.075.

[24] A. Beer, Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten, (1852).

[25] J.-H. Lambert, Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae, Sumptibus Viduae Eberhardi Klett, typis Christophori Petri Detleffsen, 1760.

[26] H. Mueller, The foundations of Optics, Journal of the Optical Society of America 38 (1948) 661.

[27] R.M. Azzam, N.M. Bashara, Ellipsometry and polarized light, paperback ed., 5. impr, North-Holland, Amsterdam, 2003.

[28] R.M.A. Azzam, Stokes-vector and Mueller-matrix polarimetry [Invited], J. Opt. Soc. Am. A 33 (2016) 1396. https://doi.org/10.1364/JOSAA.33.001396.

Chapitre V : Etude par imagerie ellipsométrique *ex situ* d'un échantillon préparé par voie photochimique : résolution du problème inverse *via* un algorithme de Levenberg-Marquardt et un réseau de neurones artificiels

L'imagerie ellipsométrique est une technique de caractérisation optique utilisée pour étudier les variations spatiales des propriétés optogéométriques des films minces [1,2]. Contrairement à l'ellipsométrie spectroscopique traditionnelle, qui fournit une mesure moyennée sur une large surface, l'imagerie ellipsométrique permet d'obtenir des cartographies des angles ellipsométriques Ψ et Δ, révélant à l'échelle micrométrique des variations spatiales au sein de l'échantillon [3–5]. Pour des matériaux hétérogènes comme les nanocomposites, ces informations locales sont révélatrices des différences de propriétés opto-géométriques d'un point à l'autre [6,7]. L'ellipsométrie étant une technique de caractérisation indirecte, les spectres acquis en chaque point doivent être modélisés et analysés individuellement afin de remonter aux propriétés optiques de l'échantillon analysé (Chap. III). Les imageurs actuels fournissent des cartographies composées de plus de $4x10^5$ pixels. La modélisation de l'ensemble des spectres acquis est considérée un véritable défi en terme de temps et de capacité de calculs. Les techniques d'optimisation traditionnelles utilisées lors de modélisation des spectres ellipsométriques, comme l'algorithme de Levenberg-Marquardt (LM) [8], peuvent fournir des résultats précis, mais elles sont extrêmement gourmandes en ressources [9] ce qui rend ces méthodes difficilement applicables dans des contextes où la rapidité est essentielle., L'utilisation de réseaux de neurones artificiels RNA constitue une piste prometteuse pour pallier au limite des algorithmes classique. En effet, un réseau de neurones, une fois entrainée, est capable de résoudre, le problème inverse de manière quasi-instantanée [10].Cette approche offre une solution efficace qui ne sacrifie ni la précision ni la rigueur des résultats obtenus. Plusieurs [11–24] auteurs ont utilisé efficacement les RNA dans le cadre de l'ellipsométrie classique. Dans ce chapitre, nous exploitons l'imagerie ellipsométrique pour la caractérisation locale de films minces de PVA contenant des NPs d'Ag. La résolution du problème inverse est effectuée par le biais d'une approche neuronale. Les principaux résultats de cette étude sont valorisés dans le journal *Optics Letters* [25].

1- Matériels et méthodes

1.1- Principe de l'ellipsomètre imageur

L'ellipsométrie spectroscopique, introduite dans le Chapitre III, est une technique efficace et polyvalente pour étudier les propriétés optiques et géométriques des matériaux. Cette méthode qui repose sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion par une surface, fournie des informations sur l'indice de réfraction, l'anisotropie, la stœchiométrie des alliages, l'épaisseur et la rugosité des films minces, ainsi que sur la distribution de formes et la fraction volumique des NPs contenues dans des films nanocomposites [20,26–39].

Face à la miniaturisation croissante des dispositifs et aux exigences de caractérisation fine des matériaux complexes, l'imagerie ellipsométrique, est apparue comme une solution permettant d'atteindre une résolution spatiale sub-micrométrique [1]. Ce type d'instrument ouvre la voie à des applications variées pour l'étude de l'homogénéité et des propriétés optiques locales de matériaux tels que les nanomatériaux 2D, les guides d'ondes optiques, les nanostructures biosourcés, les réseaux de diffraction, et les matériaux plasmoniques [5,7,40–43].

Dans cette étude, nous avons utilisé, dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Mons (PHC Tournesol), un ellipsomètre imageur EP3-SE (Accurion) (Fig. V.1), équipé d'un objectif Nikon CF Plan SLWD 10X (NA = 0,21). Cet appareil dispose d'une lampe xénon couplée à une roue de 44 filtres permettant de sélectionner des longueurs d'onde comprises entre 360 nm et 1 µm, avec une bande passante de 10 nm pour chaque filtre.

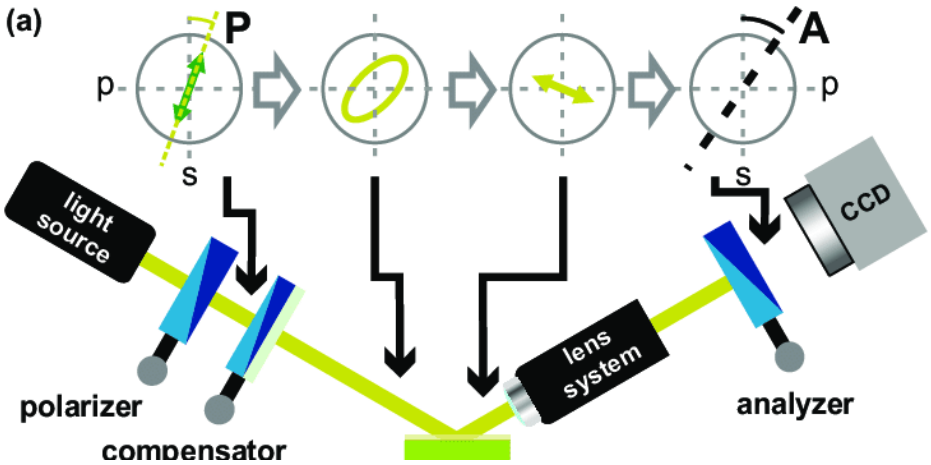

Figure V.1 : Schéma représentatif de l'ellipsomètre imageur EP3-SE. ACCURION ©

Le principe de l'ellipsomètre imageur EP3-SE repose sur la méthode de mesure par annulation, qui utilise une configuration optique de type PCEA (Polariseur-Compensateur-Echantillon-Analyseur) [2]. Dans ce système, la lumière incidente est d'abord polarisée linéairement par le polariseur. Après avoir traversée le compensateur, elle acquiert une polarisation elliptique. Lorsque le faisceau est réfléchi par la surface de l'échantillon, la polarisation de la lumière change en fonction des propriétés de l'échantillon. En orientant l'analyseur à 90° par rapport à la polarisation de l'onde réfléchie, une situation d'annulation ou d'extinction de la lumière détectée peut être atteinte. Dans ce cas-là, l'intensité du faisceau arrivant au détecteur est minimisée. La recherche du point d'annulation est essentielle dans ce processus : elle consiste à ajuster les angles $\hat{P}$, $\hat{C}$ et $\hat{A}$ pour atteindre l'extinction de l'intensité du faisceau réfléchi. $\hat{P}$, $\hat{C}$ et $\hat{A}$ sont respectivement les angles du polariseur, l'analyseur et le compensateur dans la configuration d'annulation.

Dans une configuration PCEA, les angles ellipsométriques sont obtenus *via* la relation suivante :

$$tan\Psi e^{i\Delta} = \frac{-\tan\hat{A}.tan\hat{C}-\tan(\hat{P}-\hat{C})}{1+i\,tan\hat{C}.\tan(\hat{P}-\hat{C})}. \quad (1)$$

Dans notre étude, nous avons utilisé une version simplifiée de cette configuration, appelée "schéma d'annulation avec compensateur fixe", où le compensateur est maintenu à un angle constant de ±45° pendant que les angles du polariseur et de l'analyseur sont ajustés afin d'atteindre l'extinction complète. Cette approche en deux étapes, permet d'obtenir des mesures précises tout en réduisant la complexité de l'alignement optique [2]. Cette configuration, permet de déduire les angles ellipsométriques directement à partir des relations suivantes :

$$\Psi = -\hat{A}_{min} \text{ , } (2)$$

$$\Delta = 90° - \hat{P}_{min} \text{ . } (3)$$

Dans notre cas, l'analyse des mesures ellipsométriques est effectuée sur les paramètres Is et Ic qui sont des fonctions de Ψ et Δ présentées dans le Chapitre III.

Dans cette étude, nous utilisons également l'ellipsomètre spectroscopique UVISEL pour des mesures spectroscopiques non-locales.

1.2- Synthèse et modélisation des propriétés optiques de l'échantillon

Une solution aqueuse de PVA (0,12g/ml) (poids moléculaire : 13000 - 23000) est d'abord préparée et agitée vigoureusement à 90°C pendant 1 heure, puis pendant 23h à température ambiante. Ensuite, du nitrate d'argent ($AgNO_3$) est ajouté à la solution de manière à obtenir une concentration d'$AgNO_3$ de 0,0475g/ml. La solution est déposée sur un substrat de silicium par spin-coating avec une vitesse de rotation de 5000 rpm. Enfin, une zone de l'échantillon obtenu est irradiée pendant 2 h avec la lampe à arc au xénon à 150 W du dispositif d'irradiation présenté dans le Chapitre IV. La figure V.2 montre une photographie de l'échantillon résultant. L'étude s'intéresse à la caractérisation de la zone noircie de l'échantillon (Fig. 2). Cette zone correspondant au matériau nanocomposite résultant de l'irradiation. La fraction volumique nominale en ions d'argent est estimée à 3 ± 0,1 %.

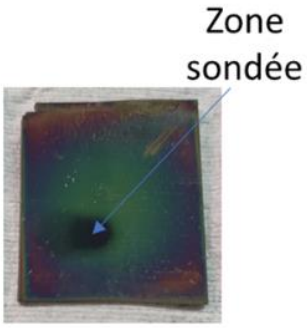

Figure V.2 : Photographie de l'échantillon caractérisé

Le modèle optique utilisé pour modéliser les spectres ellipsométriques est le même que celui du chapitre III (Fig. III.9). Les données obtenues en imagerie ellipsométrique et en ellipsométrie spectroscopique sont traitées via le logiciel MATLAB et sont analysés avec le modèle SDEMT introduit dans le Chapitre II pour une distribution centrée sur le lieu géométrique des NPs sphériques (Chap. III, éq. (16)). Les paramètres à déterminer à partir de l'inversion numérique des mesures ellipsométriques sont alors l'épaisseur du film h, la fraction volumique en NPs d'argent f et l'écart type σ du paramètre de dépolarisation L_1.

2- Résolution du problème inverse

L'analyse des films nanocomposites plasmoniques repose sur la capacité à extraire des informations physiques pertinentes à partir de données mesurées. Dans le cas de notre étude en imagerie ellipsométrique, cela se traduit par la détermination des paramètres physiques du film

h, f et σ à partir des mesures locales de Ψ et Δ. Ce processus appelé résolution du **problème inverse**, nécessite généralement l'emploi d'un algorithme d'optimisation.

2.1- Définition du calcul direct et de la résolution du problème inverse

La distinction entre le calcul direct et la résolution du problème inverse est importante. En effet, le calcul direct consiste à prédire les valeurs des angles ellipsométriques Ψ et Δ à partir des paramètres physiques du film mince h, f et σ. En attribuant des valeurs à ces paramètres, il est alors possible de simuler les angles ellipsométriques correspondants.

La résolution du problème inverse consiste, quant-à-elle, à déterminer les paramètres physiques de l'échantillon à partir des valeurs mesurées des angles ellipsométriques. Dans le cas d'un milieu isotrope et semi-infini, ce calcul devient analytique. Cependant, dans le cas général, une inversion numérique est requise.

La résolution du problème inverse exige donc, dans la majorité des cas, une méthode d'optimisation numérique robuste pour trouver les valeurs de h, f et σ qui correspondent aux angles ellipsométriques mesurés. Les méthodes utilisées et comparées dans cette étude sont l'algorithme de Levenberg-Marquardt et les réseaux de neurones artificiels.

2.2- Algorithme de Levenberg-Marquardt :

L'algorithme de Levenberg-Marquardt (LM) [44,45] est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour résoudre des problèmes d'optimisation non linéaires. Il est particulièrement adapté à la résolution du problème inverse en ellipsométrie. Cet algorithme est basé sur la méthode des moindres carrés pour minimiser la somme des carrés résiduels [8].

Le LM combine la méthode de Gauss-Newton et la descente de gradient pour optimiser le $RMSE$. Concrètement, il adapte dynamiquement un paramètre de régularisation, parfois appelé (facteur de damping), pour combiner de manière optimale les deux méthodes. Lorsque la solution est éloignée du minimum, l'algorithme se comporte davantage comme une descente de gradient, offrant ainsi une plus grande stabilité dans les régions où la non-linéarité est forte. À mesure que l'algorithme se rapproche du minimum, il passe progressivement à la méthode de Gauss-Newton, qui est plus rapide lorsque la fonction se comporte de façon presque linéaire autour du minimum. Nous pourrons renvoyer le lecteur vers la référence [46] pour une

formulation mathématique détaillée des méthodes de Gauss-Newton et la descente de gradient et leurs combinaison dynamique dans le cadre de l'algorithme de LM.

Dans la figure V.3 nous présentons un schéma explicatif des itérations suivies par l'algorithme de LM afin de trouver le minimum du RMSE. Partant d'un point de départ proche d'un minimum local, l'algorithme converge vers ce minimum en suivant une trajectoire descendante sur la courbe. Cependant, lorsque le point de départ est situé sur la courbe dans une descente du côté du minimum global, l'algorithme effectue plusieurs itérations et converge finalement vers le minimum global, qui correspond à la meilleure solution. Cette distinction illustre clairement la dépendance des résultats de l'algorithme de LM à la position initiale, mettant en évidence les défis liés à l'optimisation dans des paysages complexes.

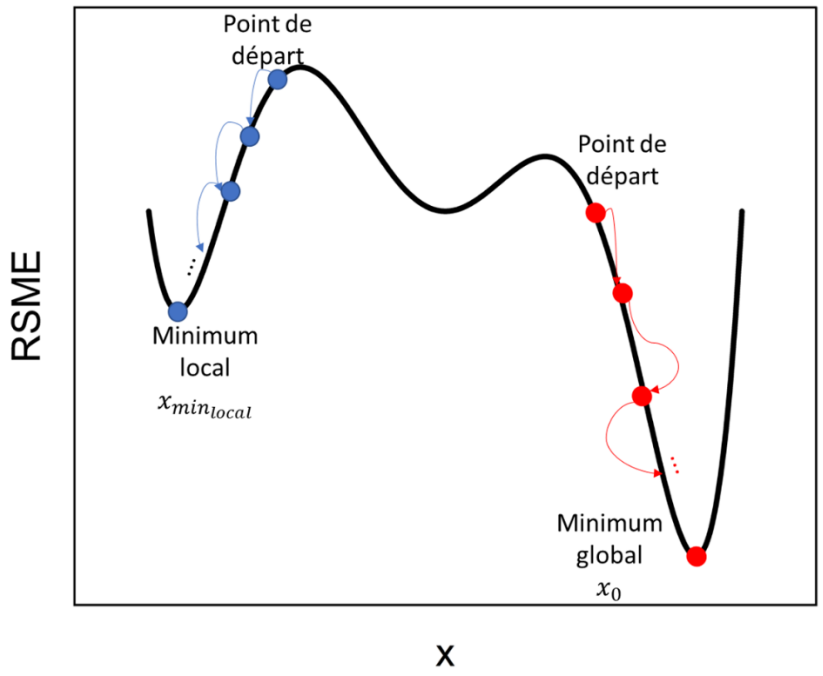

Figure V.3 : Schéma illustrant les trajectoires de l'algorithme de LM vers les minima local et global du RMSE. Les flèches bleues montrent le chemin suivi vers le minimum local, tandis que les flèches rouges indiquent la convergence vers le minimum global à partir d'un point initial différent.

Cette procédure par itérations et la nécessité de variation des points de départs pour éviter les minima locaux pour optimiser le calcul de l'algorithme de LM est coûteuse en termes de temps de calcul pour un grand nombre de données. De ce fait, les réseaux de neurones artificiels (RNA) apparaissent comme une alternative prometteuse, offrant une solution rapide et performante pour l'estimation des paramètres physiques à partir des mesures ellipsométriques.

2.3- Réseau de neurones artificiels (RNA)

Les RNA sont devenus des outils incontournables dans le domaine de l'intelligence artificielle (IA) et du machine learning. Inspirés du fonctionnement du cerveau humain, ces modèles computationnels permettent de traiter des données complexes et d'apprendre des fonctions à partir de grands ensembles de données [47].

2.3.1- Définition d'un neurone

Un RNA est un outil informatique inspiré des neurones biologiques permettant la réalisation de calculs sophistiqués. Un RNA est constitué de neurones interconnectés entre eux par des synapses [47,48]. Chaque synapse i est associée à un poids qui détermine l'influence de la connexion. Chaque neurone j du réseau, représentée sur la figure V.4 possède plusieurs entrées x_i et une seule sortie. La valeur du signal de sortie s_j est alors donnée par :

$$s_j = g(\sum_{i=1}^{N} w_{j,i} x_i + b_j). \quad (4)$$

avec g(x), la fonction d'activation du neurone j et $w_{j,i}$ le poids de la synapse qui relie l'entrée i au neurone j. b_j est un biais associé au neurone j.

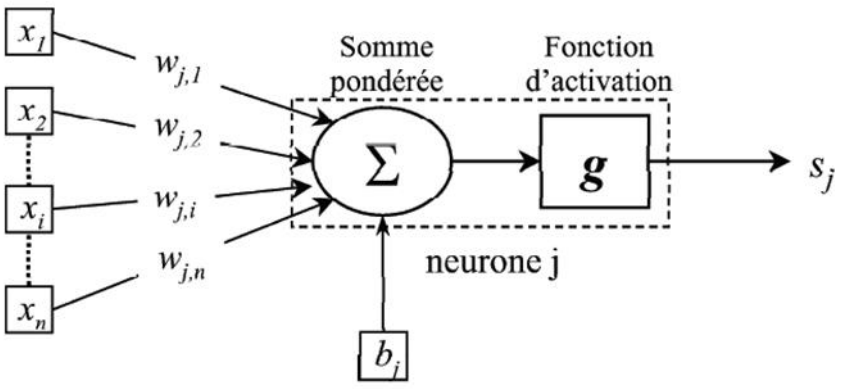

Figure V.4 : Schéma d'un neurone artificiel avec plusieurs entrées et une sortie. Extraite de la référence [49].

2.3.2- Types de réseaux de neurones artificiels

Les RNA sont construits autour d'une structure de couches de neurones interconnectés. Ce cadre de base s'est progressivement développé pour inclure des réseaux plus sophistiqués et spécialisés, conçus pour différentes tâches et types de données. Plusieurs types de RNA sont utilisés pour différentes applications parmi lesquels les perceptrons multicouches (Multi Layer Perceptron MLP) [50], les réseaux récurrents dont les réseaux de Hopfield [51], les réseaux convolutifs (Convolutive Neural Network CNN) et les réseaux à mémoire longue et courte (Long-Short-Term Memory LSTM) [52]. Nous nous intéressons dans cette étude au MLP, l'un des premiers modèles de réseaux de neurones, qui est un réseau à propagation vers l'avant avec une ou plusieurs couches cachées. Il a été introduit par Rosenblatt en 1958 [50] et a été amélioré par Rumelhart, Hinton et Williams en 1986 [53] avec l'algorithme de rétropropagation de l'erreur, permettant d'entraîner les couches internes.

2.3.3- Architecture d'un MLP

Un perceptron multicouche est constitué de couches de neurones interconnectés. Chaque neurone calcul la moyenne pondérée par les poids synaptiques des valeurs qu'il reçoit en entrées. Il applique ensuite une fonction d'activation, et transmet une valeur de sortie à la couche suivante. Le perceptron de base, schématisé sur la figure V.5, comprend uniquement 2 couches de neurones : (i) Une couche de neurones cachés dont le nombre varie selon la complexité du modèle et une conche de neurones de sortie. Cette dernière fourni le résultat final. Dans le cas d'un réseau régressif, tel que celui qui sera utilisé dans la suite de cette étude, la fonction d'activation des neurones de la couche cachée est une fonction sigmoïdale :

$$g(x) = \frac{1}{1+e^{-x}}. \quad (5)$$

Celle des neurones de la couche de sortie est une fonction linéaire.

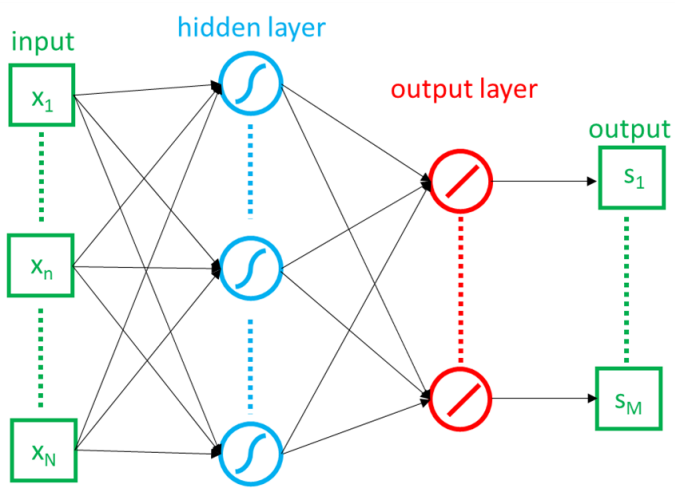

Figure V.5 : Schéma représentatif de la structure d'un MLP.

En 1989, Cybenko [54] a établi, à travers un théorème, que les perceptrons multicouches (MLP) possèdent la propriété d'approximation universelle. Cela signifie qu'un MLP, doté d'une couche intermédiaire avec un nombre fini de neurones, est capable d'approcher toute fonction continue définie sur un sous-ensemble de $\mathbb{R}^p$ avec un degré de précision arbitrairement élevé [47]. D'autres auteurs comme Hornik en 1991 [55] et Barron en 1993 [56], ont étendu les travaux de Cybenko en démontrant la propriété de parcimonie des MLPs. Cela signifie que l'approximation peut être obtenue en utilisant un MLP constitué d'un nombre limité de paramètres libres.

2.3.4- Apprentissage et surapprentissage

Un processus d'apprentissage est nécessaire avant toute utilisation d'un RNA. Pendant cette étape le RNA apprend la relation qui existe entre les données d'entrées et les valeurs de sortie. Le RNA est donc préalablement entraîné sur un ensemble connu de données. Pendant la phase d'apprentissage, les poids synaptiques du RNA sont ajustés *via* l'algorithme de rétropropagation [53] afin de minimiser l'erreur entre ses sorties et les valeurs de sortie attendues.

Trois corpus de données entrent en jeu dans l'apprentissage d'un MLP. Le corpus d'entraînement sert à ajuster les paramètres du modèle, tandis que le corpus de validation permet d'évaluer ses performances à chaque époque et de détecter le surapprentissage. Enfin, le corpus de test, indépendant des deux premiers, est utilisé pour mesurer la capacité de généralisation du modèle une fois l'entraînement terminé. Ces ensembles sont souvent générés en divisant le corpus global de manière stratifiée ou aléatoire, afin de garantir une représentation

équilibrée des classes. Typiquement, 70 % des données sont destinées à l'entraînement, 20 % à la validation et 10 % au test. Toutefois, la taille des corpus peut varier en fonction de la disponibilité des données, sachant qu'un volume insuffisant peut nuire à la capacité du modèle à généraliser.

Cependant, lorsqu'un modèle devient trop spécialisé sur les données d'entraînement, au point de capturer le bruit de ces données [47] (Fig. V.6), on parle dans ce cas d'un problème de surapprentissage. Ceci se traduit par des performances élevées sur l'ensemble d'entraînement mais une erreur qui stagne ou augmente sur l'ensemble de validation.

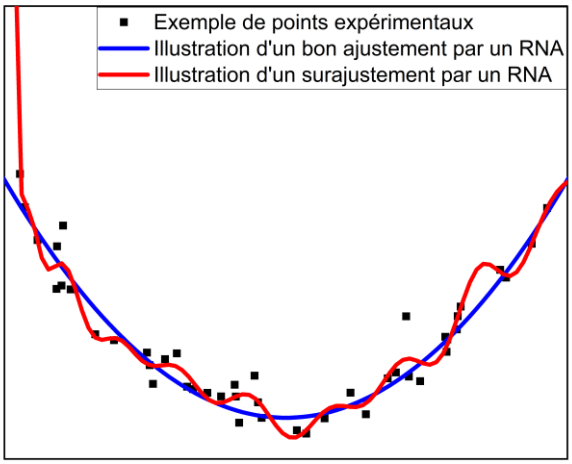

Figure V.6 : Exemple d'un bon ajustement (ligne bleue) et d'un surajustement (ligne rouge) d'un RNA d'une fonction parabolique de données expérimentales bruitées (carrés noirs).

Afin d'éviter ou au moins atténuer ce problème plusieurs techniques existent parmi lesquelles les régressions de LASSO et Ridge [57] et la technique du dropout [58] qui consiste à désactiver aléatoirement un pourcentage de neurones pendant l'entraînement, empêchant le réseau de devenir trop dépendant de certaines connexions. La technique qui nous intéresse dans cette étude est la technique d'arrêt précoce (early stopping) [59]. Cette technique consiste à arrêter l'entraînement lorsqu'une perte de validation cesse de diminuer pendant l'entraînement, ce dernier est arrêté (Fig. V.7). Ainsi on évite le surajustement (overfitting) des données d'entraînement par le modèle.

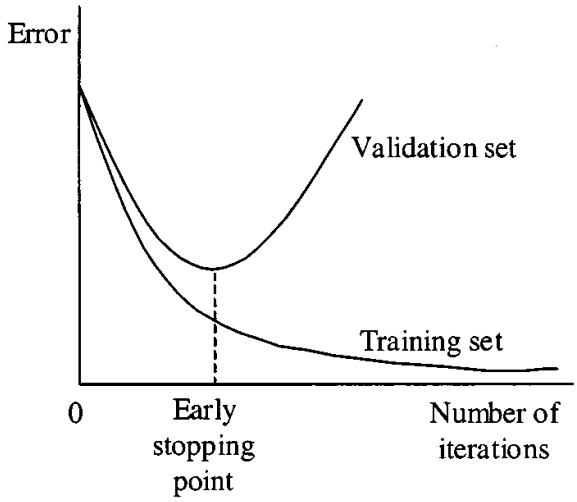

Figure V.7 : Arrêt précoce basé sur la validation croisée. Figure et légende extraites de la référence [60].

3- Résultats et discussion

3.1- Mesure non-locale par ellipsométrie spectroscopique

La partie centrale de la zone irradiée (Fig. V.2) est caractérisée par ellipsométrie spectroscopique par l'intermédiaire de l'ellipsomètre à modulation de phase (UVISEL) présenté dans le chapitre III. L'angle d'incidence et la taille minimale du faisceau incident sont respectivement de 60° et de 0,25 mm. Les mesures des spectres Is et Ic sont présentées dans la figure V.8. Is et Ic présentent des oscillations sur la partie UV du spectre.

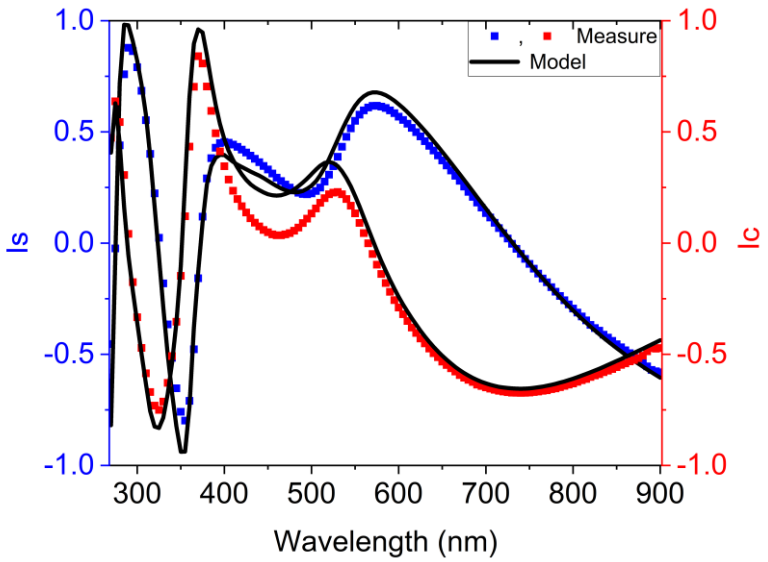

Figure V.8 : Spectres Is et Ic mesurés et calculés de la zone caractérisée.

Les paramètres h, f, et σ ont ensuite été ajustés à l'aide de l'algorithme de LM (Fig. V.8, lignes pleines). Cet ajustement montre un accord satisfaisant avec la fonction $RMSE$, présentée dans le Chapitre III évaluée à $0{,}08$ entre les spectres ellipsométriques mesurés et calculés. L'écart entre le modèle et les mesures est légèrement plus prononcé autour de la position de la bande de résonance plasmon à 450 nm. Cet écart pourrait être dû à la présence de deux domaines de croissance des NPs d'Ag dans la structure semi-cristalline du PVA comme nous l'avons montré dans le Chapitre IV. En outre, la complexité de la structure microscopique des polymères semi-cristallins montrée dans le Chapitre I peut jouer un rôle sur l'indice globale de l'échantillon. En effet, l'indice de réfraction utilisé est moyenné sur cette structure sans tenir compte des effets de chaque domaine sur les propriétés optiques. Une alternative pour trouver un meilleur accord entre la mesure et la modélisation serait l'intégration d'une double distribution de forme des NPs d'Ag dans la matrice de PVA. Rappelons que dans le Chapitre IV, nous avons trouvé 2 populations de NPs dans les films préparés par la même technique.

Les valeurs trouvées des paramètres sont $h = 253\ nm$, $f = 3{,}99\%$ et $\sigma = 0{,}096$. L'écart entre la fraction volumique mesurée et nominale réside dans plusieurs facteurs. En effet, l'épaisseur initiale du film avant irradiation est de l'ordre de 290 nm. Cette diminution de l'épaisseur, entraîne une augmentation de la fraction volumique finale si la quantité d'argent reste la même dans la zone irradiée film. En outre, comme les inhomogénéités à l'échelle micrométriques ne sont pas accessibles par l'ellipsométrie spectroscopique, un recours à l'imagerie ellipsométrique est nécessaire. En effet, la section sondée dans le cadre de cette mesure est de $70700\ \mu m^2$ contre une résolution spatiale de $0{,}27\ \mu m^2$ pour un point de donnée sur la carte ellipsométrique mesurée par l'ellipsomètre imageur. Une mesure par imagerie ellipsométique est donc nécessaire afin de sonder les différences de propriétés optogéométriques du film irradié à l'échelle micrométrique.

3.2- Mesures locales par imagerie ellipsométrique

Dans cette section, l'échantillon est caractérisé par imagerie ellipsométrique à l'aide de l'ellipsomètre EP3-SE. Comme le montre les figures V.9 et V.10, trente cartographies des angles ellipsométriques Ψ et Δ sont enregistrées à 15 longueurs d'ondes différentes comprises entre 381 nm et 812 nm. Chaque image est formée de 739×570 pixels. Cela correspond à un cube de données de 12636900 éléments. L'angle d'incidence est fixé à 60°. La résolution spatiale est estimée à $0{,}52 \times 0{,}52\ \mu m^2$ par pixel. Nous remarquons qu'à la même longueur d'onde, il existe une différence des angles ellipsométriques d'un pixel à l'autre ($0° \leq \Psi < 90°$

(Fig. V.9)) et $0° \leq \Delta < 360°$ (Fig. V.10)) Une variation drastique des angles ellipsométriques est remarquée autour de la position de la bande de résonance plasmon en gardant le même contraste dû aux différences des angles mesurés par pixel. Afin d'interpréter le sens physique de cette variation une inversion numérique des données au modèle SDEMT sera faite avec respectivement l'algorithme de LM et un RNA dans les sections 4.2.2 et 4.3.3.

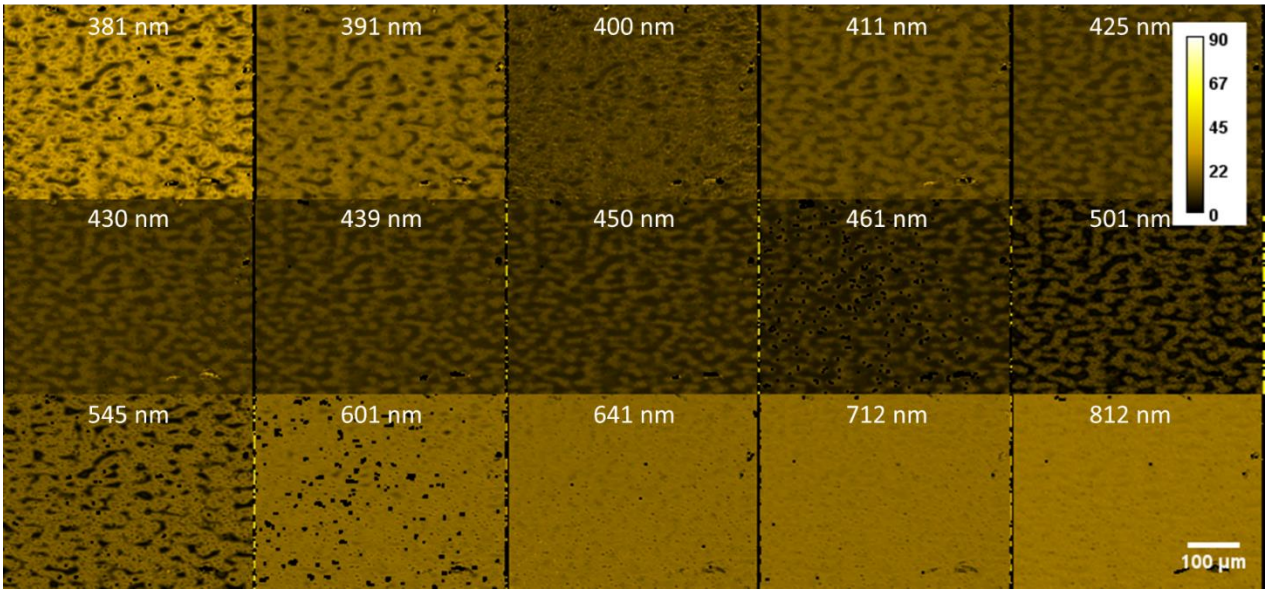

Figure V.9 : Cartographies ellipsométriques de l'angle Ψ mesurées à différentes longueurs d'ondes comprises entre 381 nm et 812 nm.

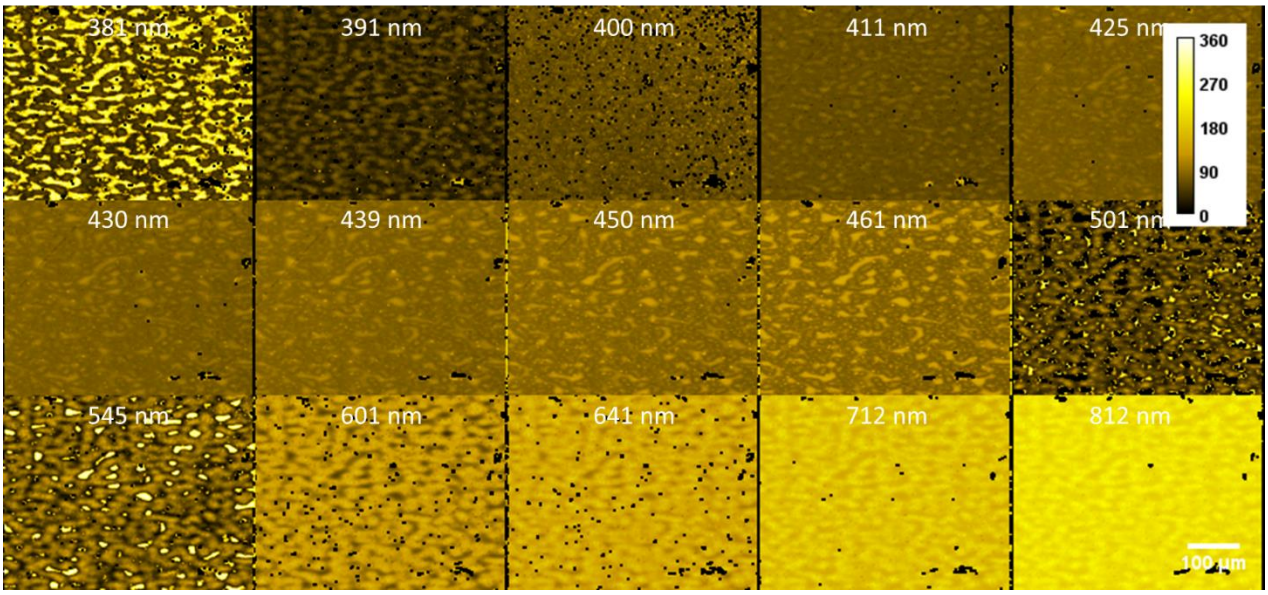

Figure V.10 : Cartographies ellipsométriques de l'angle Δ mesurées à différentes longueurs d'ondes comprises entre 381 nm et 812 nm.

La figure V.11(a) et (b) montre les cartographies ellipsométriques mesurées à la longueur d'onde de $\lambda = 381\,nm$. Les histogrammes montrant les distributions des paramètres ellipsométriques Is et Ic sont respectivement représentés sur la figure V.11(c) et (d). Nous remarquons une double distribution de ces paramètres issus des deux cartographies. Ces deux distributions traduisent des différences notables dans la croissance des NPs d'Ag et la structure microscopique du PVA. Les différences entre les paramètres ellipsométriques mesurés par pixel reflète directement une différence des propriétés optogéométriques de ces pixels comme nous le verrons après l'inversion numérique.

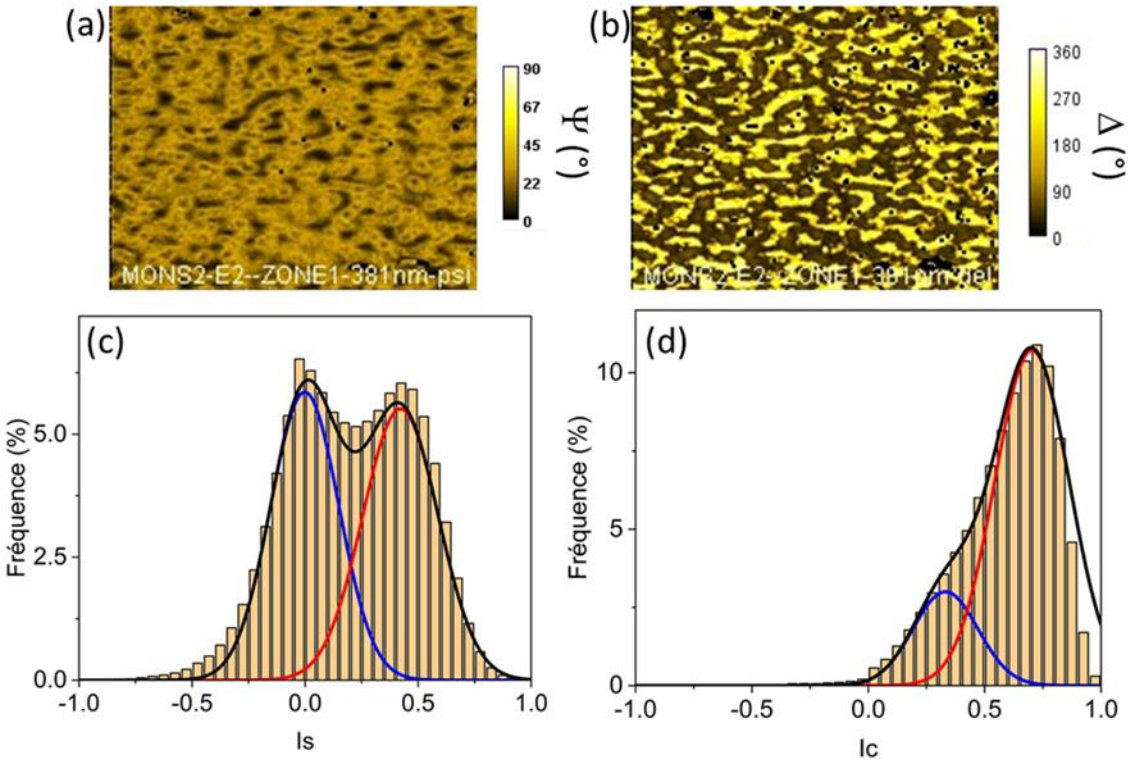

Figure V.11 : Cartographies des angles ellipsométriques (a) Ψ et (b) Δ mesurées à $\lambda = 381\,nm$. Histogrammes montrant les distributions des valeurs de (c) Is et (d) Ic correspondantes.

3.2.1- Comparaison des spectres de la mesure locale et non-locale

La figure V.12 (a) et (b) représente les spectres ellipsométriques Is et Ic non résolus spatialement mesurés par un ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase (UVISEL). Sur les mêmes graphiques sont superposés les valeurs moyennes des angles ellipsométriques

évaluées sur les cartographies. Les barres d'erreur correspondent au double des écart-types des angles ellipsométriques calculés sur les cartographies.

L'accord entre les deux mesures locales et non-locales montre la fiabilité de la technique d'imagerie ellipsométrique. L'amplitude des barres d'erreur peut être directement reliée aux variations locales d'épaisseur du film, de concentration et de distribution de forme des NPs d'argent.

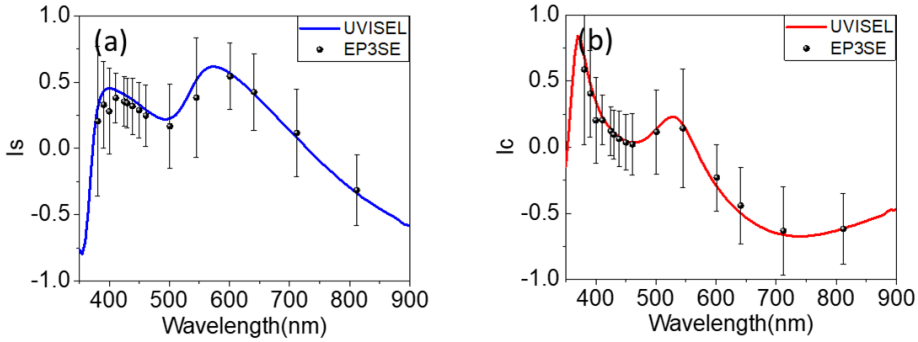

Figure V.12 : Spectres ellipsométriques (a) Is et (b) Ic mesurés par ellipsométrie spectroscopique UVISEL (lignes pleines). Les points correspondent aux moyennes de (a) Is et (b) Ic issues des cartographies mesurées par imagerie ellipsométrique et les barres d'erreur au double de l'écart type.

3.2.2- Cartographies des paramètres du modèle SDEMT calculés par l'algorithme de LM

Les données présentées dans les figures V.9 et V.10 correspondent à un cube de données de 12636900 éléments comme évoqué précédemment. Le modèle SDEMT est appliqué aux 842460 spectres Is et Ic par l'intermédiaire de l'algorithme de LM. Les résultats de cet ajustement sont présentés sous formes de cartographies des paramètres f, h et σ sur la figure V.13 et leurs distributions sur les histogrammes de la figure V.14. La fraction volumique varie entre 0 et 8%, l'épaisseur entre 200 et 300 nm et l'écart type du paramètre de dépolarisation L_1 entre 0 et $0{,}15$. Les modes de ces distributions sont de 4% pour f, 250 nm pour h et 0,9 pour σ montrant un bon accord entre la mesure locale et la mesure non-locale effectuée précédemment. Cet accord montre l'efficacité de l'ellipsométrie spectroscopique pour mesurer des paramètres optogéométriques moyens. En outre, la même structure locale observée sur les cartographies de Ψ (Fig. 10) et Δ (Fig. 11) est observée sur les cartographies des paramètres

calculés (Fig. 14). Ceci confirme la variation des angles ellipsométriques avec la variation des paramètres physique de l'échantillon et l'importance de l'inversion numérique.

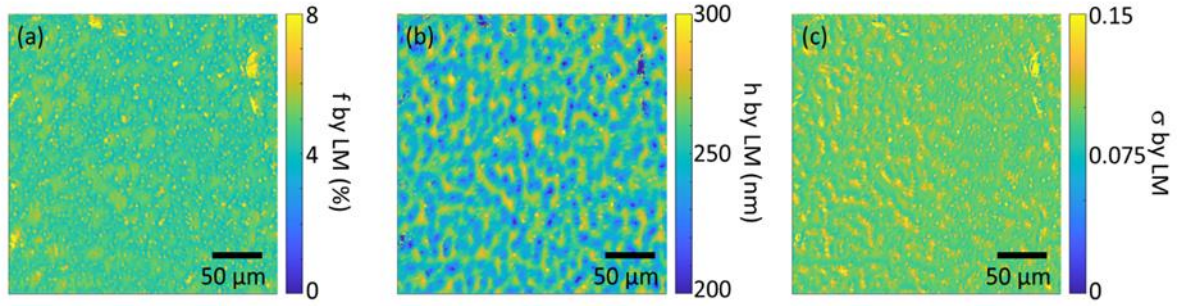

Figure V.13 : Cartographies des paramètres (a) f, (b) h et (c) σ calculés par LM.

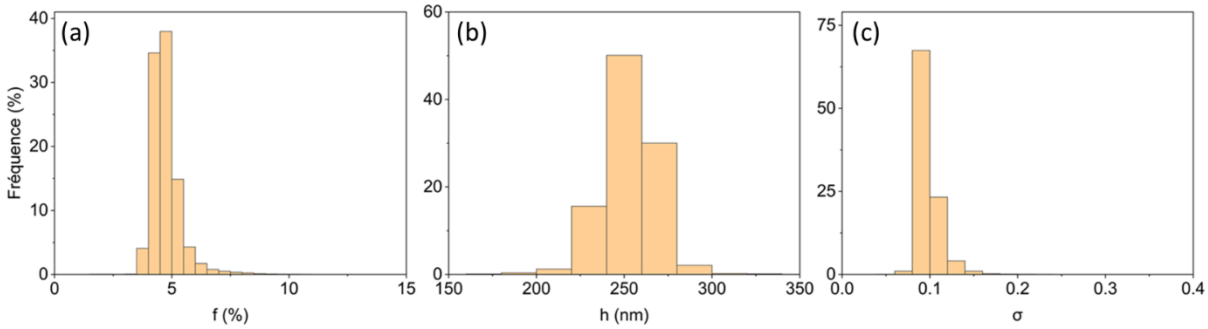

Figure V.14 : Histogrammes des distributions des paramètres (a) f, (b) h et (c) σ calculés par LM.

Bien que des informations physiques locales sur l'échantillon puissent être déduites de l'imagerie ellipsométrique, l'analyse des cartographies ellipsométriques avec l'algorithme de LM dure une quinzaine de jours. Cette procédure est donc trop longue pour être utilisée dans le cadre de caractérisations de routine. Une autre approche doit être proposée pour résoudre ce problème. Le MLP, en qualité d'approximateur universel et parcimonieux [54–56], peut être considéré comme un candidat prometteur pour résoudre plus rapidement ce type de problème. Dans la section suivante, nous présenterons le modèle de MLP utilisé dans cette étude, son architecture, son entraînement, ainsi que ses performances.

3.3- Analyse des cartographies ellipsométriques par un RNA

3.3.1- Architecture du réseau

Comme preuve de concept, nous mettons en œuvre le MLP schématisé sur la figure V.15. Ce MLP est composé d'une seule couche cachée et d'une couche de neurones de sortie.

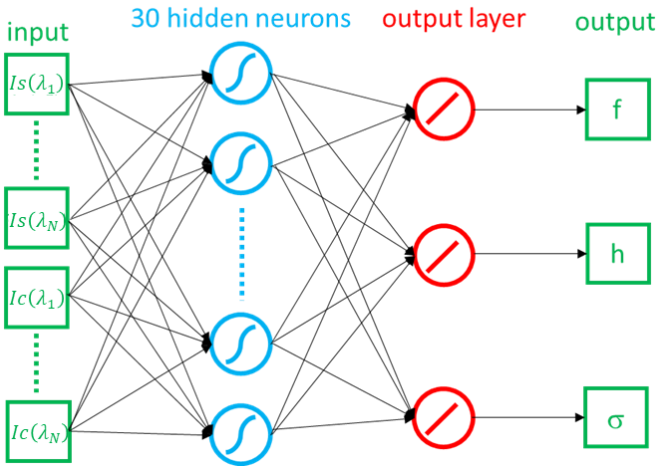

Figure V.15 : Structure du RNA MLP mis en œuvre.

Les fonctions de transfert des neurones cachés et des neurones de sortie sont respectivement des fonctions sigmoïdales et linéaires. Le vecteur d'entrée est constitué des paramètres ellipsométriques Is et Ic mesurées à 15 longueurs d'onde. Le nombre de neurones cachés est arbitrairement fixé à 30. La couche de sortie est composée de 3 neurones. Les sorties du RNA sont f, σ et h.

3.3.2- Génération des données d'entraînement et évaluation des performances du réseau

La relation entre l'entrée et la sortie du RNA est apprise au cours de l'étape d'apprentissage. Cette étape nécessite un grand nombre de données d'entrée/sortie. 400 000 échantillons virtuels sont générés en tirant aléatoirement des combinaisons des paramètres f, σ et h dans les plages suivantes :

$0{,}8\% \leq f \leq 30\%$,

$100\ nm \leq h \leq 400\ nm$,

$0{,}0007 \leq \sigma \leq 0{,}3$.

La limite supérieure de la fraction volumique est choisie sur la base de la limite du modèle SDEMT afin d'éviter les interactions interparticules [61]. Les limites de l'épaisseur et la largeur de distribution sont choisies sur une large gamme entourant les résultats obtenus par l'algorithme de LM de l'échantillon caractérisé.

Les spectres ellipsométriques de ces échantillons sont ensuite simulés à l'aide de notre modèle SDEMT. La génération de ces données dure environ 6h. Ces couples de données d'entrée/sortie

sont ensuite divisés en trois corpus : les données d'entraînement (280000 couples), les données de validation (80000 couples) et les données de test (40000 couples). Le MLP est ensuite entraîné avec les données d'entraînement à l'aide de l'algorithme de rétropropagation du gradient. Au cours de l'étape d'apprentissage, les poids synaptiques sont ajustés pour minimiser l'erreur entre les données d'apprentissage et la sortie du MLP. Pour éviter le surapprentissage, l'entrainement est interrompu en utilisant la technique d'arrêt précoce, c.à.d. lorsque l'erreur entre les sorties du MLP et les données de validation augmente. A noter que la durée d'entraînement du MLP prend approximativement 3h. Les performances du MLP sont évaluées sur les données de test. La figure V.16(b)(c)(d) montre respectivement les valeurs de f, h et σ déterminées par le MLP en fonction des valeurs nominales des données de test. On constate une variation linéaire entre les valeurs prédites par le RNA de ces paramètres et les valeurs nominales. Les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine sont proches de 1 et de 0, respectivement. L'erreur quadratique moyenne sur f, σ et h est respectivement estimée à 0,1 %, 2 nm et 0,003. Ces résultats obtenus sur des données de test confirment le haut niveau de performance opérationnelle de ce MLP. Néanmoins, cette performance a été évaluée sur un panel d'échantillons virtuels. Dans la section suivante, les performances de notre MLP sera évalué sur une cartographie ellipsométrique mesurée.

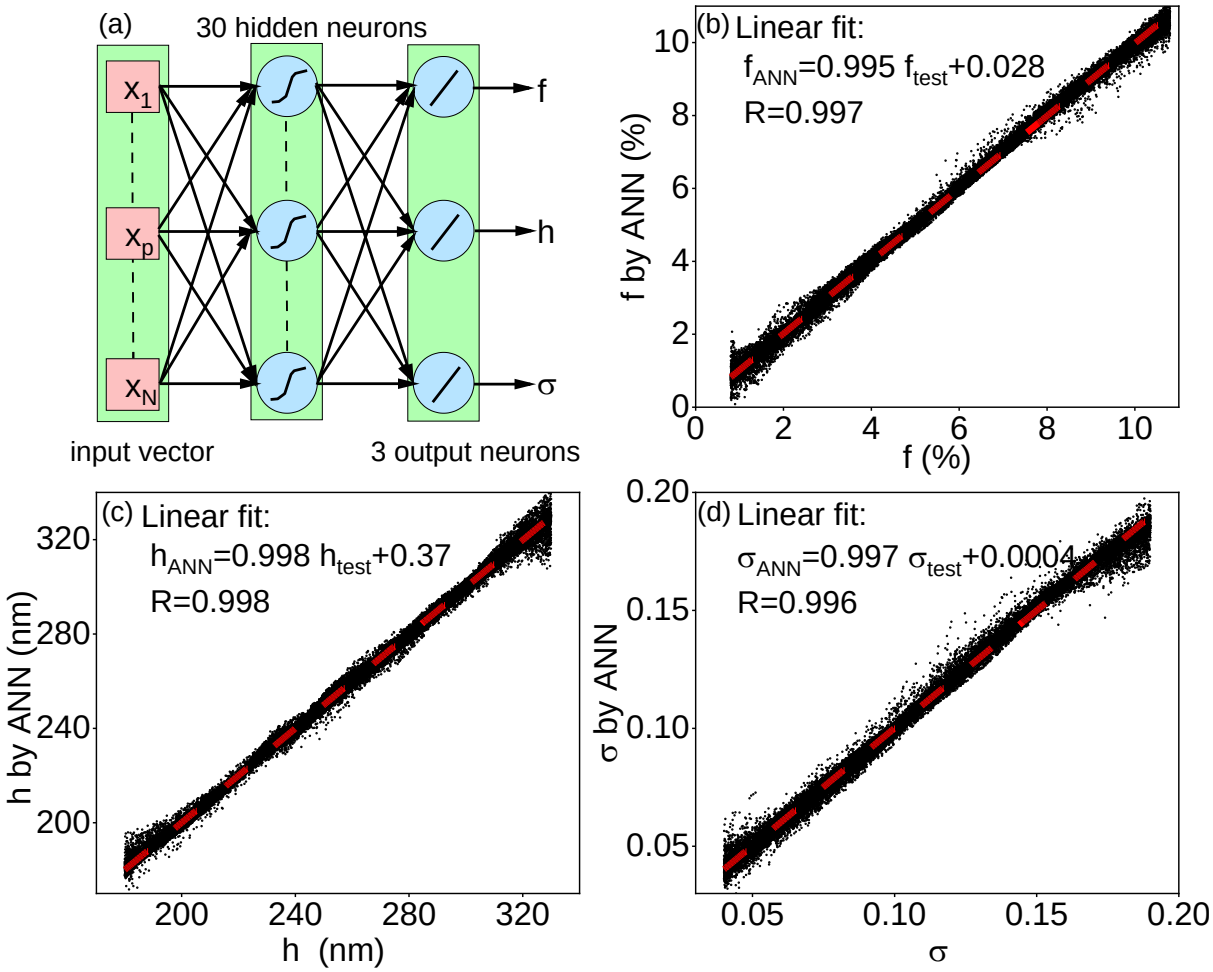

Figure V.16 : (a) Représentation schématique du MLP utilisé dans ce travail. Comparaison entre les valeurs (b) f, (c) h et (d) σ estimées par le MLP et les valeurs nominales des données d'essai. Les régressions linéaires sont représentées par la ligne pointillée rouge.

3.3.3- Cartographies des paramètres du modèle SDEMT prédits par MLP

La figure V.17(d)(e)(f) montre respectivement les cartographies f, h et σ déduites de l'analyse des cartographies ellipsométriques par le MLP. Comme pour les cartographies obtenues par l'algorithme de LM, la fraction volumique est située entre 0 et 8%, l'épaisseur varie entre 200 et 300 nm et l'écart type du paramètre de dépolarisation L_1 entre 0 et 0,15. Pour une comparaison plus quantitative, les résultats déterminés par le RNA pour chaque pixel sont représentés en fonction de ceux déduits par l'algorithme de LM (Fig. V.18). Chaque point de la figure V.18 est situé le long de la ligne d'identité. L'erreur quadratique moyenne entre les valeurs de f, h et σ estimées par le MLP et l'algorithme de LM sont respectivement de 0,3 %,

4,8 nm et 0,008. En outre, les deux méthodes donnent des distributions f, h et σ similaires. Ainsi, le MLP reproduit globalement les résultats obtenus par le LM. La RMS entre les spectres mesurés et modélisés par le MLP est estimée à $0{,}014 \pm 0.024$. Cette valeur est proche de celle obtenue par l'algorithme de LM, ce qui suggère que l'algorithme de LM et le MLP ont une précision similaire. Le temps de calcul nécessaire pour générer les trois cartographies est d'une seconde pour le MLP contre 15 jours pour l'algorithme de LM. En outre, les points s'éloignant de la ligne d'identité (Fig. V.18) montre une sensibilité plus élevée de l'algorithme de LM aux minima locaux par rapport à celle du MLP. Nous pouvons également noter que, pour neuf pixels, le LM converge vers un minimum local situé à $\sigma = 0{,}3$. En revanche, le MLP fournit d'autres solutions avec une erreur quadratique moyenne plus faible pour ces pixels. Il converge probablement vers les minima globaux. En effet, comme le montrent plusieurs travaux, le MLP est plus robuste que le LM face aux minima locaux [13,15,16,62].

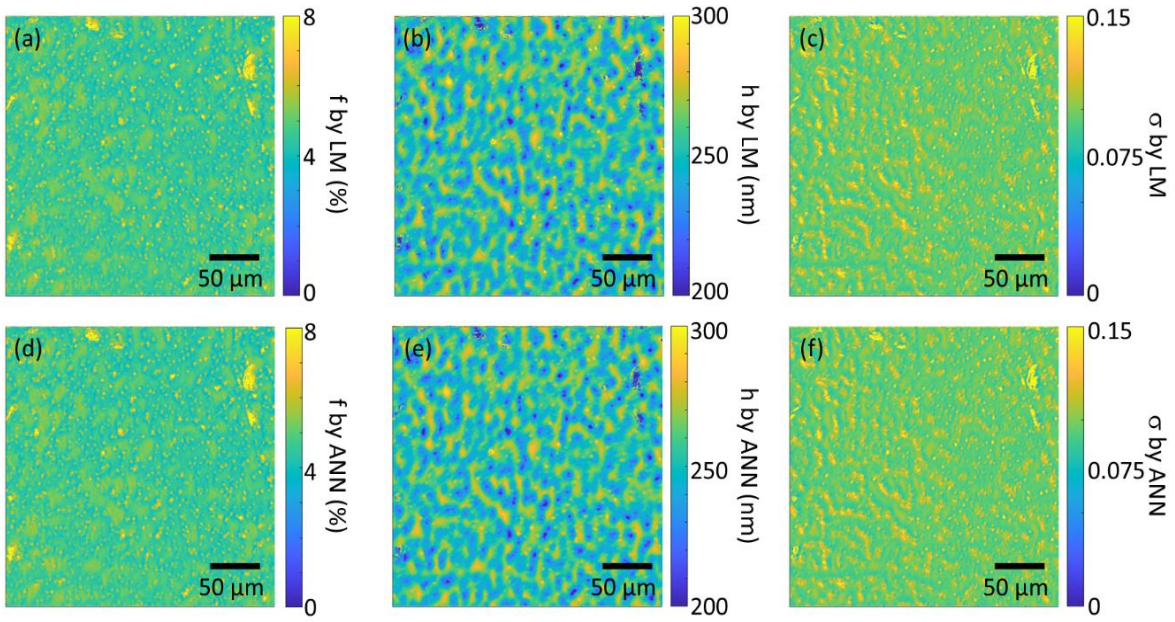

Figure V.17 : Cartographies de (a)(d) f, (b)(e) h, (c)(f) σ obtenues par (a)(b)(c) l'algorithme de LM et (d)(e)(f) l'RNA.

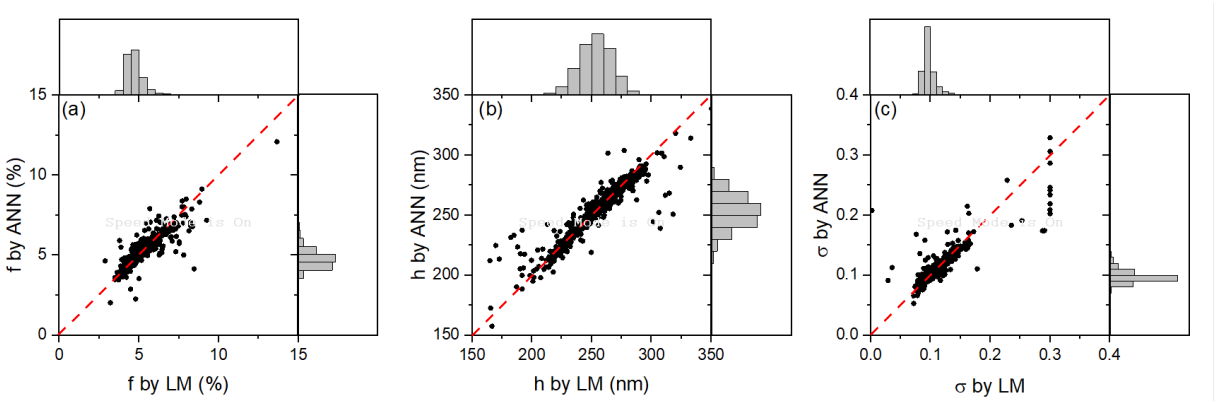

Figure V.18 : Comparaison entre les valeurs de (a) f, (b) h, et (c) σ et l'histogramme estimé par RNA et LM. Chaque point représente 1 pixel de la cartographie. La ligne pointillée rouge représente la ligne d'identité.

En résumé, cette étude à permis de coupler un RNA avec l'imagerie ellipsométrique permettant une analyse rapide des cartographies ellipsométriques pour remonter aux paramètres physiques de l'échantillon caractérisé. En effet, l'importance de l'imagerie ellipsométrique réside dans la détermination des propriétés optogéométriques des matériaux. Cette vitesse élevée de traitement d'un tas énorme de données permettra de généraliser cette technique pour des analyses de surface de différents types de matériaux à l'échelle micrométrique.

4- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit le principe de l'imagerie ellipsométrique, le principe de la résolution du problème inverse par l'algorithme de LM et un RNA. Nous avons également introduit une nouvelle méthode basée sur un RNA pour analyser les cartographies ellipsométriques. Nous avons appliqué cette méthode à des NPs d'argent dans un film de PVA. Cette approche a permis d'étudier la variation spatiale de l'épaisseur du film, la fraction volumique et la distribution de forme des NPs. Ce traitement par RNA et par l'algorithme de LM des données donne des résultats similaires. Cependant, le temps nécessaire à l'analyse de 842460 spectres Ψ et Δ qui composent la cartographie ellipsométrique passe de 15 jours pour l'algorithme de LM à 1s pour le RNA. Cela peut être considéré comme une réelle amélioration pour la caractérisation de l'imagerie ellipsométrique. En outre, une fois qu'il a été entraîné, le RNA peut être réutilisé sans aucune autre étape d'entraînement. Le MLP est également moins sensible aux minima locaux de la fonction d'erreur que l'algorithme de LM. Enfin, le traitement

RNA des cartographies ellipsométriques est assez flexible et peut être facilement appliqué à d'autres types d'échantillons.

Références

[1] R.F. Cohn, J.W. Wagner, J. Kruger, Dynamic imaging microellipsometry: theory, system design, and feasibility demonstration, Appl. Opt. 27 (1988) 4664. https://doi.org/10.1364/AO.27.004664.

[2] C. Guyot, Plasmonic nanocomposites embedding gold and silver nanoparticles: in situ synthesis and local optical properties by spectroscopic imaging ellipsometry, Université de Mons, 2020.

[3] L. Asinovski, D. Beaglehole, M.T. Clarkson, Imaging ellipsometry: quantitative analysis, Physica Status Solidi (a) 205 (2008) 764–771. https://doi.org/10.1002/pssa.200777855.

[4] U. Wurstbauer, C. Röling, U. Wurstbauer, W. Wegscheider, M. Vaupel, P.H. Thiesen, D. Weiss, Imaging ellipsometry of graphene, Applied Physics Letters 97 (2010) 231901. https://doi.org/10.1063/1.3524226.

[5] S. Funke, B. Miller, E. Parzinger, P. Thiesen, A.W. Holleitner, U. Wurstbauer, Imaging spectroscopic ellipsometry of MoS_2, J. Phys.: Condens. Matter 28 (2016) 385301. https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/38/385301.

[6] C. Guyot, P. Vandestrick, I. Marenne, O. Deparis, M. Voué, Growth dynamics and light scattering of gold nanoparticles in situ synthesized at high concentration in thin polymer films, Beilstein J. Nanotechnol. 10 (2019) 1768–1777. https://doi.org/10.3762/bjnano.10.172.

[7] C. Guyot, P. Leclère, M. Voué, Gold nanoparticles growing in a polymer matrix: What can we learn from spectroscopic imaging ellipsometry?, Journal of Vacuum Science & Technology B 38 (2020) 013602. https://doi.org/10.1116/1.5129578.

[8] J.J. Moré, The Levenberg-Marquardt algorithm: Implementation and theory, in: G.A. Watson (Ed.), Numerical Analysis, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1978: pp. 105–116. https://doi.org/10.1007/BFb0067700.

[9] N. Krejić, G. Malaspina, L. Swaenen, A split Levenberg-Marquardt method for large-scale sparse problems, Comput Optim Appl 85 (2023) 147–179. https://doi.org/10.1007/s10589-023-00460-9.

[10] I. Gereige, S. Robert, Application of neural classification in ellipsometry for robust thin-film characterizations, Thin Solid Films 518 (2010) 4091–4094. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.152.

[11] J. Liu, D. Zhang, D. Yu, M. Ren, J. Xu, Machine learning powered ellipsometry, Light Sci Appl 10 (2021) 55. https://doi.org/10.1038/s41377-021-00482-0.

[12] L. Rédei, M. Fried, I. Bársony, H. Wallinga, A modified learning strategy for neural networks to support spectroscopic ellipsometric data evaluation, Thin Solid Films 313–314 (1998) 149–155. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00802-X.

[13] Y. Battie, S. Robert, I. Gereige, D. Jamon, M. Stchakovsky, Demonstration of the feasibility of a complete ellipsometric characterization method based on an artificial neural network, Appl. Opt. 48 (2009) 5318. https://doi.org/10.1364/AO.48.005318.

[14] P. Zhu, D. Zhang, X. Niu, J. Liu, M. Ren, J. Xu, A Lightweight Neural Network for Spectroscopic Ellipsometry Analysis, Advanced Optical Materials 12 (2024) 2301381. https://doi.org/10.1002/adom.202301381.

[15] Y. Li, Y. Wu, H. Yu, I. Takeuchi, R. Jaramillo, Deep Learning for Rapid Analysis of Spectroscopic Ellipsometry Data, Advanced Photonics Research 2 (2021) 2100147. https://doi.org/10.1002/adpr.202100147.

[16] F.K. Urban III, D. Barton, N.I. Boudani, Extremely fast ellipsometry solutions using cascaded neural networks alone, Thin Solid Films 332 (1998) 50–55. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01201-2.

[17] F.K. Urban, D.C. Park, M.F. Tabet, Development of artificial neural networks for real time, in situ ellipsometry data reduction, Thin Solid Films 220 (1992) 247–253. https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90580-5.

[18] F.K. Urban, M.F. Tabet, Development of artificial neural networks for *in situ* ellipsometry of films growing on unknown substrates, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 12 (1994) 1952–1956. https://doi.org/10.1116/1.578988.

[19] F.K. Urban, M.F. Tabet, Real time, in-situ ellipsometry solutions using artificial neural network pre-processing, Thin Solid Films 245 (1994) 167–173. https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90894-X.

[20] A. Yann Battie, A.C. Valero, D. Horwat, A.E. Naciri, Rapid ellipsometric determination and mapping of alloy stoichiometry with a neural network, Opt. Lett. 47 (2022) 2117. https://doi.org/10.1364/OL.457147.

[21] A. Barkhordari, H.R. Mashayekhi, P. Amiri, S. Özçelik, F. Hanife, Y. Azizian-Kalandaragh, Performance of machine learning algorithms in spectroscopic ellipsometry data analysis of ZnTiO3 nanocomposite, Sci Rep 14 (2024) 1617. https://doi.org/10.1038/s41598-023-50620-4.

[22] M. Fried, P. Masa, Backpropagation (neural) networks for fast pre-evaluation of spectroscopic ellipsometric measurements, Journal of Applied Physics 75 (1994) 2194–2201. https://doi.org/10.1063/1.356281.

[23] I. Gereige, S. Robert, G. Granet, D. Jamon, J.-J. Rousseau, Rapid Control of submicrometer periodic structures by a neural inversion from ellipsometric measurement, Optics Communications 278 (2007) 270–273. https://doi.org/10.1016/j.optcom.2007.06.008.

[24] J. Jung, K. Kim, J. Choi, N. Kim, W. Chegal, Y.J. Cho, Y.-J. Kim, Geometric analysis algorithm based on a neural network with localized simulation data for nano-grating structure using Mueller matrix spectroscopic ellipsometry, Opt. Express 31 (2023) 44364. https://doi.org/10.1364/OE.507102.

[25] P. Kfoury, Y. Battie, A.E. Naciri, M. Voue, N. Chaoui, Rapid ellipsometric imaging characterization of nanocomposite films with an artificial neural network, Opt. Lett. 49 (2024) 574. https://doi.org/10.1364/OL.514616.

[26] R.M. Azzam, N.M. Bashara, Ellipsometry and polarized light, paperback ed., 5. impr, North-Holland, Amsterdam, 2003.

[27] L. Broch, L. Johann, N. Stein, A. Zimmer, R. Beck, Real time *in situ* ellipsometric and gravimetric monitoring for electrochemistry experiments, Review of Scientific Instruments 78 (2007) 064101. https://doi.org/10.1063/1.2743273.

[28] T.W.H. Oates, H. Wormeester, H. Arwin, Characterization of plasmonic effects in thin films and metamaterials using spectroscopic ellipsometry, Progress in Surface Science 86 (2011) 328–376. https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2011.08.004.

[29] M. Voué, N. Dahmouchène, J. De Coninck, Annealing of polymer films with embedded silver nanoparticles: Effect on optical properties, Thin Solid Films 519 (2011) 2963–2967. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.109.

[30] A. Resano-Garcia, Y. Battie, A.E. Naciri, N. Chaoui, Interaction of a converging laser beam with a Ag colloidal solution during the ablation of a Ag target in water, Nanotechnology 27 (2016) 215705. https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/21/215705.

[31] W. Zhou, Y. Liu, Y. Yin, W. Ma, Z. Huang, Investigation on the optical properties of annealed Mn-Co-Ni-O thin films by spectroscopic ellipsometry, Opt. Lett. 44 (2019) 2701. https://doi.org/10.1364/OL.44.002701.

[32] G. Jayaswal, Z. Dai, X. Zhang, M. Bagnarol, A. Martucci, M. Merano, Measurement of the surface susceptibility and the surface conductivity of atomically thin MoS_2 by

spectroscopic ellipsometry, Opt. Lett. 43 (2018) 703. https://doi.org/10.1364/OL.43.000703.

[33] D. Schmidt, B. Booso, T. Hofmann, E. Schubert, A. Sarangan, M. Schubert, Generalized ellipsometry for monoclinic absorbing materials: determination of optical constants of Cr columnar thin films, Opt. Lett. 34 (2009) 992. https://doi.org/10.1364/OL.34.000992.

[34] P. Petrik, L.P. Biró, M. Fried, T. Lohner, R. Berger, C. Schneider, J. Gyulai, H. Ryssel, Comparative study of surface roughness measured on polysilicon using spectroscopic ellipsometry and atomic force microscopy, Thin Solid Films 315 (1998) 186–191. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00349-0.

[35] I. Gereige, S. Robert, S. Thiria, F. Badran, G. Granet, J.J. Rousseau, Recognition of diffraction-grating profile using a neural network classifier in optical scatterometry, J. Opt. Soc. Am. A 25 (2008) 1661. https://doi.org/10.1364/JOSAA.25.001661.

[36] M. Godi Tchéré, S. Robert, Z.S. Fawzi, B. Bayard, D. Jamon, C. Gourgon, Experimental identification of a grating profile using neural network classifiers in optical scatterometry, Appl. Opt. 60 (2021) 7929. https://doi.org/10.1364/AO.432987.

[37] T. Novikova, A. De Martino, P. Bulkin, Q. Nguyen, B. Drévillon, V. Popov, A. Chumakov, Metrology of replicated diffractive optics with Mueller polarimetry in conical diffraction, Opt. Express 15 (2007) 2033. https://doi.org/10.1364/OE.15.002033.

[38] Y. Battie, A. En Naciri, N. Chaoui, Y. Le Gall, D. Muller, M. Carrada, D. Mathiot, Plasmonic properties of implanted Ag nanoparticles in SiO_2 thin layer by spectroscopic ellipsometry, Journal of Applied Physics 122 (2017) 085308. https://doi.org/10.1063/1.4989793.

[39] Y. Battie, I. Izquierdo-Lorenzo, A. Resano-Garcia, A.E. Naciri, S. Akil, P.M. Adam, S. Jradi, How to determine the morphology of plasmonic nanocrystals without transmission electron microscopy?, J Nanopart Res 18 (2016) 217. https://doi.org/10.1007/s11051-016-3533-8.

[40] A. Matković, A. Beltaos, M. Milićević, U. Ralević, B. Vasić, D. Jovanović, R. Gajić, Spectroscopic imaging ellipsometry and Fano resonance modeling of graphene, Journal of Applied Physics 112 (2012) 123523. https://doi.org/10.1063/1.4771875.

[41] P. Moreno-Zarate, A. Gonzalez, S. Funke, A. Días, B. Sotillo, J. del Hoyo, M. Garcia-Pardo, R. Serna, P. Fernandez, J. Solis, Imaging Ellipsometry Determination of the Refractive Index Contrast and Dispersion of Channel Waveguides Inscribed by fs-Laser Induced Ion-Migration, Physica Status Solidi (a) 215 (2018) 1800258. https://doi.org/10.1002/pssa.201800258.

[42] C. Qi, X.-S. Tian, S. Chen, J.-H. Yan, Z. Cao, K.-G. Tian, G.F. Gao, G. Jin, Detection of avian influenza virus subtype H5 using a biosensor based on imaging ellipsometry, Biosensors and Bioelectronics 25 (2010) 1530–1534. https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.10.030.

[43] S. Liu, W. Du, X. Chen, H. Jiang, C. Zhang, Mueller matrix imaging ellipsometry for nanostructure metrology, Opt. Express 23 (2015) 17316. https://doi.org/10.1364/OE.23.017316.

[44] K. Levenberg, A method for the solution of certain non-linear problems in least squares, Quart. Appl. Math. 2 (1944) 164–168. https://doi.org/10.1090/qam/10666.

[45] D.W. Marquardt, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics 11 (1963) 431–441. https://doi.org/10.1137/0111030.

[46] A. Ranganathan, The Levenberg-Marquardt Algorithm, (n.d.).

[47] C.-A. Azencott, Introduction au machine learning, 2e ed, Dunod, Malakoff, 2022.

[48] G. Fleury, M. Gondran, P. Lacomme, C. Samir, Découverte du machine learning: les outils de l'apprentissage automatique, Ellipses, Paris, 2021.

[49] I. Gereige, Contribution des réseaux de neurones dans le domaine de l'ellipsométrie: Application à la scatterométrie, Sciences de l'ingénieur [physics], Université Jean Monnet, 2008.

[50] F. Rosenblatt, The perceptron: A probabilistic model for information storage and organization in the brain., Psychological Review 65 (1958) 386–408. https://doi.org/10.1037/h0042519.

[51] J.J. Hopfield, Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 79 (1982) 2554–2558. https://doi.org/10.1073/pnas.79.8.2554.

[52] S. Hochreiter, J. Schmidhuber, Long Short-Term Memory, Neural Computation 9 (1997) 1735–1780. https://doi.org/10.1162/neco.1997.9.8.1735.

[53] D.E. Rumelhart, G.E. Hinton, R.J. Williams, Learning representations by back-propagating errors, Nature 323 (1986) 533–536. https://doi.org/10.1038/323533a0.

[54] G. Cybenko, Approximation by superpositions of a sigmoidal function, Math. Control Signal Systems 2 (1989) 303–314. https://doi.org/10.1007/BF02551274.

[55] K. Hornik, Approximation Capabilities of Muitilayer Feedforward Networks, (1991) 251–257.

[56] A.R. Barron, Universal approximation bounds for superpositions of a sigmoidal function, IEEE Trans. Inform. Theory 39 (1993) 930–945. https://doi.org/10.1109/18.256500.

[57] L.E. Melkumova, S.Ya. Shatskikh, Comparing Ridge and LASSO estimators for data analysis, Procedia Engineering 201 (2017) 746–755. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.09.615.

[58] I. Salehin, D.-K. Kang, A Review on Dropout Regularization Approaches for Deep Neural Networks within the Scholarly Domain, Electronics 12 (2023) 3106. https://doi.org/10.3390/electronics12143106.

[59] Y. Bai, E. Yang, B. Han, Y. Yang, J. Li, Y. Mao, G. Niu, T. Liu, Understanding and Improving Early Stopping for Learning with Noisy Labels, (2021). https://doi.org/10.48550/ARXIV.2106.15853.

[60] R. Gencay, Min Qi, Pricing and hedging derivative securities with neural networks: Bayesian regularization, early stopping, and bagging, IEEE Trans. Neural Netw. 12 (2001) 726–734. https://doi.org/10.1109/72.935086.

[61] A. Resano-Garcia, Élaboration par ablation laser en milieu liquide de nanoparticules métalliques-Caractérisation et modélisation des réponses plasmoniques des nanoparticules d'or et d'argent, Université de Lorraine, 2016.

[62] S.M. Kim, S.D.H. Naqvi, M.G. Kang, H. Song, S. Ahn, Optical Characterization and Prediction with Neural Network Modeling of Various Stoichiometries of Perovskite Materials Using a Hyperregression Method, Nanomaterials 12 (2022) 932. https://doi.org/10.3390/nano12060932.

Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse, nous nous sommes attachés à comprendre et à maîtriser la croissance *in situ* des nanoparticules d'argent dans des couches minces d'alcool polyvinylique, à modéliser leurs propriétés optiques lorsqu'elles sont orientées dans cette matrice, et à concevoir des dispositifs expérimentaux permettant un suivi *in situ* précis de leur croissance. L'un des enjeux majeurs était également de réduire les temps de calcul requis pour l'ajustement numérique des données expérimentales, grâce à l'introduction de réseaux de neurones artificiels. Ces objectifs ont été motivés par le constat, développé en introduction, selon lequel le PVA constitue une matrice particulièrement intéressante pour la croissance de NPs plasmoniques. Son caractère semi-cristallin, sa microstructure hétérogène pouvant piéger de l'eau résiduelle influent fortement sur la cinétique de formation et la dispersion spatiale des NPs, tout en offrant une transparence dans le visible favorable à un suivi optique *in situ*. Nous avons par ailleurs exploré, de manière préliminaire, l'influence d'un champ électrique externe pour orienter ou modifier la forme des NPs.

Nous avons replacé la problématique de la croissance des nanoparticules plasmoniques d'or et d'argent dans leur contexte historique et méthodologique, en distinguant les approches ex situ et in situ. Il a été mis en évidence que si la première offre une excellente maîtrise de la taille et de la forme des NPs, elle soulève la question de leur dispersion homogène dans la matrice, tandis que la seconde, plus simple à mettre en œuvre, facilite la dispersion mais permet moins de contrôle sur la forme. L'importance du PVA comme polymère hôte a été soulignée, car il réunit des propriétés telles qu'une forte transparence dans le visible, une mise en forme aisée en films minces, et une microstructure complexe encore peu explorée. La question de l'application d'un champ électrique lors de la croissance a également été abordée, cette méthode pouvant constituer un levier pour agir sur l'anisotropie des NPs, tout en insistant sur la nécessité de dispositifs de suivi in situ pour mieux comprendre les mécanismes de croissance.

Les propriétés optiques de l'argent massif ont ensuite été examinées, en rappelant les travaux de divers auteurs sur les fonctions diélectriques de l'argent et les limites du modèle de Drude, qui ne prend pas en compte les transitions interbandes. La résonance plasmon a été introduite à travers la condition de Fröhlich, et il a été démontré, grâce aux théories de Mie et de Gans, que la morphologie des NPs influence de manière déterminante la position et l'intensité des résonances plasmoniques. Les théories des milieux effectifs ont permis de rendre compte de

l'influence de la distribution des formes et des orientations, notamment avec la théorie OSDEMT. Des simulations ont mis en lumière le rôle crucial d'une faible fraction de NPs ellipsoïdales dans la réponse optique macroscopique, et une comparaison avec des données expérimentales sur des nanobâtonnets d'or dans du toluène a confirmé la pertinence de cette approche. Ces résultats ouvrent des perspectives pour le couplage des théories des milieux effectifs avec les interactions interparticules observées dans des systèmes à courtes distances.

L'ellipsométrie spectroscopique en temps réel a été mise en œuvre pour étudier la croissance thermique des NPs d'argent dans des films de PVA. Les résultats ont révélé une diminution d'épaisseur liée à l'évaporation du solvant résiduel et à la relaxation des contraintes mécaniques dues au dépôt par spin-coating. La modélisation des spectres ellipsométriques effectuée à l'aide de la théorie SDEMT a montré que la formation des NPs d'argent commence dès 110 °C, avec une croissance rapide au début du recuit suivie d'un ralentissement progressif. La distribution de formes, centrée sur le lieu géométrique des NPs sphériques, indique une croissance principalement par apport d'atomes ou réduction directe d'ions d'argent, sans coalescence significative. L'apparition de facettes sur les plus grandes NPs témoigne de leur cristallisation, tandis que le décalage vers le rouge de la bande plasmon suggère un couplage croissant entre NPs avec l'augmentation de la densité volumique.

Un dispositif expérimental couplant un banc d'irradiation par lampe xénon à un spectrophotomètre UV-visible a été développé et a permis de suivre de façon *in situ* la croissance des NPs d'argent dans le PVA par réduction photonique. Les mesures ont montré la reproductibilité de cette méthode et l'incidence du séchage du PVA ainsi que de la concentration initiale en nitrate d'argent sur la vitesse et les mécanismes de croissance. Il a été démontré que la coexistence de zones hydratées de type hydrogel et d'autres plus denses dans le film se traduit par des cinétiques distinctes. La modélisation des cinétiques par un modèle d'Avrami modifié a souligné l'impact structurel du PVA sur la formation des NPs. L'application d'un champ électrique lors de l'irradiation n'a pas modifié notablement les propriétés optiques à ce stade, mais cette approche pourrait permettre un meilleur contrôle de l'anisotropie en affinant la maîtrise de la phase de croissance liquide.

Enfin, une nouvelle stratégie d'analyse des cartographies ellipsométriques a été développée, s'appuyant sur la méthode d'imagerie ellipsométrique et l'algorithme de Levenberg-Marquardt, en combinaison avec des réseaux de neurones artificiels. Cette méthode, utilisant un perceptron multicouche, a permis de traiter des volumes de données considérables en un temps record,

réduisant les calculs de plusieurs jours à une seconde, tout en conservant une excellente précision. Cette avancée ouvre la voie à une caractérisation étalée sur toute la surface des échantillons et pourrait être généralisée à d'autres systèmes nanocomposites ou à d'autres techniques de caractérisation.

L'ensemble de ces travaux met en relief l'importance de coupler des approches théoriques robustes, capables de traiter des distributions de tailles et de formes de NPs, avec des dispositifs expérimentaux permettant des caractérisations *in situ* et *ex situ* à la fois spatiales et temporelles. Les avancées présentées, tant sur le plan de la modélisation que sur celui des dispositifs, soulignent la grande sensibilité de la croissance des NPs aux propriétés physico-chimiques de leur matrice hôte, et offrent des perspectives nouvelles pour la mise au point de matériaux nanocomposites où la réponse optique et les caractéristiques structurales peuvent être ajustées au gré de l'application visée. Les pistes futures incluent la généralisation de l'approche à d'autres combinaisons polymère/métal, l'optimisation des champs électriques appliqués pour guider l'anisotropie, et l'exploitation des algorithmes de traitement de données avancés pour améliorer encore la précision et la rapidité du suivi de la croissance.

Annexe A : Sulfurisation de l'argent

Pendant cette thèse, nous avons trouvé des couches de sulfure d'argent I sur les NPs de l'échantillon 300-3a du chapitre IV suite à une analyse chimique faite six mois *post* irradiation. Cette annexe est destinée à présenter des informations sur la sulfurisation des NPs d'Ag de quelques échantillons.

1- Etude de vieillissement des échantillons préparés par recuit thermique

Plusieurs auteurs ont rapporté la sulfurisation des NPs d'Ag [1,2] avec le temps. Il serait donc important d'étudier l'effet du vieillissement des échantillons préparés lors de cette thèse sur la sulfurisation des NPs d'Ag.

Une étude de vieillissement par voie optique est menée sur un échantillon préparé par recuit thermique.

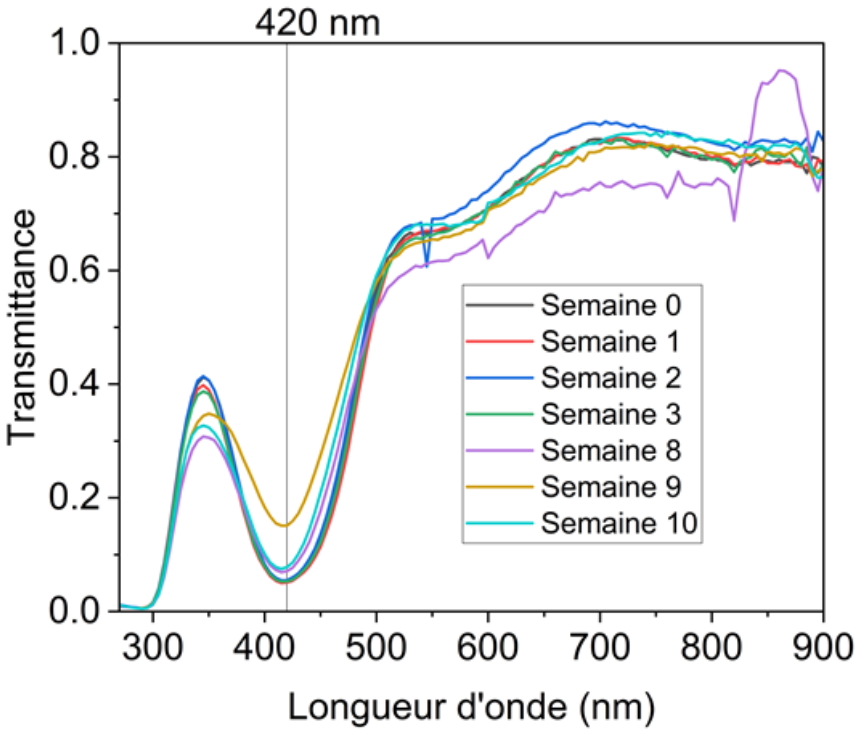

Figure A.1 : Evolution des spectres de transmittance de l'échantillon EVX entre la semaine 0 et la semaine 10 de son recuit

Un film de PVA d'épaisseur estimée à 300nm contenant du nitrate d'argent est déposé par spin-coating sur un substrat d'ITO(100nm)/Verre. L'échantillon résultant EVX est recuit à 110°C pendant 2h et puis laissé interagir avec l'air libre. Une mesure de la transmittance de

l'échantillon est acquise toutes les semaines. Juste après le recuit, le pic d'absorption de l'échantillon, correspondant au minimum de transmittance, est situé à 420 nm, conformément à la condition de Fröhlich pour les NPs d'Ag, cette position du pic correspond à des NPs d'Ag sphériques. Le rayon moyen de ces particules est de 10 nm selon la théorie de Mie (Chapitre II). La figure A.1 montre l'évolution de la transmittance au cours de la durée suivant le recuit. Nous remarquons que le pic d'absorption garde sa postion et sa largeur au cours du temps. Si une couche d'Ag_2S se formait sur les NPs d'Ag présentes dans cet échantillon sous forme de coquille, les simulations effectuées dans le Chapitre II montrent que ce pic aurait un virement significatif vers le rouge, ce qui n'est pas le cas.

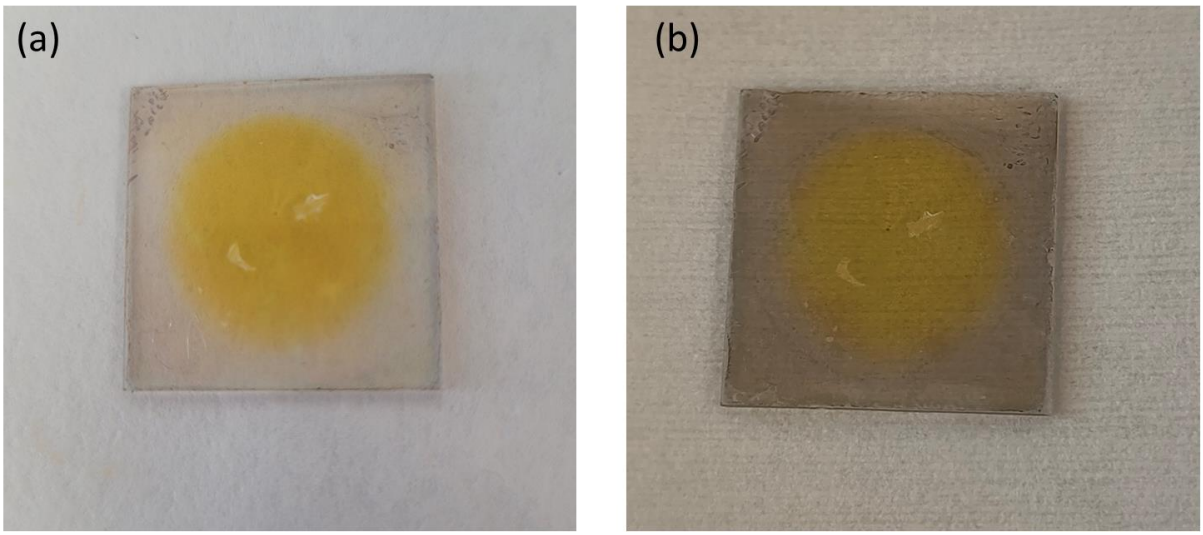

Figure A.2 : Photos de l'échantillon EVX (a) 1 semaine et (b) 10 semaines après le recuit

En outre, la figure A.2 montre deux photos de l'échantillon prises juste après le recuit et 9 semaines plus tard. Nous remarquons dans cette figure que la coloration de la zone recuite reste la même pendant toute la durée. Cependant, la zone non recuite est devenue d'une couleur plus sombre, ceci peut être dû à une photo-réduction lente des ions d'argent dans le film de PVA comme l'échantillon était exposé à l'air et la lumière ambiante tout au long de l'expérience. Nous concluons que les NPs d'Ag formées par recuit thermique dans la matrice de PVA restent intactes et sont protégées de la sulfurisation par cette couche de PVA recuite.

2- Etude de vieillissement et sulfurisation des échantillons préparés par irradiation

Dans la section précédente nous avons vu que les NPs d'Ag formées dans le PVA par recuit thermique sont protégées par le film de PVA recuit de sulfurisation et les films ne vieillissent pas. Par conséquent, il serait important d'étudier le vieillissement des échantillons préparés par voie photochimique et la sulfurisation des NPs dans ces films. Les échantillons sont étudiés : l'échantillon 300-3a du chapitre IV irradié pour 8h et deux échantillons identiques 300-3d et 300-3e irradiées avec la même lampe pour une durée de 6h. La méthode de caractérisation utilisée est la microscopie électronique à transmission à champ sombre annuel à grand angle (HAADF STEM) et la microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) couplées à l'analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

300-3a est caractérisé 6 mois suivant son irradiation, 300-3e 21 jours et 300-3d le lendemain de son irradiation.

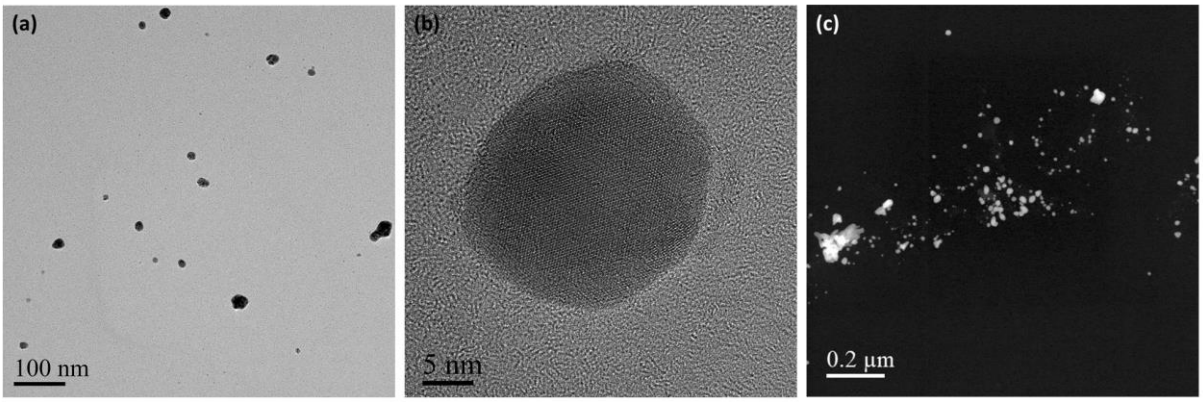

Figure A.3 : (a) Micrographie TEM, (b) micrographie HR TEM et (c) micrographie HAADF STEM de nanoparticules d'argent à l'intérieur de la matrice PVA (échantillon 300-3d*)*

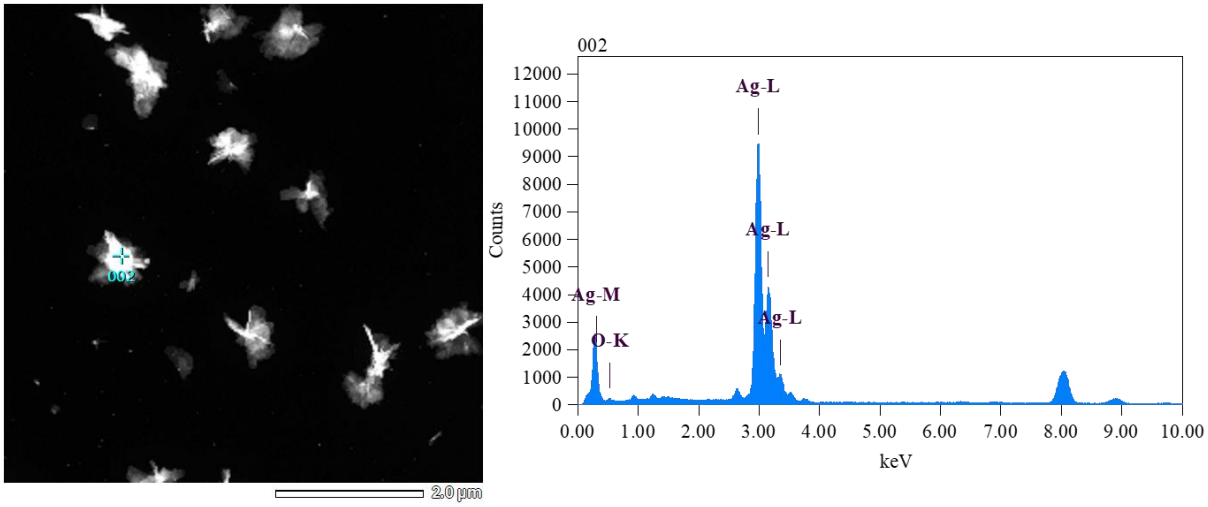

Figure A.4 : (a) Micrographie TEM, (b) micrographie HR TEM et (c) micrographie HAADF STEM de nanoparticules d'argent à l'intérieur de la matrice PVA (échantillon 300-3d*)*

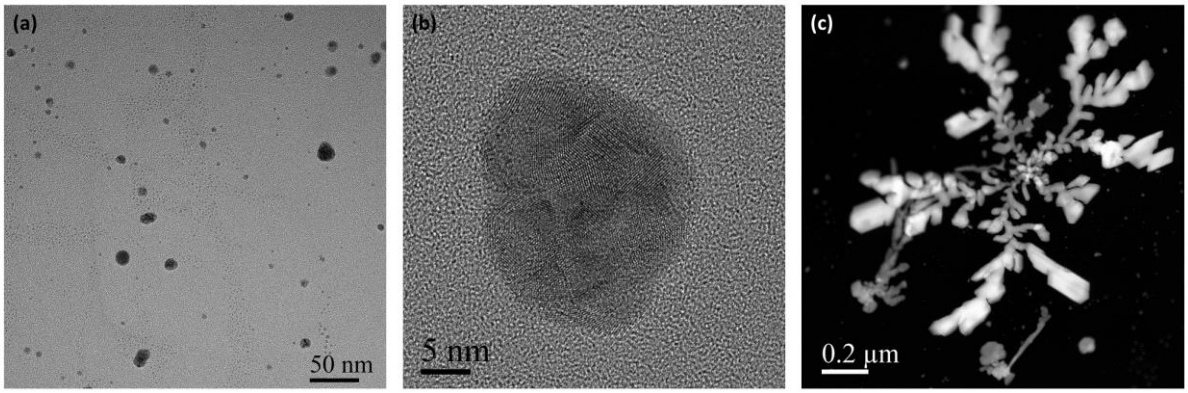

Figure A.5 : (a) Micrographie TEM, (b) micrographie HR TEM et (c) micrographie HAADF STEM de nanoparticules d'argent à l'intérieur de la matrice PVA (échantillon 300-3e*)*

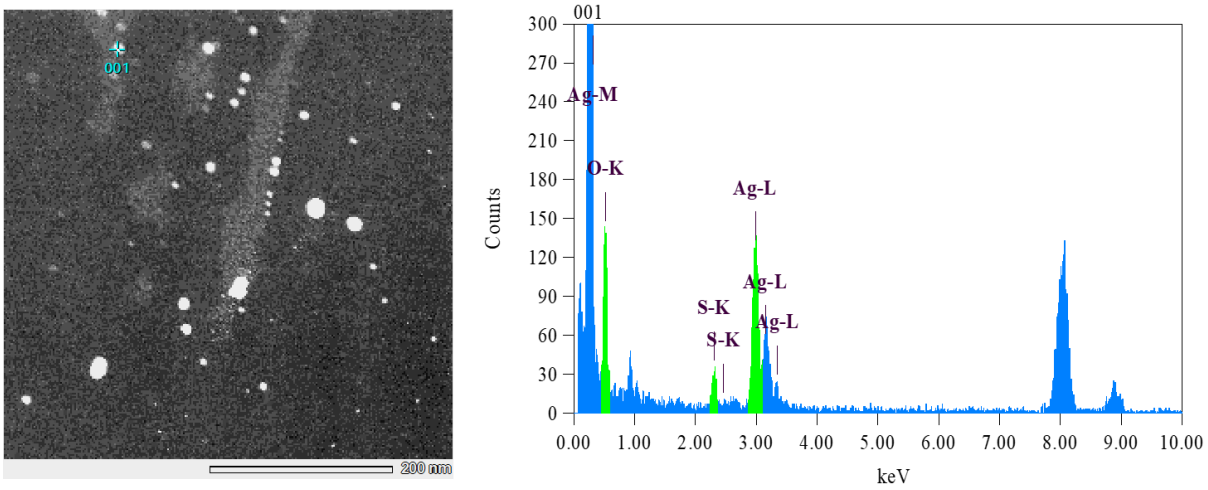

Figure A.6 : (a) Image HAADF STEM des nanoparticules d'argent de l'échantillon 300-3e *couplée à l'analyse EDX*

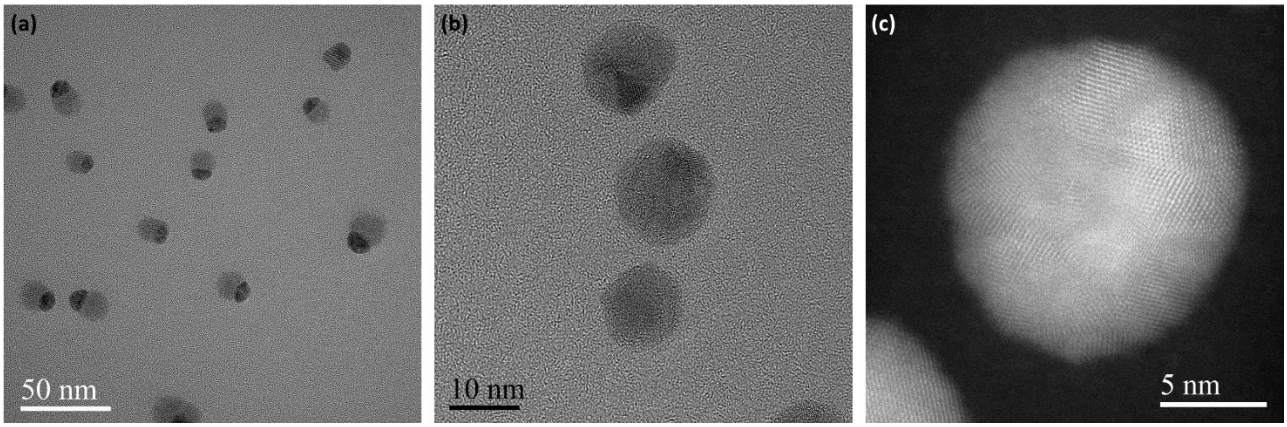

Figure A.7 : (a) Micrographie TEM, (b) micrographie HR TEM et (c) micrographie HAADF STEM de nanoparticules d'argent à l'intérieur de la matrice PVA (échantillon 300-3a*)*

La figure A.7 montre des nanoparticules Janus en forme de bonhomme de neige avec deux phases : une phase extérieure ou une coquille englobant un noyau décalé. L'analyse EDX montre que le noyau décalé est constitué d'argent tandis que la coquille est constituée de sulfure d'argent en présence d'oxygène, probablement provenant de la matrice de PVA, comme le montre la figure A.8.

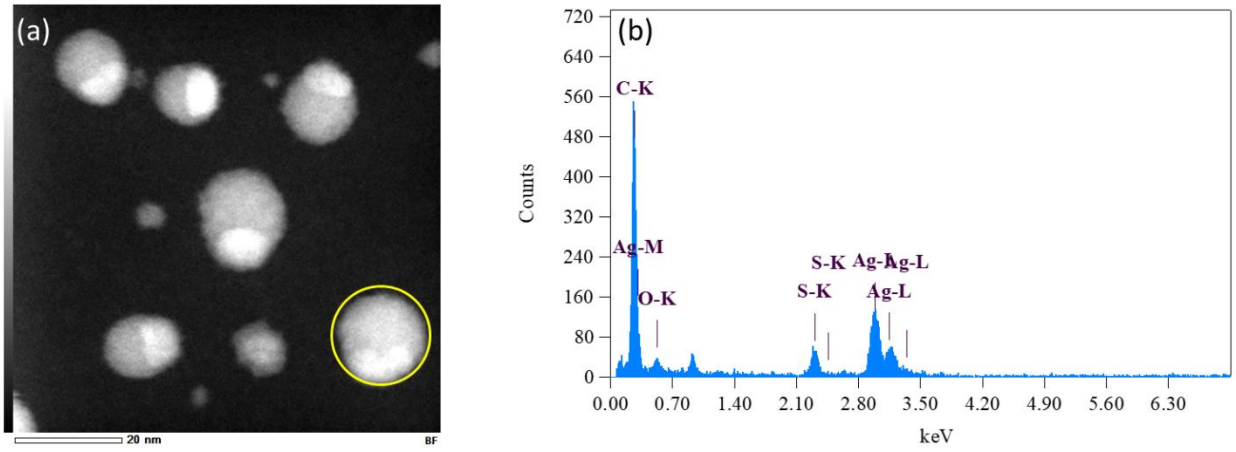

Figure A.8 : (a) Image HAADF STEM des nanoparticules d'argent de l'échantillon 300-3a *couplée à l'analyse EDX*

La sulfurisation des NPs d'Ag sous rayonnement de lumière blanche est un phénomène bien connu dans la littérature, qui résulte de concentrations de soufre même très faibles dans l'air ambiant [1], ou de résidus d'argent dans le polymère ou le sel d'argent. Pour l'échantillon 300-3e imagé juste après sa préparation, nous ne trouvons pas de soufre. Pour l'échantillon 300-3d caractérisé 21 jours après sa préparation, nous trouvons 2% de soufre, tandis que pour l'échantillon 300-3a imagé 5 mois après son irradiation, la quantité de soufre dans les particules

est dans les 30%. Cette augmentation de la quantité de soufre mesurée par EDX montre un phénomène de sulfurisation des NPs d'Ag dû au vieillissement et à la présence de petites quantités de H_2S gazeux dans l'air dans les villes de Metz et Forbach où sont préparés les échantillons. Une autre source de soufre est la présence de 5 ppm de soufre dans le nitrate d'argent utilisé pour la préparation des échantillons.

Références

[1] G. Mura, G. Cassanelli, F. Fantini, M. Vanzi, Sulfur-contamination of high power white LED, Microelectronics Reliability 48 (2008) 1208–1211. https://doi.org/10.1016/j.microrel.2008.07.005.

[2] P. Storme, O. Schalm, R. Wiesinger, The sulfidation process of sterling silver in different corrosive environments: impact of the process on the surface films formed and consequences for the conservation-restoration community, Herit Sci 3 (2015) 25. https://doi.org/10.1186/s40494-015-0054-1.

Annexe B : Spin-coating : Variation de l'épaisseur en fonction de la vitesse de rotation

Dans cette thèse, nous avons utilisé la technique d'enduction centrifuge (spin-coating) afin de déposer les films minces sur les substrats de silicium et d'ITO/verre. Ce procédé consiste à déposer et à sécher une solution de manière contrôlée afin de former un film solide et homogène. Concrètement, une goutte de solution est placée au centre du substrat installé dans l'appareil de spin coating. L'appareil se met alors en rotation, répartissant uniformément la solution sur la surface. Pendant cette étape, l'excédent de solvant s'évapore, et à l'issue du processus, un film solide et mince se forme [1].

L'épaisseur et la qualité de ce film dépendent de plusieurs facteurs : la vitesse et l'accélération de rotation, les propriétés chimiques de la solution et du substrat, ainsi que la viscosité de la solution. La dynamique de la formation d'un film liquide newtonien peut être décrite par l'équation :

$\frac{dh}{dt} = -\frac{2\pi\omega^2 h^3}{3\eta_0}$ (1)

avec h l'épaisseur du film, ω la vitesse de rotation et η la viscosité de la solution .

La relation entre les paramètres du procédé et l'épaisseur finale du film est donnée par la loi de puissance suivante [2] :

$h_{t\to\infty} = A/\sqrt{\omega}$ (2)

Avec A une constante liée aux conditions d'évaporation, la concentration du polymère et la masse volumique.

Dans le cadre de cette étude, nous avons ajusté les paramètres de spin-coating pour obtenir des nanocomposites d'épaisseurs variées, allant de 20 à 450 nm (Fig. B.1). Les paramètres de spin-coating fixés pour tous les films déposés sont les suivants : $\frac{d\omega}{dt} = 1000\, rpm/s$, $\Delta_{t_{spin-coating}} = 90\ s$ et $\Delta_{t_{séchage}} = 120\ s$. Les paramètres variables sont la concentration des solutions aqueuses de PVA allant de 0,02 à 0,15 g/ml (0,02% à 0,15%) et la vitesse de rotation allant de 1600 à 7000 rpm.

La figure B.1 montre les lois de variation de $h_{t\to\infty} = f(\omega)$. Dans cette figure, nous montrons cette variation pour plusieurs concentrations en PVA sur cinquante d'échantillons. Les points et les barres d'erreurs représentent respectivement les moyennes et le double de l'écart type pour chaque série de mesures correspondant à la même concentration et la même vitesse de rotation.

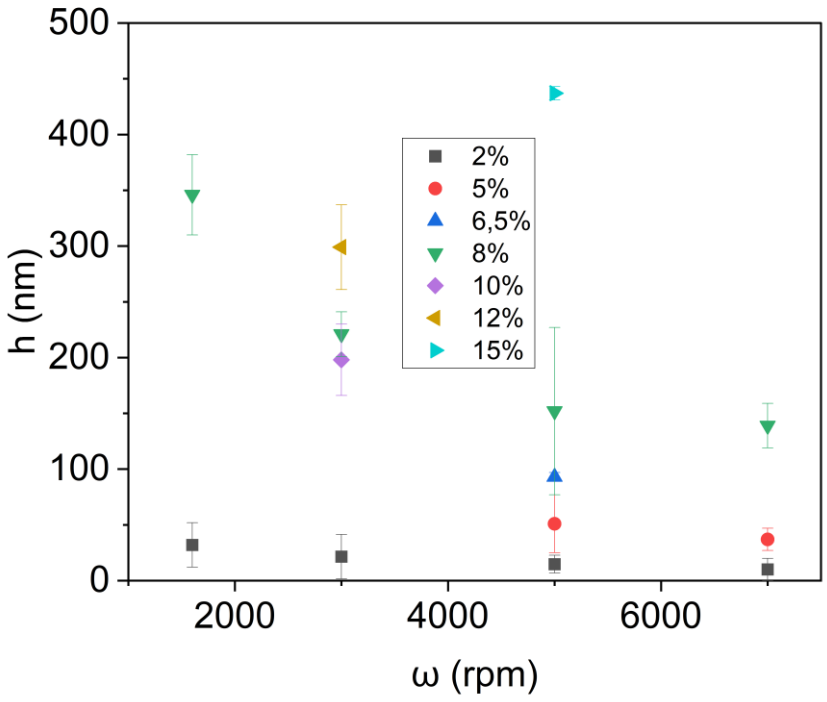

Figure B.1 : $h = f(\omega)$. Les points représentent les moyennes, les barres d'erreur le double des écarts-type.

La figure B.2 présente un ajustement des données expérimentales des séries de mesure à 2 et 8% de concentration de PVA à l'équation (2) (lignes pleines). Un bon accord est observé entre l'équation (2) et les données expérimentales. Cet étalonnage du spin-coater permettra de prédire l'épaisseur finale du film à partir de la concentration de la solution de PVA et la vitesse de rotation utilisée même pour des vitesses de rotation non étudiées expérimentalement auparavant.

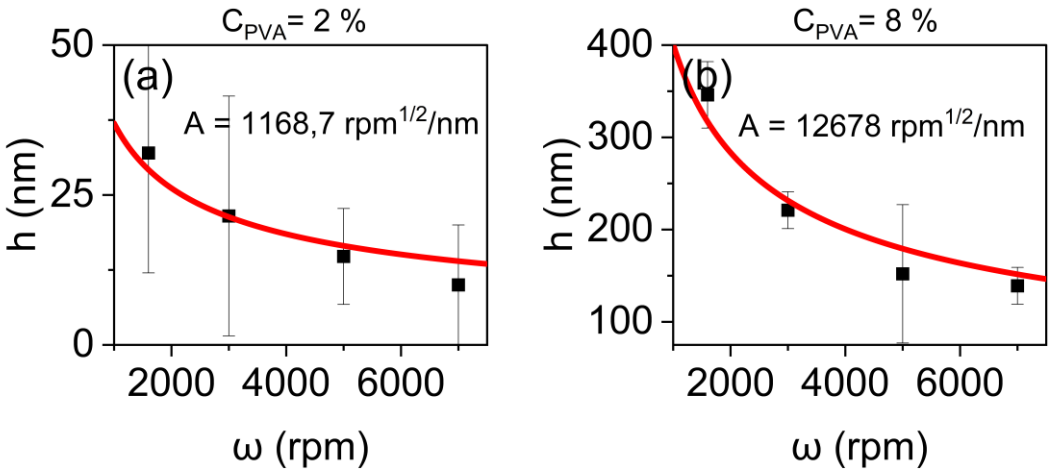

Figure B.2 : Ajustement de l'équation (2) aux données expérimentales des séries de mesures de concentration de PVA de (a) 2% et (b) 8%.

Références

[1] C.J. Lawrence, The mechanics of spin coating of polymer films, Phys. Fluids 31 (1988) 2786. https://doi.org/10.1063/1.866986.

[2] C. Guyot, Plasmonic nanocomposites embedding gold and silver nanoparticles: in situ synthesis and local optical properties by spectroscopic imaging ellipsometry, Université de Mons, 2020.

Annexe C : Ajustement SDEMT et sensibilité des mesures ellipsométriques à la variation de la fraction volumique

Le tableau C.1 montre 3 ajustements pour le dernier spectre enregistré pour l'échantillon AG1 à t = 497 min.

Sim1-3 représentent 3 vecteurs de paramètres de départ et Fit1-3 représente les paramètres ajustés correspondants. Les paramètres ajustés montrent que les ajustements convergent vers une distribution où la valeur moyenne des paramètres de dépolarisation correspond à des nanoparticules sphériques où $\overline{L_1} = \overline{L_2} = \overline{L_3} = \frac{1}{3}$.

Tableau C.1 : Paramètres de départ et paramètres ajustés correspondants.

	h(nm)	f(%)	$\overline{L_1}$	$\overline{L_2}$	σ_1	σ_2	σ_3
Sim 1	200	1	0.2000	0.3000	0.050	0.010	0.040
Sim 2	100	2	0.2000	0.4000	0.010	0.050	0.070
Sim 3	150	3	0.2500	0.2500	0.020	0.030	0.040
Fit 1	126	2.96	**0.3314**	**0.3314**	0.086	0.010	0.087
Fit 2	127	2.86	**0.3333**	**0.3333**	0.076	0.083	0.010
Fit 3	127	2.89	**0.3333**	**0.3333**	0.129	0.129	0.030

La figure C.1 représente les spectres mesurés Is en bleu (a) et Ic en rouge (b). Les spectres dégradés en bleu (a) et en rouge (b) représentent les simulations basées sur les paramètres de départ du tableau C.1. Les lignes noires dégradées représentent les spectres calculés à partir des paramètres d'ajustement du tableau C.1. Tous les ajustements sont confondus avec les spectres mesurés.

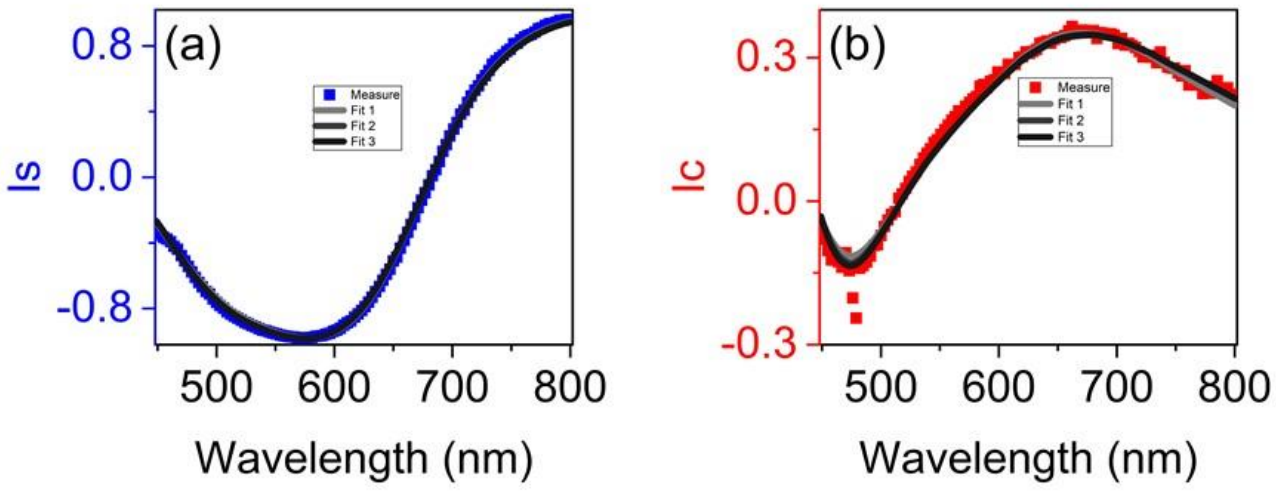

Figure C.1 : Spectres mesurés (a) Is et (b) Ic vs les spectres ajustés.

La figure C.2 représente les distributions de rapport d'aspect calculées correspondant à Fit1-3. Elle montre que dans les 3 ajustements présentés, la distribution du rapport d'aspect calculée pour le SDEMT est centrée sur $r_2 = r_3 = 1$ ce qui correspond à une distribution sphérique.

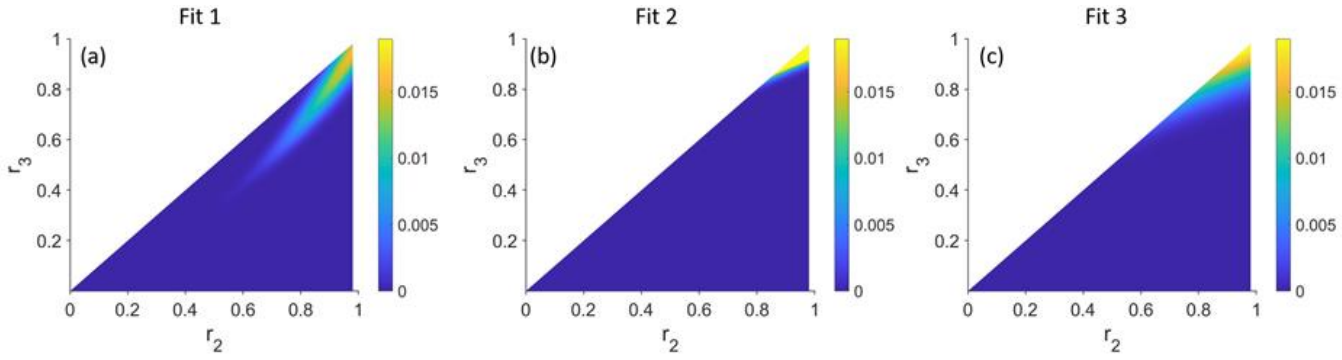

Figure C.2 : Distributions de rapport d'aspect calculées pour les SDEMT correspondant à (a) Fit1, (b) Fit2 et (c) Fit3.

La figure C.3 représente la variation des valeurs Is et Ic (err) en fonction de la variation de la fraction de volume. La figure montre une dépendance linéaire entre les valeurs mentionnées. Et comme la sensibilité des mesures Is, Ic est de l'ordre de 10^{-2}, cela signifie que la sensibilité de la variation de la fraction volumique est de 0,075%.

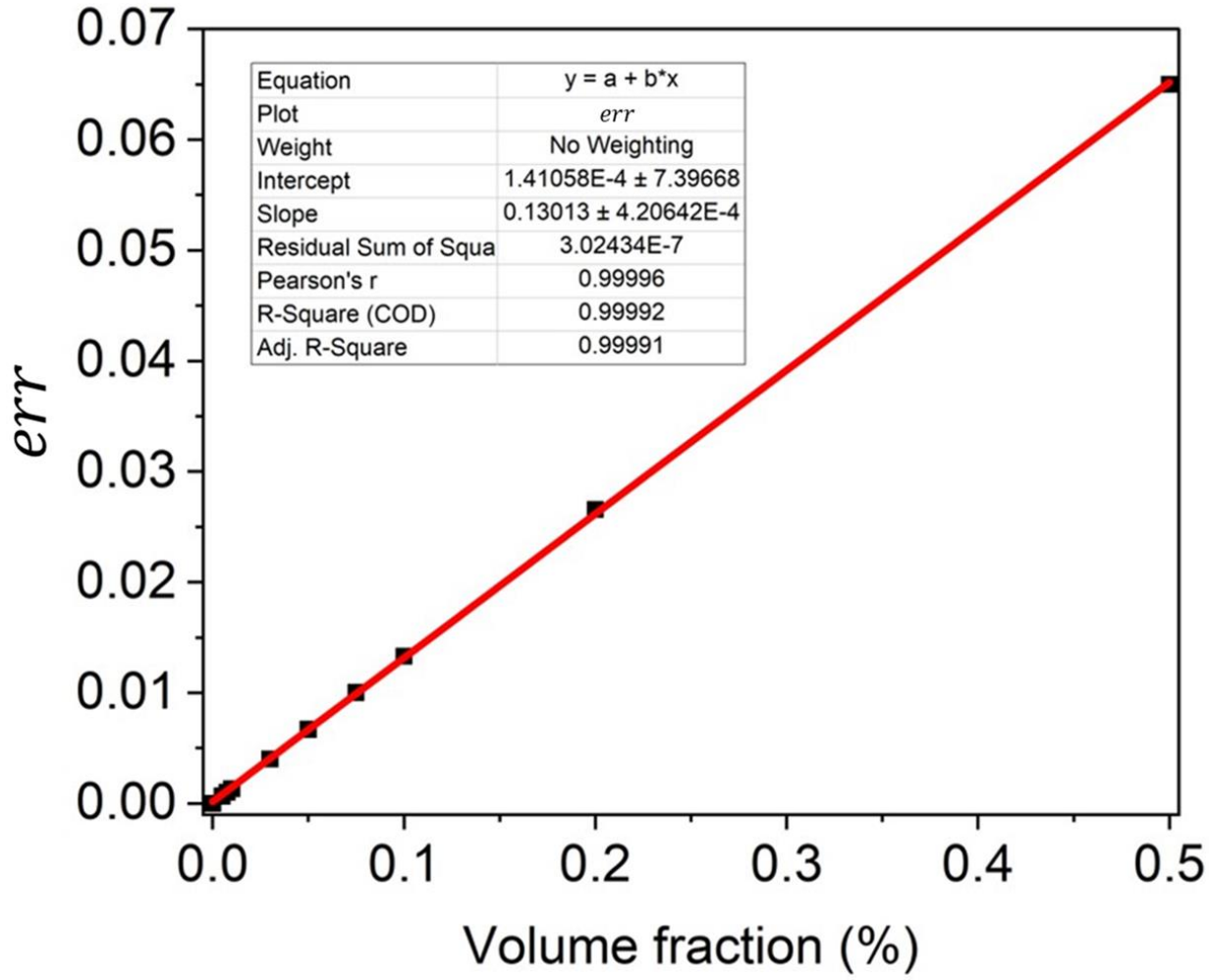

Figure C.3 : err *correspondant à la RMSE des variations de Is et Ic vs la fraction volumique (carrés noirs) et ajustement linéaire correspondant (ligne rouge).*

Annexe D : Spectres d'émission des lampes utilisées (Chap. IV)

La figure D.1 (spectre 6255 - 150 W Xe - OZONE FREE) montre le spectre d'émission de la lampe à arc au Xénon utilisée dans le chapitre IV (Fig. IV.1,2).

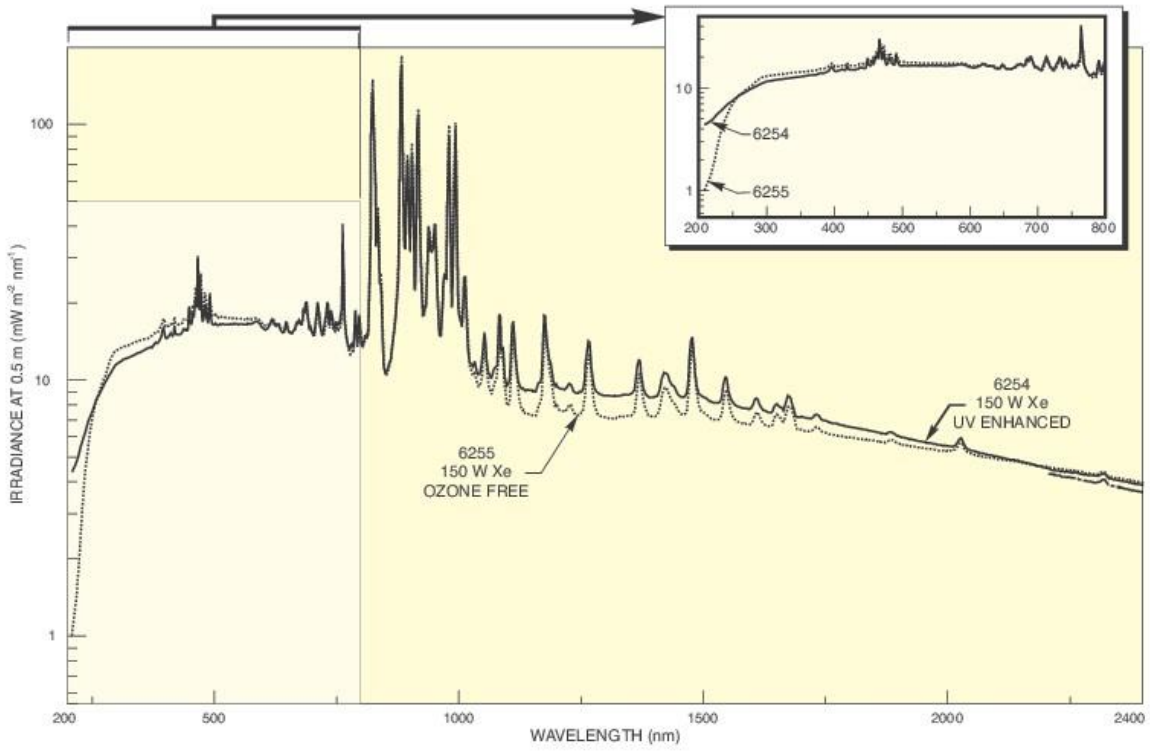

Figure D.1 : Spectres d'émission des lampes à arc au xénon à 150 W. © Newport Corporation.

La figure D.2 (spectre 3200 K) montre le spectre d'émission de la lampe QTH utilisée dans le chapitre IV (Fig. IV.1,2).

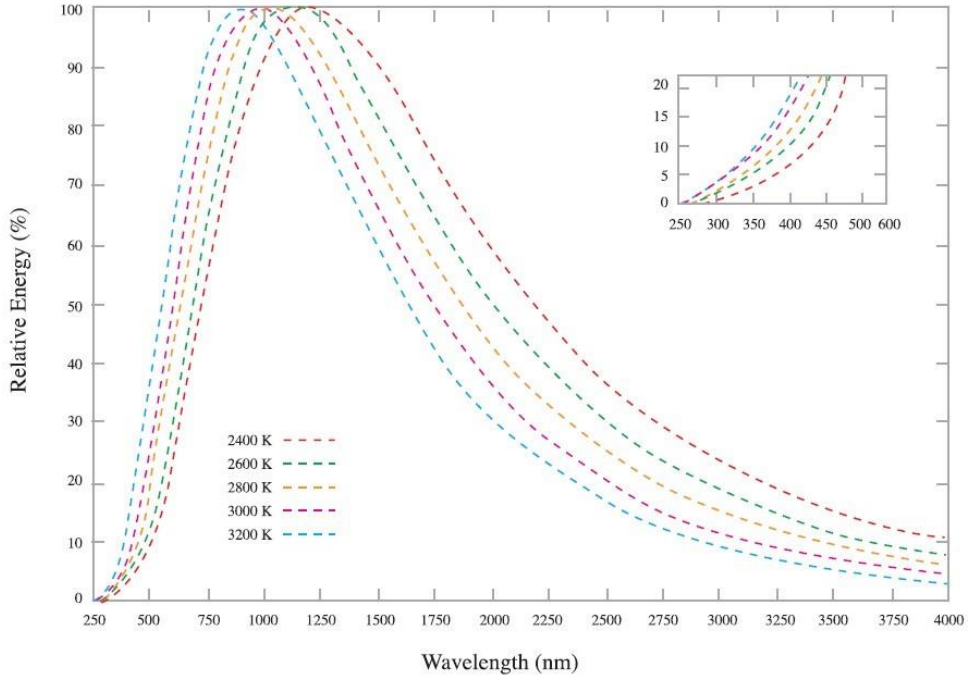

Figure D.2 : Spectres d'émission de la lampe QTH. © Spectral Products.

La figure D.3 montre 10 spectres de transmittance d'un film de PVA d'épaisseur entre 100 et 350 nm déposé sur un substrat de ITO/Verre à différentes durées d'irradiation.

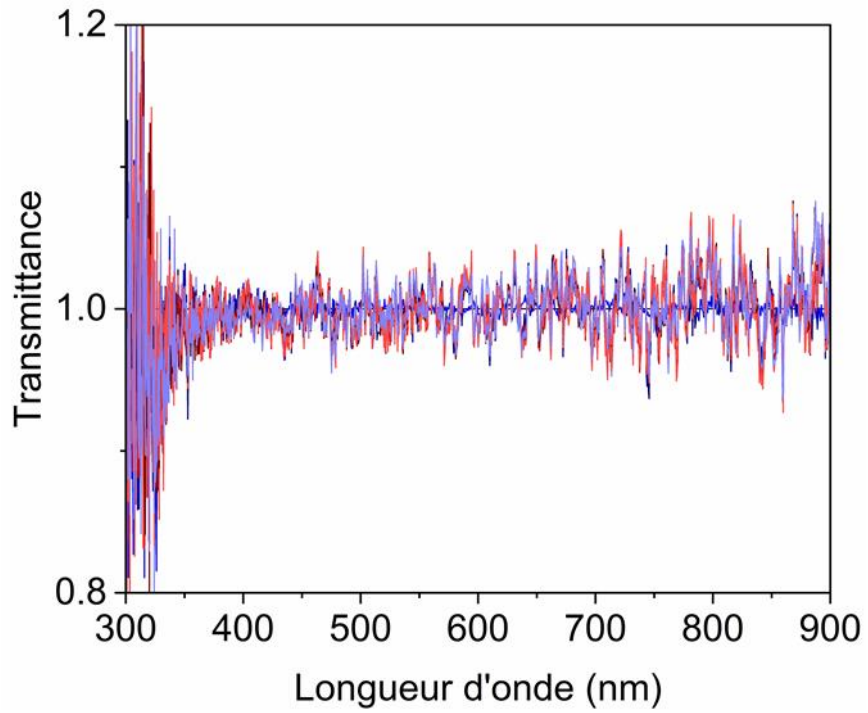

Figure D.3 : Spectres de transmittance d'un film de PVA déposé sur un substrat de ITO/Verre.