



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

---

---

Présentée et soutenue le *29/09/2014* par :

**MAXIME BAYLE**

**Architectures plasmoniques enterrées : élaboration,  
propriétés optiques et applications**

---

---

### JURY

M. LAMY DE LA CHAPELLE	Professeur d'Université	Rapporteur
D. BABONNEAU	Chargé de recherche	Rapporteur
A. COURTY	Professeur d'Université	Membre du Jury
B. PALPANT	Professeur d'Université	Membre du Jury
E. BEDEL-PEREIRA	Chargé de recherche	Membre du Jury
C. BONAFOS	Directrice de recherche	Membre du Jury
R. CARLES	Professeur d'Université	Directeur de Thèse
J. GRISOLIA	Maître de conférences	Directeur de Thèse

---

**École doctorale et spécialité :**

*Science de la Matière, spécialité Nanophysique*

**Unité de Recherche :**

*Centre d'élaboration des matériaux et d'études structurales, UPR 8011*



# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Centre d'Élaboration des Matériaux et d'Études Structurales (CEMES-CNRS) dans le groupe nMat, et au Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO-INSA) dans le groupe Nanotech.

Je tiens en premier lieu à remercier Marc Lamy de la Chapelle et David Babonneau pour avoir accepté de rapporter mon travail, ainsi que mes examinateurs, Alexa Courty, Eléna Bedel-Pereira, Caroline Bonafos et Bruno Palpant.

Je remercie ensuite chaleureusement mes deux directeurs de thèse, Robert Carles et Jérémie Grisolia, pour m'avoir si bien accompagné durant ces trois années. Tout d'abord Robert, merci de m'avoir fait confiance depuis très longtemps, pour ta disponibilité, ton soutien indéfectible, tes cadeaux littéro-scientifiques que j'ai déjà dévoré plusieurs fois (ou presque), tes cours improvisés de quantique sur le tableau bien trop chargé de notre bureau, et surtout pour ta bonne humeur. Cela a été un réel plaisir et une chance d'être ton dernier thésard ! Merci également Jérémie pour avoir été là chaque fois que j'en avais besoin, pour l'ensemble des manips que nous avons réalisées ensemble (sauf la dernière gravure qui était sans doute de trop !), pour toutes nos discussions scientifiques ou non, et également pour ta bonne humeur et ton optimisme à toute épreuve.

J'adresse également un très grand merci à celle qui a été pour moi une non-officielle troisième directrice de thèse, Caroline Bonafos, qui a toujours répondu présente pour chacune de mes questions, qui m'a initié à l'art délicat de la microscopie électronique en transmission, qui a été d'une grande aide tout au long de ma thèse et avec qui j'ai toujours eus beaucoup de plaisir à travailler et à discuter.

Ce travail de thèse a été rendu possible grâce à l'implication de nombreuses personnes que je souhaite remercier ici, en commençant par Patrick Benzo, car cette thèse c'est aussi en partie la sienne, son travail minutieux a permis de poser les bases de beaucoup d'études présentées dans ce manuscrit. J'adresse également un immense merci à Béatrice Pécassou qui a réalisé une très grande partie des implantations et n'a jamais quitté son sourire (et son accent) et ce en toutes circonstances. Merci également à Antoine Zwick, maître spectroscopiste qui m'a beaucoup appris sur les spectros et la physique qui va avec, profite bien de ta retraite bien méritée !

Merci à Gérard Benassayag pour avoir passé du temps à dompter l'implanteur avant de partir dompter les caribous, *molte grazie a Marzia Carrada e Alessandro Pugliara*, pour avoir apporté un peu du soleil italien dans le bureau et dans tout le CEMES, et aussi parce que je ne veux pas avoir de problème avec les Siciliens ! Je suis désolé de ne pas avoir pas été un très bon élève en italien à vos côtés, et je remercie

également Assia Haj-Salem pour m'avoir soutenu contre l'écrasante domination des italiens de l'équipe!

Je remercie ensuite toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer ou simplement échanger durant ces années, qu'elles aient participé de près ou de loin à ce travail. En particulier un grand merci à Kremena Makasheva et Bernard Despax du laboratoire Laplace à Toulouse, à Fabrice Gourbilleau du CIMAP à Caen, l'ensemble des ingénieurs et techniciens du CEMES dont Robin, Cathy, Florent, Sébastien J., Sébastien M. et Frédéric, mais également le personnel de l'AIME, Christophe, Christiane, François et Chérif.

Je souhaite également remercier les personnes qui m'ont permis de réaliser trois années d'enseignement à l'Université Paul Sabatier, en particulier Jesse Groenen qui m'a fait confiance pour intervenir en parcours spécial, et qui a également été d'une grande aide pour le début de ma thèse, ainsi que Roland Coratger mon parrain d'enseignement. Un grand merci à toutes les personnes avec qui j'ai enseigné, et en particulier Adnen Mlayah avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

Ma chance a également été de côtoyer au quotidien des personnes formidables qui ont rendu ces années particulièrement agréables. La surenchère d'adjectifs dithyrambiques est ici assez futile car j'espère que toutes ces personnes savent déjà à quel point elles me sont chères. Merci donc à Julien, dont le sérieux n'a d'égal que la ponctualité, mais qui est toujours là quand il le faut. Merci aux deux choupinettes du rez-de-chaussée, Audrey l'Indiana Jones du CEMES, et Agnès la chimiste qui n'a pas (encore) fait exploser le labo! Merci à Rémi pour nous avoir rappelé chaque jour l'heure du déjeuner, Marc pour avoir réussi à contrôler tant bien que mal Gégé, Delphine pour sa bonne humeur, Marie pour son swag hipster bobo new vintage et Marion pour ses histoires dansantes. Et puis bien sûr celle qui m'a supporté depuis la licence et (au moins) jusqu'à l'écriture de ces lignes, celle qui a accompagné la quasi totalité de mes trajets vers l'université puis le labo, ma binôme de TPs, de TDs, de cours, de projets, de pensées, simplement merci Lorraine.

Merci également à Quentin et Karim, mes anciens collègues de colles, solidaires encore aujourd'hui depuis Stockholm et Houston, et il me faut bien évidemment remercier la Boule pour sa partie boulière (ou sporadique), ainsi que Teal'c pour chaque sourcil soulevés, W.W. -my star, my perfect silence-, les acrostiches, et les involontaires oubliés de ces quelques lignes.

Le mot de la fin, ou plutôt de la fin du début, est dirigé vers mes parents et ma famille que je ne remercierai jamais assez de m'avoir soutenu depuis toujours et de m'avoir tout donné pour me permettre de concrétiser ce travail.

*I disapprove of what you say,  
but I will defend to the death your right to say it.*  
Evelyn Beatrice Hall.



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>3</b>
<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>I Dynamique des structures plasmoniques</b>	<b>15</b>
I.A Propriétés électroniques et réponse optique . . . . .	16
I.A.1 Fonction diélectrique des métaux . . . . .	16
I.A.1.a Première approximation, modèle de Drude . . . . .	16
I.A.1.b Transitions interbandes dans les métaux nobles . . . . .	17
I.A.1.c Amortissement, et variabilité des constantes optiques . . . . .	20
I.A.2 Nanoparticules incluses dans une matrice diélectrique . . . . .	21
I.A.2.a Effet de taille . . . . .	21
I.A.2.b Plasmon-polariton de surface localisé (LSPP) . . . . .	22
I.A.2.c Absorption, diffusion, et sections efficaces . . . . .	23
I.A.3 Mesure de la réflectance optique . . . . .	25
I.A.3.a Définition . . . . .	25
I.A.3.b Dispositif expérimental . . . . .	26
I.A.3.c Spectre caractéristique d'une couche mince . . . . .	27
I.B Propriétés vibrationnelles . . . . .	29
I.B.1 Vibrations dans un cristal . . . . .	29
I.B.1.a Cristal monoatomique . . . . .	29
I.B.1.b Cristal diatomique . . . . .	29
I.B.1.c Vibrations de nanoparticules . . . . .	31
I.B.2 Spectroscopie Raman . . . . .	32
I.B.2.a Approche classique . . . . .	33
I.B.2.b Section efficace et intensité de diffusion Raman . . . . .	34
I.B.2.c Représentation graphique . . . . .	35
I.B.2.d Approche quantique . . . . .	36
I.B.2.e Règles de sélection . . . . .	37
I.B.2.f Dispositif expérimental . . . . .	38
<b>II Nanostructures plasmoniques enterrées</b>	<b>41</b>
II.A Conception des échantillons . . . . .	42
II.A.1 Implantation ionique . . . . .	42
II.A.2 Observations TEM . . . . .	43

II.A.2.a	Microscopie électronique en transmission . . . . .	43
II.A.2.b	Observation des échantillons . . . . .	44
II.A.3	Formation des nanoparticules . . . . .	45
II.A.4	Profils d'implantations . . . . .	45
II.B	Contrôle de la synthèse des nanoparticules . . . . .	47
II.B.1	Effet de l'énergie d'implantation . . . . .	47
II.B.2	Effet de la dose . . . . .	49
II.B.2.a	Récession de surface . . . . .	50
II.B.2.b	Saturation de la dose . . . . .	51
II.B.3	Implantations dans le nitrure de silicium . . . . .	52
II.C	Architecture 3D . . . . .	54
II.C.1	Structuration dans le plan . . . . .	54
II.C.1.a	Repérage optique des nanostructures . . . . .	55
Par diffusion élastique . . . . .	55	
Par diffusion inélastique Raman . . . . .	56	
II.C.1.b	Résolution . . . . .	58
II.C.2	Implantation dans des multicouches . . . . .	60
II.C.3	Auto-organisation des nanoparticules . . . . .	63
<b>III</b>	<b>Réponse optique élastique</b>	<b>67</b>
III.A	Simulations numériques de réflectance . . . . .	67
III.A.1	Topographie du champ électrique dans un système multicouches	68
III.A.1.a	Formalisme d'Abeles . . . . .	68
III.A.1.b	Tracé du champ dans la couche . . . . .	69
III.A.2	Calcul de la réflectance . . . . .	70
III.A.2.a	Coefficients de réflectivité . . . . .	70
III.A.2.b	Conditions de réflectances extrêmes . . . . .	71
III.A.2.c	Amplitude du champ en surface . . . . .	72
III.A.3	Modélisation de la réponse optique des nanoparticules . . . . .	73
III.A.3.a	Théorie des milieux effectifs . . . . .	73
III.A.3.b	Application du modèle de Maxwell-Garnett . . . . .	74
III.A.3.c	Interaction de la lumière avec les nanoparticules . . . . .	76
III.B	Confrontation simulations/expériences . . . . .	78
III.B.1	Contraste de réflectance . . . . .	78
III.B.1.a	Définition . . . . .	78
III.B.1.b	Contraste expérimental . . . . .	78
III.B.1.c	Optimisation du contraste . . . . .	79
III.B.2	Caractérisation des échantillons . . . . .	81
III.B.2.a	Réflectance des implantations dans SiO <sub>2</sub> . . . . .	81
III.B.2.b	Réflectance des échantillons de SiN/Si implantés . . . . .	83
III.B.2.c	Réflectance d'un échantillon multicouches . . . . .	86

<b>IV Réponse optique inélastique</b>	<b>89</b>
IV.A Acquisition et amplification du signal Raman . . . . .	90
IV.A.1 Dispositif de mesure . . . . .	90
IV.A.2 Spectre complet d'un échantillon implanté . . . . .	91
IV.B Modes de Lamb . . . . .	92
IV.C Excitations électron-trou . . . . .	94
IV.D Densité d'états de vibration . . . . .	95
IV.D.1 Extraction de la densité d'états de vibration . . . . .	95
IV.D.2 Comparaison avec les résultats de diffusion inélastique de neutrons . . . . .	97
IV.D.3 Simulations atomistiques . . . . .	99
IV.D.4 Effet de contraintes dans les nanoparticules . . . . .	101
IV.E VDOS de nanoparticules d'or déposées . . . . .	103
IV.E.1 Changement du système d'étude . . . . .	103
IV.E.2 Synthèse chimique des nanoparticules d'or . . . . .	104
IV.E.3 Mesure de la VDOS des nanoparticules d'or . . . . .	105
IV.E.3.a Modes de Lamb . . . . .	105
IV.E.3.b VDOS des nanoparticules d'or . . . . .	106
IV.E.4 Simulation atomistique . . . . .	108
IV.F Calculs de capacités thermiques . . . . .	110
IV.F.1 Capacité thermique de l'argent massif . . . . .	110
IV.F.2 Capacité thermique des nanoparticules . . . . .	111
IV.F.2.a Nanoparticules d'argent enterrées . . . . .	111
IV.F.2.b Nanoparticules d'or déposées . . . . .	113
<b>V Intégration des nanoparticules dans des dispositifs hybrides</b>	<b>117</b>
V.A Stabilité des échantillons . . . . .	118
V.A.1 Mesures Raman . . . . .	118
V.A.2 Analyses XPS . . . . .	119
V.A.3 Observations TEM . . . . .	121
V.B Applications SERS . . . . .	123
V.B.1 Effet SERS sur les ligands des nanoparticules d'or . . . . .	124
V.B.2 Couplage des nanoparticules d'argent avec un feuillet de graphène . . . . .	125
V.B.2.a Dépôt du graphène . . . . .	125
V.B.2.b Réponse optique élastique . . . . .	126
V.B.2.c Réponse optique inélastique . . . . .	128
V.B.3 Dépôt de MoSe <sub>2</sub> . . . . .	131
V.C Couplage opto-électronique . . . . .	132
V.C.1 Observation de photo-conductance . . . . .	133
V.C.1.a Conditions expérimentales . . . . .	133
V.C.1.b Mesures de photo-conductance . . . . .	134
V.C.2 Conception des dispositifs opto-électroniques . . . . .	136
V.C.2.a Architecture des dispositifs . . . . .	136
V.C.2.b Procédé de fabrication . . . . .	137

V.C.3 Mesures de conductance des nanoparticules d'argent . . . . .	140
V.C.3.a Dans une matrice de SiO <sub>2</sub> . . . . .	140
V.C.3.b Dans une matrice de SiN . . . . .	141
<b>Conclusion générale</b>	<b>150</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>151</b>

# Introduction

DANS un contexte mondial de développement sans précédent des télécommunications, la lumière apparaît comme le moyen le plus efficace de transmettre l'information. Les fibres optiques relient les différents continents pour échanger des quantités toujours plus importantes de données, et à moindre échelle, de plus en plus de foyers sont équipés d'un accès internet en bénéficiant. Dans la continuité, on peut s'interroger sur la possibilité de concevoir des dispositifs photoniques manipulant la lumière, capables de remplacer les circuits électroniques des processeurs de demain.

La taille de tels systèmes est malheureusement limitée par le phénomène de diffraction de la lumière qui est d'autant plus important que le diamètre d'une fibre optique est petit. Celui-ci doit être au moins égal à la moitié de la longueur d'onde de la lumière utilisée (le plus souvent dans le proche infra-rouge), donc de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , quand les processeurs de prochaines générations seront sans doute gravés à des tailles inférieures à 10 nm. Il existe donc une incompatibilité évidente entre les deux technologies, et les domaines de l'optique et de l'électronique semblaient jusqu'à encore récemment totalement disjoints. Cependant, depuis plusieurs années une nouvelle branche émergente de la physique, la plasmonique, vient bousculer ce point de vue.

Ce domaine, qui s'inscrit dans le cadre de la nanophotonique, s'intéresse à la façon dont un champ électromagnétique interagit avec les électrons de conduction à l'interface d'un métal et d'un diélectrique. Sous certaines conditions, on peut assister à la propagation à la surface du métal d'ondes de densité d'électrons (ou plasmons) à la fréquence de l'onde incidente, phénomène souvent vulgarisé comme un guidage de la lumière à l'échelle du nanomètre. Cette description bien que simple, permet de comprendre l'intérêt immense que suscite la plasmonique dans des domaines tels que l'électronique et l'optique ou un grand nombre de dispositifs pourraient voir leurs performances améliorées.

Les recherches actuelles sont néanmoins extrêmement variées, et les propriétés particulières des plasmons intéressent aujourd'hui une communauté bien plus large que celle des physiciens. En particulier, les médecins envisagent l'utilisation de NPs pour le traitement du cancer : en absorbant de la lumière par résonance plasmonique, celle-ci pourraient être capables de détruire des cellules cancéreuses par échauffement.

À la vue des nombreuses applications possibles, nombreux sont ceux revendiquant la paternité de cette discipline. Cependant, la plasmonique se base sur des concepts de physique classique connus pour certains depuis le début du  $\text{XX}^{\text{e}}$  siècle, et on ne doit probablement l'explosion du nombre de publications sur le sujet qu'à l'amélio-

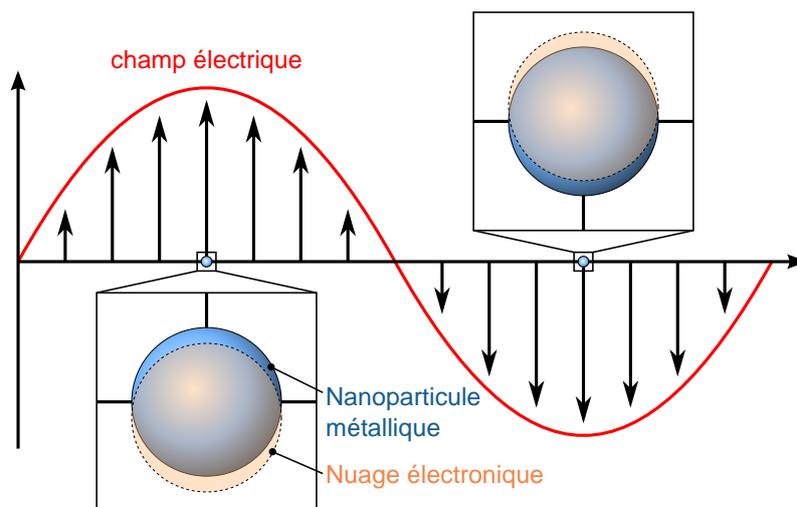


FIGURE 1 – Schéma de principe des plasmons localisés de surface. Les électrons de conduction d’une NP métallique oscillent avec l’application d’un champ électrique.

ration des techniques modernes de fabrication et de caractérisation des structures plasmoniques. Cependant, si nous ne devons retenir qu’un seul article précurseur, nous citerions l’article datant de 1998 paru dans la revue *Nature*, par Thomas Ebbesen et al. [Ebbesen *et al.*, 1998]. Celui-ci présente la transmission extraordinaire de la lumière à travers un film d’or, alors qu’il est percé d’une multitude de trous de diamètre inférieur à la longueur d’onde utilisée. Il permet d’envisager un contrôle de la lumière à une échelle bien inférieure à sa longueur d’onde et démontre le rôle crucial des plasmons de surface.

Historiquement, si la compréhension de tels phénomènes est récente, c’est depuis des centaines voire des milliers d’années que la plasmonique est utilisée par les artisans pour donner du lustre à des céramiques, ou pour colorer le verre. En incorporant des NPs dans celui-ci, on obtient ainsi différentes teintes. L’exemple le plus célèbre de ce que nous pouvons appeler la plasmonique antique, est la coupe de Lycurgue datant du IV<sup>e</sup> siècle ap. J.C., qui présente des propriétés optiques particulières : elle apparaît verte lorsqu’elle est éclairée depuis l’extérieur, mais rouge lorsqu’on l’éclaire depuis l’intérieur. Ce dichroïsme s’explique par le fait que la partie verte du rayonnement de la lumière est diffusée par le verre contenant les NPs. Un éclairage extérieur fait donc apparaître la coupe de cette couleur, alors que si la lumière provient de l’intérieur, on n’observe que la couleur complémentaire qui est transmise, soit la couleur rouge.

Loin des techniques empiriques des alchimistes du Moyen-Âge, on sait aujourd’hui fabriquer des NPs métalliques de différentes tailles et de différentes formes par voie chimique, la majorité étant synthétisée en suspensions colloïdales. Cette technique présente l’avantage d’être bien maîtrisée, et d’obtenir des distributions très étroites en taille et en forme [Rycenga *et al.*, 2011]. Cependant, l’utilisation de NPs pour des applications dans des systèmes opto-électroniques tels que des cellules photovoltaïques [Ferry *et al.*, 2010], des capteurs moléculaires [Lee et El-Sayed, 2006] ou des mémoires optiques [Haik *et al.*, 2014], nécessite un contrôle simultané à plusieurs



FIGURE 2 – Coupe de Lycurgue<sup>1</sup>(IV<sup>e</sup> siècle) éclairée par l’extérieur (a) et par l’intérieur (b).

échelles, de la taille, de la forme et de la localisation des NPs afin d’appréhender et d’exploiter les mécanismes mis en jeu. Quelle que soit la nature du couplage (électromagnétique ou par transfert de charge) entre les nano-objets (antenne métallique - récepteur), il est primordial de contrôler précisément leur distance respective et ce, à l’échelle du nanomètre [Whitney *et al.*, 2005], et c’est pourquoi de plus en plus de travaux sont menés sur les nanostructures enterrées dans des matrices diverses afin de les stabiliser autant chimiquement que spatialement [Camelio *et al.*, 2014, Baraldi *et al.*, 2013].

La synthèse de nanomatériaux par implantation ionique à basse énergie, technologie utilisée originalement au CEMES pour réaliser des mémoires à nanocristaux de silicium [Bonafos *et al.*, 2004], et développée ensuite pour les NPs d’argent [Benzo *et al.*, 2011], permet justement leur organisation en un réseau plan dans des couches de silice thermique, à une distance de quelques nanomètres sous la surface. En variant les conditions d’implantation et de recuit, il est possible de contrôler cette distance, la distribution de tailles et la densité des NPs (allant de NPs sphériques isolées jusqu’au réseau percolé). L’objectif de notre travail sera donc de concevoir des substrats stables (pas de dégradation ni de dissémination), directement utilisables sous microscope optique, recyclables et compatibles avec la technologie et les matériaux issus de la microélectronique. L’originalité de cette approche est de proposer un système plasmonique réalisable en une seule étape dont les paramètres sont maîtrisés, comme nous le montrerons, à trois dimensions, et à trois échelles.

Nous commencerons dans le premier chapitre par poser les bases de notre étude en décrivant la dynamique des structures plasmoniques, et particulièrement celle des NPs métalliques. Nous discuterons des propriétés électroniques responsables de leur réponse optique, en détaillant les différences avec celle des métaux massifs. La seconde partie du chapitre sera consacrée à leurs propriétés vibrationnelles, que nous étudierons grâce à la spectroscopie Raman.

Dans le deuxième chapitre nous décrirons en détail la structure originale de nos échantillons et les techniques nécessaires à leur fabrication et à leur observation. Les

1. British Museum © The Trustees of the British Museum

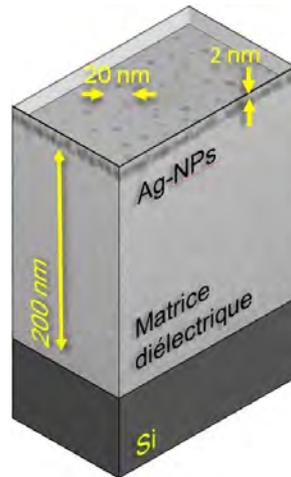


FIGURE 3 – Structure à trois dimensions (dans le plan XY et en profondeur Z) et à trois échelles (épaisseur de matrice, espacement entre particules, distance particules - surface) des échantillons réalisés par implantation ionique à basse énergie (ULE-IBS) au CEMES.

effets des paramètres de l'implantation ionique seront présentés, ainsi que les différentes méthodes permettant d'organiser les NPs en 3 dimensions dans les matrices diélectriques de dioxyde de silicium et de nitrure de silicium.

La réponse optique élastique de nos échantillons, étudiée à l'aide de mesures de réflectance, sera abordée dans le troisième chapitre, où les mesures expérimentales couplées à un modèle numérique nous permettront de décrire les assemblées de NPs d'argent enterrées. La première partie sera donc consacrée à la description de la simulation numérique de réflectance, qui nous permettra notamment de définir les paramètres optimaux de nos substrats, et sera suivie de la confrontation avec les mesures expérimentales réalisées sur nos échantillons.

Le quatrième chapitre de notre travail portera lui sur la réponse optique inélastique étudiée grâce à la spectroscopie Raman. Après avoir décrit les conditions nécessaires aux mesures, nous détaillerons les différentes contributions d'un spectre, ce qui nous amènera à la détermination de la densité d'états de vibration des NPs d'argent implantées. Celle-ci sera comparée aux résultats obtenus sur des NPs d'or déposées en surface de nos substrats ainsi qu'aux simulations atomistiques.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre sera l'occasion de présenter des possibilités d'intégration de nos échantillons dans des structures plus complexes. Nous commencerons par vérifier leur stabilité afin de garantir leur utilisation sur le long terme, puis nous discuterons des premiers résultats obtenus sur l'utilisation des NPs implantées pour la spectroscopie Raman exaltée de surface. Nous concluons notre étude par les résultats préliminaires de l'étude de la conductivité électrique des NPs en matrice diélectrique.

# Chapitre I

## Dynamique des structures plasmoniques

DANS ce premier chapitre introductif, nous allons nous intéresser aux propriétés dynamiques des ions et des électrons dans des solides de taille nanométrique. Il s'agira de poser les bases théoriques des différentes études que nous mènerons dans les chapitres suivants. Notre démarche sera de partir du comportement des matériaux massifs, pour arriver à celui des nanoparticules (NPs).

L'étude de la réponse dynamique d'un matériau est assimilable à l'étude de sa fonction diélectrique  $\underline{\underline{\epsilon}}(\omega, \mathbf{r})$ , qui relie en chaque point  $\mathbf{r}$ , l'amplitude complexe du déplacement électrique  $\mathbf{D}$ , à celle du champ électrique  $\mathbf{E}$  de pulsation  $\omega$  à l'intérieur de ce matériau selon la relation linéaire :

$$\mathbf{D} = \underline{\underline{\epsilon}}(\omega, \mathbf{r})\varepsilon_0\mathbf{E} = \left[1 + \underline{\underline{\chi}}_e(\omega, \mathbf{r})\right]\varepsilon_0\mathbf{E} \quad (\text{I.1})$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide, et  $\underline{\underline{\chi}}_e(\omega, \mathbf{r})$  le tenseur de susceptibilité diélectrique. Dans les systèmes que nous allons étudier, les matériaux étant isotropes (car amorphes ou de structure cristalline cubique), on peut simplifier l'écriture et considérer  $\chi_e(\omega, \mathbf{r})$  et  $\varepsilon(\omega, \mathbf{r})$  comme des scalaires.

Lorsque l'on se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la réponse dynamique d'un solide est la somme de celle des électrons et de celle des ions. On suppose en effet que l'on peut découpler leurs mouvements en considérant que les électrons *suivent* les ions dans leurs déplacements. Deux contributions qui appartiennent à deux gammes énergétiques différentes sont donc à distinguer :

- celle des électrons, dans la gamme UV-visible, de l'ordre de l'eV, que nous étudierons à l'aide de la mesure de réflectance optique,
- celle des ions, dans la gamme de l'IR lointain, de l'ordre de quelques meV, que nous étudierons grâce à la spectroscopie Raman.

Notre chapitre se structurera donc selon cette distinction. Dans la première partie, on s'intéressera à la diffusion élastique de la lumière et donc à la susceptibilité

$\chi_e$ . Cette section sera consacrée aux propriétés électroniques et optiques des métaux. Nous commencerons par aborder la fonction diélectrique à l'aide du modèle de Drude, et décrirons par la suite les modifications à apporter pour obtenir la fonction diélectrique de NPs incluses dans une matrice diélectrique. Nous définirons alors la notion de plasmon-polariton de surface (PPS) et terminerons par une description de la réflectance optique qui sera utilisée pour analyser la réponse de nos structures plasmoniques.

Dans la seconde partie, nous aborderons la modulation de la susceptibilité électronique  $\delta\chi_e$  par les modes de vibration des ions. Nous étudierons le quasi-continuum des modes propres de vibration des ions dans un cristal (décrits par leurs courbes de dispersion), puis les modes propres d'oscillation collective d'une NP (repérés par leur symétrie discrète). Cette partie sera également l'occasion de présenter de façon générale la spectroscopie Raman bien adaptée à l'analyse, tant des densités d'états de vibration des ions qu'aux oscillations d'ensemble de NPs, voire de modes localisés comme ceux de molécules. Nous détaillerons ces points lors de l'analyse de nos échantillons, notamment dans le chapitre IV.

## I.A Propriétés électroniques et réponse optique

### I.A.1 Fonction diélectrique des métaux

#### I.A.1.a Première approximation, modèle de Drude

Les propriétés des électrons libres des métaux, peuvent facilement être expliquées en utilisant le modèle de Drude. Celui-ci décrit les métaux comme un système dans lequel le gaz d'électrons libres indépendants de densité  $n$ , peut se déplacer dans un réseau fixe d'ions positifs. Lorsqu'un champ électrique extérieur  $\mathbf{E}$  est appliqué, les électrons oscillent collectivement autour de leur position d'équilibre, leur mouvement étant amorti par les collisions à une fréquence  $\gamma = 1/\tau$ , où  $\tau$  est la durée entre deux collisions, ou durée de relaxation. On peut alors écrire l'équation qui régit ce mouvement pour un électron de masse effective  $m^*$ , repéré par  $\mathbf{r}$ , son déplacement par rapport à sa position d'équilibre :

$$m^* \ddot{\mathbf{r}} + m^* \gamma \dot{\mathbf{r}} = -e\mathbf{E} \quad (\text{I.2})$$

En considérant un champ dépendant du temps de la forme  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ , il vient :

$$\mathbf{r}(t) = \frac{e}{m^*(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t) \quad (\text{I.3})$$

Ce déplacement des charges négatives provoque une polarisation macroscopique  $\mathbf{P}$  du milieu :

$$\mathbf{P} = \frac{-ne^2}{m^*(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E} \quad (\text{I.4})$$

On insère cette expression dans l'équation reliant le déplacement électrique  $\mathbf{D}$  au champ électrique  $\mathbf{E}$  :  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \mathbf{E} \quad (\text{I.5})$$

où  $\omega_p = \sqrt{ne^2/\varepsilon_0 m^*}$  est la pulsation plasma du gaz d'électrons libres et nous permet d'écrire, l'expression de la permittivité diélectrique complexe, ou fonction diélectrique, dans le cadre du modèle de Drude :

$$\varepsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (\text{I.6})$$

La réponse diélectrique est donc décrite par une fonction complexe, dont la partie réelle  $\varepsilon'_D(\omega)$  traduit la dispersion et la partie imaginaire  $\varepsilon''_D(\omega)$  l'absorption :

$$\varepsilon'_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon''_D(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (\text{I.7})$$

La caractéristique remarquable de la partie réelle de cette fonction diélectrique pour les métaux, est sa capacité à être positive (propagation) ou négative (extinction) selon la pulsation, et à s'annuler pour la pulsation plasma  $\omega \approx \omega_p$  lorsque le facteur d'amortissement  $\gamma$  est négligeable. Dans ce cas, le vecteur  $\mathbf{D}$  devient nul, et on a alors :  $\mathbf{E} = -\mathbf{P}/\varepsilon_0$ . Le champ électrique devient un champ de dépolarisation du milieu et agit comme une force de rappel du mouvement d'oscillation du nuage électronique.

Les quanta de ces oscillations sont appelés *plasmons de volume* et considérés comme des quasi-particules mais dont l'énergie ( $E_p = \hbar\omega_p$ , souvent comprise entre 10 eV et 20 eV) ne leur permet pas d'être excitées dans la gamme d'énergie du visible. Pour les métaux nobles, cette énergie est de l'ordre de 9 eV.

### I.A.1.b Transitions interbandes dans les métaux nobles

Le cuivre, l'argent et l'or sont souvent définis comme des métaux nobles. On trouve néanmoins différentes définitions de ces derniers dans la littérature. La plupart du temps, un métal est qualifié de noble, s'il résiste à la corrosion et à l'oxydation. Les principaux métaux ainsi classés sont l'or, l'argent et le platine, auquel sont rajoutés parfois le rhodium, l'osmium, le palladium, le ruthénium et l'iridium. Cette définition est assez problématique quand on pense à l'oxyde d'or  $\text{Au}_2\text{O}_3$  ou à l'oxyde d'argent  $\text{Ag}_2\text{O}$ . De plus, certains métaux très résistants à l'oxydation comme le titane, ne font pas partie de la liste.

La définition que nous retiendrons est la définition plus physique, qui considère un métal comme noble, si les bandes  $d$  de sa structure électronique sont complètes et ne coupent pas le niveau de Fermi [Hüger et Osuch, 2005]. Seuls le cuivre, l'argent et l'or répondent à cette description (Figure I.1).

Le schéma I.2 représente l'évolution de la structure électronique des atomes de métaux nobles vers la formation des bandes d'énergie dans le solide : d'une part une bande  $(n-1)d$  pleine et d'autre part une bande hybride  $nsp$  d'énergie plus élevée et partiellement remplie. Pour ces métaux, la structure de bandes fait apparaître un gap interbandes  $E_{ib}$  entre le sommet de la bande  $d$  la plus haute en énergie et le niveau de Fermi localisé dans la bande  $sp$ , gap dont le franchissement va fortement modifier leurs propriétés électroniques. Deux types de transitions sont alors possibles :

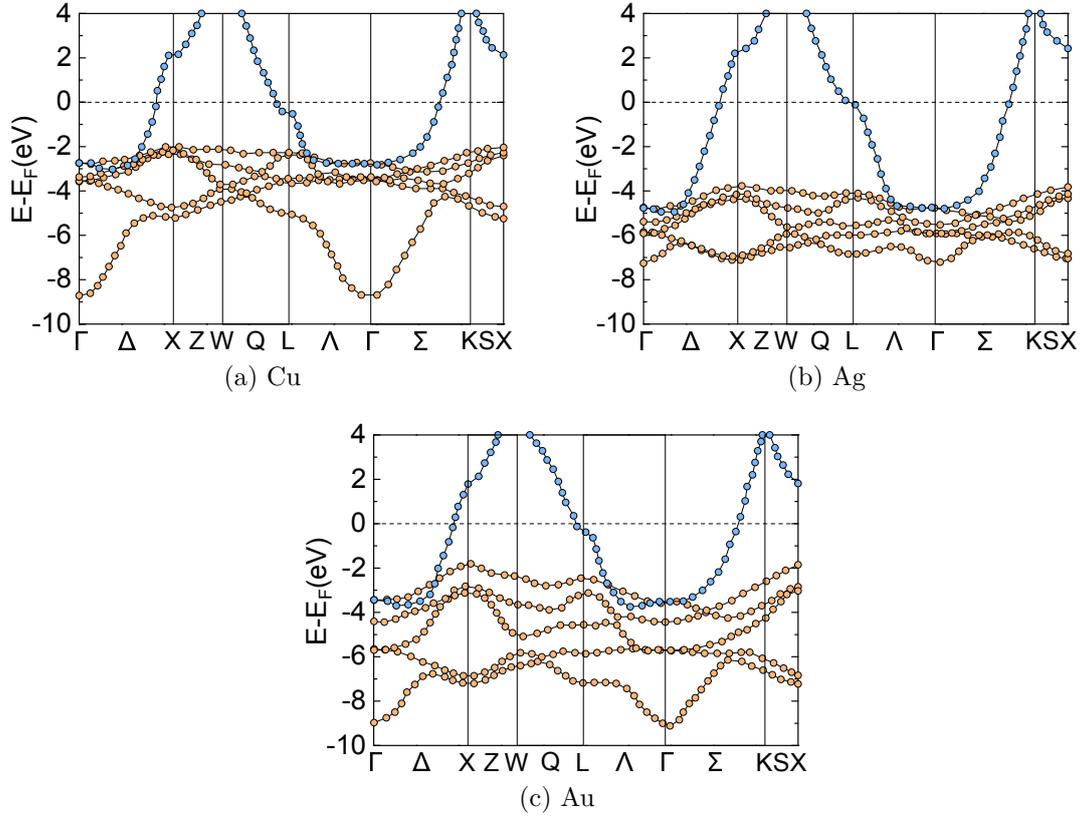


FIGURE I.1 – Structure de bandes du cuivre (a), de l’argent (b) et de l’or (c) selon [Eckardt *et al.*, 1984]. Les 5 bandes  $d$  (en orange) de ces 3 éléments ne coupent pas le niveau de Fermi et sont donc complètes. La bande  $sp$  (en bleu) en revanche est incomplète.

- Des transitions *intra*bandes au sein de la bande hybride  $sp$ , pour les électrons proches de l’énergie de Fermi  $E_F$ . Ces électrons peuvent être considérés comme libres et le modèle de Drude est dans ce cas une bonne approximation.
- Des transitions *inter*bandes pour les électrons de la bande de valence  $d$ , qui vont pouvoir être excités vers la bande de conduction hybride  $sp$  étant donnée la faible différence d’énergie  $E_{ib}$  entre ces deux bandes. L’expression de ce terme qui ne sera pas discuté ici, peut être établie à l’aide de la théorie de Lindhard [Lindhard, 1954].

Lorsque l’on trace les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l’argent, on voit bien qu’à partir du seuil énergétique  $E_{ib} = 3,9$  eV (respectivement 2 eV et 2,1 eV pour l’or et le cuivre), les données expérimentales s’écartent fortement du tracé théorique du modèle de Drude (Fig. I.3). Au dessus de cette énergie, la contribution des transitions interbandes devient importante et modifie fortement la partie imaginaire de la fonction diélectrique du métal.

En comparant les valeurs du gap  $E_{ib}$ , on peut expliquer les couleurs respectives des métaux nobles (Fig. I.4) :

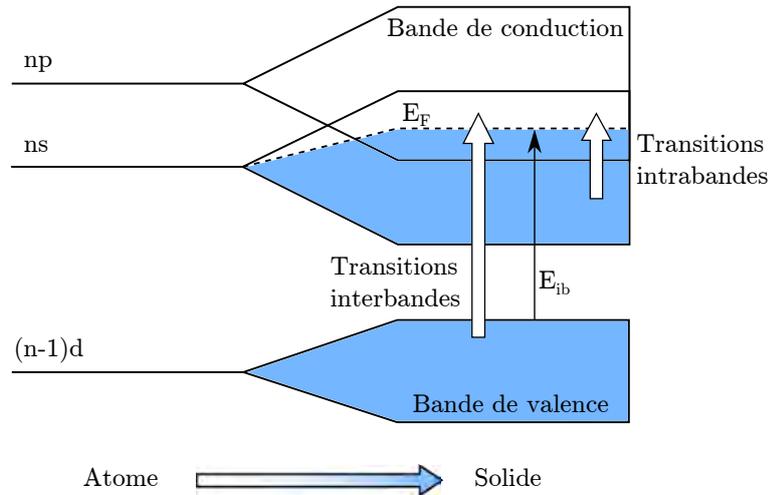


FIGURE I.2 – Structure électronique des métaux nobles faisant apparaître le seuil interbandes  $E_{ib}$ .  $n = 3, 4$  et  $5$  pour Cu, Ag et Au.

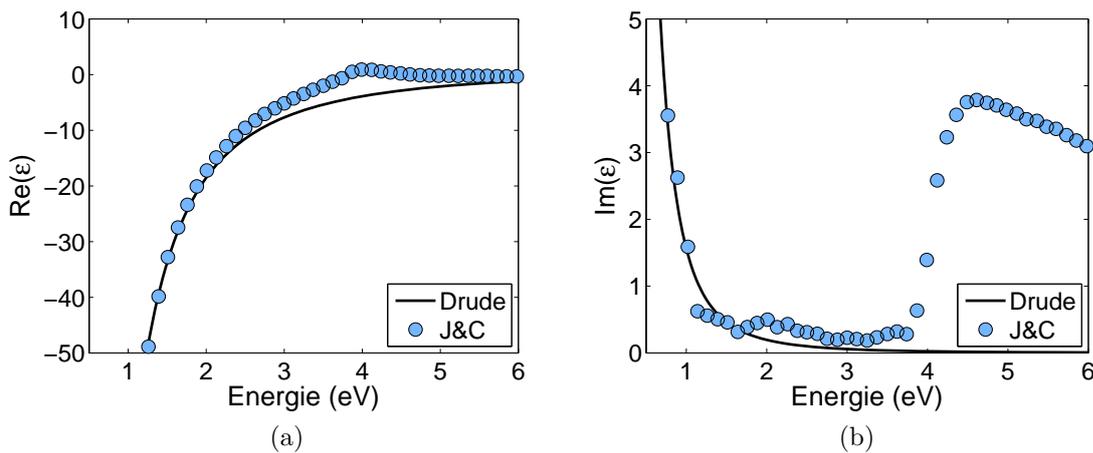


FIGURE I.3 – Partie réelle (a) et imaginaire (b) de la fonction diélectrique  $\varepsilon$  de l'argent massif, tracées selon le modèle de Drude, et comparées aux valeurs expérimentales de Johnson & Christy [Johnson et Christy, 1972].

- le seuil interbandes du cuivre étant situé vers 2 eV, les radiations plus énergétiques, au-delà du rouge et de l'orange dans la gamme du visible, sont absorbées. Ceci confère au cuivre massif sa couleur rouge caractéristique.
- Avec un seuil de 2,1 eV, légèrement supérieur à celui du cuivre, l'or a une teinte comportant également du jaune.
- Enfin, l'argent ayant un seuil interbandes dans le proche UV à 3,9 eV, l'absorption va être nulle sur tout le spectre visible, d'où son utilisation comme miroir parfait.

En résumé, la fonction diélectrique des métaux nobles peut donc finalement s'écrire

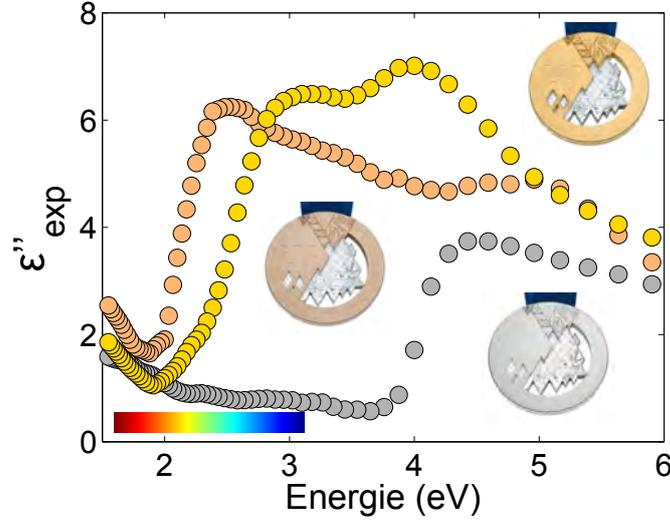


FIGURE I.4 – Partie imaginaire de la fonction diélectrique du cuivre, de l'argent, et de l'or, faisant apparaître leur seuil interbandes  $E_{ib}$ . Illustrations : Médailles olympiques de Sochi 2014. Crédits - Sochi 2014/Olympic Medals.

comme somme des contributions intrabandes (Drude) et interbandes :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_D(\omega) + \varepsilon_{ib}(\omega) \quad (\text{I.8})$$

Il est intéressant de noter ici que dans toute la gamme énergétique du visible, la partie réelle de la fonction diélectrique de l'argent est négative, rendant impossible la propagation d'une onde dans le volume. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous aborderons les calculs de réflectance optique dans le chapitre III.

### I.A.1.c Amortissement, et variabilité des constantes optiques

Plusieurs données expérimentales relatives à la fonction diélectrique des matériaux massifs sont reportées dans la littérature, et il est intéressant de les comparer entre elles. Dans le cas de l'argent, la plupart des publications font référence aux travaux de Johnson & Christy [Johnson et Christy, 1972] ou de Lynch & Hunter dans le *Handbook of Optical Constants of Solids* de Palik [Palik, 1985], reportés sur la figure I.5.

Pour les parties réelles  $\varepsilon'_{exp}$ , on ne note pas de différence majeure sur toute la gamme énergétique du visible. En revanche les parties imaginaires  $\varepsilon''_{exp}$  sont très différentes, particulièrement à basse énergie. C'est donc la contribution intrabande qui semble varier selon les sources. Comme vu précédemment, celle-ci est dépendante du coefficient d'amortissement  $\gamma_\infty$ , qui est la somme de plusieurs contributions :

$$\gamma_\infty = \gamma_{ee} + \gamma_{ep} + \gamma_{ed} \quad (\text{I.9})$$

Dans cette expression, sont prises en compte les collisions électron-électron, électron-phonon et électron-défaut. C'est ce dernier terme qui est responsable de la variabilité

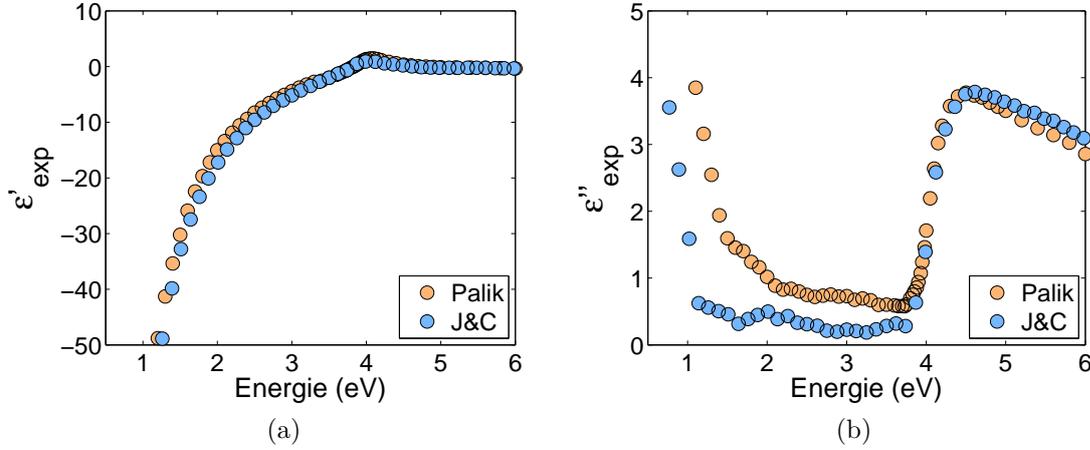


FIGURE I.5 – Partie réelle (a) et imaginaire (b) de la fonction diélectrique  $\epsilon_{exp}$  de l'argent massif, selon Johnson & Christy (J&C), et selon Lynch & Hunter (Palik).

des données de la littérature. Il apparaît que ce sont J&C qui obtiennent le  $\epsilon''_D(\omega)$  donc le  $\gamma_\infty$  le plus faible, signe d'un échantillon contenant moins de défauts. Or leurs mesures ont été effectuées sur un échantillon mince déposé rapidement avant d'être poli et recuit, donc de bonne qualité, ce qui va dans le sens d'un  $\gamma_{ed}$  assez faible [Drachev *et al.*, 2008].

## I.A.2 Nanoparticules incluses dans une matrice diélectrique

La fonction diélectrique étant définie pour les métaux massifs, regardons maintenant en quoi la réduction de taille du système a un impact sur les propriétés électroniques, et comment son environnement les modifie. Nous considérerons le cas simple d'une NP monocristalline de rayon  $R$ .

### I.A.2.a Effet de taille

Dans un métal massif, le coefficient d'amortissement  $\gamma_\infty$  est relié au libre parcours moyen  $l$  des électrons par la relation  $\gamma_\infty = v_F/l$  où  $v_F$  est la vitesse de Fermi. Dans l'argent,  $l = 56$  nm, et  $v_F = 1,39 \times 10^6$  m s<sup>-1</sup>, ce qui donne  $\gamma_\infty = 2,48 \times 10^{13}$  s<sup>-1</sup>. Dans une particule de taille inférieure à  $l$ , le mouvement des électrons va être amorti par les collisions avec sa surface. Il est alors possible de reprendre la même expression pour  $\epsilon_D$  donnée par l'équation (I.6), mais avec un  $\gamma$  dépendant du rayon  $R$  de la particule :

$$\epsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma(R)\omega} \quad (\text{I.10})$$

avec

$$\gamma(R) = \gamma_\infty + A \frac{v_F}{R} = \frac{v_F}{l} + A \frac{v_F}{R} \quad (\text{I.11})$$

où  $A$  est une constante dépendant de l'interaction électron-surface et souvent proche de 1 [Coronado et Schatz, 2003].

Cet effet de taille n'influence de façon significative que la partie intrabande de la fonction diélectrique. De plus, si on reste dans la gamme énergétique du visible, on a  $\omega \gg \gamma$  et il vient donc les simplifications suivantes pour la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique :

$$\varepsilon'_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon''_D(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3} \quad (\text{I.12})$$

A partir des valeurs expérimentales tabulées,  $\varepsilon'_{exp}(\omega)$  et  $\varepsilon''_{exp}(\omega)$ , il est alors possible de calculer la fonction diélectrique des métaux nobles de tailles nanométriques [Hartland, 2011] selon :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_{exp}(\omega) \quad \text{et} \quad \varepsilon''(\omega) = \varepsilon''_{exp}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^3} A \frac{v_F}{R} \quad (\text{I.13})$$

### I.A.2.b Plasmon-polariton de surface localisé (LSPP)

On place maintenant la NP isotrope et sphérique de rayon  $R$ , de constante diélectrique  $\varepsilon$ , isolée dans une matrice diélectrique homogène de constante diélectrique  $\varepsilon_m$ . Son interaction avec un champ électromagnétique appliqué  $\mathbf{E}$  de longueur d'onde  $\lambda$  peut être facilement décrite dans le cadre de l'approximation quasi statique, c'est à dire en considérant  $R \ll \lambda$ , condition largement satisfaite pour un rayonnement dans le visible. Le champ est ainsi uniforme à l'intérieur de la particule,  $\mathbf{E} = E_0 \mathbf{z}$  (Fig. I.6).

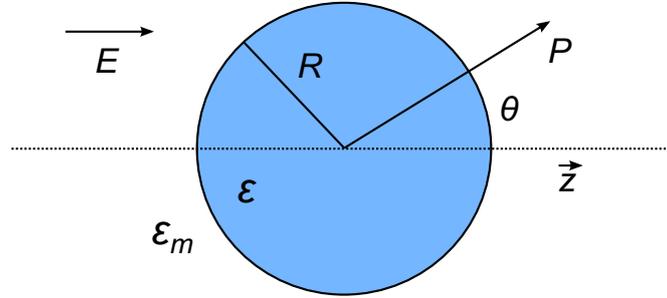


FIGURE I.6 – Notations utilisées pour le calcul du champ électrique au voisinage d'une NP sphérique de rayon  $R$ .

La résolution de l'équation de Laplace  $\nabla^2 \Phi = 0$  permet le calcul du champ électrique dans tout l'espace avec la relation :  $\mathbf{E} = -\nabla \Phi$ . On obtient alors l'expression du potentiel à l'intérieur et à l'extérieur de la NP :

$$\Phi_{in} = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad , \quad \Phi_{ext} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 R^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (\text{I.14})$$

$\Phi_{ext}$  est comme on le voit le résultat de la superposition de deux contributions : celle du champ appliqué, et celle du dipôle créé par ce même champ dans la particule. On peut ainsi exprimer  $\Phi_{ext}$  en introduisant le moment dipolaire  $\mathbf{p}$  :

$$\Phi_{ext} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3} \quad \text{avec} \quad \mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_l \quad (\text{I.15})$$

où  $\mathbf{E}_l$  est le champ local régnant au voisinage de la sphère. Ici le système étant suffisamment dilué, on peut considérer ce champ confondu avec la champ macroscopique  $\mathbf{E}$ . La polarisabilité  $\alpha$  étant définie par  $\mathbf{p} = \alpha \varepsilon_0 \varepsilon_m \mathbf{E}_l$  on peut alors déterminer son expression :

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (\text{I.16})$$

La polarisabilité présente une résonance lorsque le terme  $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$  est minimal, c'est à dire pour  $\varepsilon' = -2\varepsilon_m$ . De plus, on peut également écrire l'expression du champ électrique  $\mathbf{E}$  dans tout l'espace :

$$\mathbf{E}_{in} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{E} \quad , \quad \mathbf{E}_{ext} = \mathbf{E} + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{1}{r^3} \quad (\text{I.17})$$

On observe là encore une résonance du champ électrique à l'intérieur et à l'extérieur de la NP lorsque l'on est dans les conditions de résonance de la polarisabilité de celle-ci.

De la même façon que nous avons décrit les plasmons de volume pour les matériaux massifs, on appelle plasmon de surface localisé, les quanta d'oscillation collective des électrons dans une NP. Leur résonance, ou LSPR (pour Localized Surface Plasmon Resonance), se produit pour une fréquence

$$\omega_{\text{LSPR}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon'_{ib} + 2\varepsilon_m}} \quad (\text{I.18})$$

qui dépend du type de matériau et de la forme (ici le facteur 2 au dénominateur), et de l'environnement (via  $\varepsilon_m$ ) de la NP. Du fait de leur taille, elles permettent de concentrer le champ électromagnétique à une échelle bien inférieure à la longueur d'onde correspondante. De plus, l'amplification du champ électrique autant à l'intérieur qu'autour des particules, les rend particulièrement adaptées à l'exploitation des effets d'exaltation de la diffusion de la lumière par des objets localisés dans leur environnement comme l'effet SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) [Cho *et al.*, 2012].

### I.A.2.c Absorption, diffusion, et sections efficaces

Lorsqu'une onde électromagnétique interagit avec une NP, la puissance incidente va être principalement divisée en deux. Une partie va être absorbée par la particule, et une autre diffusée. À partir du vecteur de Poynting et de la théorie de Mie, on peut calculer les sections efficaces associées. Celles ci sont définies comme le rapport entre la puissance électromagnétique absorbée ou rayonnée, et l'éclairement incident. Leur somme est appelée section efficace d'extinction [Maier, 2007] :

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{dif} \quad (\text{I.19})$$

avec :

$$C_{abs} = k \text{Im}(\alpha) = 4\pi k R^3 \text{Im} \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right) \quad (\text{I.20})$$

$$C_{dif} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 R^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad (\text{I.21})$$

On note une dépendance en  $R^3$  pour l'absorption et en  $R^6$  pour la diffusion. Dans l'approximation dipolaire  $R \ll \lambda$ , l'absorption domine largement la diffusion, et on peut écrire :

$$C_{ext} \approx C_{abs} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon''(\lambda)}{[\varepsilon'(\lambda) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon''^2(\lambda)} \quad (\text{I.22})$$

Compte tenu du fait que ces quantités sont homogènes à des surfaces, on peut les représenter de façon schématique (Fig. I.7). Lorsque le nuage électronique oscille sous l'action du champ  $\mathbf{E}$ , il fait varier la "silhouette" apparente de la particule. À la résonance de ce mouvement, qui correspond donc à la LSPR, l'amplitude d'oscillation est maximale, par conséquent la taille de la section va également être maximale, et on va observer une résonance de l'extinction.

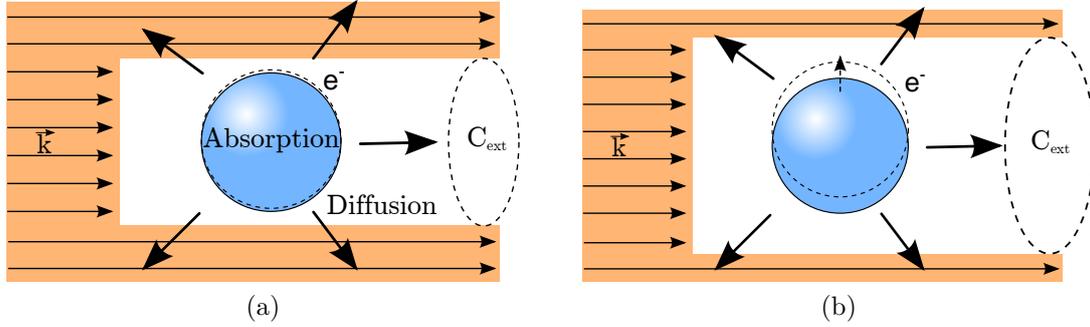


FIGURE I.7 – Schémas de principe représentant la section efficace  $C_{ext}$  d'une NP métallique dans un champ électromagnétique, hors résonance (a) et à la résonance (b).

On comprend donc ici la dénomination de section *efficace*, différente de la simple section géométrique de la particule.

Afin de comparer l'amplitude et l'acuité de la résonance de différents systèmes [NP + matrice], on préférera tracer l'efficacité d'extinction, définie comme le rapport de la section efficace sur la section géométrique :

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi R^2} \quad (\text{I.23})$$

La pulsation de résonance  $\omega$ , et donc l'énergie  $\hbar\omega$  des photons correspondants, dépend à la fois du matériau de la NP sphérique envisagée mais également de celui de son environnement. On peut donc trouver l'énergie de résonance de notre système en connaissant les fonctions diélectriques des matériaux [Polyanskiy, 2013]. Le calcul de l'efficacité d'extinction nous renseigne sur l'intensité de cette résonance et grâce à cette information, on peut choisir le meilleur couple [matériau des NPs, matrice] pour nos études. Le tracé des coefficients d'extinction pour les 3 métaux nobles dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  et une de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fait apparaître plusieurs points importants (Fig. I.8) :

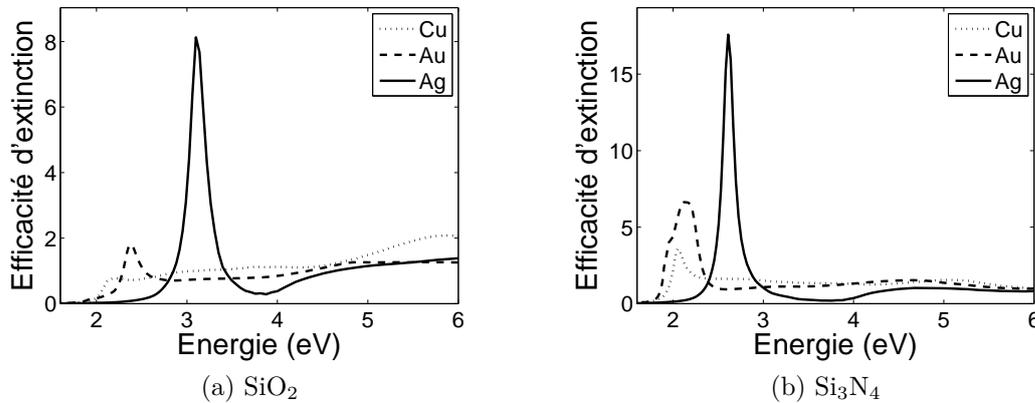


FIGURE I.8 – Efficacités d'extinction de NPs de métaux nobles dans une matrice de SiO<sub>2</sub> et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

- L'amplitude relative de chaque courbe montre clairement une résonance importante pour l'argent et pour l'or qui peuvent donc être utilisés en plasmonique dans les 2 types de matrices.
- La résonance de l'argent est nettement plus forte que celle de l'or et sera donc à privilégier si on souhaite avoir une exaltation du champ maximale.
- Dans SiO<sub>2</sub>, l'énergie de résonance des NPs d'or est centrée dans le spectre visible, à 2,4 eV, alors que celle des NPs d'argent est très proche de l'ultraviolet, à 3,1 eV. Pour travailler dans le visible, on pourra donc utiliser des NPs d'or dans une matrice de SiO<sub>2</sub>. On observe cependant qu'en prenant une matrice de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de constante diélectrique  $\epsilon_m$  plus grande, on a un décalage vers le rouge des pics de résonance (Voir Équation (I.18)), et en particulier celui de l'argent qui vient se placer dans le visible vers 2,6 eV, le système [Ag, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>] est donc également envisageable pour travailler dans le visible.

L'avantage principal de travailler dans la gamme du visible, c'est la facilité d'observation expérimentale de la résonance plasmon en microscopie optique. Souvent, c'est la mesure de l'absorption qui est privilégiée pour étudier les NPs. Dans notre cas, les NPs étant enfouies dans une matrice déposée sur un substrat opaque de silicium, cette méthode est à exclure. Nous avons donc développé une technique de mesure de réflectance optique que nous allons présenter maintenant.

### I.A.3 Mesure de la réflectance optique

#### I.A.3.a Définition

Pour commencer cette partie, il est nécessaire de définir avec précision le terme de réflectance, et particulièrement le choix de son emploi préféré à celui de réflectivité. La confusion entre ces deux termes vient sans doute de leur utilisation dans différents domaines comme la chimie, la physique ou les télécommunications. Dans ce dernier,

la réflectivité est définie comme étant la réflectance à la surface d'un matériau assez épais pour que celle-ci ne change pas avec l'augmentation de l'épaisseur du matériau [ATIS, 2011]. En d'autres termes, la réflectivité est la propriété d'un matériau, quand la réflectance est la propriété d'un échantillon particulier de ce matériau.

En anglais, la distinction existe également, avec les termes de *reflectivity* et de *reflectance*. Cependant, cette terminologie est également l'objet de discussion depuis longtemps [Richmond, 1982, Wolfe, 1982], et on trouve souvent un terme utilisé à la place de l'autre sans réelle distinction. L'important est donc, au delà de considérations sémantiques, de définir avec précision ce que l'on mesure, et dans quelles conditions.

Dans toute la suite, nous parlerons donc uniquement de réflectance, pour définir le rapport de l'intensité réfléchie  $I_r$  sur l'intensité incidente  $I_i$ , et ce rapport sera exprimé en pourcentage. En notant  $\mathbf{E}_i$  le champ électrique incident sur l'échantillon et  $\mathbf{E}_r$  le champ réfléchi on a donc :

$$R = \frac{I_r}{I_i} = \frac{\|\mathbf{E}_r\|^2}{\|\mathbf{E}_i\|^2} \quad (\text{I.24})$$

Nous ne nous intéresserons dans notre travail qu'à la mesure de la réflectance issue de la réflexion spéculaire, et non à la réflexion diffuse.

### I.A.3.b Dispositif expérimental

La mesure de réflectance est une technique de caractérisation macroscopique rapide et non destructive. Nous avons utilisé pour toutes nos analyses un spectrophotomètre commercial Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR équipé d'un module de mesure de réflectance spéculaire.

Le principe de la mesure est le suivant : un faisceau lumineux de longueur d'onde variable est envoyé sur un échantillon, puis l'intensité réfléchie est mesurée et comparée à l'intensité incidente. On en déduit ainsi la réflectance de l'échantillon que l'on peut exprimer en pourcentage. Toutes nos mesures ont été effectuées dans une gamme de longueur d'onde allant de 200 nm à 800 nm (6,2 eV à 1,5 eV) pour couvrir un spectre allant de l'UV au proche infrarouge, avec une résolution de 1 nm.

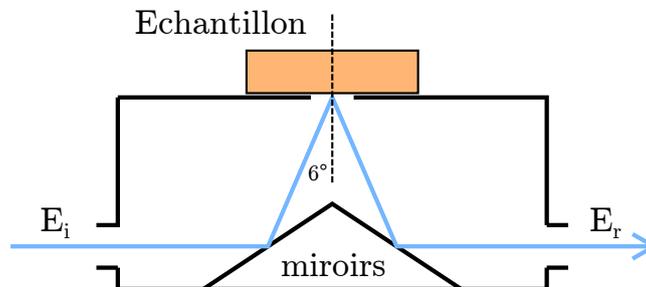


FIGURE I.9 – Schéma de principe de la mesure de réflectance optique. L'angle d'incidence sur l'échantillon a été volontairement accentué sur la figure pour plus de clarté.

L'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est de  $6^\circ$  par rapport à la normale. D'après la loi de la réfraction de Snell-Descartes, si on note  $n_1$  et  $n_2$  les indices optiques de l'air et de la matrice,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  les angles d'incidence et de réfraction des rayons lumineux, alors on a la relation :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (\text{I.25})$$

La matrice ayant un indice supérieur à l'air, il vient immédiatement que l'angle de réfraction dans la matrice sera inférieur à l'angle d'incidence, c'est à dire inférieur à  $6^\circ$ . On considèrera donc que ce dispositif permet d'obtenir la réflectance expérimentale pour une incidence quasi-normale à la surface de l'échantillon.

### I.A.3.c Spectre caractéristique d'une couche mince

Considérons le cas simple d'un échantillon composé d'une couche mince de silice déposée sur un substrat de silicium (Fig. I.10). Lorsqu'une onde lumineuse incidente atteint la surface de l'échantillon, une partie est directement réfléchiée par la silice, alors que l'autre partie va traverser la couche pour atteindre l'interface silice/silicium. A cet endroit, une partie de l'onde va être transmise dans le substrat, quand une autre partie va se réfléchir pour retourner vers la surface. L'onde réfléchiée totale sera donc le résultat des différentes réflexions et transmissions aux interfaces.

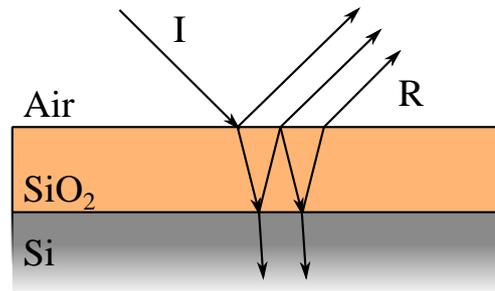


FIGURE I.10 – Schéma des trajets des rayons lumineux dans nos échantillons. La différence de chemin optique est à l'origine des interférences observées sur les courbes de réflectance.

Le silicium est un matériau absorbant à fort indice dans le visible ( $n_{\text{Si}} \approx 4$  contre  $n_{\text{SiO}_2} \approx 1,5$ ) et il réfléchit donc assez bien les rayons lumineux. La couche de silice joue donc ici le rôle de demi-cavité et on peut donc observer en réflexion un phénomène d'interférences. La figure I.11a présente la courbe de réflectance expérimentale d'une couche de silice de 285 nm d'épaisseur déposée sur silicium, mesurée dans les conditions décrites dans le paragraphe précédent avec une lumière non polarisée.

On peut relier les différents ordres d'interférence observés  $m$ , à l'épaisseur  $e$  de la couche d'oxyde d'indice  $n$ . En effet, sachant que la mesure est réalisée avec une incidence normale, les minima de réflectance apparaissent pour des interférences destructives, et sont tels que :

$$\lambda_m = 2n_\lambda e \left( m + \frac{1}{2} \right)^{-1} \quad (\text{I.26})$$

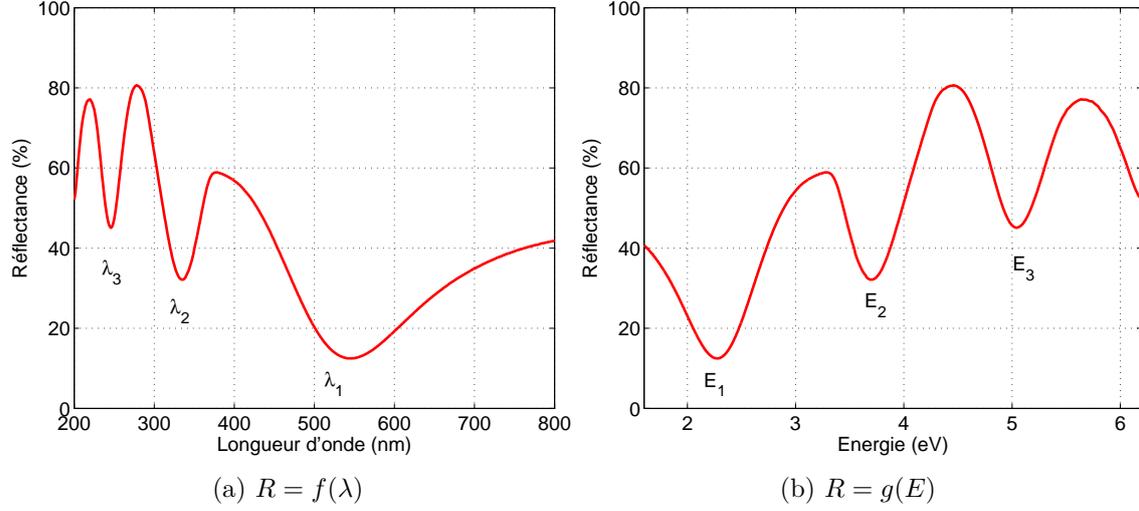


FIGURE I.11 – Réflectance d'une couche de 285 nm de SiO<sub>2</sub> sur Si tracée en fonction de la longueur d'onde (a) ou de l'énergie (b) du faisceau incident.

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident.

On trouve grâce à cette formule les premiers minima de réflectance à  $\lambda_{m=1} \approx 547$  nm,  $\lambda_{m=2} \approx 335$  nm et  $\lambda_{m=3} \approx 246$  nm. Mais on peut également tracer cette courbe de réflectance en fonction de l'énergie des photons incidents :

$$E_m = \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{hc}{2n_\lambda e} \quad (\text{I.27})$$

De cette façon, à la variation de l'indice près, on observe une distribution linéaire des minima d'interférence qui sont ainsi mieux discernables, comme on le constate sur la figure I.11b. La réflectance permet donc grâce aux interférences, de mesurer facilement l'épaisseur d'une couche mince si on connaît son indice.

Le calcul présenté ici est valable uniquement pour une incidence normale et est suffisant pour les mesures de réflectance que nous effectuerons. En revanche, nous verrons également que certaines mesures optiques nécessitent une incidence oblique (Voir § IV.A.1 pour la configuration champ sombre). Dans ce cas, on devra remplacer dans l'équation (I.27) l'épaisseur  $e$  par une épaisseur effective  $e \cos \theta_r$  où  $\theta_r$  est l'angle de réfraction dans la couche :

$$E_m = \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{hc}{2n_\lambda e \cos \theta_r} \quad (\text{I.28})$$

La grande sensibilité de la mesure permet de détecter toute modification de la structure ou de la composition de notre système. L'ajout de NPs dans la matrice va modifier la courbe de réflectance et faire apparaître leur résonance plasmonique. Les détails de cette étude seront abordés dans le chapitre III.

## I.B Propriétés vibrationnelles

### I.B.1 Vibrations dans un cristal

#### I.B.1.a Cristal monoatomique

Dans un cristal, les atomes sont organisés en réseau. A température ambiante, ceux-ci vibrent autour de leur position d'équilibre et l'énergie d'une de ces vibrations est quantifiée. Par analogie avec la notion de photon, les quanta d'énergie sont appelés phonons.

On considère le cas de l'argent, qui cristallise suivant une structure cubique à faces centrées et ne possède qu'un atome par maille élémentaire.

Les modes propres de vibrations sont au nombre de  $3N_a$  pour un cristal de  $N_a$  atomes correspondants aux  $3N_a$  degrés de liberté de déplacement de ces atomes. Dans un cristal massif possédant une invariance par translation, chacun de ces modes, de pulsation  $\omega$ , est caractérisé par son vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  et son état de polarisation (direction du vecteur propre de déplacement par rapport à  $\mathbf{k}$ ). La représentation de cet ensemble de modes propres consiste en un tracé des diverses courbes de dispersion  $\omega(\mathbf{k})$  pour des directions de haute symétrie (Figure I.12). Le nombre de branches est donc de 3 ici (c'est le nombre de degrés de liberté par maille primitive). Selon des directions de haute symétrie ([100], [111]) les polarisations sont soit longitudinales, soit transverses, celle-ci étant doublement dégénérée.

Dans l'approximation d'un modèle simple à constantes de forces  $C_{L,T}$  entre premiers atomes voisins de masse  $m$  espacés de  $a$ , la relation de dispersion pour les modes transverses (T) et longitudinaux (L) s'écrit :

$$\omega(\mathbf{k})_{L,T} = \sqrt{\frac{4C_{L,T}}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad (\text{I.29})$$

Les courbes de dispersion de l'argent sont représentées sur la figure I.12a pour la 1ère zone de Brillouin dans la direction [111]. En centre de zone, vers  $k = 0$ , la relation de dispersion est linéaire. En effet, en reprenant l'expression de l'équation (I.29), on peut calculer la vitesse de groupe d'un paquet d'ondes de déformation du réseau :

$$v_{L,T} = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \sqrt{\frac{C_{L,T}a^2}{m}} \cos \frac{ka}{2} \quad (\text{I.30})$$

Dans la limite des grandes longueurs d'onde, proche du centre du zone, on obtient une expression indépendante de  $k$ , qui n'est autre que la vitesse du son, d'où la dénomination de modes acoustiques, transverses ou longitudinaux.

$$v_{L,T} = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \sqrt{\frac{C_{L,T}a^2}{m}} \quad (\text{I.31})$$

#### I.B.1.b Cristal diatomique

Dans un cristal possédant 2 atomes par maille primitive, le nombre de degrés de liberté est doublé (6 déplacements possibles par maille), ce qui conduit à 6

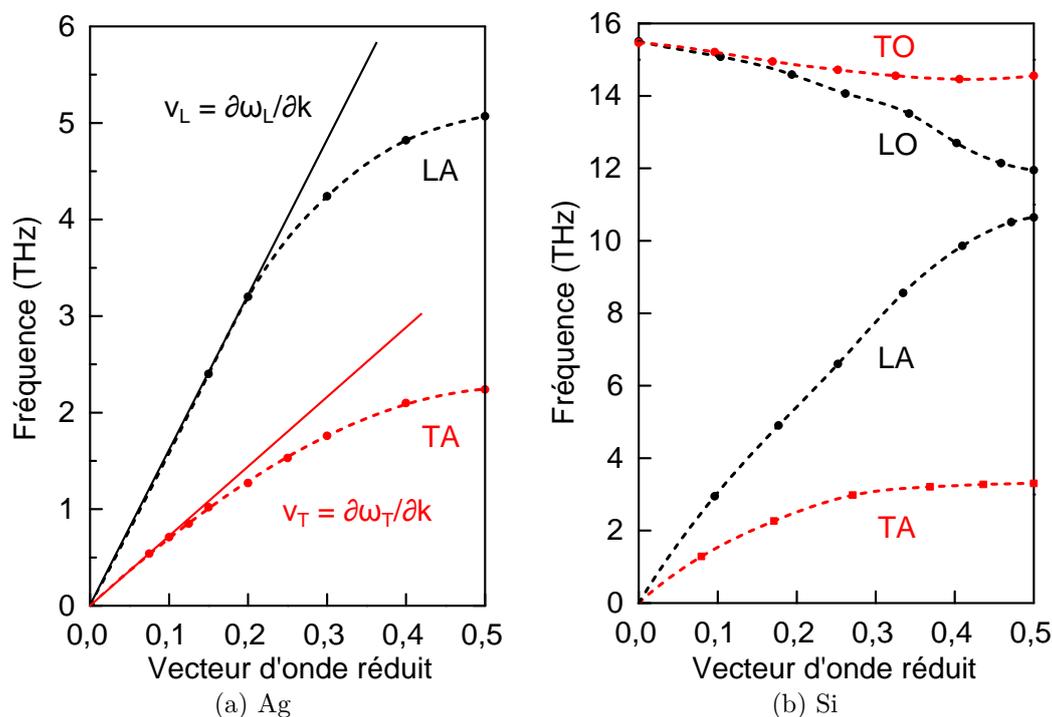


FIGURE I.12 – Courbes de dispersion de l'argent (a) et du silicium (b) dans la direction [111] selon [Kamitakahara et Brockhouse, 1969] et [Tubino, 1972].

branches (courbes de dispersion). Compte tenu de la présence systématique des 3 branches acoustiques (caractérisées par  $\omega \rightarrow 0$  en centre de zone), apparaissent donc 3 branches optiques (caractérisées par  $\omega \neq 0$  en centre de zone).

Le silicium cristallise dans une structure de type diamant et possède 2 atomes par maille primitive. Ses courbes de dispersion dans la direction [111] sont représentées sur la figure I.12b. On retrouve les modes longitudinaux et transverses acoustiques, LA et TA, mais également des modes longitudinaux et transverses optiques, LO et TO. Il est cependant important de noter que la dénomination optique et acoustique ne peut être appliqué en toute rigueur qu'en centre de zone, car en bord de zone, les modes optiques et acoustiques peuvent être dégénérées, comme on l'observe au point X du silicium.

Les modes optiques correspondent à des déplacements des atomes en opposition de phase les uns par rapports aux autres comme représenté sur la figure I.13. Si ces atomes possèdent des charges opposées, un champ électrique tel qu'une onde lumineuse peut venir exciter ces modes en centre de zone, d'où leur nom de branches optiques.

Nous y reviendrons par la suite, mais il est intéressant de noter dès maintenant qu'une grande partie des modes du silicium vibrent au delà de la fréquence maximale de l'argent. Cette différence est principalement due à la différence de masse entre les deux type d'atome ( $m_{\text{Si}} = 28 \text{ u}$  et  $m_{\text{Ag}} = 108 \text{ u}$ ).

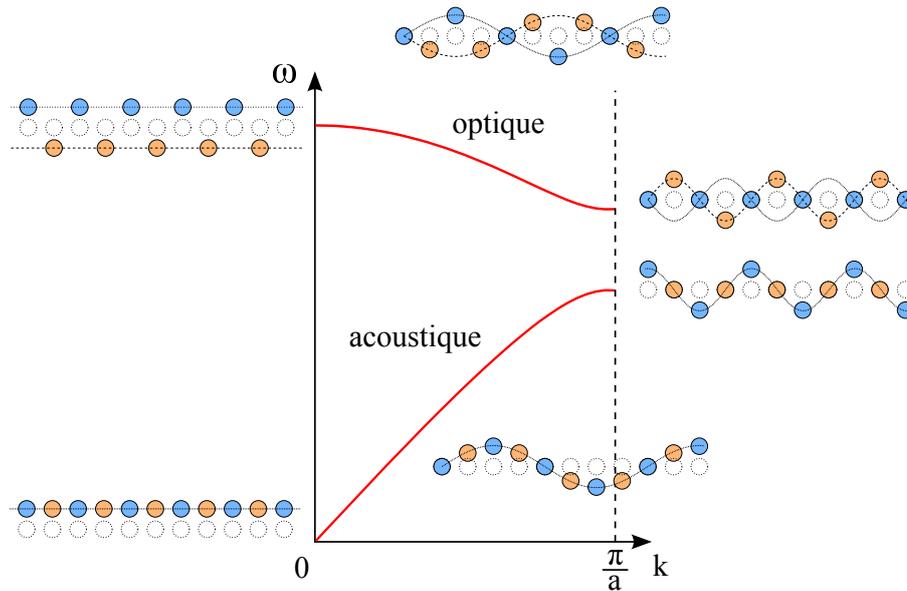


FIGURE I.13 – Schéma représentant les différents modes de vibrations dans un cristal diatomique pour les modes transverses. En centre de zone, la branche optique se caractérise par des mouvements des atomes en opposition de phase, et la branche acoustique par des mouvements en phase.

### I.B.1.c Vibrations de nanoparticules

Les exemples précédents valent pour des cristaux massifs. Dans notre étude, nous nous intéressons à des NPs de tailles de l'ordre de 1 à 10 nm, comprenant donc entre plusieurs centaines et plusieurs dizaines de milliers d'atomes. Il est donc tout à fait pertinent d'utiliser les résultats obtenus sur des cristaux massifs pour étudier les vibrations des NPs. Cependant, lorsque la taille du système étudié est réduite, on ne peut plus définir de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , et en toute rigueur, le terme de phonon ne peut plus être employé.

Un effet de confinement conduit à la quantification des modes de longueur d'onde voisine de la taille des NPs, et le continuum des modes de grande longueur d'onde ( $\mathbf{k} \approx \mathbf{0}$ ) disparaît. On a également une perte de symétrie de translation, remplacée par des symétries liées à la forme des NPs. Lorsque celles-ci sont sphériques, on retrouve les harmoniques sphériques et les nombres entiers  $(\ell, m_\ell)$  correspondant, avec la dégénérescence  $2\ell + 1$  si la sphère est isotrope.

En 1882, Horace Lamb proposa une solution pour décrire les modes de vibration propre d'une sphère élastique isotrope dans l'approximation des milieux continus [Lamb, 1882]. Il s'agit là d'une description tout à fait comparable aux modes de vibrations d'une corde de longueur finie, mais non plus pour un système à une dimension mais à trois dimensions. La résolution des équations régissant ses vibrations n'entre pas dans le cadre de ce travail, mais nous pouvons néanmoins préciser leurs caractéristiques principales.

On distingue les modes sphéroïdaux des torsionnels, correspondant respectivement à des vibrations avec et sans changement du volume de la sphère considérée.

Pour chacun d'eux, on classe les différents modes à l'aide des nombres quantiques  $\ell$  et  $n$ ,  $\ell$  représentant le moment angulaire et  $n$  l'harmonique. Deux modes sphéroïdaux  $\ell = 0$  et  $\ell = 2$  sont représentés sur la figure I.14. Les modes torsionnels ne sont pas présentés car la forme de la particule n'est pas modifiée ce qui rend difficile sa représentation sans animation. On pourra visualiser quelques modes propres de vibration d'une sphère homogène, isotrope et libre grâce aux calculs de L. Saviot<sup>1</sup>.

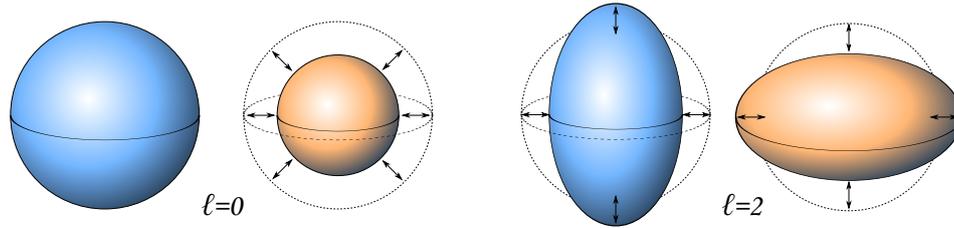


FIGURE I.14 – Représentation des 2 modes propres de vibration sphéroïdaux d'une NP,  $\ell = 0$  et  $\ell = 2$

Pour une sphère de diamètre  $D$ , la fréquence d'un mode propre de vibration est donnée par [Palpant *et al.*, 1999] :

$$\nu_{n,\ell} = \frac{X_{n,\ell}}{D} \quad (\text{I.32})$$

où le coefficient  $X_{n,\ell}$  dépend de la vitesse du son, de la symétrie et des conditions aux limites de la sphère.

L'observation expérimentale des modes de vibration que nous venons de décrire est possible grâce à la spectroscopie Raman de très basse fréquence, une technique de mesure optique tout à fait adaptée à l'étude de nos échantillons. C'est donc l'objet de la partie suivante.

## I.B.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse optique utilisant le phénomène de la diffusion inélastique de la lumière. Un faisceau laser est envoyé sur un matériau donné, et on mesure l'intensité diffusée (souvent le nombre de photons diffusés et détectés) en fonction du décalage entre la fréquence des photons incidents et celle des photons diffusés. Ce décalage est mesuré le plus souvent en  $\text{cm}^{-1}$  ( $1 \text{ cm}^{-1} \approx 30 \text{ GHz}$ ) et permet de remonter aux propriétés vibrationnelles du milieu.

Le couplage entre la lumière incidente et les modes de vibration du solide s'effectue par l'intermédiaire des électrons. La diffusion Raman peut donc être décrite comme le résultat de la modulation de la susceptibilité électronique  $\delta\chi_e$  du solide, en particulier par ses modes de vibration.

1. <http://icb.u-bourgogne.fr/nano/manapi/saviot/deform/index.html>

### I.B.2.a Approche classique

Afin d'expliquer les processus qui interviennent dans la diffusion Raman, on utilise le modèle simple d'un cristal infini de susceptibilité diélectrique  $\chi_e$  soumis à un champ électrique incident  $\mathbf{E}_i$  de la forme :

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_{i0} \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (\text{I.33})$$

avec  $\omega_i$  sa pulsation,  $\mathbf{k}_i$  son vecteur d'onde et  $\mathbf{e}_i = \mathbf{E}_{i0}/\|\mathbf{E}_{i0}\|$  son état de polarisation. Ce champ induit dans le cristal une polarisation volumique telle que :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E}_i \quad (\text{I.34})$$

Cette approche macroscopique peut être utilisée pour étudier la diffusion par les modes de vibration du réseau qui ont pour effet de moduler la susceptibilité électrique. Les déplacements des atomes du réseau associés à un mode propre de vibration  $(\omega_j, \mathbf{q}_j)$  peuvent se mettre sous la forme d'ondes planes :

$$\mathbf{Q}_j(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Q}_{j0} \cos(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r} - \omega_j t) \quad (\text{I.35})$$

Et en considérant les modifications dues à ces déplacements comme de simples perturbations, on effectue un développement de Taylor à l'ordre 1 de la susceptibilité et on obtient alors :

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \varepsilon_0 \left( \chi_e + \left( \frac{\partial \chi_e}{\partial \mathbf{Q}_j} \right)_0 \mathbf{Q}_j \right) \mathbf{E}_i \\ &= \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) + \\ &\quad \frac{\varepsilon_0}{2} \left( \frac{\partial \chi_e}{\partial \mathbf{Q}_j} \right)_0 \mathbf{Q}_{j0} \cdot \mathbf{E}_0 \cos[(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}_j) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_j)t] + \\ &\quad \frac{\varepsilon_0}{2} \left( \frac{\partial \chi_e}{\partial \mathbf{Q}_j} \right)_0 \mathbf{Q}_{j0} \cdot \mathbf{E}_0 \cos[(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}_j) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_j)t] \end{aligned} \quad (\text{I.36})$$

D'après l'équation (I.36) on distingue donc trois ondes diffusées différentes :

- Une onde de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_d = \mathbf{k}_i$  et de pulsation  $\omega_d = \omega_i$ , la lumière diffusée (à l'ordre 0) ayant la même pulsation que la lumière incidente on parle de diffusion élastique Rayleigh. Cette contribution sera étudiée à l'aide de la réflectance car elle ne dépend que de  $\chi_e$ .
- Une onde de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_d = \mathbf{k}_i - \mathbf{q}_j$  et de pulsation  $\omega_d = \omega_i - \omega_j$ . La pulsation de la lumière diffusée (à l'ordre 1) est ici inférieure à celle de la lumière incidente, on parle alors de diffusion Raman Stokes. Cette contribution dépend de la modulation  $\delta \chi_e$ .
- Une onde de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_d = \mathbf{k}_i + \mathbf{q}_j$  et de pulsation  $\omega_d = \omega_i + \omega_j$ . La pulsation de la lumière diffusée est cette fois supérieure à celle de la lumière incidente, cette diffusion est appelée Raman anti-Stokes. Cette contribution dépend également de la modulation  $\delta \chi_e$ .

L'équation (I.36) montre que les raies Stokes et anti-Stokes sont situées symétriquement de part et d'autre de la raie Rayleigh. Ainsi, il est possible de vérifier qu'une raie Stokes provient bien d'un processus Raman en vérifiant sa présence côté anti-Stokes. On pourra donc différencier les pics Raman de processus de photoluminescence, d'artefacts ou de raies du laser qui n'ont pas cette symétrie.

### I.B.2.b Section efficace et intensité de diffusion Raman

La section efficace différentielle de diffusion Raman est égale à [Hayes et Loudon, 1978] :

$$\sigma_d = \frac{\omega_d^3 \omega_i n_d V^2}{(4\pi c^2)^2 n_i} |\mathbf{e}_d \cdot \delta \chi_e \cdot \mathbf{e}_i|^2 \quad (\text{I.37})$$

où  $n_{i,d}$  et  $\omega_{i,d}$  sont respectivement les parties réelles des indices et les pulsations associées à la lumière incidente et diffusée,  $\mathbf{e}_i$  et  $\mathbf{e}_d$  leur polarisation.  $V$  est le volume total de l'échantillon.

L'intensité de diffusion Raman se définit comme le nombre de photons  $\mathcal{N}$  diffusés par seconde et collectés dans un angle solide  $\Delta\Phi$  pour une gamme de pulsation  $\Delta\Omega$ , et s'écrit :

$$I = \frac{d^2 \mathcal{N}}{\Delta\Phi \Delta\Omega} f(\omega_d, \mathbf{e}_d) \quad (\text{I.38})$$

où  $f(\omega_d, \mathbf{e}_d)$  est la fonction réponse du dispositif expérimental.  $d^2 \mathcal{N}$  s'exprime en fonction de la section efficace  $\sigma_d$  et on arrive à l'expression suivante de l'intensité dans le cas d'un matériel homogène et absorbant :

$$I = A \frac{(1 - R_i)(1 - R_d)}{\alpha_i + \alpha_d} \frac{\omega_d^3}{n_i n_d} |\mathbf{e}_d \cdot \delta \chi_e \cdot \mathbf{e}_i|^2 f(\omega_d, \mathbf{e}_d) \quad (\text{I.39})$$

où  $A$  est un facteur numérique,  $R_{i,d}$  et  $\alpha_{i,d}$  sont les facteurs de réflexion à l'interface et les coefficients d'absorption du cristal pour les photons incidents et diffusés. Tous ces paramètres, ainsi que la fonction de réponse du dispositif expérimental seront considérés comme constants sur la gamme de fréquence de notre étude, et on pourra donc simplement retenir la relation :

$$I \propto |\mathbf{e}_d \cdot \delta \chi_e \cdot \mathbf{e}_i|^2 \quad (\text{I.40})$$

Que cette diffusion soit provoquée par des modes de vibration des atomes ou par toute autre dynamique interne au matériau (électronique, magnétique, de relaxation) les sections efficaces Stokes et anti-Stokes sont reliées avec une très bonne approximation par [Hayes et Loudon, 1978] :

$$n(\omega, T) \sigma_S = [n(\omega, T) + 1] \sigma_{AS} \quad (\text{I.41})$$

avec  $n(\omega)$  le facteur de Bose défini par :

$$n(\omega, T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (\text{I.42})$$

d'où une intensité de diffusion côté anti-Stokes moins forte (il est toujours possible de créer des excitations avec un laser, alors que pour en détruire il faut qu'elles pré-existent). On peut alors écrire le rapport d'intensité de diffusion :

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = \frac{n(\omega) + 1}{n(\omega)} = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \quad (I.43)$$

Cette équation permet non seulement de corriger l'intensité des spectres Stokes et anti-Stokes, mais également de déterminer la température de l'échantillon étudié. En pratique, on se contente souvent de la mesure des spectres Stokes étant donné que pour des décalages en fréquence trop importants, c'est à dire pour  $\hbar\omega > k_B T$ , l'intensité de diffusion anti-Stokes tend rapidement vers 0.

### I.B.2.c Représentation graphique

Afin de bien comprendre l'origine de la diffusion Raman, et plus tard les règles de sélection qui la régissent, on peut représenter la susceptibilité  $\chi(t)$ , la polarisation  $P(t)$  et l'intensité Raman  $I(\omega)$  selon que les atomes sont fixes ou oscillants (modes de vibrations)(Fig. I.15).

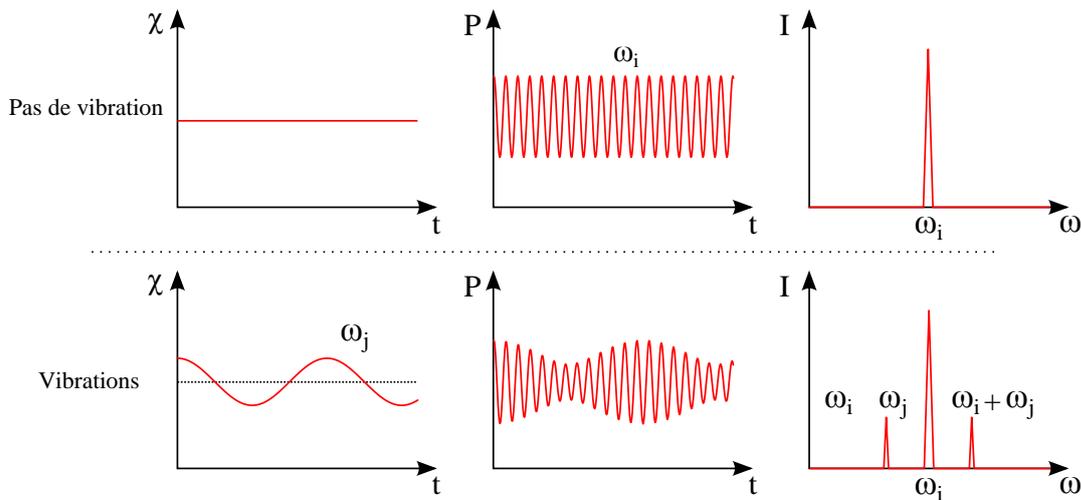


FIGURE I.15 – Modulation de la susceptibilité par les modes de vibration du réseau.

Sans vibration du réseau, la susceptibilité est constante et le nuage électronique va osciller à la fréquence du champ incident, comme la polarisation résultante. Par conséquent la diffusion va être purement élastique. On retrouve là la diffusion Rayleigh.

Si maintenant on considère la présence de vibrations, la susceptibilité va varier au cours du temps et ainsi la polarisation va être modulée par la fréquence des phonons. Cette modulation de la polarisation va alors induire une diffusion supplémentaire inélastique que l'on va retrouver sur le spectre Raman aux fréquences que l'on a déterminées dans l'équation (I.36).

### I.B.2.d Approche quantique

D'un point de vue quantique, on peut expliquer la diffusion Raman comme un processus de transitions entre états électroniques (Fig. I.16). On retrouve grâce à

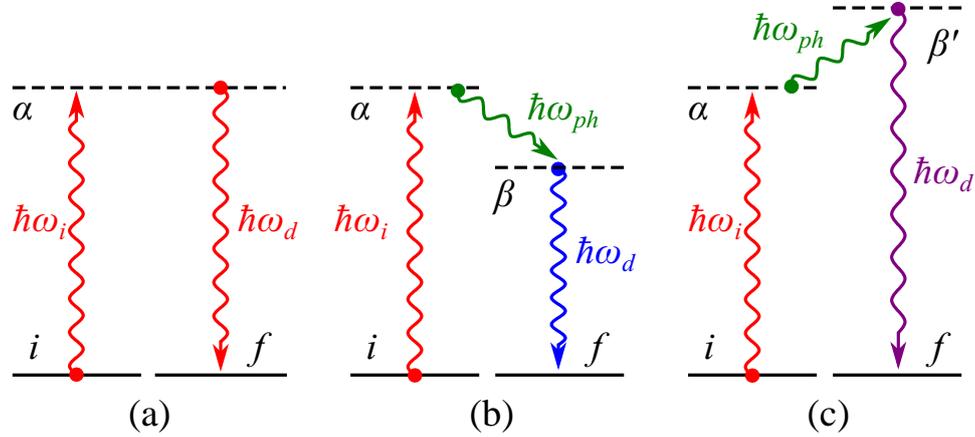


FIGURE I.16 – Diagrammes énergétiques des diffusions Rayleigh (a), Raman Stokes (b) et anti-Stokes (c).

cette approche les trois contributions de l'équation (I.36) :

- La diffusion Rayleigh où  $\hbar\omega_i = \hbar\omega_d$ , on absorbe puis émet un photon de même énergie en passant par un état virtuel intermédiaire  $\alpha$ .
- La diffusion Raman Stokes : On passe du niveau  $i$  à un état virtuel plus énergétique  $\alpha$ , puis on redescend à un état virtuel  $\beta$  en créant un phonon d'énergie  $\hbar\omega_{ph}$ , avant de revenir à l'état final  $f$  par émission d'un photon d'énergie  $\hbar\omega_d = \hbar\omega_i - \hbar\omega_{ph}$ .
- La diffusion Raman anti-Stokes : On passe du niveau  $i$  à un état virtuel plus énergétique  $\alpha$ , puis on monte à un état virtuel  $\beta'$  par absorption d'un phonon d'énergie  $\hbar\omega_{ph}$ , avant de revenir à l'état final  $f$  par émission d'un photon d'énergie  $\hbar\omega_d = \hbar\omega_i + \hbar\omega_{ph}$ .

La probabilité d'avoir une diffusion à une énergie  $\hbar\omega_d$  dépend de la capacité du cristal à absorber ou à émettre un phonon d'énergie  $\hbar\omega_{ph}$ , c'est à dire dépend de la population respective des niveaux  $\beta$  et  $\beta'$ . La distribution statistique de Boltzmann permet alors de rendre compte du rapport d'intensité entre l'intensité diffusée Stokes et anti-Stokes : les états de basses énergies étant plus peuplés, l'intensité de la diffusion Stokes est supérieure à celle de la diffusion anti-Stokes et on peut montrer que  $I_{Stokes} \propto n(\omega) + 1$  et  $I_{anti-Stokes} \propto n(\omega)$ . On retrouve donc le résultat classique de l'équation (I.43) sur le rapport des intensités.

De plus, lorsque l'énergie du photon incident (diffusé) coïncide avec celle d'une transition électronique du matériau étudié, l'état  $\alpha$  ( $\beta$  ou  $\beta'$ ) est réel. La probabilité de transition est exaltée et le processus Raman est dit *résonnant au photon incident (diffusé)*. Dans la suite, nous tirerons ainsi profit de l'exaltation de la section efficace

de diffusion Raman, en choisissant convenablement l'énergie d'excitation en fonction du matériau étudié.

Dans un souci d'uniformité, les décalages Raman ne seront pas présentés en  $\text{cm}^{-1}$  (unité de nombre d'onde) mais en Hz, la pulsation  $\omega$  ( $\text{rad s}^{-1}$ ) étant remplacée par la fréquence  $\nu$  (THz). Pour toutes les grandeurs on aura donc la correspondance :

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{c}{\lambda} = \frac{E}{h} \quad (\text{I.44})$$

c'est à dire pour les conversions d'unités :

$$1 \text{ THz} \Leftrightarrow 6,28 \times 10^{12} \text{ rad s}^{-1} \Leftrightarrow 33,3 \text{ cm}^{-1} \Leftrightarrow 4,14 \text{ meV} \quad (\text{I.45})$$

L'équation (I.43) peut donc s'écrire :

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) \quad (\text{I.46})$$

### I.B.2.e Règles de sélection

Si le photon incident a une énergie appartenant à la gamme du visible, on a  $\|\mathbf{k}_i\| \approx 10^7 \text{ m}^{-1}$ . En comparaison, on considère la dimension de la première zone de Brillouin :  $\pi/a \approx 10^{10} \text{ m}^{-1}$  où  $a$  est le paramètre de maille. La norme du vecteur d'onde incident ou diffusé est bien inférieure à la dimension de la première zone de Brillouin : les transitions électroniques induites par des photons sont toujours directes, c'est à dire avec un changement de vecteur d'onde négligeable. Ainsi, au premier ordre, et donc au premier ordre, seuls les modes de vibration de vecteurs d'onde proches du centre de zone,  $\mathbf{k}_{ph} \approx \mathbf{0}$ , pourront participer à la diffusion et être détectés en spectroscopie Raman. Il s'agit là d'une première limitation de détection. Cependant, il existe d'autres règles de sélection directement liées au principe même de la diffusion Raman.

Nous avons vu précédemment (Fig. I.15) que les vibrations du réseau cristallin modifient la susceptibilité et induisent donc une modulation de la polarisation qui entraîne alors la diffusion inélastique Raman. En réalité, les vibrations ne sont pas toujours responsables d'une modification de  $\tilde{\chi}$ , et le terme  $\partial\tilde{\chi}/\partial\mathbf{Q}_j$  peut ainsi être nul malgré la présence de phonons : tout mode Raman actif, c'est à dire capable de moduler la susceptibilité électronique, est observable uniquement si les règles de sélection l'autorisent. L'équation (I.40) montre bien qu'un mode ne peut être observé que si :

$$\mathbf{e}_d \cdot \delta\chi_e \cdot \mathbf{e}_i \neq 0 \quad (\text{I.47})$$

Grâce à l'analyse de la symétrie des modes de vibrations, formalisée par la théorie des groupes, on peut prévoir leur activité et leur observation dans une configuration expérimentale donnée. Pour certaines polarisations et géométries de diffusion, l'intensité de diffusion Raman est donc nulle.

La théorie des groupes prévoit ainsi pour les modes de vibrations de nanosphères que [Duval, 1992] :

- les modes torsionnels ne sont pas Raman actifs,
- parmi les modes sphéroïdaux, seuls les modes sphériques ( $\ell = 0$ ) et quadrupolaires ( $\ell = 2$ ) sont Raman actifs (modes représentés sur la Figure I.14).

### I.B.2.f Dispositif expérimental

Lorsque l'on souhaite mesurer un signal Raman, on se heurte à deux principaux problèmes : l'intensité de la raie Rayleigh est bien supérieure à celle du signal Raman, et certaines fréquences mesurées sont très proches de celle du laser. Pour résoudre ces problèmes et mesurer correctement un spectre Raman, on doit avoir un taux de réjection élevé, et une très bonne résolution spectrale.

Le schéma de principe d'un banc de mesure est représenté sur la Figure I.17. On y trouve un laser, un microscope permettant de focaliser le faisceau incident

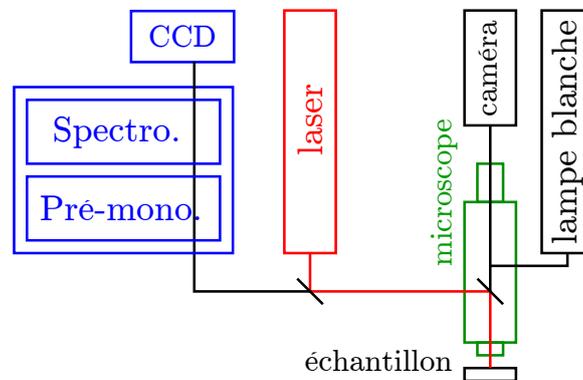


FIGURE I.17 – Dispositif expérimental nécessaire à la mesure d'un spectre Raman.

et de collecter les photons diffusés, une lampe blanche et une caméra pour faciliter l'observation. La dernière partie comprend un pré-monochromateur qui permet de rejeter l'excitatrice et de sélectionner une plage en fréquence, un spectrographe qui va disperser le spectre Raman, et enfin une caméra CCD qui va enregistrer le signal.

Un exemple de spectre Raman est tracé sur la Figure I.18. Celui-ci a été enregistré sur un échantillon composé d'une matrice de SiN déposée sur un substrat de silicium et contenant des NPs d'argent. La longueur d'onde de l'excitatrice est de 530 nm, pour une puissance de 50 mW en sortie du laser. Les détails de cette architecture et le choix de cette longueur d'onde seront explicités dans le chapitre suivant, ce spectre n'ayant ici qu'une valeur d'exemple de mesure.

L'intensité mesurée est reportée suivant le décalage en fréquence par rapport à la raie Rayleigh située en 0. Cette dernière est filtrée afin de ne pas saturer le détecteur. De part et d'autre, on observe une diffusion Raman Stokes et anti-Stokes symétrique en fréquence, avec cependant une décroissance exponentielle de l'intensité côté anti-Stokes, comme prévue par l'équation (I.46). Nous reviendrons plus en détail sur l'origine des différentes contributions à ce spectre, mais on peut déjà attribuer les pics proches de 9 THz, 15 THz et 28 THz au substrat de silicium, et la remontée proche de la raie Rayleigh à la présence d'argent dans la matrice.

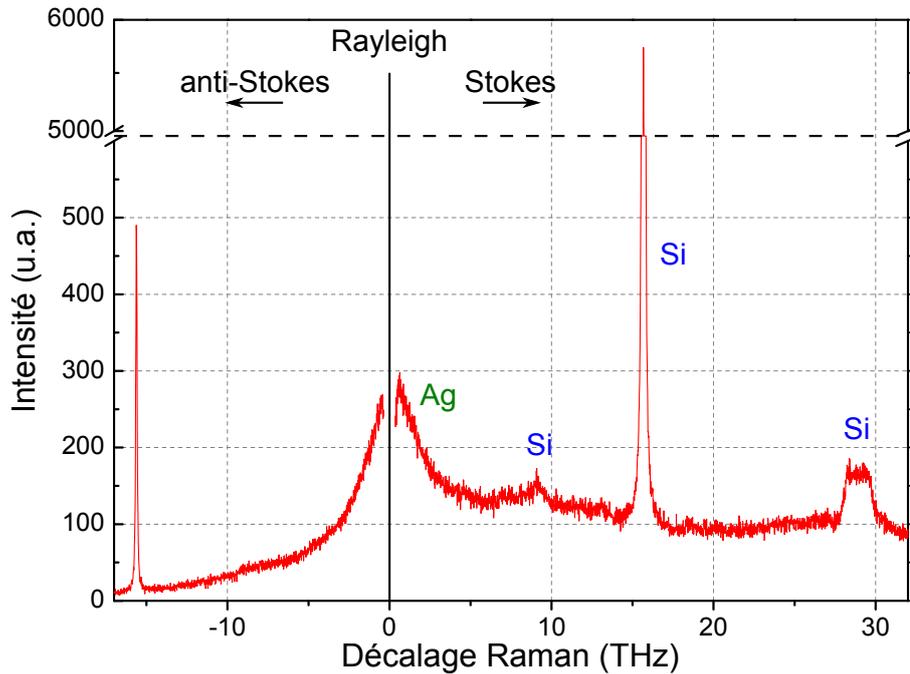


FIGURE I.18 – Spectre Raman

En considérant le pic de plus forte intensité situé vers 15 THz, correspondant au mode optique à  $k = 0$  (ou de grande longueur d'onde) du silicium (Voir Fig. I.12b), on peut calculer la température de l'échantillon en utilisant l'équation (I.46) :

$$T = \frac{h\nu}{k_B} \left( \ln \frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} \right)^{-1} = \frac{h\nu}{k_B} \left( \ln \frac{5733}{481} \right)^{-1} = 302 \text{ K} \quad (\text{I.48})$$

On trouve une température tout à fait cohérente avec un échauffement local très limité de notre échantillon, dû à une puissance laser très modérée à son niveau.

De la même manière que la mesure de la réflectance optique permet d'étudier les propriétés électroniques des échantillons, la spectrométrie Raman sur une large gamme de fréquence (Stokes et anti-Stokes, de basses fréquences) va donc pouvoir nous renseigner sur leurs propriétés vibrationnelles. Nous l'avons vu, si ces techniques sont parfaitement adaptées à la caractérisation de matériaux massifs, elles le sont tout autant pour des systèmes nanométriques tels que les NPs.

Nous n'avons dans ce chapitre qu'abordé de façon générale ces techniques optiques, et avant de détailler leurs utilisations, il nous faut décrire avec précision le type d'échantillon qui va être étudié. Nous verrons que non seulement les paramètres de mesure doivent être choisis avec précaution, mais inversement, que les échantillons eux mêmes doivent être conçus de manière à faciliter leur étude.



## Chapitre II

# Nanostructures plasmoniques enterrées

L'ENJEU majeur de notre travail est de proposer un système plasmonique original répondant à un cahier des charges précis. Nous souhaitons concevoir une architecture avec le moins de contraintes expérimentales que possible, tant au niveau de sa conception que de son utilisation, permettant de maximiser la résonance plasmon des NPs, afin de faciliter leur étude et d'exploiter au mieux leurs propriétés. Il nous faut donc éviter tout problème de contamination, d'oxydation ou de dissémination des NPs, sans que cela ne nécessite de procédé de fabrication trop complexe. Chaque paramètre de notre système d'étude doit donc être adapté en ce sens et il est important de souligner ici le rôle clé de l'architecture de nos échantillons.

En effet, ceux-ci ne sont pas simplement les *observés* de notre travail, mais font partie intégrante du dispositif de mesure. C'est ce concept que nous qualifions de *spectro-inside* : l'environnement dans lequel sont placées nos NPs, l'intégralité de nos échantillons, est conçue de manière à optimiser les mesures en spectroscopie optique que nous effectuerons. L'outil de mesure est ici situé en partie à l'intérieur même de l'objet étudié.

Comme nous l'avons vu, ce sont les NPs d'argent qui présentent la meilleure réponse plasmonique dans le spectre du visible. Cependant, c'est bien souvent l'or qui est utilisé dans ce domaine. En effet, la forte tendance à l'oxydation de l'argent le rend difficilement utilisable à l'air ambiant. La solution proposée pour palier à ce problème, est d'utiliser l'implantation ionique pour enfouir les NPs à une distance contrôlée sous la surface plane d'une matrice diélectrique.

Dans ce chapitre, nous détaillerons donc l'ensemble des caractéristiques de nos échantillons. Nous commencerons par présenter l'implantation ionique à basse énergie, puis la microscopie électronique en transmission (TEM), nécessaire à leur observation. Nous discuterons des différents paramètres influençant la formation des NPs dans la silice ainsi que dans le nitrure de silicium. Enfin, nous décrirons les différentes possibilités de structurations dans le plan et en profondeur avant de terminer par l'observation de l'organisation spontanée des NPs sous certaines conditions d'implantation.

## II.A Conception des échantillons

### II.A.1 Implantation ionique

L'implantation ionique est un procédé d'ingénierie des matériaux qui consiste à bombarder un échantillon avec des ions accélérés, afin de les faire rentrer à une distance et en des endroits contrôlés sous la surface. La plupart du temps, ce procédé est surtout utilisé pour du dopage des semiconducteurs de dispositifs électroniques. L'originalité de notre travail est son utilisation pour former des NPs d'argent dans une matrice de dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  ou de nitrure de silicium  $\text{SiN}$ . L'implanteur ionique Varian 200A2 que nous avons utilisé au CEMES a été modifié pour permettre des implantations à des énergies très faibles, de l'ordre du keV, quand un implanteur industriel travaille à des énergies comprises entre plusieurs dizaines et plusieurs centaines de keV. Ceci est possible grâce à un module de décélération particulier, situé à l'arrière de la chambre d'implantation.

Le schéma de principe est représenté sur la figure II.1. Des ions sont générés à

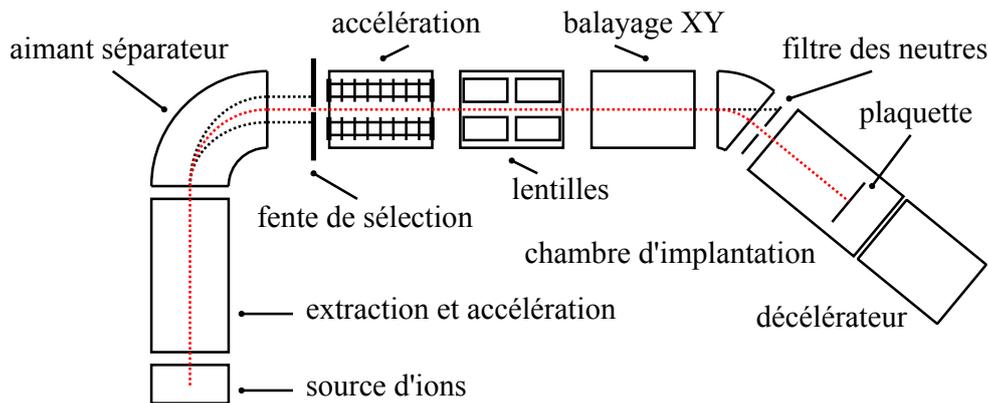


FIGURE II.1 – Schéma simplifié de l'implanteur ionique installé au CEMES.

partir d'une source solide (ou poudre) dans un plasma, puis sont extraits et accélérés. Un aimant séparateur couplé à une fente de sélection permet alors de trier les ions souhaités en fonction de leur rapport masse sur charge. Dans notre cas, ce sont les ions argent de forme isotopique  $^{107}\text{Ag}$  de masse atomique 106,90 uma qui sont conservés. Ils sont ensuite accélérés avec l'énergie choisie. Le faisceau d'ions est mis en forme grâce à des lentilles électrostatiques, et un système de balayage en X et en Y permet d'implanter la plaquette de façon uniforme. Juste avant d'arriver dans la chambre d'implantation, le faisceau est dévié pour éliminer les ions neutralisés qui ne pourraient pas être comptabilisés lors de l'implantation. Le module de décélération situé après la chambre d'implantation permet grâce à l'application d'un potentiel, de freiner les ions, afin d'atteindre des vitesses très faibles inférieures au keV.

Le flux d'ions atteignant la surface de l'échantillon correspond à un courant, et l'intégration de celui-ci sur la surface totale de balayage permet de connaître la quantité de matériau introduite dans la matrice. On appelle cette quantité la dose  $D$ , et on la mesure en ions par unité de surface ( $\text{cm}^{-2}$ ).

## II.A.2 Observations TEM

### II.A.2.a Microscopie électronique en transmission

Les NPs se formant dans la matrice de silice, aucune technique de caractérisation de surface n'est utilisable pour étudier nos échantillons. Afin d'en avoir des images très précises, nous les avons donc observés en utilisant la microscopie électronique en transmission (TEM).

La résolution maximale que l'on peut atteindre avec un microscope optique dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  des photons utilisés et de l'ouverture numérique  $NA$  de l'appareil d'observation. Ainsi, la résolution d'un microscope, c'est à dire la distance minimale entre 2 points, nécessaire pour les distinguer, est égale à :

$$R = \frac{0.61\lambda}{NA} \quad (\text{II.1})$$

La résolution d'un microscope optique est donc de l'ordre de 400 nm au centre du spectre visible.

La longueur d'onde d'un faisceau d'électrons s'exprime comme  $\lambda_e = h/p$  où  $h$  est la constante de Planck et  $p$  la quantité de mouvement des électrons. Si ces électrons sont accélérés jusqu'à acquérir une énergie cinétique relativiste  $E_c$ , cette longueur d'onde est donnée par la relation :

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2mE_c \left(1 + \frac{E_c}{2E_0}\right)}} \quad (\text{II.2})$$

où  $m$  et  $E_0$  sont respectivement la masse et l'énergie au repos de l'électron.

Lorsque l'énergie cinétique atteint  $E_c = 300$  keV, on arrive à une longueur d'onde d'environ 2 pm. On devrait donc avoir théoriquement, si les microscopes étaient parfaits, une résolution de l'ordre du picomètre. En pratique, différentes aberrations (sphérique, chromatique, astigmatisme) viennent diminuer cette résolution. Pour limiter ce phénomène, certains microscopes possèdent des correcteurs d'aberrations et on peut actuellement atteindre une résolution de 80 pm avec le microscope Hitachi I2TEM installé récemment au CEMES.

Le schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission standard (sans correcteur d'aberration) est représenté sur la figure II.2. Des électrons sont émis par un canon à électron en haut de la colonne, puis des lentilles électromagnétiques focalisent le faisceau sur l'échantillon. Une partie de celui ci est transmise alors qu'une autre va être diffractée. Selon le mode d'observation choisi, des lentilles vont alors former une image, ou respectivement un cliché de diffraction, sur un écran fluorescent ou sur une caméra CCD. Après traitement, on obtient des informations structurelles sur l'échantillon.

L'observation d'un échantillon ne peut être réalisée que si celui-ci est aminci suffisamment jusqu'à être transparent aux électrons soit quelques dizaines de nanomètres.

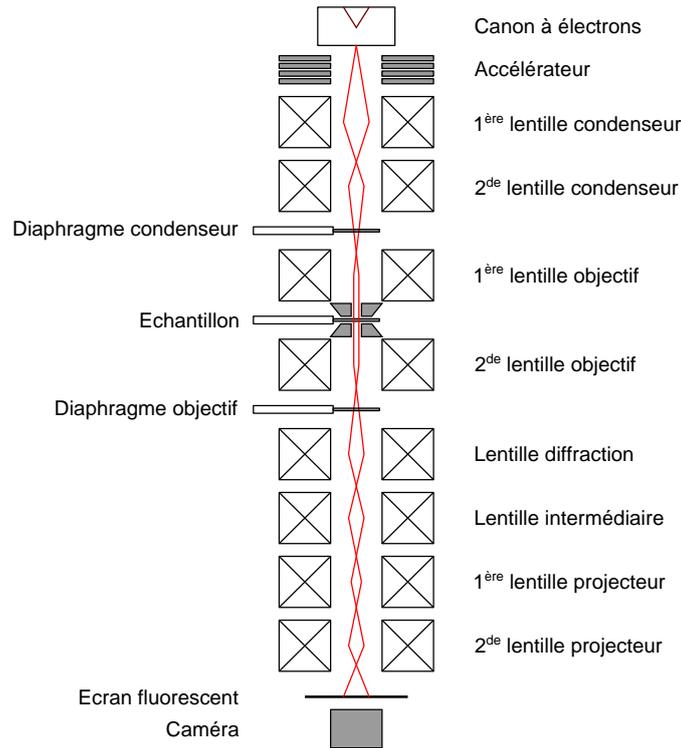


FIGURE II.2 – Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission.

### II.A.2.b Observation des échantillons

Les observations TEM ont été réalisées grâce à un microscope Philips CM30 équipé d'un canon à filament  $\text{LaB}_6$  opérant 300 keV, et grâce à un microscope FEI Tecnai équipé d'un canon à émission de champ et d'un correcteur d'aberration sphérique opérant à 200 keV. Les échantillons ont été préparés pour observation en vue en coupe ou en vue plane par une méthode standard de meulage, de creusement et d'amincissement à l'aide d'un faisceau d'ion  $\text{Ar}^+$  jusqu'à atteindre la transparence aux électrons.

La figure II.3 présente la structure typique de nos échantillons en vue plane (a) et en coupe (b), ainsi qu'un cliché en haute résolution en encart. On observe sur la vue en coupe de nombreuses particules sphériques réparties dans un plan à quelques nanomètres sous la surface de  $\text{SiO}_2$ . Le cliché en haute résolution permet de vérifier la cristallinité des NPs en mesurant la distance de  $2,3 \text{ \AA}$  entre les plans (111) de l'argent. Nous pouvons également remarquer que malgré l'implantation, la surface de l'échantillon reste plane, avec une rugosité inférieure à 1 nm.

Différentes caractéristiques des échantillons peuvent être modifiées en jouant sur les paramètres de l'implantation. On peut ainsi agir sur la taille des NPs, leur quantité ou encore la distance qui les sépare de la surface. Comme nous allons le voir, cette maîtrise est limitée, notamment à cause d'un effet de récession de surface et d'une saturation de la matrice.

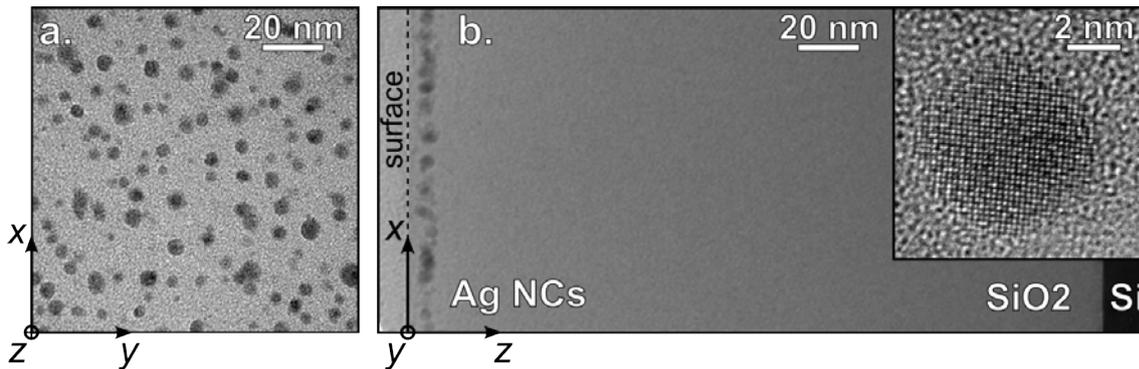


FIGURE II.3 – Images TEM en champ clair d'un échantillon de  $\text{SiO}_2$  implanté à  $4,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  avec une énergie de 3 keV. Images en vue plane (a) et en coupe (b). En encart : Image haute résolution d'une NP isolée.

### II.A.3 Formation des nanoparticules

La formation des NPs d'argent dans la silice se produit durant l'implantation, sans étape de recuit, comme observé systématiquement dans les études abordant ce type d'implantation [Liu *et al.*, 1998, Tsang *et al.*, 2006]. Ce phénomène se produit lorsque la concentration en ions argent est supérieure au seuil de solubilité et est due à la grande diffusivité de l'argent dans la silice [Stepanov, 2010]. Cette particularité contraste avec ce que l'on observe dans d'autres types d'implantations comme celle d'ions silicium dans de la silice. Dans ce cas, un recuit est nécessaire au delà de  $800^\circ\text{C}$  pour permettre la séparation de phase entre Si et  $\text{SiO}_2$ .

La formation des NPs d'argent peut se décomposer en trois étapes :

- La formation commence par la *nucléation*. Lorsque la concentration en atomes implantés est suffisante, des germes apparaissent grâce à des impuretés, des défauts ou aidés par l'élévation de la température provoquée soit par l'implantation dans le cas de l'argent, soit par un recuit thermique.
- Puis suit une phase de *croissance*. Lorsque la concentration nécessaire à la germination n'est plus suffisante, les atomes implantés vont permettre aux germes de croître pour former les NPs.
- Une fois que l'ensemble des atomes implantés a été "consommé" pour la croissance, un équilibre thermodynamique doit être trouvé entre les différentes particules. Le système doit en effet minimiser son énergie et ceci se traduit par une diminution de l'énergie d'interface entre particules et matrice. Dans cette optique, les particules prennent une forme sphérique, et les grosses particules vont être privilégiées. Cette étape, appelée *mûrissement d'Ostwald*, provoque donc la disparition des petites particules au profit des grosses.

### II.A.4 Profils d'implantations

Lors de l'implantation, les ions vont perdre leur énergie suivant deux phénomènes : soit par interactions inélastiques avec les électrons de valence de la cible,

soit par collisions élastiques successives avec les noyaux atomiques. Dans le premier cas, leurs trajectoires ne vont pas être modifiées. En revanche dans le second cas, outre la perte d'énergie, les ions vont être fortement déviés, et par un processus de collisions en cascades, de nombreux atomes vont être déplacés dans la matrice, introduisant ainsi des défauts dans celle-ci.

Chaque ion pénétrant dans la matrice va donc avoir une trajectoire particulière que l'on ne peut pas prévoir avec précision. En revanche, la population des ions étant très importante, l'ensemble des trajectoires peut être traité de façon statistique, et on peut définir une profondeur moyenne d'implantation  $R_p$  avec un écart type  $\Delta R_p$ . Plus l'énergie d'implantation est importante, plus les ions vont s'enfouir profondément dans la matrice, et plus on va élargir la distribution en profondeur.

Plusieurs études ont tenté de définir quelle distribution serait la plus correcte pour décrire l'implantation ionique. La distribution en profondeur  $z$  de tous les ions est généralement modélisée par une gaussienne :

$$N(z) = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} e^{-\frac{(z-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}} \quad (\text{II.3})$$

Cependant, afin d'obtenir des profils plus proches de la réalité, les fonctions de Pearson (dont la gaussienne fait partie) sont souvent utilisées. Malgré les avis contradictoires, on peut dire que les distributions de Pearson de type I, IV et VI sont envisageables dans le cas d'implantations dans une matrice amorphe [Ashworth *et al.*, 1990]. On pourra utiliser l'une de celles-ci ou une gaussienne selon les paramètres de l'implantation.

Nous ne détaillerons pas en détail ici toutes les distributions de Pearson. Nous pouvons cependant préciser qu'elles sont solutions de l'équation différentielle :

$$\frac{dN(x)}{dx} = \frac{(x-a)N(x)}{b_0 + b_1x + b_2x^2} \quad (\text{II.4})$$

Où  $x = z - R_p$ , et  $a$ ,  $b_0$ ,  $b_1$  et  $b_2$  les paramètres de la fonction de Pearson considérée. La fonction de Pearson IV que nous allons utiliser dans la suite est de la forme :

$$N(z) = K \left[ 1 + \left( \frac{z - R_p}{A} - \frac{n}{r} \right)^2 \right]^{-m} \exp \left[ -n \arctan \left( \frac{z - R_p}{A} - \frac{n}{r} \right) \right] \quad (\text{II.5})$$

où  $r = -(2 + 1/b_2)$ ,  $n = -rb_1(4b_0b_2 - b_1^2)^{-1/2}$ ,  $m = -1/2b_2$  et  $A = mrb_1/n$  [Ashworth *et al.*, 1990].

L'ensemble des paramètres de l'implantation peut être pris en compte et utilisé dans des simulations numériques pour prévoir ces profils. Le logiciel TRIM permet de calculer la trajectoire des ions implantés dans une matrice en fonction des différents paramètres de l'implantation. Nous utiliserons également le logiciel TRIDYN, similaire à TRIM, mais qui calcule de façon dynamique la répartition des ions dans la matrice, en prenant en compte la modification de la composition de celle-ci. Cette différence entre les deux logiciels implique des temps de calculs nettement supérieurs avec TRIDYN.

Un exemple de simulations est donné sur la figure II.4. Nous avons simulé une implantation d'ions argent à 10 keV dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  de densité  $2,2 \text{ g cm}^{-3}$  à l'aide des deux logiciels. On constate que les deux profils calculés sont assez sem-

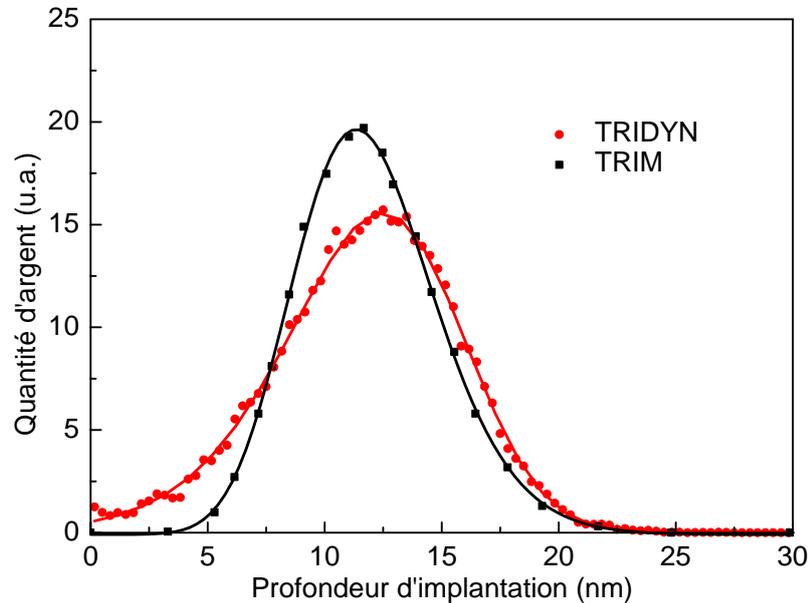


FIGURE II.4 – Profils d'implantations théoriques calculés à l'aide des logiciels TRIDYN et TRIM. Les points calculés suivent bien des distributions de Pearson IV mais différentes selon les logiciels. Les courbes obtenues ont été normalisées.

blables. La position du maximum de chaque courbe est situé vers  $R_p = 12 \text{ nm}$ , et les courbes peuvent être modélisées à l'aide de distributions Pearson IV. On note cependant que pour TRIM, presque aucun ion ne sera présent dans une bande d'environ 5 nm sous la surface, contrairement à TRIDYN. En revanche, entre 8 nm et 14 nm, TRIM prévoit plus d'argent que TRIDYN. Cette différence s'explique par l'approche dynamique de TRIDYN. En effet, après un certain temps d'implantation, les ions ne sont plus uniquement implantés dans la matrice de  $\text{SiO}_2$  mais dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  contenant des ions argent. La composition changeant, la densité change également et modifie le trajet des ions. Ils sont moins nombreux à atteindre la profondeur de 12 nm mais restent plus proches de la surface.

## II.B Contrôle de la synthèse des nanoparticules

### II.B.1 Effet de l'énergie d'implantation

Le module de décélération de l'implanteur ionique nous permet de contrôler l'énergie cinétique des ions argent implantés dans une gamme de très basses énergies descendant jusqu'à 0,6 keV. Ainsi, il est possible de modifier la distance entre la surface des particules et la surface libre de la matrice à l'échelle du nanomètre. C'est ce *gap spatial* que devront franchir les électrons, les ions ou les photons pour coupler les NPs avec ce qui sera en surface (molécule, film,...).

Plus l'énergie d'implantation est élevée, plus les ions seront enfouis profondément. Dans une matrice de  $\text{SiO}_2$ , le gap varie de 3,5 nm à 12 nm lorsque l'énergie augmente de 0,6 keV à 10 keV comme on le voit sur la figure II.5. Pour cette observation, les doses d'implantation ont été choisies de manière à avoir une concentration d'environ 17% at. au  $R_p$  (c'est à dire 17% d'ions argent à la profondeur  $R_p$  dans les simulations TRIDYN), soit respectivement :  $2,04 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ,  $4,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ,  $9,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  et  $1,55 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  pour les énergies de 0,6 keV, 3 keV, 10 keV et 20 keV.

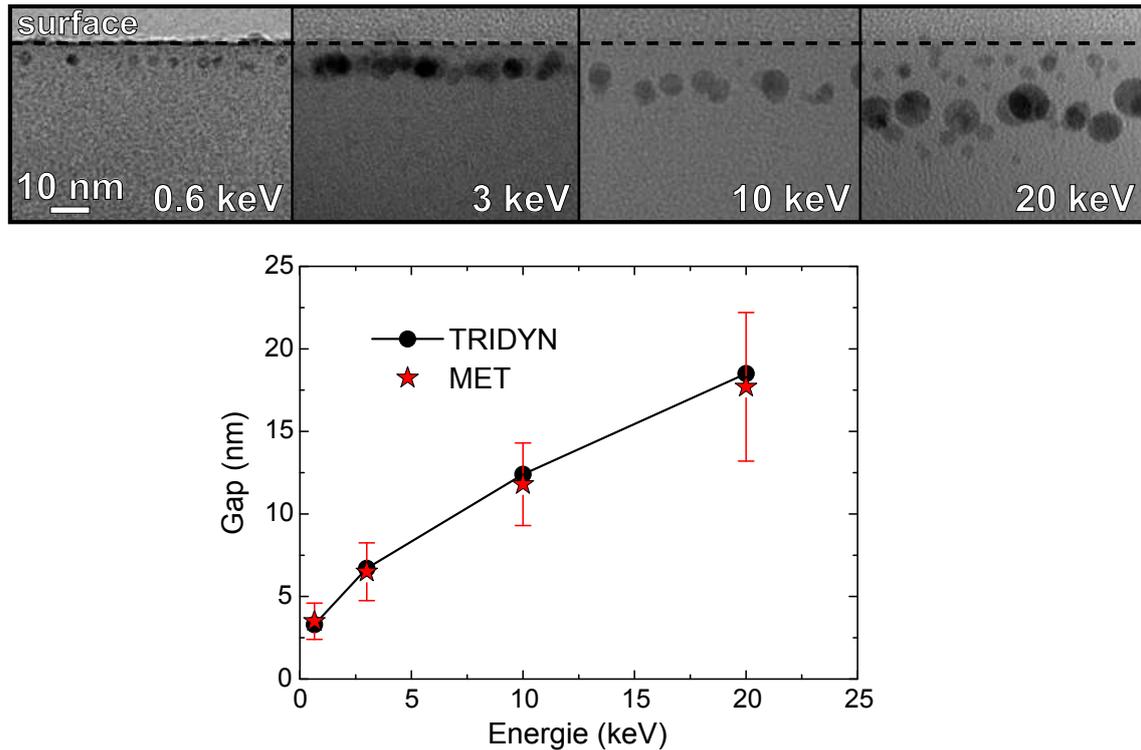


FIGURE II.5 – Modification du gap entre la surface et le plan de NPs en fonction de l'énergie d'implantation. Les valeurs obtenues grâce aux simulations TRIDYN sont en accord avec les images TEM présentées.

On peut observer que l'augmentation de l'énergie s'accompagne d'un grossissement du diamètre moyen des NPs de 2,5 nm à 4,9 nm. Ce phénomène s'explique par l'élargissement de la distribution des ions implantés lorsque l'énergie augmente. Avec une énergie encore supérieure de 20 keV, cet élargissement provoque la perte du plan unique et un ensemble de petites particules se forment au dessus et en dessous des grosses. En effet, si la distribution est trop large, la diffusion des ions ne va pas être suffisante pour ne former des particules que sur un seul plan. Ainsi, de grosses particules vont se former proche du pic de concentration, mais les ions éloignés de  $R_p$  vont former d'autres particules, plus petites, autour de cette position moyenne (Fig. II.6).

Si on souhaite former un seul plan de NPs, on devra donc se restreindre aux énergies inférieures à 10 keV pour garder le contrôle sur le gap, ainsi qu'à des doses assez faibles (<20%at. au  $R_p$ ) car comme nous allons le voir dans le paragraphe sui-

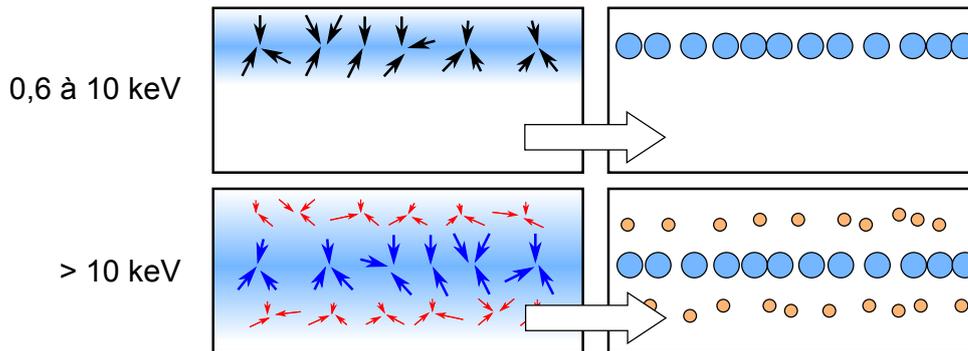


FIGURE II.6 – Pour des énergies faibles, la diffusion des ions est suffisante pour ne former qu’un seul plan de NPs. Pour des énergies supérieures à 10 keV, de petites particules se forment dans les zones trop éloignés du pic de concentration.

vant, l’augmentation de la dose s’accompagne d’une perte de planéité de l’ensemble des NPs. Dans ces conditions, on obtient une densité surfacique inférieure à 20 %.

### II.B.2 Effet de la dose

Suivant les résultats du paragraphe précédent, une augmentation de la dose devrait se traduire par un grossissement des NPs, et par une augmentation de la densité surfacique jusqu’au cas limite de la percolation. Or nous allons voir que ce n’est pas le cas.

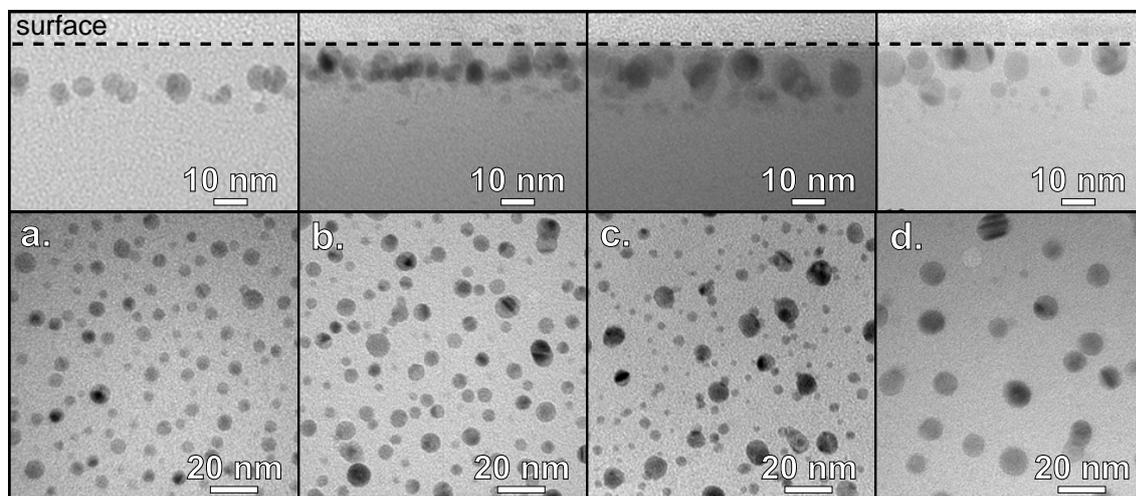


FIGURE II.7 – Images TEM de 4 échantillons implantés à la même énergie 10 keV, pour des doses croissantes de  $7,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (a),  $9,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (b),  $1,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (c) et  $3,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (d).

La figure II.7 présente les images TEM de 4 échantillons de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  implantés avec une énergie de 10 keV pour des doses croissantes allant de  $7,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  à  $3,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Lorsque l’on augmente la dose, les NPs se rapprochent de la surface, réduisant donc le gap. Pour l’échantillon d, avec la dose la plus forte, de grosses

NPs (jusqu'à 10 nm de diamètre) touchent la surface. La densité surfacique, elle, ne varie que faiblement entre les échantillons a, b et c, et diminue même pour le dernier échantillon d. Cette évolution est le résultat à la fois de la pulvérisation de la surface, et de la densification de la matrice lors de l'implantation. Ces deux phénomènes deviennent de plus en plus importants avec l'augmentation de la dose, comme déjà reporté dans la littérature lors de l'implantation de métaux dans des matrices vitreuses [Stepanov, 2010]. En réalité, les NPs ne se rapprochent donc pas de la surface mais c'est l'épaisseur totale de la matrice qui diminue et donc la surface qui se rapproche des NPs.

### II.B.2.a Récession de surface

Un échantillon a été spécialement conçu afin d'étudier ce recul de la surface. L'épaisseur de la matrice de  $\text{SiO}_2$  a été fixée à 100 nm pour permettre sa mesure avec précision en microscopie électronique en haute résolution en prenant comme référence le substrat de silicium proche. L'énergie (20 keV) et la dose ( $4,65 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) ont été choisies pour exalter le phénomène de pulvérisation. Avant l'implantation, une partie de la surface de l'échantillon a été masquée par un dépôt de chrome.

Suite à l'implantation, l'épaisseur de matrice a été mesurée en HRTEM dans la zone masquée et dans la zone implantée. Les images ayant permis cette mesure sont présentées sur la figure II.8. La diminution de l'épaisseur de matrice observée est de

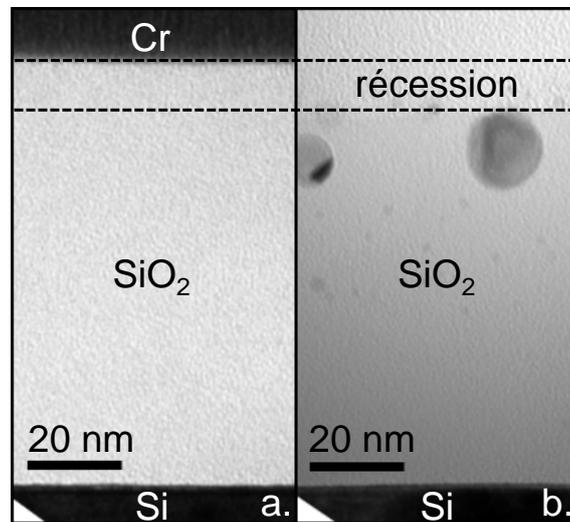


FIGURE II.8 – Images TEM d'un échantillon test implanté à 20 keV avec une dose de  $4,65 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Une partie de la surface a été masquée par un dépôt de chrome (a). La différence d'épaisseur avec la partie non masquée (b) permet de mesurer la récession de surface.

( $14 \pm 2$ ) nm et est en parfait accord avec la simulation TRIDYN qui prévoit pour ces conditions d'implantation une récession de la surface de 14 nm.

Cette modification d'épaisseur prévue par TRIDYN et confirmée par l'expérience n'explique pas seule le rapprochement du plan de NPs de la surface, et la diminution

de la densité surfacique lorsque la dose implantée augmente. Comme mentionné précédemment, le coefficient de diffusion de l'argent dans la silice est important. Or l'augmentation de la dose implique des durées d'implantation plus longues (3 h pour les doses faibles et jusqu'à plus de 15 h pour les plus élevées) et donc des distances de diffusion plus importantes.

### II.B.2.b Saturation de la dose

Lorsque l'on augmente la dose, on observe également une augmentation du diamètre moyen des NPs, de 4,9 nm à 9,3 nm (Fig. II.7). Ce grossissement des NPs proches de la surface peut être principalement attribué à deux phénomènes : d'une part l'augmentation du nombre d'ions venant les faire croître, et d'autre part au mûrissement d'Ostwald, favorisé par un bilan thermique plus grand lorsque les implantations sont longues.

Avec l'augmentation de la dose, vient aussi la formation de petites particules additionnelles entre 15 et 20 nm sous la surface. Les simulations TRIDYN prévoient le rapprochement du plan de NPs vers la surface comme nous l'avons déjà décrit. Cependant, l'excès d'ions argent dans le pied de la distribution n'est pas suffisant pour former un nouveau plan comme on a pu le voir avec l'augmentation de l'énergie.

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)<sup>1</sup> a été utilisée pour mesurer la composition de l'échantillon implanté à 10 keV et  $1,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Celle-ci révèle un profil d'implantation plus large que celui donné par TRIDYN et met donc en évidence une diffusion importante de l'argent dans la matrice. En particulier, la concentration en argent entre 15 et 20 nm devient supérieure au seuil de solubilité dans  $\text{SiO}_2$  évalué autour de  $10^{20} \text{ at cm}^{-3}$ , permettant ainsi la nucléation de particules supplémentaires. La densité de ces petites particules diminue avec l'augmentation de la dose, sans doute encore une fois à cause du mûrissement d'Ostwald qui privilégie les grosses particules voisines.

Ces évolutions de tailles sont cependant limitées, et on note une saturation de la taille des NPs à fortes doses. Pour les échantillons c et d de la figure II.7, on a visiblement des grosses particules de même taille, alors que la dose implantée a été multipliée par deux. Afin de confirmer cette saturation, on peut évaluer la quantité d'argent réellement implantée à partir des images TEM. Il faut alors différencier la dose implantée mesurée lors de l'implantation, et la dose effective, observée dans les échantillons. Les résultats sont reportés sur la figure II.9. Les mesures RBS permettent également de déterminer la quantité d'argent dans l'ensemble de la couche, y compris les atomes qui seraient dans une phase diluée dans la matrice et qui ne seraient pas inclus dans les particules. Or on trouve avec cette technique une valeur effective de la dose de  $4,7 \times 10^{15} \text{ at cm}^{-2}$  ce qui est proche de la valeur estimée à partir des images TEM de l'échantillon en prenant en compte les barres d'erreur. Par conséquent, on peut en déduire que tous les ions argent sont concentrés dans les NPs. Des mesures STEM-EELS (Scanning Transmission Electron Microscopy - Electron Energy Loss Spectroscopy) ont également pu confirmer l'absence d'argent

---

1. Réalisé par Dominique Muller à l'InESS, Strasbourg.

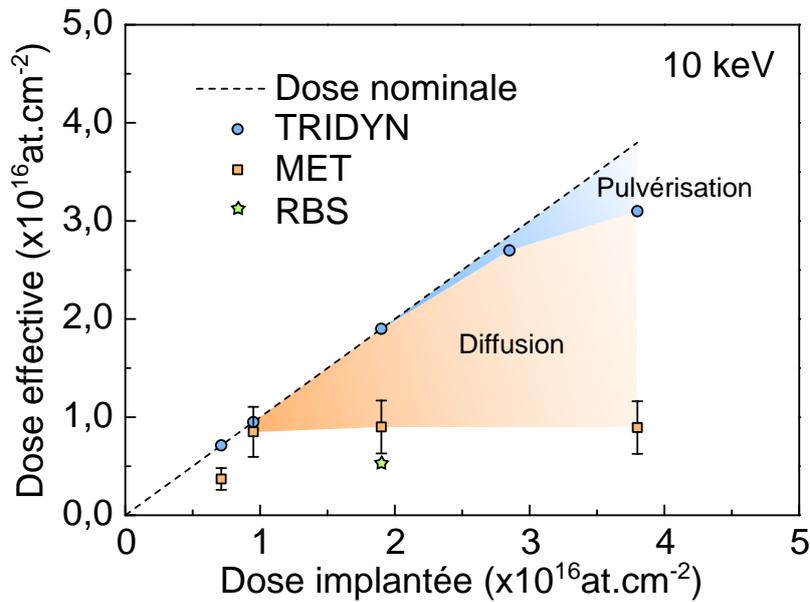


FIGURE II.9 – Dose effective observée en TEM, tracée en fonction de la dose implantée. Sont également reportés les doses calculées par TRIDYN et la dose mesurée en RBS.

entre les particules. La quantité d'argent implantée a également été déterminée grâce aux simulations TRIDYN et reportée sur la figure II.9.

Les observations TEM montrent clairement une saturation de la dose vers  $10^{16} \text{cm}^{-2}$ , bien inférieure aux prédictions de TRIDYN, et les mesures RBS confirment ce résultat. L'explication est donc à chercher dans la diffusion de l'argent dans la matrice vers la surface qui n'est pas prise en compte dans TRIDYN. Une fois implantés, les ions vont migrer vers la surface par diffusion, et venir accentuer l'enrichissement de la région en ions argent déjà prévu par les simulations balistiques précédemment mentionnées. Ainsi, lorsque le temps d'implantation est important, une grande quantité d'argent se trouve proche de la surface, et ce sont des atomes d'argent qui sont pulvérisés à la place des atomes d'oxygène et de silicium, provoquant ainsi une diminution de la quantité d'argent effectivement présente dans l'échantillon.

À une énergie de 10 keV, les simulations montrent que la pulvérisation de l'argent par l'argent est près de trois fois supérieure à la pulvérisation d'argent dans  $\text{SiO}_2$ , et on peut penser qu'à un certain stade de l'implantation, ce sont les particules elles-mêmes qui sont pulvérisées lors de l'implantation, expliquant ainsi à la fois la saturation de la dose et la limitation en taille des NPs.

### II.B.3 Implantations dans le nitrure de silicium

La quantité d'argent que l'on peut inclure dans nos couches de  $\text{SiO}_2$  est comme nous l'avons vu limitée par sa diffusion importante dans la couche. Nous avons donc

remplacé cette matrice par du nitrure de silicium<sup>1</sup> afin de réduire cette diffusion et ainsi augmenter la densité de NPs. Ce nitrure a pour formule  $\text{Si}_{3-x}\text{N}_{4-y}$ , et l'écart à la stœchiométrie permet de moduler l'indice autour d'une valeur bien plus élevée que celle de  $\text{SiO}_2$  :  $n_{[\text{Si}_{3-x}\text{N}_{4-y}, \lambda=500\text{nm}]} \approx 2,04$ , contre  $n_{[\text{SiO}_2, \lambda=500\text{nm}]} \approx 1,46$ . Dans la suite, nous désignerons cette matrice comme du SiN, sans distinction de stœchiométrie.

Le SiN est utilisé pour limiter la diffusion de l'argent dans le verre, notamment pour le revêtement de miroirs [Baret, 1997, Tracy et Benson, 1986]. De plus, comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe I.A.2.c, en choisissant cette matrice, on obtient une résonance des NPs d'argent plus intense que dans la silice, et située vers 2,6 eV, soit au centre du spectre visible, facilitant ainsi son observation, et par conséquent son application dans un dispositif optoélectronique, ou de spectrométrie et d'imagerie optiques.

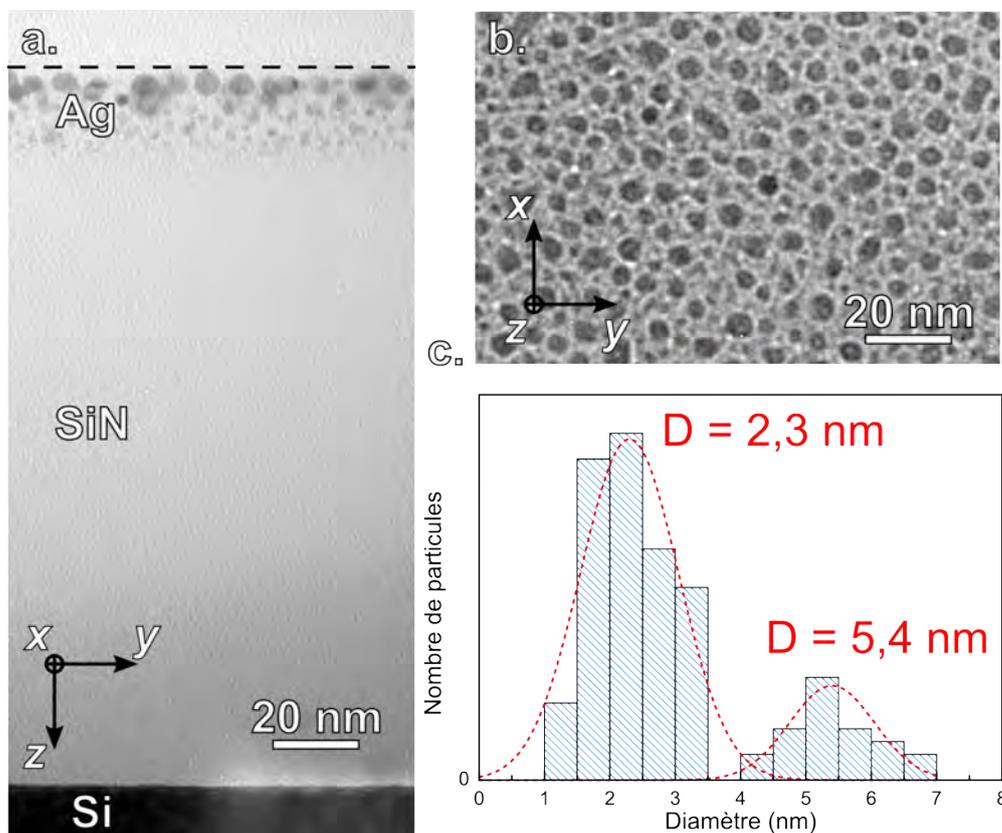


FIGURE II.10 – Implantation d'argent dans une matrice de SiN à 20 keV et pour une dose de  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Image TEM en coupe (a) et en vue plane (b). L'histogramme de tailles réalisé à partir de la vue en coupe fait apparaître une double distribution (c).

Nous avons implanté des ions argent à 20 keV avec une dose de  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  dans une matrice de SiN. Nous obtenons alors effectivement une densité surfacique

1. Couches réalisées par Larysa Khomenkova et Fabrice Gourbilleau par pulvérisation cathodique magnétron RF au CIMAP, Caen.

de près de 30 %, nettement supérieure à celle que nous obtenons dans le  $\text{SiO}_2$ . La figure II.10 présente les images TEM de cet échantillon. On y observe une double distribution en taille des NPs. Proche de la surface, on trouve une couche de grosses particules d'un diamètre moyen de 5,4 nm, avec en dessous, une bande large d'environ 20 nm, avec des particules plus petites de diamètre moyen 2,3 nm.

De grosses particules se sont formées au maximum de concentration du profil d'implantation à la profondeur  $R_p$ . Au dessus et en dessous du  $R_p$ , la concentration en ions argent étant encore suffisante, de petites particules se sont formées. Cependant, on retrouve une fois de plus le phénomène de pulvérisation de la surface, qui dans le cas présent vient pulvériser les petites particules s'étant formées proche de la surface. On retrouve donc les grosses particules en surface de l'échantillon. La diffusion de l'argent dans SiN étant inférieure à la diffusion dans  $\text{SiO}_2$ , le mûrissement d'Ostwald est plus limité, et toutes les petites particules ne disparaissent pas au profit des grosses, d'où une double distribution bien marquée.

## II.C Architecture 3D

Un des avantages d'utiliser l'implantation ionique pour l'élaboration des NPs, est la possibilité de contrôler leurs positions dans la matrice, que ce soit en profondeur suivant une direction  $Z$  mais également dans le plan de la surface suivant les directions  $X$  et  $Y$ . Nous avons déjà vu que l'énergie d'implantation joue un rôle sur la position finale des particules, mais d'autres paramètres peuvent être modifiés pour contrôler de façon plus précise la position des structures plasmoniques que l'on souhaite concevoir.

### II.C.1 Structuration dans le plan

Une méthode pour structurer nos échantillons dans le plan, est d'utiliser des masques comme pochoirs pour l'implantation, appelés stencils. Avant que l'échantillon soit introduit dans la chambre d'implantation, une partie de sa surface est masquée et ne sera donc pas implantée.

Nous avons utilisé différents types de masques, allant d'une simple plaque opaque pour masquer la moitié d'un échantillon, à une grille métallique, en passant par des stencils à motifs plus complexes élaborés par gravure au faisceau d'ions focalisés (FIB). Ces derniers ont été réalisés<sup>1</sup> en nitrure de silicium et quatre exemples de stencils sont reportées sur la figure II.11. Les réseaux 2D de plots (a, b) ou les grilles (Figure II.13) peuvent être utilisées pour l'imagerie spectroscopique de dépôts de molécules ou films ; les réseaux 1D de lignes de pas submicroniques (c) peuvent être destinés à l'élaboration de réseaux plasmoniques diffractifs et des ensembles de pointillés (d) à l'obtention de *points chauds* pour la spectrométrie exaltée.

---

1. Collaboration établie par Gérard Benassayag avec l'EPFL, Lausanne.

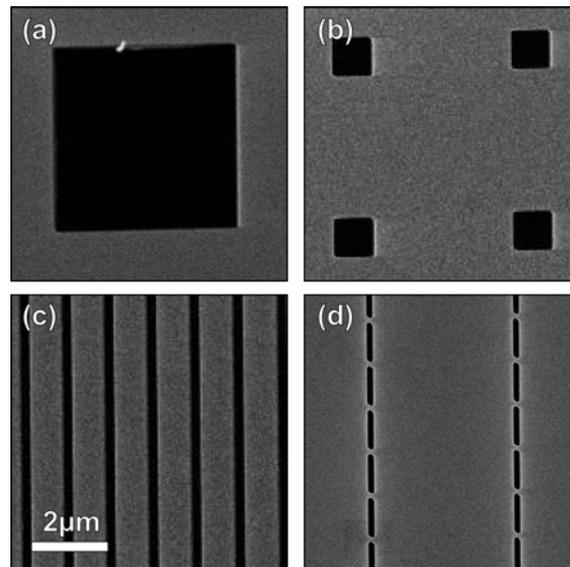


FIGURE II.11 – Images SEM (Scanning Electron Microscopy) de 4 stencils en nitrure de silicium utilisées lors d’implantations d’argent : carrés de  $5\ \mu\text{m}$  (a) et  $1\ \mu\text{m}$  (b) de côtés, réseaux de traits (c) et pointillés (d).

### II.C.1.a Repérage optique des nanostructures

#### Par diffusion élastique

Plusieurs méthodes sont envisageables pour localiser les zones implantées des échantillons une fois le stencil retiré de la surface. Tout d’abord, une simple observation sous microscope optique permet de différencier les zones implantées et non implantées. En effet, en implantant l’argent, on modifie l’indice optique de la matrice proche de la surface, modifiant ainsi la couleur apparente de l’échantillon. On peut également utiliser le microscope optique en configuration champ sombre. Cette méthode nécessite l’utilisation d’un objectif en champ sombre dont le schéma est représenté sur la figure II.12. La lumière arrive sur l’échantillon avec un angle d’incidence oblique, et on récolte dans un cône d’angle au centre plus faible, la lumière diffusée par l’échantillon.

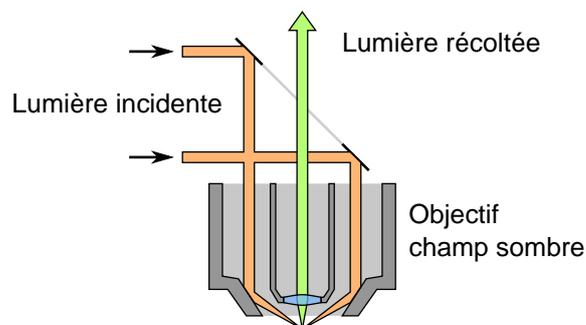


FIGURE II.12 – Schéma d’un objectif en champ sombre.

La figure II.13 présente les images optiques obtenues en champ clair (a) et en champ sombre (b) sur un échantillon implanté à travers une grille de pas 25  $\mu\text{m}$ . Le contraste des deux images brutes étant relativement faible, nous les avons traitées en modifiant numériquement les couleurs et en augmentant ce contraste et nous avons ainsi obtenu les images (c) et (d).

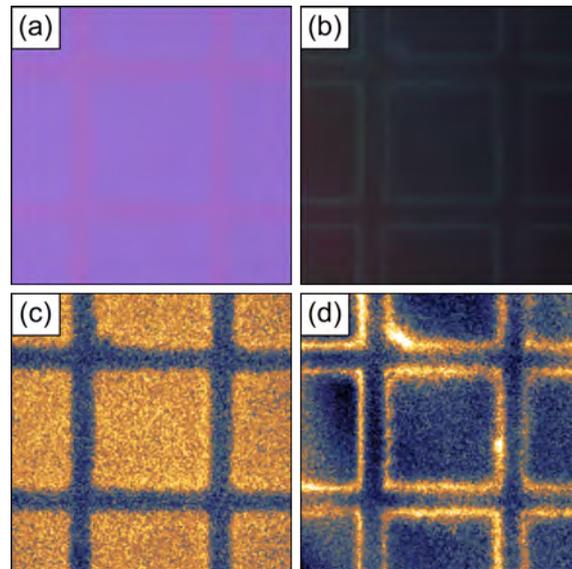


FIGURE II.13 – Images en champ clair (a) et en champ sombre (b), d'un échantillon implanté à travers une grille de cuivre, et images contrastées respectives (c) et (d).

Pour l'image en champ clair, on observe une différence nette entre la partie implantée (orangée) et la partie non implantée (bleue), et on repère ainsi la position des NPs qui se sont formées lors de l'implantation à travers la grille. Pour l'image en champ sombre, on observe une forte intensité au niveau non plus de la zone implantée mais des contours du stencil où la diffusion Rayleigh (ou élastique) non spéculaire est la plus importante. Cette diffusion est due à la fois à la discontinuité de fonction diélectrique entre la zone implantée et non implantée, et aux défauts d'implantation qui peuvent modifier localement la rugosité de surface et augmenter la diffusion.

### Par diffusion inélastique Raman

Comme nous l'avons déjà observé sur la figure I.18, on peut distinguer sur le spectre Raman de nos échantillons, la réponse des NPs de celle du silicium. Ces contributions ayant des fréquences caractéristiques différentes, on peut délimiter des gammes de fréquences sur lesquelles on va intégrer le signal mesuré. En réalisant ce calcul sur un ensemble de points de l'échantillon, on peut ainsi le cartographier et localiser les particules d'argent là où leur signal est maximal.

Les spectromètres Raman que nous avons utilisés sont équipés d'une table XY permettant de déplacer l'échantillon sous le faisceau laser et ainsi de réaliser ce type de mesure. La figure II.14 présente les cartographies Raman réalisées sur un

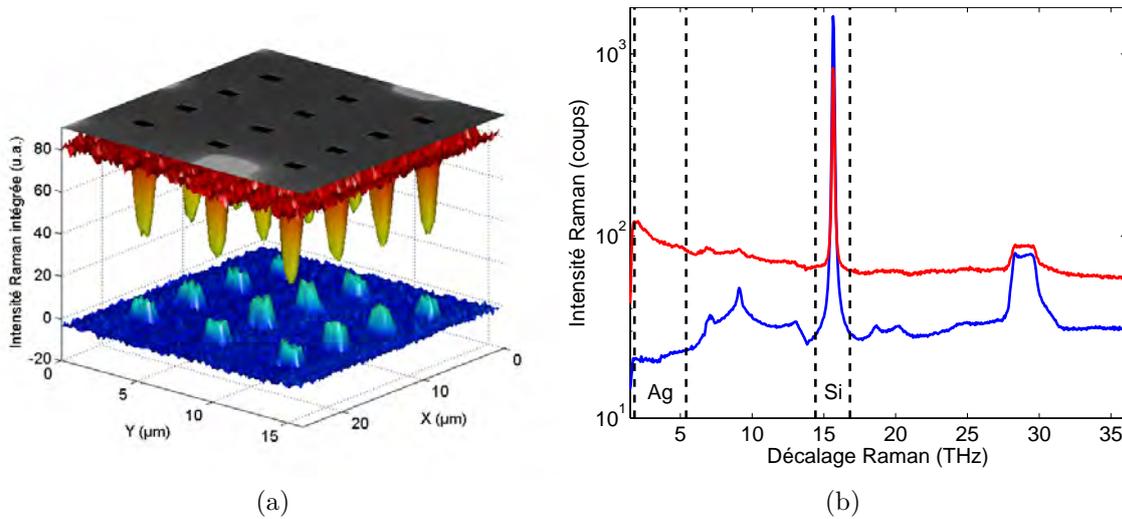


FIGURE II.14 – (a) Cartographies 3D de l’argent (dégradé bleu) et du silicium (dégradé rouge) réalisées sur un échantillon implanté à travers un stencil comportant un réseau de  $4 \times 3$  trous carrés de  $1 \mu\text{m}$  de côtés dont l’image FIB est reportée (Les intensités ne sont pas normées). (b) Spectres caractéristiques des zones implantées et non implantées. Les zones d’intégration pour les deux cartographies sont également délimitées.

échantillon implanté à travers un stencil (dont l’image SEM est également reportée) comportant un réseau de  $4 \times 3$  trous carrés de  $1 \mu\text{m}$  de côtés. Deux spectres Raman caractéristiques d’une zone implantée (en rouge) et d’une zone non implantée (en bleue) sont également présentés sur la figure II.14b. L’utilisation d’une échelle logarithmique pour les intensités met en évidence l’importance d’un fond continu de diffusion (appelé *background*) caractéristique de la diffusion Raman résonnante par des NPs métalliques (Voir Chapitre IV). Corrélativement on note la réduction du signal du substrat de silicium montrant que les particules absorbent une partie importante de la lumière incidente (d’où le changement de couleur). Nous rendons compte quantitativement de ces variations grâce au calcul de la topographie du champ électrique dans une telle structure (Voir Chapitre III). Les gammes de fréquence de la réponse des NPs et du silicium sont également indiquées (respectivement entre 0,15 et 5,4 THz et entre 14,4 et 16,8 THz). Selon que l’on choisit l’une ou l’autre de ces gammes, on obtient deux cartographies différentes :

1. Si on prend en compte les basses fréquences, on observe un signal relativement intense dû à la diffusion par les NPs d’argent, dont la répartition spatiale reproduit la transmittance du stencil. Son image apparaît en *champ clair*.
2. A l’inverse, si on se place dans la gamme caractéristique du silicium, on observe l’absorption par les particules d’argent. Ici, l’image du stencil est donc reproduite en *champ sombre*.

On peut donc grâce à cette technique vérifier la bonne implantation de l’argent, et lo-

caliser les différentes structures plasmoniques enterrées réalisées grâce à l'utilisation des stencils.

### II.C.1.b Résolution

Au delà du repérage de structures plasmoniques, on peut grâce à la cartographie établir des profils d'implantation, et mesurer la limite de résolution de la technique.

Sur la figure II.15 nous avons reporté une cartographie réalisée sur un échantillon implanté à travers un stencil présentant des trous carrés de 5  $\mu\text{m}$  de côtés. L'intensité

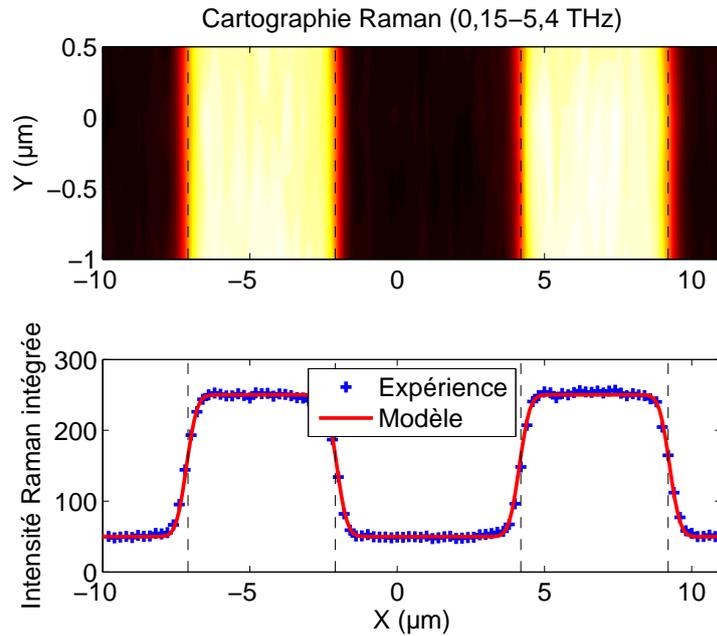


FIGURE II.15 – Cartographie Raman réalisée avec une longueur d'onde d'excitatrice de 532 nm et profil correspondant.

tracée correspond à l'intégration du signal de basses fréquences entre 0,15 et 5,4 THz, c'est à dire le signal caractéristique des NPs d'argent. Le profil d'intensité de cette cartographie est également reporté en bleu sur le graphe. Afin de déterminer si le profil observé est bien celui de l'implantation, ou s'il s'agit de la limite de résolution de l'optique, nous avons également tracé en rouge la courbe théorique représentant la convolution de la fonction réponse du spectromètre, avec une fonction créneau reproduisant le profil en transmission du stencil.

Pour rendre compte de la réponse du spectromètre, nous avons utilisé une gaussienne d'amplitude arbitraire  $g_0$ , fixée en fonction du maximum du profil expérimental, et d'écart type  $\sigma$  :

$$g(x) = g_0 \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{II.6})$$

La cartographie a été réalisée avec le spectromètre XploRA, avec une longueur d'onde de 532 nm et un objectif  $\times 50$  d'ouverture numérique 0,5. La résolution maximale  $R$  que l'on peut atteindre avec une telle configuration est égale à la largeur à

mi-hauteur de notre gaussienne et est donnée par le critère de Rayleigh mentionné précédemment :

$$R = \frac{0,61\lambda}{NA} = 0,65 \mu\text{m} \quad (\text{II.7})$$

L'écart type  $\sigma$  est donc donné par :

$$R = 2\sqrt{2 \ln 2}\sigma = 2,3548\sigma \Rightarrow \sigma = 0,28 \mu\text{m} \quad (\text{II.8})$$

On observe que le profil théorique reproduit parfaitement le profil obtenu grâce à la cartographie, et on peut donc en déduire que la résolution optique maximale a été atteinte. Le profil observé sur la figure n'est donc pas celui de l'implantation car la résolution optique n'est pas assez bonne pour l'observer.

Un autre profil a été tracé à partir d'une structure différente, un réseau de lignes de largeur 100 nm et de période 600 nm. Le résultat est reporté sur la figure II.16. Cette fois-ci les mesures ont été réalisées avec le T64000 avec une longueur d'onde

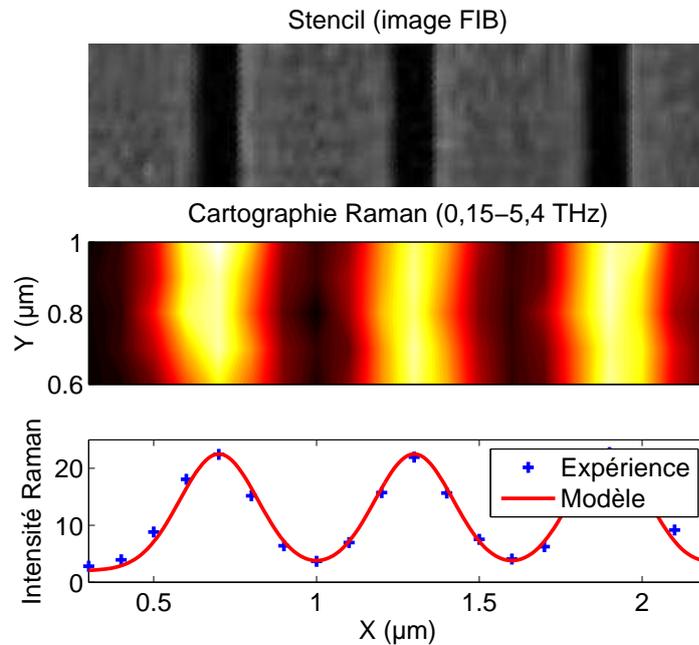


FIGURE II.16 – Cartographie Raman

de 413 nm et un objectif  $\times 100$  d'ouverture numérique 0,9. Cette configuration nous permet d'espérer une résolution de  $0,28 \mu\text{m}$ , pour un écart type de la gaussienne du laser égal à  $0,12 \mu\text{m}$ . Nous avons donc tracé encore une fois la convolution de celle-ci par la fonction de transmission du réseau de traits. La courbe théorique suit la encore parfaitement les données expérimentales.

Ces mesures optiques montrent que l'architecture plasmonique enterrée reflète parfaitement le design du stencil, dans la limite de la résolution optique en champ lointain (300 nm au milieu du spectre visible). Lors de l'implantation, la diffusion des ions par les bords du stencil, mais surtout la diffusion de ceux-ci dans la matrice lors de leur agrégation, reste donc bien inférieure à 300 nm. Ainsi la technique "3D"

en une seule étape pour réaliser des architectures plasmoniques est bien validée. La figure II.16 démontre que l'on pourrait ainsi concevoir un réseau de diffraction, dont l'efficacité serait résonnante dans le bleu (centrée vers 410 nm) et beaucoup plus faible dans le reste du spectre visible où les particules d'argent répondent faiblement. Nous verrons ultérieurement (Chapitres IV et V) que cette technique est particulièrement efficace pour la spectrométrie différentielle et l'imagerie spectroscopique.

## II.C.2 Implantation dans des multicouches

La diffusion de l'argent dans le nitrure de silicium est comme nous l'avons vu, inférieure à sa diffusion dans la silice. Le SiN agit donc comme une barrière de diffusion. Afin d'exploiter cette particularité, nous avons réalisé des implantations dans des matrices multicouches présentant un *puits* de silice entouré de SiN, représenté sur la figure II.17. Les deux interfaces formées par cette alternance de matrice ont plusieurs rôles, nécessaires à la préservation de la quantité maximale de l'argent dans la couche :

1. En plaçant la première couche de SiN sur le SiO<sub>2</sub>, l'objectif est de limiter au maximum la diffusion de l'argent vers la surface lors de l'implantation. Ainsi, on souhaite réduire la quantité d'argent qui sera pulvérisée lors de celle-ci.
2. La deuxième interface entre les couches 2 et 3 va également jouer le rôle de barrière pour la diffusion, de manière à conserver l'ensemble des ions proches de la surface pour obtenir des particules les plus grosses possible.

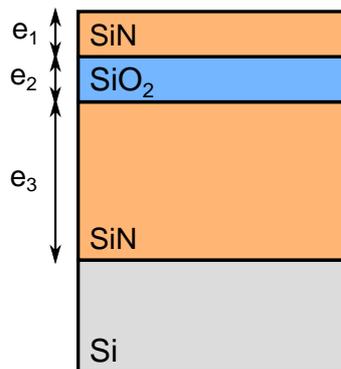


FIGURE II.17 – Schéma du profil d'un échantillon multicouches.

Des simulations TRIDYN ont permis de fixer les conditions optimales d'implantation à une énergie 10 keV, et une dose de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , pour des épaisseurs de  $e_1 = 4 \text{ nm}$ ,  $e_2 = 15 \text{ nm}$  et  $e_3 = 47 \text{ nm}$ . L'épaisseur  $e_3$  n'a pas d'impact sur l'implantation elle-même, mais a une importance pour l'étude optique de la couche. Nous reviendrons plus en détails sur ce point lorsque nous aborderons la topographie du champ électrique dans nos échantillons (§ III.A.1).

Les résultats de la simulation TRIDYN avec ces conditions d'implantation sont reportés sur la figure II.18. Les proportions d'atomes de chaque espèce en présence sont tracées en fonction de la profondeur dans l'échantillon. On peut noter plusieurs

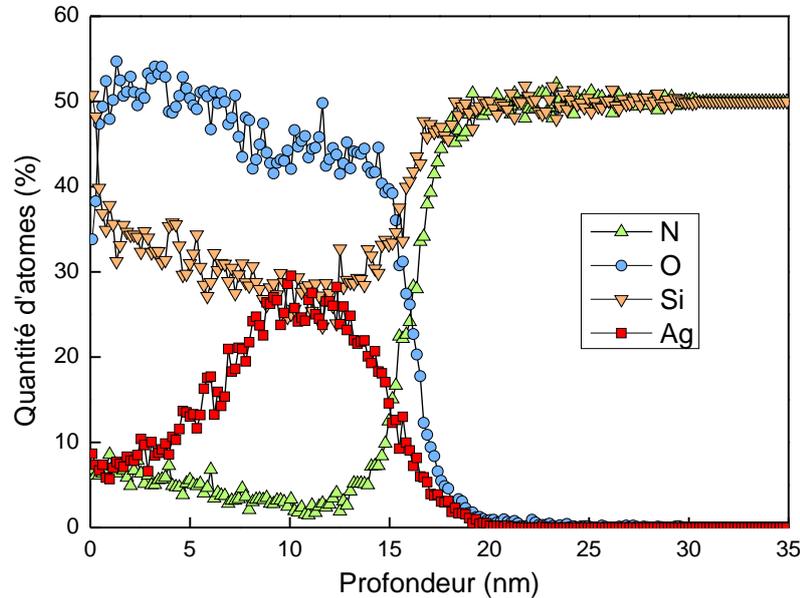


FIGURE II.18 – Simulation TRIDYN d'une implantation d'argent à 10 keV pour une dose de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

points importants, en comparant la répartition des atomes en fin d'implantation par rapport à l'organisation des couches avant celle-ci :

1. En surface, la quantité d'atomes d'azote est très faible. La couche de SiN initialement en surface de l'échantillon a donc été complètement pulvérisée par l'implantation. On a donc maintenant en surface une couche dont la composition est très proche du  $\text{SiO}_2$ .
2. L'interface située initialement à 19 nm sous la surface est maintenant proche des 15 nm, soit l'épaisseur initiale de  $\text{SiO}_2$ . Ceci confirme la pulvérisation d'environ 4 nm de matrice, correspondant à la couche de SiN.
3. L'argent est exclusivement concentré dans la couche de  $\text{SiO}_2$ . L'interface avec la couche de SiN joue bien son rôle de barrière de diffusion. Les NPs devraient donc se former comme prévu dans le "puits" de  $\text{SiO}_2$ .

L'observation en TEM de l'échantillon, reportée sur la figure II.19, confirme ces prédictions. En effet, la couche sacrificielle de SiN en surface a été complètement pulvérisée par l'implantation et on n'observe plus qu'une couche de  $\text{SiO}_2$  sur une de SiN. De plus, les NPs se sont formées exclusivement dans la couche de  $\text{SiO}_2$  et on observe même une bande avec une épaisseur d'environ 3 nm séparant les NPs de la couche de SiN. Cette interface a donc parfaitement bloqué la diffusion en profondeur des ions argent dans la matrice. Enfin, les NPs présentent une distribution en taille

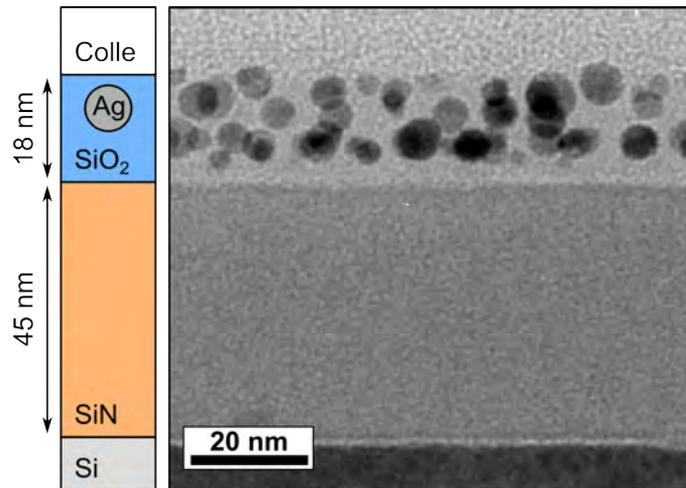


FIGURE II.19 – Image TEM en vue en coupe de l'échantillon multicouches implanté à 10 keV pour une dose de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

unimodale de valeur moyenne  $D = 5,5 \text{ nm}$  et l'observation en vue plane (non reportée ici) montre une densité d'argent nettement supérieure à la densité obtenue lors de l'implantation dans une couche simple de  $\text{SiO}_2$ . La couche sacrificielle a donc bien limité la diffusion de l'argent vers la surface et a permis d'éviter sa pulvérisation.

Deux autres échantillons ont été implantés à la même énergie mais pour des doses de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Les simulations TRIDYN donnent sensiblement les mêmes résultats, avec une augmentation de la récession de surface et une quantité d'argent croissante dans la couche de  $\text{SiO}_2$  avec l'augmentation de la dose. Ces prévisions sont confirmés par les observations TEM reportées sur la figure II.20.

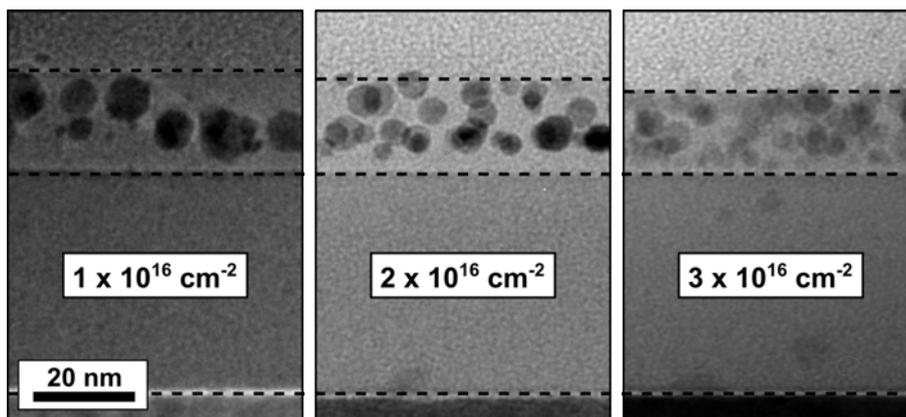


FIGURE II.20 – Images TEM en vue en coupe des échantillons multicouches implantés à 10 keV pour des doses croissantes de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

### II.C.3 Auto-organisation des nanoparticules

Nous avons vu qu'il est possible d'organiser artificiellement, à l'échelle submicronique, des ensembles de NPs dans le plan, mais également en profondeur, en modifiant les conditions d'implantation. Une autre organisation a cependant été observée sans que celle-ci n'ait été provoquée volontairement. En effet, nous avons constaté un phénomène d'auto-organisation des NPs dans SiN à l'échelle nanométrique, pour des conditions d'implantation particulières : une énergie de 20 keV et une dose de  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (Figure II.21).

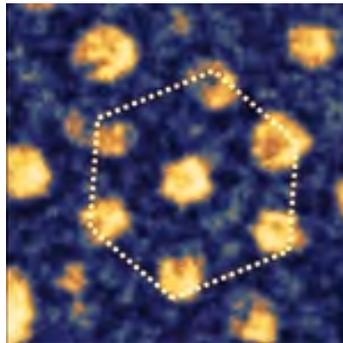


FIGURE II.21 – Détail d'une image TEM obtenue sur un échantillon de SiN/Si implanté, sur laquelle on observe une organisation en hexagone des NPs d'argent. (dimensions de l'image :  $34 \text{ nm}^2$ .)

Ces conditions correspondent à l'échantillon présenté sur la figure II.10. Il est cependant difficile de voir une quelconque organisation sur cette image car l'épaisseur de l'échantillon étant trop importante, de nombreuses particules sont visibles entre les plus grosses. Nous avons donc utilisé une méthode spécifique de préparation d'échantillon par tripode pour obtenir une zone d'observation assez large ne comprenant que les grosses particules proches de la surface. Deux images en vue plane sont reportées sur les figures II.22a et II.22b, la première avec un champ de vue étendu, et l'autre à plus fort grossissement.

On observe sur ces images des grosses particules appartenant au même plan. L'histogramme de taille reporté sur la figure II.23 montre une distribution en taille resserrée autour d'une taille moyenne de 5,4 nm comme déjà calculé à partir de la vue en coupe de l'échantillon.

La fonction d'auto-corrélation II.22d, calculée sur une grande zone de l'échantillon présente un anneau de forte densité, ce qui signifie qu'il existe une forte probabilité de trouver autour d'une particule considérée des particules voisines dans un rayon constant. La symétrie de l'anneau indique qu'à cette échelle, aucune direction ne semble privilégiée, donc qu'il n'y a pas d'ordre à longue distance dans l'échantillon. En revanche, la fonction calculée à partir d'une zone réduite de l'échantillon (Figures II.22b et II.22e), présente des pics répartis au sommets d'un hexagone autour du centre, ce qui démontre un ordre à courte distance [Babonneau *et al.*, 2005].

A titre de comparaison, nous avons calculé la fonction d'auto-corrélation d'une image réalisée sur un échantillon de SiO<sub>2</sub> implanté à 20 keV avec une dose de

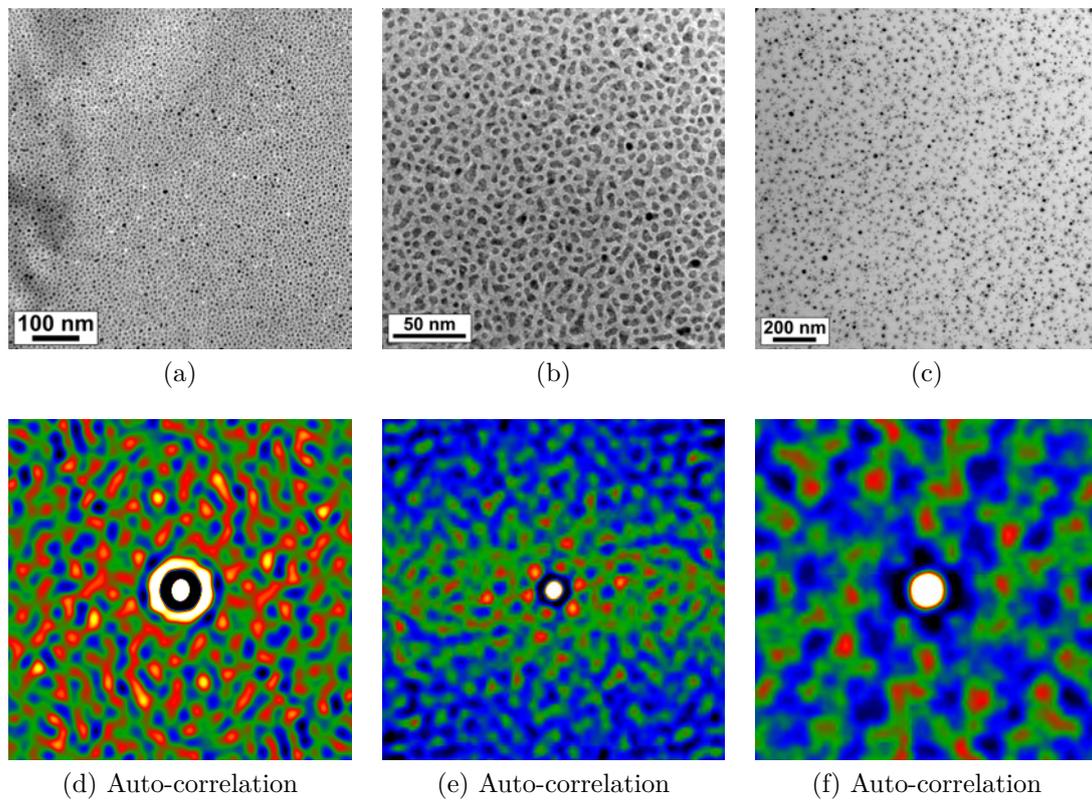


FIGURE II.22 – Images TEM en vue plane et tracés de leur fonction d’auto-correlation. Les images a et b (et respectivement les fonctions d et e) sont relatives à l’échantillon présentant une auto-organisation. L’image c (et sa fonction d’auto-correlation f) correspond à un échantillon témoin sans organisation.

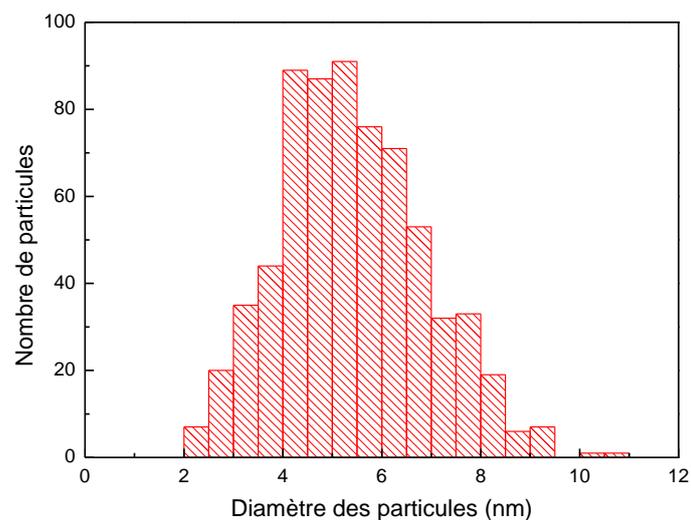


FIGURE II.23 – Histogramme de taille des particules calculé à partir de l’image TEM II.22b.

$1,55 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (Figures II.22c et II.22f). On n'observe cette fois ci aucun anneau autour du point central, il n'y a donc bien aucune distance privilégiée entre les particules, aucun ordre à courte ou longue distance.

La technique d'implantation ionique à basse énergie que nous avons mise en oeuvre pour fabriquer des structures plasmoniques à base de NPs métalliques, permet donc en une seule étape de former des NPs sphériques dont on sait maîtriser la taille et la quantité. En modifiant les conditions d'implantations et la matrice hôte, on peut modifier leur arrangement selon trois dimensions avec une très bonne résolution, tout en conservant une bonne planéité de surface. Une grande variété d'échantillons peut être obtenue selon les paramètres choisis et il nous a été nécessaire de multiplier le nombre d'implantations dont certaines peuvent se prolonger durant plusieurs dizaines d'heures, afin de vérifier la bonne reproductibilité de la technique.

Les structures plasmoniques créées étant enterrées, des techniques d'observation particulières doivent être utilisées afin de les étudier. La microscopie électronique en transmission s'est avérée être un outil indispensable, mais nous avons également utilisé la microscopie optique et développé des méthodes d'analyse spectroscopique basées sur les réponses élastique et inélastique des échantillons. Celles-ci feront l'objet des deux chapitres suivants.



# Chapitre III

## Réponse optique élastique

L'ARCHITECTURE originale de NPs implantées dans une matrice nécessite des techniques d'observation particulières. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la technique la plus complète et efficace pour caractériser nos échantillons est la microscopie électronique en transmission. Elle permet à la fois d'avoir une image précise allant de la surface jusqu'au substrat, et de décrire avec précision la taille, la forme et la cristallinité des NPs. Cependant, la préparation des échantillons est particulièrement longue et délicate, et limite de fait le nombre d'observations possibles. De plus, la taille des zones observables est assez réduite, n'offrant donc que des informations locales sur l'échantillon. C'est pourquoi nous avons souhaité développer une méthode d'analyse optique pour étudier nos structures plasmoniques.

L'objet de ce chapitre sera l'étude de la réponse optique élastique de nos échantillons et nous utiliserons pour cela des mesures de réflectance optique. Dans une première partie, nous détaillerons la méthode de simulation numérique de la réflectance, ce qui nous permettra dans la seconde partie d'étudier la réponse de nos échantillons implantés.

### III.A Simulations numériques de réflectance

La mesure de réflectance est une technique macroscopique, très rapide et ne nécessitant pas une préparation d'échantillon complexe. Bien que beaucoup d'informations soient inaccessibles avec cette méthode, la compréhension des courbes de réflectance peut permettre de remonter rapidement à des caractéristiques importantes des NPs implantées.

C'est avec cet objectif que nous avons développé un programme sous MATLAB, modélisant le comportement optique d'un échantillon, et permettant de tracer sa courbe de réflectance optique spéculaire.

### III.A.1 Topographie du champ électrique dans un système multicouches

#### III.A.1.a Formalisme d'Abeles

Le programme MATLAB se base sur un précédent programme développé par Fanny Poinsothe [Poinsothe, 2006], et utilisant le formalisme d'Abeles pour calculer l'amplitude du champ électrique dans un système multicouches.

Ce formalisme stipule qu'une couche mince d'épaisseur  $t$ , d'un matériau absorbant d'indice optique  $n$ , peut être représentée par une matrice carrée  $\mathbf{M}$  qui s'écrit :

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \cos \beta & \frac{i}{N} \sin \beta \\ iN \sin \beta & \cos \beta \end{bmatrix} \quad (\text{III.1})$$

Avec  $\beta = 2\pi n t \cos \theta / \lambda$ , et  $N = n / \cos \theta$  pour une polarisation p, ou  $N = n \cos \theta$  pour une polarisation s, en considérant une onde plane de longueur d'onde  $\lambda$ , et d'angle d'incidence sur la couche  $\theta$  [Larivière *et al.*, 1992].

Si on étudie un système composé de plusieurs couches caractérisées par des matrices  $\mathbf{M}_n$  (Fig. III.1), il peut alors être modélisé par une matrice unique définie comme le produit de ces matrices :

$$\mathbf{T} = \prod_{n=1}^n \mathbf{M}_n \quad (\text{III.2})$$

Le champ électromagnétique transmis dans le substrat est relié au champ dans le

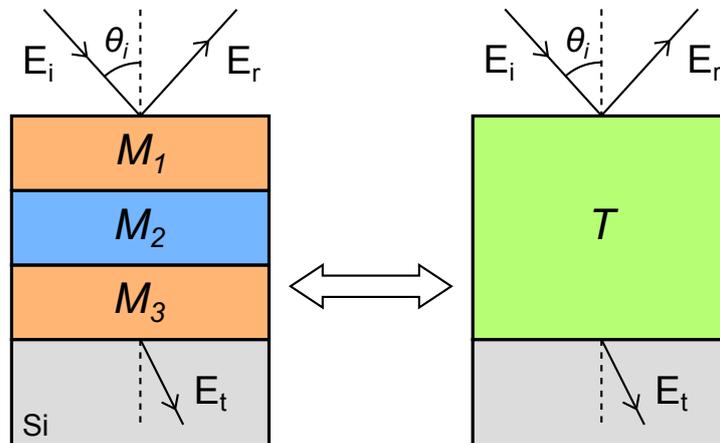


FIGURE III.1 – Système multicouches étudié grâce au formalisme matriciel d'Abeles.

milieu incident (ici l'air) par la matrice de transfert  $\mathbf{T}$  :

$$\begin{bmatrix} E_i \\ B_i \end{bmatrix} = \mathbf{T} \begin{bmatrix} E_t \\ B_t \end{bmatrix} \quad (\text{III.3})$$

Si on connaît l'épaisseur et l'indice de chaque couche, on peut donc calculer la norme du champ électromagnétique dans tout l'échantillon.

### III.A.1.b Tracé du champ dans la couche

Nous allons donc utiliser ce formalisme pour tracer la norme du champ électrique total  $\underline{E}$  dans l'ensemble de notre système multicouches y compris dans le substrat et dans le milieu incident, c'est à dire l'air. Nous l'avons vu précédemment (§ I.A.3.c), l'onde incidente  $\underline{E}_i$  et l'onde réfléchie  $\underline{E}_r$  interfèrent pour former une onde partiellement stationnaire. On peut donc représenter sur un schéma la norme du champ électrique dans nos échantillons qui est constante au cours du temps.

Un premier exemple de tracé est donné sur la figure III.2. Nous avons considéré

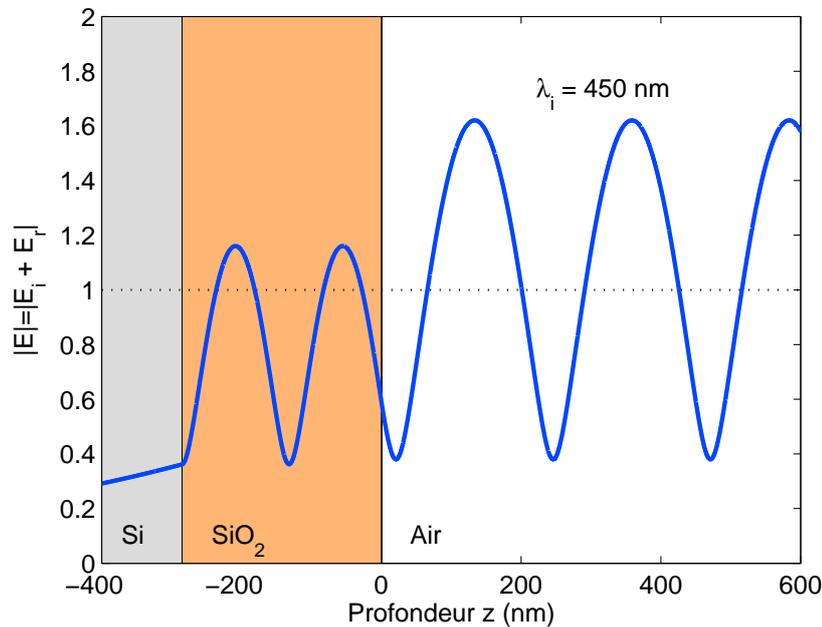


FIGURE III.2 – Tracé de la norme du champ électrique total dans le système Air/SiO<sub>2</sub>(285 nm)/Si, pour un faisceau incident normal à la surface et de longueur d'onde 450 nm.

une onde incidente normale à la surface, de longueur d'onde  $\lambda = 450$  nm, et de norme égale à 1. Plusieurs points importants sont à noter :

1. Dans l'air, on observe que la norme du champ total oscille autour de 1, c'est à dire autour de la norme du champ incident. C'est l'onde réfléchie qui provoque cette variation : si elle est inexistante, on a  $\underline{E}_r = \mathbf{0}$  donc  $\|\underline{E}\| = \|\underline{E}_i\| = 1$ . On doit donc avoir une valeur de la norme constante dans l'air et égale à 1. En revanche, si la totalité de l'onde incidente est réfléchie, la norme doit osciller entre 0 et 2. En effet,  $0 < \|\underline{E}_r\| < 1$  donc  $0 < \|\underline{E}\| < 2$ , et les oscillations observées proviennent des interférences entre  $\underline{E}_i$  et  $\underline{E}_r$ . De plus, on trouve une norme de périodicité  $\lambda_i/2 = 225$  nm due au caractère stationnaire de l'onde.
2. Un changement important se produit lors du passage de la 1ère interface air/SiO<sub>2</sub>. Dans le SiO<sub>2</sub>, la norme moyenne du champ diminue car une partie de

l'onde a été réfléchi sans entrer dans la couche. On observe également une diminution de la périodicité due au changement d'indice du milieu ( $n = 1.4656$ ). Celle-ci devient égale à  $\lambda_i/2n = 153$  nm.

3. A l'interface SiO<sub>2</sub>/Si, on observe un nœud d'amplitude dû à la forte absorption par le silicium. A l'intérieur du substrat, on n'observe plus d'onde stationnaire mais une onde qui se propage et dont l'amplitude diminue, traduisant le phénomène d'absorption. On a donc bien une demi-cavité formée par la couche d'oxyde.

### III.A.2 Calcul de la réflectance

#### III.A.2.a Coefficients de réflectivité

Si on souhaite connaître la fraction de lumière réfléchi à partir du tracé du champ, il nous faut estimer seulement la norme de l'onde réfléchi et non pas celle de l'onde totale.

Le facteur de réflexion en amplitude du système est le rapport de l'amplitude complexe du champ de l'onde réfléchi par rapport à celle de l'onde incidente, prise comme référence :

$$\underline{r} = \frac{\underline{E}_r}{\underline{E}_i} \quad (\text{III.4})$$

On peut donner l'expression de l'amplitude complexe du champ total  $\underline{E}$ , somme de l'onde incidente et réfléchi, en fonction de  $\underline{r}$  :

$$\underline{E} = \underline{E}_i + \underline{E}_r = \underline{E}_i e^{-ikz} + \underline{r} \underline{E}_i e^{+ikz} = \underline{E}_i e^{-ikz} (1 + \underline{r} e^{+2ikz}) \quad (\text{III.5})$$

On prend le module de cette expression pour obtenir :

$$|\underline{E}| = E_i \cdot |1 + \underline{r} e^{+2ikz}| \quad (\text{III.6})$$

Or  $E_i = 1$  (par définition dans notre programme), et en passant finalement à la valeur maximale des deux termes de l'équation, on obtient la relation entre la valeur de  $\underline{r}$  et celle du champ total :

$$\max|\underline{E}| = 1 + |\underline{r}| \quad (\text{III.7})$$

Expérimentalement, on mesure le facteur de réflexion en énergie  $R$ , définie comme le carré du facteur en amplitude. D'où la formule à partir de laquelle on calculera la réflectance :

$$R = |\underline{r}|^2 = (\max|\underline{E}| - 1)^2 \quad (\text{III.8})$$

Sur l'exemple de la figure III.2, on a  $\max|\underline{E}| = 0.62$  et on calcule ainsi une réflectance de  $R = (0.62 - 1)^2 \approx 33,45$  %.

### III.A.2.b Conditions de réflectances extrêmes

Il est possible de concevoir des échantillons pour lesquels la réflexion est totale. C'est par exemple le cas des miroirs. Dans ce cas, il s'agit simplement de prendre une couche d'argent polie, et pour la plupart des longueurs d'ondes du visible, la réflexion est totale. En effet, la partie réelle de la fonction diélectrique de l'argent massif est négative dans cette gamme d'énergie, et l'onde électromagnétique ne peut pas se propager dans le volume. La norme du champ dans ce cas est représentée sur la figure III.3 pour une longueur d'onde de 700 nm. On mesure  $\max|\underline{E}| = 1.99$ , ce qui nous donne une réflexion  $R = 98\%$ .

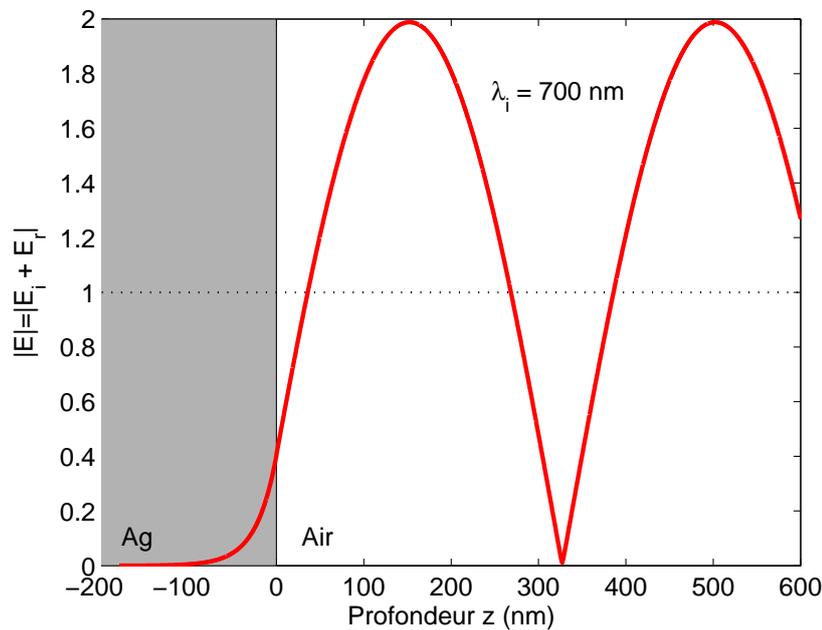


FIGURE III.3 – Tracé de la norme du champ électrique total dans le système air/Ag, pour un faisceau incident normal à la surface et de longueur d'onde 700 nm.  $R = 98\%$ .

Il est également possible de concevoir une couche antireflet telle que  $R$  soit proche de 0. La façon la plus simple d'obtenir ce résultat est d'utiliser une couche d'épaisseur  $\lambda/4$  sur un substrat d'indice plus élevé, de façon à ce que la cavité ainsi créée entre le substrat et l'air provoque un déphasage entre l'onde réfléchie à l'interface air/matrice et celle réfléchie à l'interface matrice/substrat. On obtient dans ce cas des ondes en opposition de phase donc des interférences destructives.

Pour obtenir une réflexion nulle, une condition est nécessaire sur les indices des différents milieux :

$$n_{matrice} = \sqrt{n_{air}n_{substrat}} \quad (\text{III.9})$$

Un exemple de ce type de système est représenté sur la figure III.4, où on a considéré un système air/SiN(65 nm)/Si, éclairé par un faisceau laser de longueur

d'onde 532 nm pour lequel on obtient une réflexion de 0,06 %. Dans ce cas  $n_{air} = 1$ ,  $n_{SiN} = 2.03548$  et  $n_{Si} = 4.16$ , et on vérifie bien l'équation III.9.

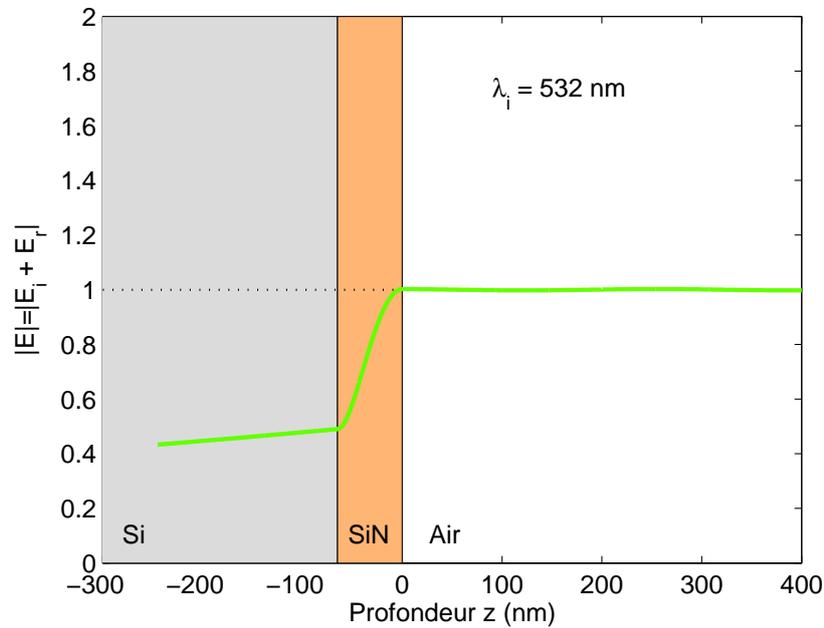


FIGURE III.4 – Tracé de la norme du champ électrique total dans le système air/SiN(65 nm)/Si, pour un faisceau incident normal à la surface et de longueur d'onde 532 nm.  $R = 0,06 \%$ .

### III.A.2.c Amplitude du champ en surface

Lorsque l'on change la longueur d'onde incidente, on modifie l'amplitude du champ dans toutes les couches du système. La figure III.5 présente l'influence de la longueur d'onde sur l'amplitude du champ dans un système air/SiO<sub>2</sub>(140 nm)/Si pour une longueur d'onde incidente allant de 400 à 750 nm. On passe dans ce cas d'une réflectance de 48 %, à seulement 8 %. On y voit clairement une diminution de l'amplitude maximale dans l'air lorsque l'on augmente la longueur d'onde. L'explication a été donnée précédemment : afin d'obtenir une réflexion minimale, on doit se placer dans des conditions telles que l'épaisseur de la matrice soit égale au quart de la longueur d'onde de l'onde dans cette matrice. Mais il est important de remarquer ici l'amplitude du champ en surface de l'échantillon. On constate en effet que le maximum de la norme du champ dans l'air est le plus petit lorsque cette norme est maximale en surface de l'échantillon. A l'inverse, le maximum de la norme dans l'air est le plus grand lorsque le champ en surface est minimal. Ces deux conditions extrêmes correspondent au cas où les interférences sont destructives ou constructives, respectivement.

Il est à noter que ce phénomène ne s'explique pas par l'absorption dans le silicium, car on voit que celle-ci est supérieure pour les courtes longueurs d'onde, soit celles

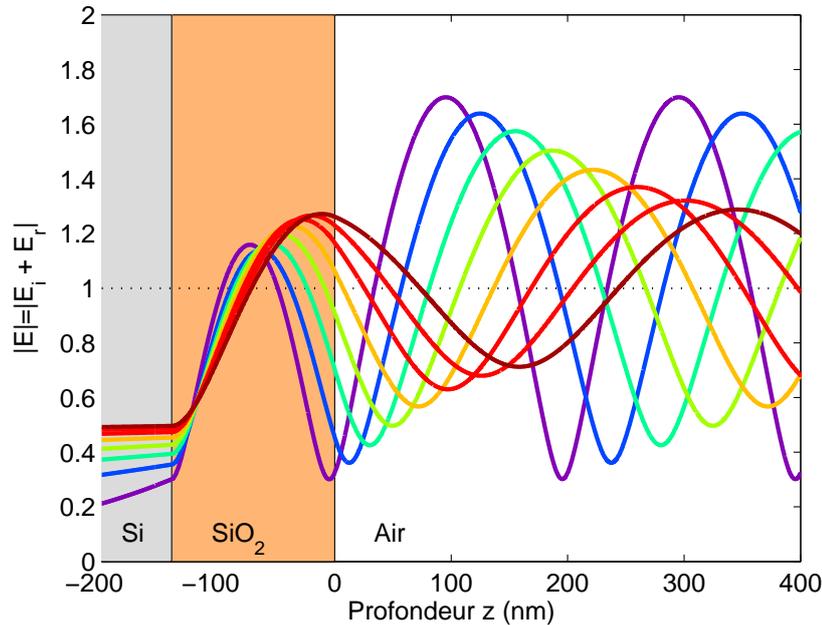


FIGURE III.5 – Tracé de la norme du champ électrique total dans le système *Air/SiO<sub>2</sub>(140 nm)/Si*, pour un faisceau incident normal à la surface et de longueur d'onde allant de 400 (violet) à 750 nm (rouge).

où la réflectance totale du système est la plus forte. De même pour le dioxyde de silicium dont l'absorption dans la gamme d'étude est négligeable.

On peut conclure de cette étude que lorsque l'on est dans des conditions d'anti-reflets pour une longueur d'onde particulière (Équation (I.27)), le champ électrique est maximal en surface de l'échantillon, et ce point est particulièrement important pour la position optimale de nos NPs dans la couche comme nous allons le montrer dans le paragraphe suivant.

### III.A.3 Modélisation de la réponse optique des nanoparticules

#### III.A.3.a Théorie des milieux effectifs

Le calcul que nous venons de présenter est obtenu facilement car la géométrie du problème est très simple. Il est en revanche plus difficile de déterminer avec exactitude les propriétés électromagnétiques d'un milieu composite tel qu'un ensemble de NPs dans une matrice diélectrique. Ce genre de calcul est habituellement réalisé à l'aide des méthodes numériques DDA (Discrete Dipole Approximation) ou FDTD (Finite Difference Time Domain) mais ne peut se mener que sur de petits systèmes et demande des temps de calcul importants. Pour un exemple d'utilisation et de comparaison des deux techniques, voir la référence [Mahmoud *et al.*, 2014]. L'utilisation de la théorie des milieux effectifs, permet cependant de décrire assez fidèlement ce

genre de système moyennant certaines approximations. Cette approche consiste à idéaliser la géométrie de la structure en utilisant des paramètres simples.

Ainsi, si on souhaite étudier un ensemble de NPs incluses dans une matrice, on va convertir notre ensemble hétérogène en un milieu homogène effectif. Grâce à des paramètres comme la permittivité des différents constituants et leur fraction volumique, on va pouvoir déterminer une permittivité macroscopique effective de notre milieu.

Afin d'être pertinent, ce modèle ne peut s'appliquer qu'à un système dans lequel le champ électromagnétique est homogène. On devra donc se limiter à des longueurs d'onde grandes devant la taille des NPs. Le champ ne verra donc pas en détail la structure de la couche. De plus, les inclusions métalliques dans la matrice devront être suffisamment petites et peu nombreuses pour n'être prises en compte que comme des perturbations.

Dans ce cadre, la permittivité effective du milieu peut être obtenue grâce à la relation de Clausius Mossotti où  $N$  représente le nombre de NPs par unité de volume :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = \frac{N\alpha}{3\varepsilon_m} \quad (\text{III.10})$$

En introduisant la fraction volumique  $f = NV$  de NPs de volume  $V$  dans la matrice, et en remplaçant  $\alpha$  par son expression, on trouve la formule générale de Maxwell-Garnett<sup>1</sup> [Garnett, 1904] :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \quad (\text{III.11})$$

Lorsque la fraction volumique  $f$  est suffisamment faible, la fonction diélectrique de notre milieu effectif peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m + 3f\varepsilon_m \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \quad (\text{III.12})$$

Le modèle de Maxwell-Garnett n'est qu'un cas particulier du modèle de Bruggeman. Ce dernier ne définit pas de hiérarchie entre les différents composants et on ne parle plus d'inclusions et de matrice mais de différentes phases. Ainsi, la permittivité effective d'un milieu composé de  $N$  phases de permittivités  $\varepsilon_j$ , chacune occupant une fraction volumique  $f_j$  telles que  $\sum_{j=1}^N f_j = 1$ , satisfait la relation :

$$\sum_{j=1}^N f_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_j + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (\text{III.13})$$

### III.A.3.b Application du modèle de Maxwell-Garnett

Les indices du substrat ( $S_i$ ) et de la matrice ( $S_iO_2$ ) sont des données tabulées utilisables sans modification dans notre modèle [Polyanskiy, 2013]. En revanche, les

---

1. En toute rigueur, cette formule devrait être appelée *formule de Garnett*, puisque les trois prénoms de J.C.M. Garnett sont James Clerk Maxwell, à ne pas confondre avec J. Clerk Maxwell, père des équations de Maxwell. [Sihvola, 1999]

NPs ne formant pas une couche homogène, nous devons utiliser la théorie des milieux effectifs de Maxwell-Garnett.

Notre modèle numérique se voulant simple, nous devons pouvoir rendre compte de la structure de nos échantillons avec le minimum de paramètres possibles. C'est pourquoi nous avons choisi de définir notre couche effective de NPs selon le schéma de la figure III.6.

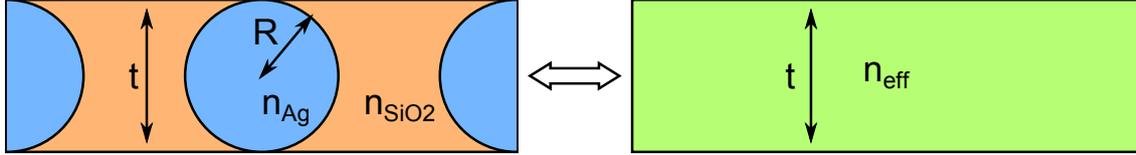


FIGURE III.6 – Paramètres utiles pour la modélisation du plan de NPs avec la théorie de Maxwell-Garnett.

Le seul paramètre nécessaire au calcul de l'indice effectif de la couche est la fraction volumique d'argent  $f$ . Si on considère que les particules sont sphériques et parfaitement contenues dans un plan, on peut définir l'épaisseur  $t$  de cette couche comme étant égale à leur diamètre  $2R$ . On peut alors accéder à la valeur de  $f$  à partir de la dose implantée  $D$ . Pour cela, on fait l'approximation que le nombre d'ions par particule est égal à :

$$N_{ions/part} \approx \left( \frac{R}{a_{Ag}} \right)^3 C_{Ag} \quad (III.14)$$

Où  $a_{Ag} = 160$  pm est le rayon atomique, et  $C_{Ag} = 0,74$  la compacité de l'argent car celui-ci cristallise sous la forme d'une structure cfc. On peut également exprimer le nombre de particule pour une surface donnée  $S$  en fonction de  $D$  et de  $N_{ions/part}$  :

$$N_p = \frac{DS}{N_{ions/part}} \quad (III.15)$$

On en vient alors finalement à l'expression de  $f$  qui est le rapport du volume d'argent sur le volume de la couche :

$$f = \frac{V_{Ag}}{V_{total}} = \frac{N_p V_{part}}{tS} = Cte \times \frac{D}{R} \quad (III.16)$$

Une fois que la fraction volumique est définie, on peut donner la valeur de la fonction diélectrique effective de notre couche de NPs donnée par Maxwell-Garnett :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m + 3f\varepsilon_m \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \quad (III.17)$$

où le terme relatif aux inclusions  $\varepsilon_i$  prend en compte la taille des NPs selon la formule I.13.

Avec la simplification du plan de NPs en une couche homogène, on se retrouve dans la situation d'un simple échantillon multicouches décrit par le modèle d'Abeles, et on peut modéliser la réponse optique de nos échantillons implantés.

### III.A.3.c Interaction de la lumière avec les nanoparticules

Le champ électrique à l'intérieur de la matrice est comme nous l'avons vu, partiellement stationnaire. La présence de nœuds et de ventres implique donc que selon la profondeur, l'intensité du champ est très différente.

Plusieurs simulations ont été effectuées pour illustrer l'influence de la position du plan de NPs sur la réflectance, mais également pour mettre en évidence l'impact de la résonance plasmon. La figure III.7 résume ces simulations.

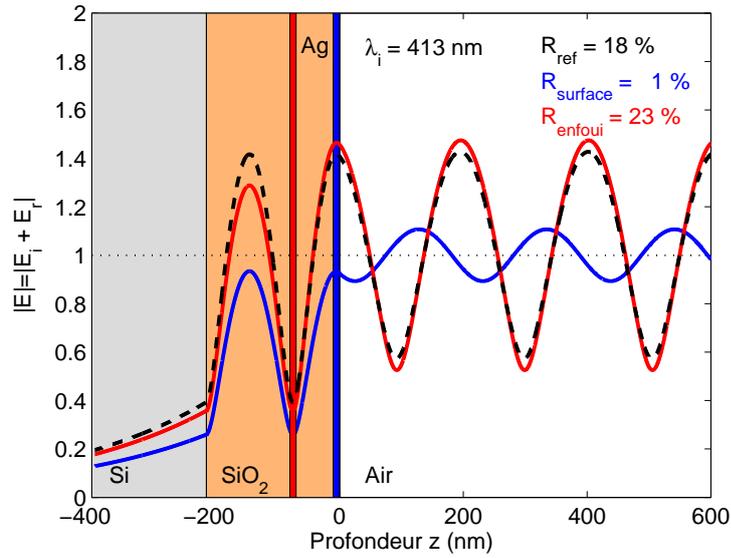
Pour la première simulation (III.7a), nous avons considéré une onde incidente de longueur d'onde 413 nm, correspondant à la fréquence de résonance de NPs d'argent dans une matrice de silice. L'épaisseur d'oxyde (215 nm) a été calculée selon la condition (I.27) à l'ordre  $m = 1$ , de façon à ce que le champ soit maximal en surface afin de se placer dans les conditions antireflets expliquées précédemment (§ III.A.2.c). La norme du champ a ensuite été tracée pour différentes conditions :

- En noir, aucune particule n'a été introduite dans la matrice, la réflectance de référence est de 18 %.
- En bleu, un plan de NPs de 10 nm d'épaisseur a été placé à la surface de l'échantillon, pour une fraction volumique  $f = 0.12$ . On observe que la réflectance est fortement atténuée et est de l'ordre de 1 %.
- En rouge, le plan de NPs a été placé sur un nœud du champ. On observe alors que la norme du champ est très proche de la référence, il en est donc de même pour la réflectance que l'on trouve égale à 23 %.

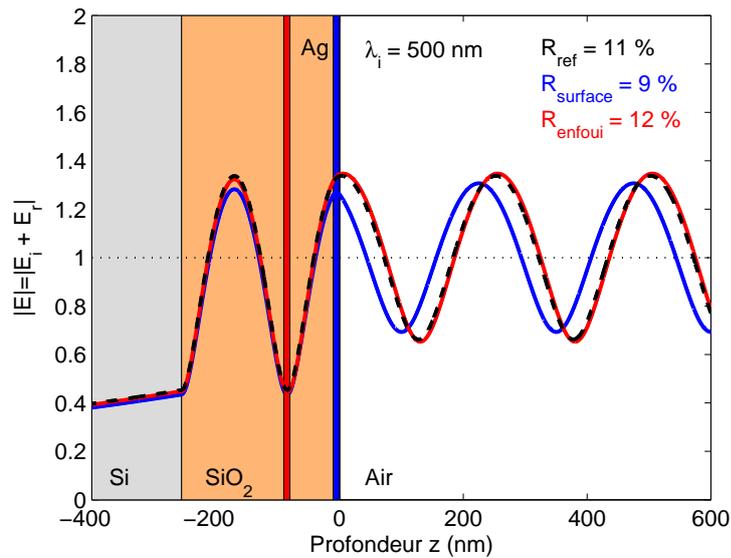
Cet exemple nous montre que si les NPs sont localisées dans la matrice sur un nœud du champ électrique, leur réponse sera extrêmement atténuée, et il sera très difficile de l'étudier. En revanche, si le plan est situé en surface, sur un ventre du champ, la réflectance est modifiée par rapport à la référence et donc facilement observable.

La deuxième simulation (III.7b) reprend exactement les mêmes conditions que la première, en modifiant simplement la longueur d'onde de l'onde incidente à 500 nm, hors de la résonance des NPs. L'épaisseur a également été adaptée de façon à retrouver un champ maximal en surface (255 nm). La norme du champ a une fois de plus été tracée pour les 3 conditions différentes. Les courbes rouges et noires sont là encore très proches. Lorsque le plan est situé sur un nœud du champ, la réponse des NPs est presque inexistante : la réflectance atteint 12 % alors que la référence est à 11 %. La courbe bleu est elle légèrement différente, mais la réflectance n'atteint que 9 % lorsque le plan est en surface.

La différence entre les deux simulations est ici très nette. Lorsque la longueur d'onde incidente correspond à la résonance des NPs, la réflectance est modifiée, d'autant plus lorsque les NPs se trouvent localisées là où l'intensité du champ est maximale. En revanche, hors résonance, la profondeur d'implantation n'a pas d'importance car les NPs ne modifient pas ou peu la réponse du système. L'interaction de NPs de quelques nm avec le champ électromagnétique est dominée par l'absorption, dont la section efficace est fortement augmentée dans les conditions de résonance plasmon (Figure I.7b). Cette absorption résonnante pour  $\lambda_i = 413$  nm, se traduit



(a) 413 nm



(b) 500 nm

FIGURE III.7 – Tracés de l’amplitude du champ électrique dans des systèmes multicouches contenant des NPs positionnées sur un ventre ou un nœud de ce champ pour deux longueurs d’onde différentes.

alors par une baisse concomitante de la réflectance et de l’absorption dans le substrat de Si (Figure III.7a).

Selon la nature des NPs que l’on souhaite étudier et selon leur environnement, leur fréquence de résonance permet de choisir l’excitatrice nécessaire à leur étude. Une fois ce paramètre fixé, il est nécessaire de calculer l’épaisseur optimale de la matrice. Celle-ci doit permettre d’avoir une intensité du champ maximale en sur-

face, nécessaire non seulement à la réalisation d'un substrat anti-reflets favorisant l'absorption maximale de l'énergie dans la couche, mais permettant également de positionner facilement en surface les NPs dans un maximum du champ électrique pour exalter encore davantage leur résonance plasmonique. Sans substrat adéquat, la résonance des NPs peut être totalement impossible à observer.

## III.B Confrontation simulations/expériences

Le modèle numérique a été développé pour rendre compte de la réflectance théorique d'un système multi-couches similaire à nos échantillons. Cependant, certains paramètres ne sont pas connus avec précision et différentes approximations sont nécessaires.

Nous allons voir dans cette partie que notre modèle, bien que simple, permet de rendre compte des courbes de réflectance expérimentales et donc de déterminer de nombreux paramètres relatifs à nos échantillons, cette compréhension n'étant bien sûr possible, qu'après avoir évalué les limites du programme.

### III.B.1 Contraste de réflectance

#### III.B.1.a Définition

Le principal problème auquel on se heurte lors du calcul d'une courbe de réflectance est la validité des indices optiques. Comme nous l'avons vu (§ I.A.1.c), les constantes optiques issues de la littérature peuvent ne pas être en parfait accord avec la réalité de nos couches. Des écarts peuvent donc apparaître entre les courbes théoriques et nos mesures expérimentales.

Afin de limiter au maximum les imprécisions liées aux indices ou encore au matériel de mesure utilisé, il est préférable de tracer pour les échantillons contenant des NPs, non pas la réflectance mais le contraste de réflectance  $C_r$  défini par :

$$C_r = \frac{R_0 - R}{R_0} \quad (\text{III.18})$$

où  $R_0$  et  $R$  sont respectivement la réflectance de l'échantillon non implanté (ou de référence) et celle de l'échantillon implanté.

#### III.B.1.b Contraste expérimental

Nous avons reporté sur la figure III.8, les courbes de réflectance mesurées sur un échantillon de  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur 240 nm (mesure TEM), implanté à 3 keV avec une dose de  $9,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . La réflectance représentée par la courbe bleue provient d'une zone non implantée, et on observe trois minima correspondant aux trois ordres d'interférences déjà mentionnées précédemment (I.A.3.c). A partir du premier minimum ( $m = 1$ ) observé pour  $E_1 = 2,63 \text{ eV}$ , on obtient (Équation (I.27)) une épaisseur de 245 nm, en accord avec la mesure TEM. On confirme cette valeur de l'épaisseur à partir des deuxième et troisième ordres observés pour  $E_2 = 4,1 \text{ eV}$  et  $E_3 = 5,7 \text{ eV}$ .

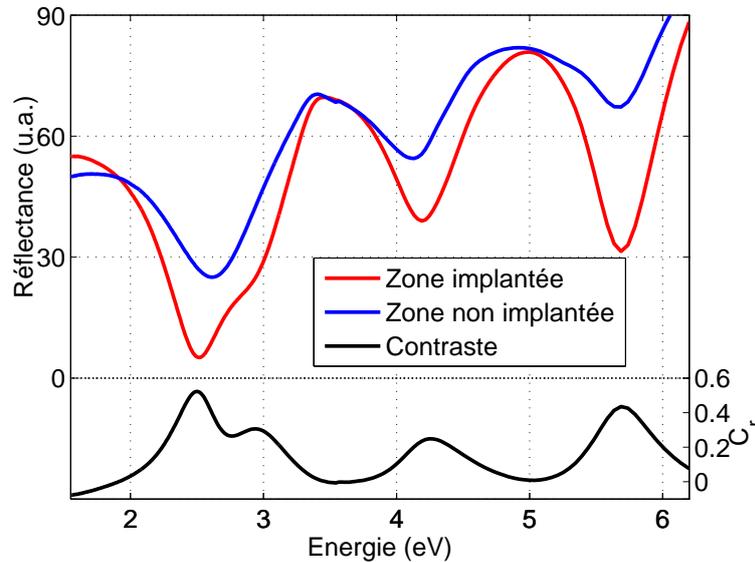


FIGURE III.8 – Courbes de réflectance mesurées sur un échantillon de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  implanté à 3 keV avec une dose de  $9,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Le contraste de réflectance est déduit des mesures sur une zone non implantée (bleu) et implantée (rouge).

La réflectance d'une zone implantée est représentée par la courbe rouge. La présence des NPs se traduit par un abaissement des minima de réflectance, que l'on met en évidence en traçant le contraste de réflectance  $C_r$  en noir sur la figure. Celui-ci fait apparaître non seulement trois pics correspondant aux interférences dans la couche, mais également un quatrième pic vers 3 eV, correspondant, lui, à la résonance plasmon des NPs.

On note la pertinence de la mesure différentielle : alors que la résonance plasmon se traduit par un faible épaulement sur  $R$ , sa signature sur  $C_r$  est un pic bien défini, lorsque interférence optique et résonance plasmonique sont spectralement décalées, grâce à un choix adéquat de l'épaisseur et/ou de l'angle d'incidence (Eq. (I.27)). On peut ainsi sur la Figure III.8 relever aisément la position (3 eV) et l'amortissement ( $\approx 200 \text{ meV}$ ) du pic plasmon, en bon accord avec un profil d'absorption escompté pour des NPs d'Ag isolées dans la silice et sphériques, de quelques nm de diamètre (Voir Figure I.8a).

### III.B.1.c Optimisation du contraste

Le pic plasmon observé dans l'exemple précédent est très dépendant des caractéristiques de la matrice hôte. Nous avons déjà vu que sa modification engendre un décalage de la fréquence de résonance plasmon mais il faut également tenir compte de la position des interférences dans la couche. Nous avons pu observer grâce à la modélisation numérique, que l'amplitude du champ au niveau des particules a une importance capitale pour l'intensité de leur réponse optique.

Nous en venons donc ici au choix de l'épaisseur de la matrice. Nous avons tracé une cartographie du contraste de réflectance de l'hétérostructure plasmonique en

fonction de l'énergie des photons incidents (en abscisse) et de l'épaisseur de la couche de silice (en ordonnées), pour un plan de NPs de 5 nm de diamètre placé juste sous la surface. Nous avons à la fois fait le calcul pour des NPs d'argent et pour des NPs d'or. Les résultats sont reportés sur la figure III.9.

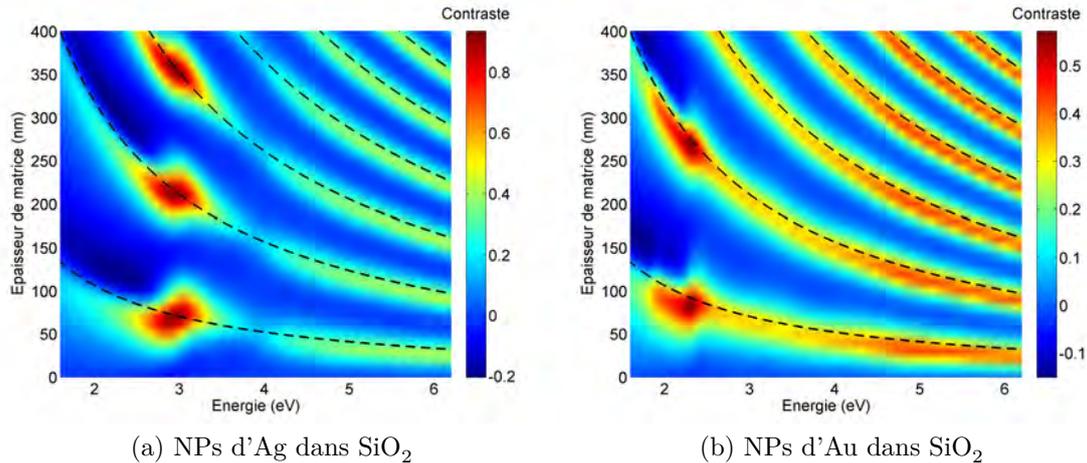


FIGURE III.9 – Cartographies de contraste de reflectance d'un échantillon  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  dans lequel ont été incluses des NPs d'argent (a) et d'or (b) de 5 nm de diamètre pour une dose de  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Le tracé est fonction de l'épaisseur de matrice et de l'énergie des photons incidents. Les pointillés repèrent les différents ordres ( $m$ ) d'interférences destructives.

On observe un contraste maximal lorsque les photons incidents ont la même énergie que la résonance plasmon des NPs dans  $\text{SiO}_2$ , autour de 3 eV pour l'argent et de 2,4 eV pour l'or. Nous retrouvons bien les valeurs obtenues lors du tracé des efficacités d'extinction de ces systèmes (§ I.A.2.c). L'accord entre énergie des photons et énergie de résonance plasmon ne suffit cependant pas pour obtenir un contraste maximal. En effet, celui-ci n'est atteint qu'aux intersections de la ligne verticale repérant la résonance plasmonique avec les hyperboles représentant les conditions anti-reflets reportées en pointillés sur la figure. Ces conditions correspondent aux solutions de l'équation I.27 pour les différents ordres  $m$  d'interférence, l'indice  $n$  utilisé est celui de la matrice sans inclusions. On retrouve ici le résultat selon lequel le couplage avec les NPs (et donc leur efficacité d'absorption) n'est optimal que lorsque celles-ci sont situées dans un ventre du champ, ici au voisinage immédiat de la surface libre de l'hétérostructure.

On peut également souligner encore une fois que dans le cas des NPs d'argent, on obtient un contraste bien meilleur qu'avec des NPs d'or avec plus de 80 % pour le premier contre 50 % pour le second.

Afin de mieux visualiser le rôle déterminant de l'épaisseur, nous avons effectué des coupes dans la cartographie III.9a précédente pour 140, 210 et 245 nm. L'effet est ici particulièrement visible : lorsque l'on choisit une épaisseur de matrice de 140 nm, aucune signature plasmon n'est observée autour de 3 eV. Ainsi, sous conditions d'analyse identiques, des particules placées au même endroit sous la surface, ne

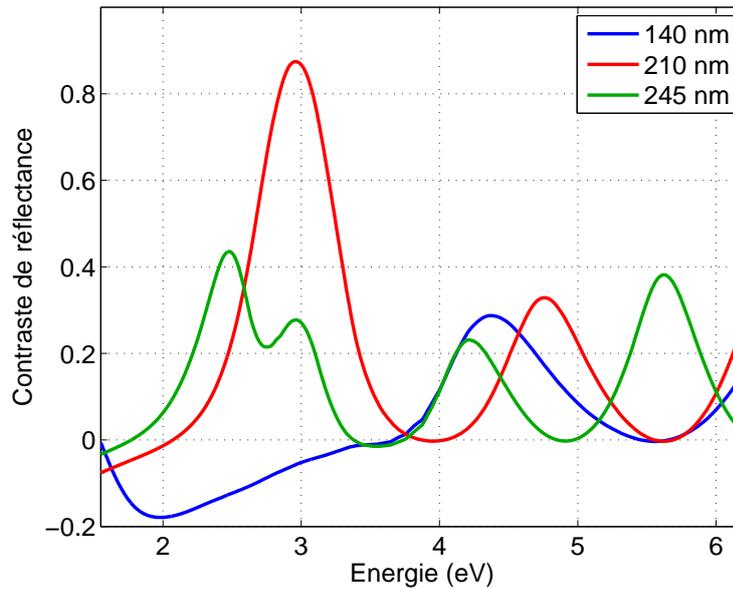


FIGURE III.10 – Contrastes de réflectance obtenus à partir de la figure précédente pour trois épaisseurs particulières correspondant à un contraste minimal (140 nm), maximal (210 nm), et pour l'épaisseur expérimentale précédente (245 nm).

sont observables que lorsque les interférences exaltent leur couplage. En particulier, si on choisit une épaisseur de 210 nm, la résonance plasmon est exaltée par l'effet d'interférence d'ordre  $m = 1$  et on obtient alors un contraste maximal de plus de 80 %. Cette configuration ne permet cependant pas d'étudier avec précision le pic plasmon, et nous avons donc également reporté le contraste obtenu pour une épaisseur intermédiaire de 245 nm qui correspond à l'exemple expérimental précédent. Non seulement le contraste théorique est en parfait accord avec la courbe expérimentale mais surtout le pic plasmon est ici bien visible et va permettre d'obtenir des informations sur les NPs enterrées comme nous allons le voir dans la suite.

## III.B.2 Caractérisation des échantillons

### III.B.2.a Réflectance des implantations dans $\text{SiO}_2$

Le premier exemple que nous allons présenter, est celui de l'implantation d'argent dans une matrice de  $\text{SiO}_2$ , pour trois doses différentes, afin de tester notre méthode d'analyse basée sur la contraste de réflectance des couches.

Nous avons reporté sur la figure III.11, les courbes de contraste de réflectance mesurées sur des échantillons de  $\text{SiO}_2(240 \text{ nm})/\text{Si}$ , implantés à différentes doses :  $9,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (a),  $7,05 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (b) et  $4,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (c). Les courbes sont assez similaires, mais le pic plasmon a une forme qui évolue en fonction de la dose. En ajustant les paramètres de la modélisation, nous avons obtenu des courbes théoriques qui reproduisent avec une très grande précision les courbes expérimentales, et nous pouvons donc extraire la valeur moyenne de la distribution des diamètres des NPs

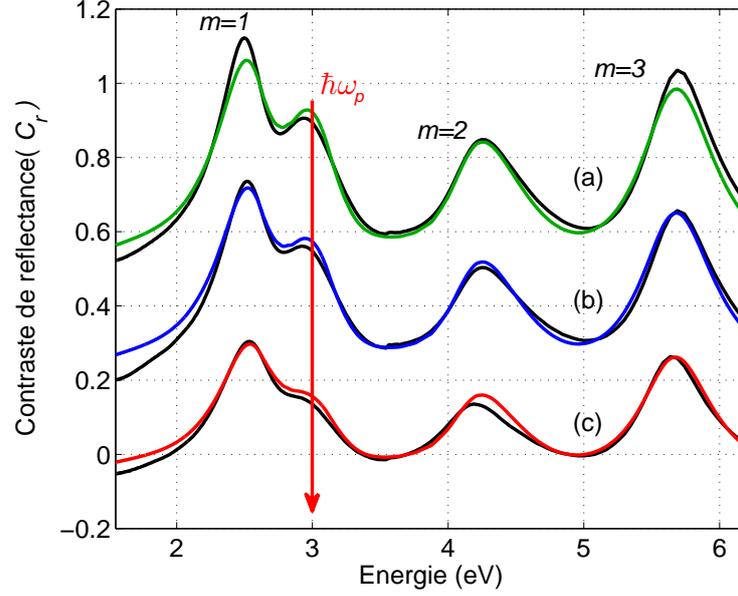


FIGURE III.11 – Contrastes de réflectance calculés à partir des mesures expérimentales précédentes : en noir les contrastes expérimentaux, et en couleurs les contrastes issus des modélisations. Les courbes ont été décalées en ordonnées pour plus de clarté.

et la quantité d'argent présente dans la couche. Ces valeurs sont reportées dans la table III.1 et comparées aux valeurs expérimentales mesurées en TEM pour les tailles moyennes et d'après les paramètres d'implantation pour la dose.

Echantillon	Dose ( $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )			Diamètre des particules (nm)		
	Implanteur	Modélisation	Écart	TEM	Modélisation	Écart
(a)	9,40	4,50	52%	5,4	4,4	19%
(b)	7,05	4,00	43%	5,8	4	31%
(c)	4,70	2,80	40%	4,6	3	35%

TABLE III.1 – Comparaison des tailles des NPs et de la dose dans les échantillons, trouvées expérimentalement (respectivement d'après les clichés TEM, et d'après les paramètres d'implantation) et par simulation numérique.

Les désaccords avec les résultats TEM sur le diamètre des particules sont compris entre 19 et 35 %. On obtient donc de bons résultats quand on considère les imprécisions commises sur les indices optiques (§ I.A.1.c), sur la valeur de  $A$  (§ I.A.2.a), et par l'utilisation du modèle des milieux effectifs (§ III.A.3.a) dans notre simulation numérique.

De plus, les résultats des observations TEM sont à nuancer : les clichés sont réalisés sur des zones restreintes, les petites particules peuvent ne pas être visibles et les interfaces ne sont pas toujours bien définies. En outre, on fait avec cette technique une mesure moyenne des diamètres, alors que l'absorption (qui joue un rôle essentiel dans la modification du contraste) est proportionnelle aux volumes.

Concernant la valeur des doses, bien que l'ordre de grandeur soit le bon, on obtient à priori des résultats peu précis, avec des écarts compris entre 40 et 52%. Cependant, il faut se rappeler de notre étude sur la saturation de la dose (§ II.9) pour relativiser ces résultats. En effet, nous trouvons systématiquement des doses inférieures à celles mesurées lors de l'implantation, et l'écart est d'autant plus grand que la dose augmente. Ce résultat est en parfait accord avec les phénomènes de récession de surface et de pulvérisation.

La méthode numérique nous permet donc à la fois d'avoir des informations quantitatives sur l'évolution de la taille des NPs avec l'augmentation de la dose, mais nous renseigne également sur la quantité d'argent présente dans la couche en confirmant les mesures réalisées au préalable en TEM.

### III.B.2.b Réflectance des échantillons de SiN/Si implantés

Comme nous l'avons déjà souligné (§ II.B.3), le remplacement d'une matrice de  $\text{SiO}_2$  par une de SiN permet de décaler vers le visible, tout en l'exaltant, la résonance plasmon de NPs d'argent. C'est ainsi que nous avons implanté des échantillons SiN/Si de deux épaisseurs nominales différentes (65 et 185 nm) afin de pouvoir obtenir avec cette nouvelle matrice d'indice plus élevé ( $n \approx 2.04$ ), une coïncidence entre la résonance plasmon attendue vers 2,6 eV (Voir § II.B.3) et les ordres  $m = 0$  ou  $m = 1$  d'interférence destructive (Voir équation (I.27)). Nous avons choisi 3 doses d'implantation à une énergie de 20 keV :  $1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (a),  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (b) et  $4,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (c). Les courbes de réflectance obtenues sont reportés sur les figures III.12 et III.13. Nous avons également tracé les réflectances de référence mesurées avant implantation.

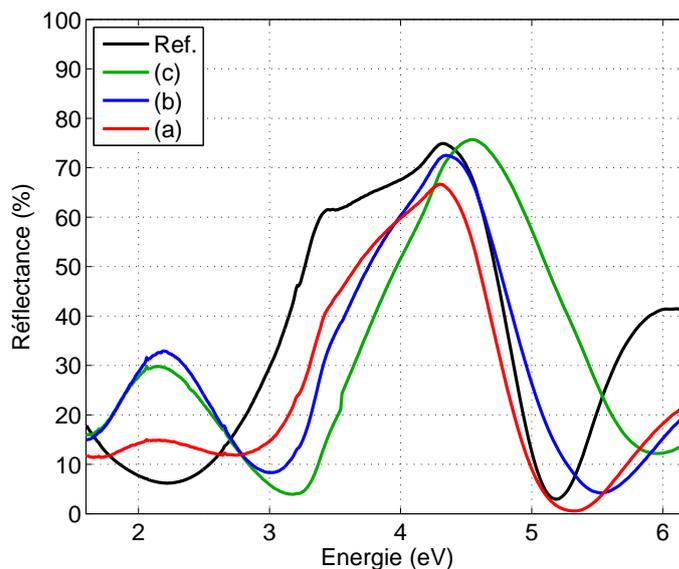


FIGURE III.12 – Réflectance mesurée sur les échantillons de SiN(65 nm)/Si implantés à 20 keV pour les doses (a), (b) et (c).

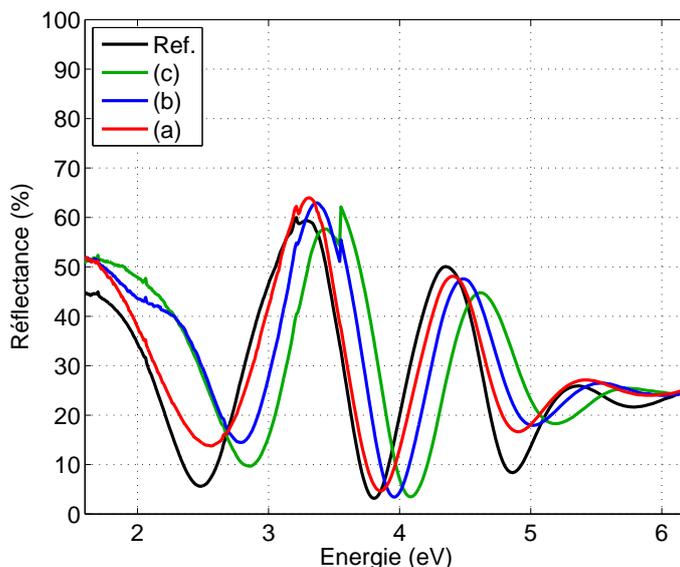


FIGURE III.13 – Réflectance mesurée sur les échantillons de SiN(185 nm)/Si implantés à 20 keV pour les doses (a), (b) et (c).

On remarque que pour certains échantillons, la réflectance est quasi nulle à des énergies spécifiques des photons incidents. Ce comportement témoigne ici de l'intérêt supplémentaire d'une matrice de nitrure plutôt que d'oxyde sur un même substrat de Si, puisque la condition d'antireflet peut y être parfaite (Voir § III.A.2.b), et donc le couplage avec un plan de NPs en surface, optimal. En revanche, cette quasi annulation de la réflectance conduit à une divergence du contraste. C'est pour cela que nous avons tracé ici simplement la réflectance différentielle  $\Delta R = R - R_0$ , pour analyser l'évolution de la résonance plasmon avec la quantité d'argent implantée. Ces courbes sont reportées sur les figures III.14 et III.15 et comparées aux différences théoriques calculées à partir de notre modèle.

L'observation des courbes de réflectance permet tout d'abord de confirmer le phénomène de récession de surface déjà observé dans SiO<sub>2</sub>. Sur ces courbes, le décalage en fréquence des pics d'interférence est clairement visible, en particulier dans le cas de la plus grande épaisseur sur la figure III.13. Sur la courbe de référence, ces pics sont visibles aux environs de 2,4 eV, 3,8 eV et 4,9 eV. Après implantation, le décalage de la courbe vers les hautes énergies, et ceci d'autant plus que la dose d'Ag est importante, de (a) vers (c), témoigne de la réduction progressive de l'épaisseur de la matrice diélectrique (Équation (I.27)).

La résonance plasmon est pour sa part observable proche de 2,2 eV, bien que beaucoup plus visible pour l'échantillon le moins épais (Figure III.12) car située sur un minimum de réflectance de la couche non implantée. L'intensité de cette résonance est assez faible pour la dose la plus petite, et beaucoup plus importante pour les deux autres doses, sans pour autant qu'on ne note de différence entre celles-ci. On confirme ainsi la saturation de la dose commentée dans le cas de la matrice de SiO<sub>2</sub>.

Les conditions d'implantation étant identiques pour les deux épaisseurs de ma-

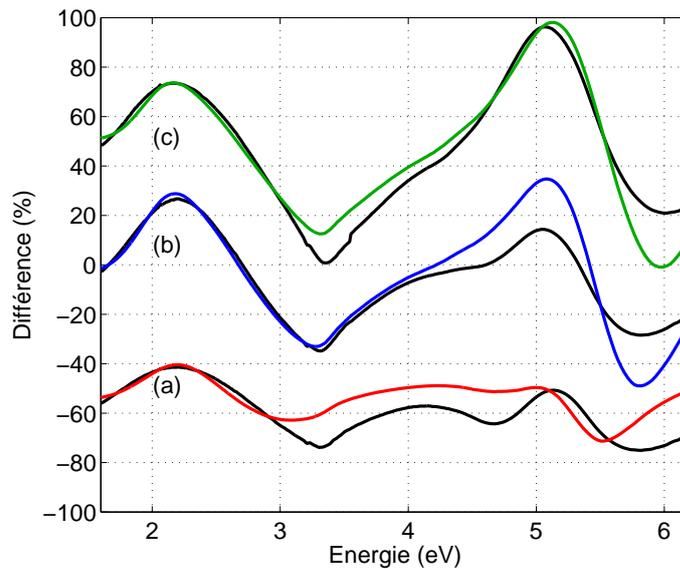


FIGURE III.14 – Réflectance différentielle entre les échantillons de 65 nm, implantés et de référence. Les courbes expérimentales sont tracées en noir et les courbes calculées en couleurs. Les courbes ont été décalées de 50 % en ordonnées pour plus de clarté.

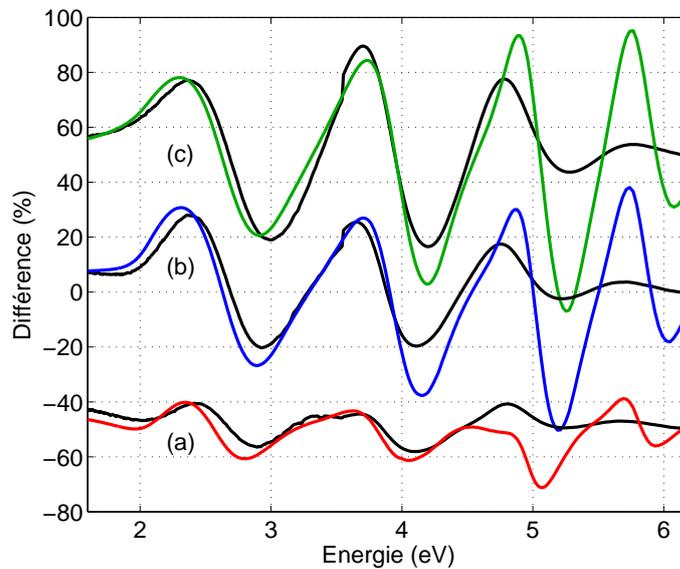


FIGURE III.15 – Réflectance différentielle entre les échantillons de 185 nm, implantés et de référence. Les courbes expérimentales sont tracées en noir et les courbes calculées en couleurs. Les courbes ont été décalées de 50 % en ordonnées pour plus de clarté.

trice, les simulations de réflectance ont été réalisées en considérant des particules et des récessions de surface identiques. Nous avons uniquement modifié l'épaisseur de matrice considérée dans chacun des cas. Tous les paramètres utilisés sont reportés dans la table III.2. Les valeurs de dose d'argent et du diamètre des NPs confirment

Dose nominale ( $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ )	Dose ( $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ )	Diamètre (nm)	Épaisseurs (nm)	Récession (nm)
(a) 1,5	0,5	2,2	68 & 185	1
(b) 3,0	1,0	4,4	60 & 177	9
(c) 4,5	1,0	4,0	55 & 172	14

TABLE III.2 – Paramètres utilisés pour la modélisation des courbes de réflectance mesurées sur les échantillons de SiN, et épaisseurs de récession obtenues.

la saturation en dose et les observations faites sur l'évolution des tailles des NPs dans la matrice de SiO<sub>2</sub>. Les épaisseurs obtenues valident le décalage en fréquence des interférences observées. On note une légère différence entre la valeur nominale de l'épaisseur de nos couches avec la valeur obtenue par réflectance.

Les réflectances différentielles calculées à l'aide de notre modèle ne sont pas aussi fidèles à la réalité que ce que nous avons pu obtenir pour les implantations dans SiO<sub>2</sub> : nous arrivons à faire correspondre la partie de basse énergie, mais à mesure que cette énergie augmente, notre modèle s'écarte fortement des données expérimentales. L'erreur est à chercher du côté des indices optiques utilisés pour le nitrure de silicium. En effet, nous avons utilisé les indices optique tabulés ([Polyanskiy, 2013]) correspondant à du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, alors que nous ne connaissons pas exactement la stœchiométrie de nos couches. Visiblement, celles-ci sont bien plus absorbantes à partir de 4 eV ce qui fausse les résultats obtenus dans cette gamme énergétique. Malgré ce problème, la modélisation rend une fois de plus bien compte des données expérimentales dans la gamme visible et nous permet de confirmer des observations réalisées en TEM.

### III.B.2.c Réflectance d'un échantillon multicouches

Testons à présent le modèle sur l'échantillon multicouches SiN/SiO<sub>2</sub>/SiN/Si, implanté à 10 keV à une dose de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  présenté dans le chapitre précédent et dont l'image TEM en coupe est reportée sur la figure II.19. Celle-ci nous a permis de définir avec précision tous les paramètres nécessaires à sa modélisation. Nous avons donc tracé la réflectance de la couche non implantée et celle de la couche implantée, et également la réflectance différentielle entre les deux étant donné que le contraste est ici encore une fois divergent pour certaines énergies. Ces courbes sont reportées sur la figure III.16.

Pour l'échantillon de référence, les épaisseurs nominales ont été utilisées : SiN(4 nm)/SiO<sub>2</sub>(15 nm)/SiN(47 nm)/Si. Pour l'échantillon implanté, nous avons utilisé les épaisseurs suivantes : [Ag, SiO<sub>2</sub>](18 nm)/SiO<sub>2</sub>(5 nm)/SiN(47 nm)/Si, avec une dose de  $4,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  et un diamètre moyen des particules de 5,4 nm.

On observe tant pour les réflectances que pour les différences de réflectance, que les courbes modélisées sont en très bon accord avec l'expérience, à l'exception d'une légère différence au delà de 5 eV s'expliquant encore une fois par les valeurs approximatives des indices optiques pour la couche de SiN. Les épaisseurs utilisées pour le modèle sont celles de l'image TEM ; la couche de 5 nm de SiO<sub>2</sub> entre les particules

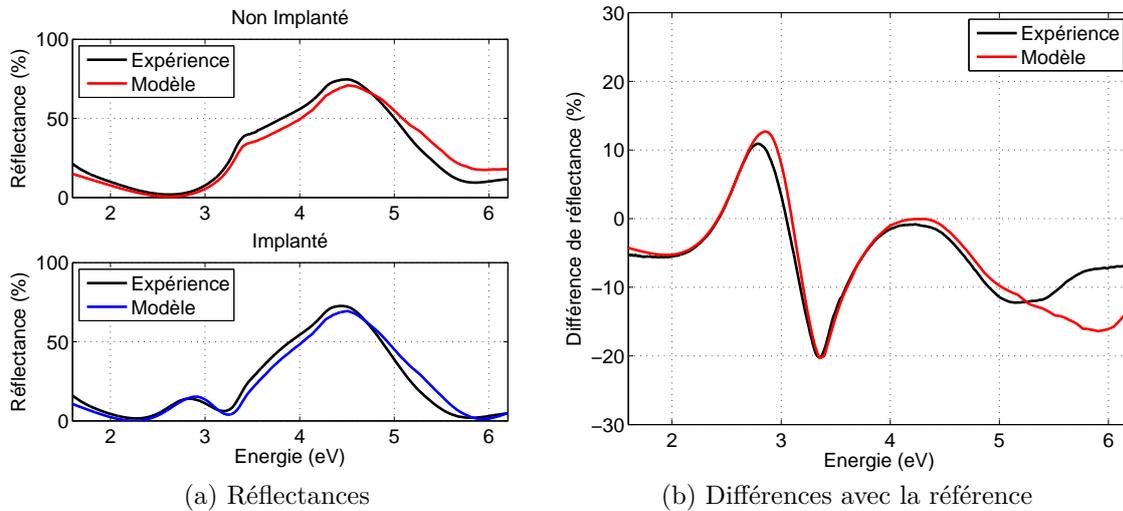


FIGURE III.16 – (a) : Réflectance mesurée sur un échantillon multicouches SiN/SiO<sub>2</sub>/SiN/Si implanté à 2 keV à une dose de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , et non implanté. (b) : Différences de réflectance entre l'échantillon implanté et la référence, expérimentale et calculée avec notre modèle.

et le SiN représente le gap observable sur l'image TEM qui s'avère indispensable à la bonne modélisation de la réflectance totale malgré sa finesse. Le seul paramètre imprécis qui sous-estime fortement des valeurs escomptées lors de l'implantation, est une fois de plus la dose d'atomes réellement insérés dans la matrice.

Les différentes simulations numériques que nous avons réalisées nous ont permis de déterminer avec précision les meilleures conditions d'observation des NPs métalliques enterrées. Grâce au tracé du champ électrique dans nos systèmes multicouches, nous avons montré qu'être dans des conditions anti-reflets pour la longueur d'incidence laser accordée sur la résonance plasmon des NPs est essentielle. En plaçant les NPs dans un ventre du champs électrique, on maximise leur couplage, augmentant ainsi significativement le contraste.

L'utilisation du modèle de Maxwell-Garnett pour la modélisation des couches hybrides métal-diélectrique a montré de très bon résultats pour différents systèmes malgré sa simplicité. Cependant, les informations apportées par cette méthode sont limitées, et en particulier, la dose d'argent implantée n'est souvent déterminée que de façon qualitative.

Ces simulations ne sont pas exclusivement utiles pour les mesures de réflectance, mais pour toutes les mesures optiques sur nos échantillons. C'est pourquoi les conditions optimales d'observation des particules définies dans ce chapitre vont être réemployées dans le chapitre suivant pour l'étude de nos couches par spectroscopie Raman.



# Chapitre IV

## Réponse optique inélastique

APRÈS avoir étudié la réponse optique élastique de nos échantillons, nous allons maintenant nous intéresser à leur réponse optique inélastique, grâce à la spectroscopie Raman. Nous allons ainsi aborder la dynamique des excitations élémentaires, d'origine vibrationnelle ou électronique, qui modulent la susceptibilité électronique de NPs métalliques. Leur gamme d'énergie, de quelques meV à quelques dizaines de meV, fait qu'elles apportent une contribution décisive à leurs propriétés thermodynamiques ( $k_b T \approx 25$  meV à température ambiante), d'où l'importance de cette étude pour de nombreuses applications.

Nous avons déjà évoqué les difficultés de mesure inhérentes à ce type de spectroscopie, dues à la faible intensité du signal que l'on souhaite mesurer (§ I.B.2.f). Ces difficultés sont d'autant plus importantes lorsque l'on étudie des NPs dont la section efficace est particulièrement faible (§ I.B.2.b). Le dispositif de mesure a donc été adapté pour permettre la mesure de signaux très faibles, mais l'architecture des échantillons eux mêmes a été également pensée de manière à augmenter le couplage entre le champ électromagnétique et les particules.

Nous détaillerons donc dans un premier temps les conditions expérimentales particulières nécessaires à l'obtention d'un signal Raman exploitable, en commençant par une description du spectromètre T64000 modifié utilisé. Un spectre Raman collecté sur une très large gamme de fréquence sera ensuite commenté, et nous discuterons de la réponse des NPs à différentes fréquences. Nous analyserons ainsi la contribution des modes de Lamb à basse fréquence, celle des excitations électron-trou à haute fréquence, pour finir par l'étude des modes de vibrations dans la gamme intermédiaire des THz qui nous mènera à la détermination de la densité d'états de vibration (VDOS).

Ce chapitre sera également l'occasion de discuter de l'utilisation de nos substrats pour l'étude de NPs d'or déposées. En utilisant la même procédure que pour les particules d'argent enterrées, nous déterminerons la VDOS de particules d'or déposées en surface de nos substrats. Ces densités d'état seront comparées à la fois à celles des cristaux massifs déduites des expériences de diffusion inélastique de neutrons, et à celles que nous avons déterminées pour des NPs à l'aide de simulations atomistiques. Les effets de confinement, de surface et de désordre seront abordés, et nous terminerons par une discussion sur la capacité thermique  $C_V$  des NPs métalliques.

## IV.A Acquisition et amplification du signal Raman

### IV.A.1 Dispositif de mesure

Les mesures à très basse fréquence (jusqu'à 0,1 THz) ont été réalisées avec un spectromètre Raman T64000 HORIBA Jobin Yvon modifié (Figure IV.1). Alors que ces fréquences ne sont habituellement accessibles qu'avec un spectromètre Brillouin spécialement dédié aux basses fréquences, le prototype utilisé dans le cadre de ce travail permet de collecter les photons diffusés pour une très large gamme de fréquence. La lumière issue d'un laser à gaz argon/krypton est focalisée sur l'échantillon en incidence oblique (ou normale selon la configuration) puis la lumière diffusée est collectée et dirigée vers le pré-monochromateur constitué d'un double monochromateur, puis vers le monochromateur du spectromètre, avant d'être collectée par une caméra CCD.

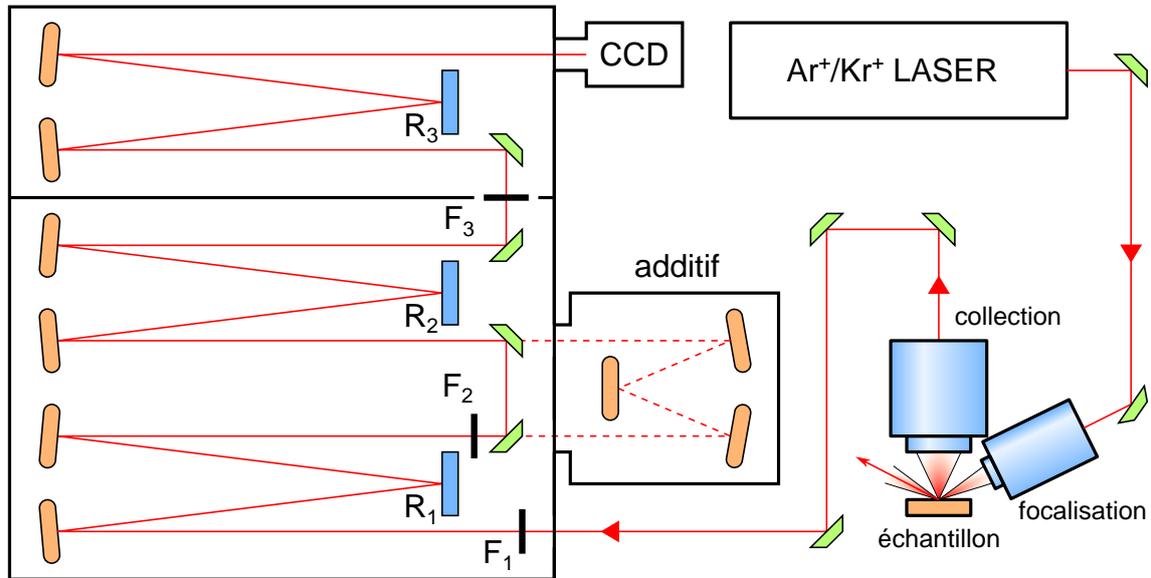


FIGURE IV.1 – Schéma des trajets lumineux dans le spectromètre T64000 modifié, en mode additif et soustractif, en configuration champ sombre.

### Configuration champ sombre

La première spécificité du dispositif est l'incidence oblique du laser sur l'échantillon. On retrouve le principe de champ sombre déjà utilisé dans le paragraphe II.C.1.a, mais non plus avec un objectif champ sombre mais avec deux objectifs : un objectif de focalisation, et un objectif de collection. De cette façon, la lumière réfléchie spéculairement n'est pas collectée et ne rentre donc pas dans le spectromètre. De plus, l'angle d'incidence est choisi proche de l'angle de Brewster pour l'interface Air/SiO<sub>2</sub> (pour un rayonnement dans le visible :  $55^\circ < \theta_B < 56^\circ$ ), afin de limiter de manière très efficace la réflexion spéculaire de la lumière incidente polarisée p.

### Spécificités d'un triple monochromateur

Le T64000 est équipé d'un triple monochromateur permettant de travailler dans deux configurations différentes, le mode additif et le mode soustractif, qui ont chacune des avantages et des inconvénients.

1. En mode additif, la lumière polychromatique collectée est dispersée par le réseau  $R_1$ , un ensemble de miroirs permet de la faire disperser par le deuxième réseau  $R_2$ , avant d'arriver sur le monochromateur où elle va être dispersée une troisième fois par le réseau  $R_3$  avant d'être analysée par le CCD. Cette configuration présente une très bonne résolution car elle permet une triple dispersion de la lumière. En revanche, 2 des 3 fentes (F) sont ouvertes et le taux de réjection est dans ce cas assez mauvais. Ce mode n'est donc pas adapté aux basses fréquences.
2. En mode soustractif, la lumière polychromatique collectée est là encore dispersée par le premier réseau  $R_1$ , la fente  $F_2$  est alors fermée pour ne sélectionner qu'une bande de fréquence réduite. La lumière est déviée à l'aide de miroirs (sans passer par les miroirs de la zone du mode *additif* sur le schéma) et le second réseau recombine alors les radiations de la lumière comprises dans la bande passante définie par la fente précédente. Les radiations sélectionnées arrivent enfin sur le réseau  $R_3$  du spectromètre pour être dispersées et analysées par le CCD. Ce mode est particulièrement adapté aux mesures à basses fréquences car son taux de réjection est élevé grâce à la sélection effectuée par la fente  $F_2$ . La résolution est cependant plus faible dans ce mode, car la lumière n'est dispersée qu'une seule fois, par le réseau  $R_3$ .

#### IV.A.2 Spectre complet d'un échantillon implanté

Sur la figure IV.2 est représenté le spectre Raman corrigé, d'un échantillon contenant une grande quantité de NPs d'argent dans une couche mince de  $\text{SiO}_2$ . Cet échantillon, utilisé ici comme référence, a été réalisé par implantation à haute énergie (190 keV), et à une dose de  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . L'intensité corrigée  $I^{corr}$  a été tracée en prenant en compte la réponse du spectromètre, et en divisant l'intensité enregistrée  $I^{exp}$  par le facteur de population de Bose :

$$I^{corr}(\nu) = \frac{I^{exp}}{|\bar{n}(\nu, T) + 1|} \quad \text{avec} \quad \bar{n} = \left[ \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{IV.1})$$

Cette formule s'applique à la fois pour les décalages Stokes et anti-Stokes, en considérant  $\nu < 0$  pour ces derniers. On rappelle ici que cette correction, valable pour tous les ordres de diffusion quelles que soient les excitations, permet de différencier les processus Raman de la photoluminescence.

Malgré les fluctuations observées coté anti-Stokes, dans la région où le facteur de Bose devient très faible pour les grands décalages en fréquence, la symétrie de la réponse est bien vérifiée. On en déduit donc que l'ensemble du signal est bien dû à des processus Raman, et on peut distinguer trois domaines de fréquence différents :

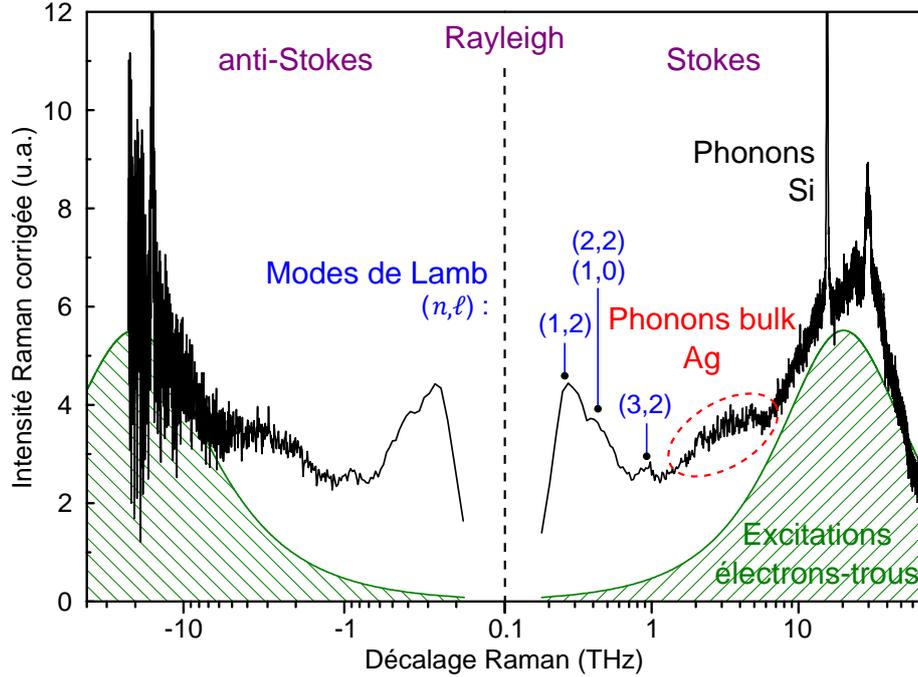


FIGURE IV.2 – Spectre Raman Stokes et anti-Stokes d'un échantillon de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  implanté à 190 keV avec un dose de  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . La longueur d'onde du laser a été choisie à 413 nm pour correspondre à la résonance des NPs à 3 eV. L'intensité mesurée a été corrigée par le facteur de population de Bose et tracée en fonction du décalage Raman suivant une échelle logarithmique.

1. le domaine des basses fréquences (en dessous de 1,2 THz), dominé par la contribution des modes de Lamb des NPs d'argent,
2. le domaine des hautes fréquences (au dessus de 6 THz), où les pics du premier et second ordre du silicium sont observés, émergeant d'une bande plus large centrée vers 25 THz,
3. un domaine intermédiaire compris entre 1,2 et 4 THz, pour lequel on observe un signal avec une structure mal définie.

Chacun de ses domaines correspond à des excitations particulières que nous allons détailler maintenant.

## IV.B Modes de Lamb

Un pic particulièrement intense est visible à la fréquence de 0,27 THz, avec deux épaulements vers 0,5 et 0,9 THz. Ces trois contributions sont à attribuer aux déformations élastiques des NPs, c'est à dire aux modes de Lamb que nous avons décrits dans le paragraphe I.B.1.c, pour des valeurs de  $n$  faibles. Dans les conditions de résonance dans lesquelles nous nous sommes placés, ces modes interagissent fortement avec les oscillations plasmon. Ces modes ont été très souvent étudiés, que ce soit

expérimentalement ou théoriquement [Palpant *et al.*, 1999, Saviot *et al.*, 2012, Bachelier et Mlayah, 2004].

On attribue le pic le plus intense et plus bas en fréquence au mode fondamental quadrupolaire ( $n = 1, \ell = 2$ ), et les épaulements à ses harmoniques ( $n = 2, n = 3$ ). Grâce à l'équation I.32, chaque attribution nous donne un diamètre moyen des NPs de 5,4 nm (Voir Table IV.1), valeur en accord avec les observations TEM.

$(n, \ell)$	$\nu$ (THz)	$X_{n,\ell}$ (THz/nm)	D (nm)
(1, 2)	$0,27 \pm 0.02$	1,42	$5,3 \pm 0.4$
(2, 2)	$0,5 \pm 0.05$	2,80	$5,6 \pm 0.5$
(3, 2)	$0,9 \pm 0.05$	4,71	$5,2 \pm 0.3$

TABLE IV.1 – Diamètres moyens des particules obtenus grâce à la fréquence des différents modes de vibration pour  $\ell = 2$  et  $n = 1, 2$  ou 3.

L'observation de ces modes de vibrations permet donc de remonter à la taille des NPs, et nous avons employé cette méthode sur des échantillons de SiO<sub>2</sub>/Si implantés à 3 keV pour 4 doses différentes. Nous avons reporté sur la figure IV.3 leurs spectres Raman Stokes corrigés par la réponse du spectromètre.

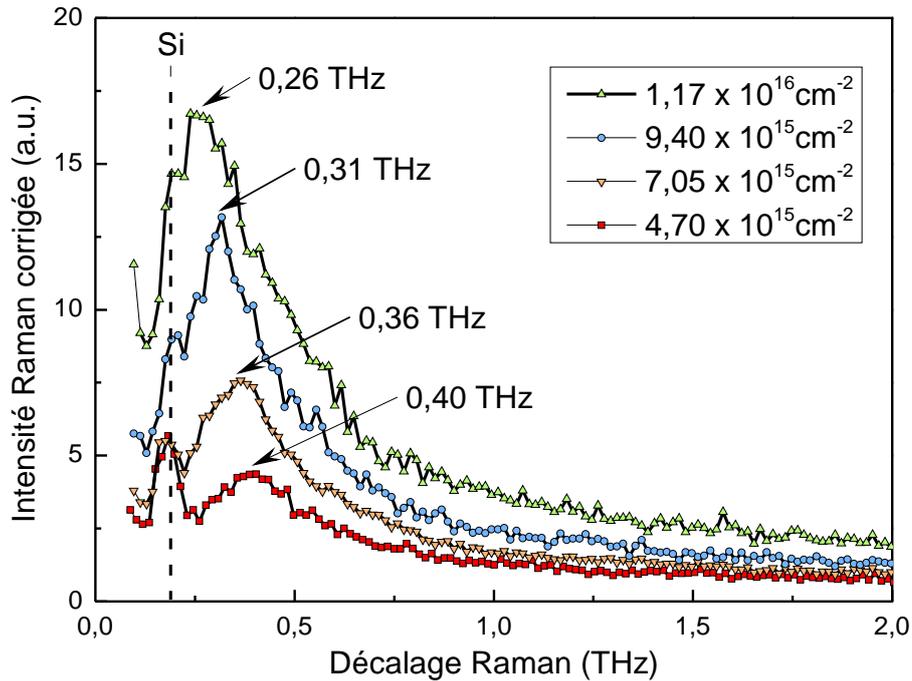


FIGURE IV.3 – Spectres Raman corrigés de la réponse du spectromètre pour 4 échantillons de SiO<sub>2</sub>/Si implantés à 3 keV pour 4 doses différentes.

Sur tous les spectres, on observe le pic Brillouin du substrat de silicium vers 0,19 THz. De plus, on observe une bande asymétrique qui se décale vers les basses fréquences lorsque la dose augmente (voir table IV.2). Cette bande est composée de deux parties :

Dose ( $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )	Fréquence de vibration (THz)	Diamètre (nm)
4,7	$0,4 \pm 0.04$	$3,5 \pm 0.3$
7,05	$0,36 \pm 0.03$	$3,9 \pm 0.3$
9,4	$0,31 \pm 0.02$	$4,6 \pm 0.3$
11,7	$0,26 \pm 0.02$	$5,4 \pm 0.4$

TABLE IV.2 – Fréquence de vibration et diamètre moyen des particules associés, pour chaque échantillon implanté.

1. le pic à basse fréquence est dû comme nous venons de le voir aux modes de Lamb, dont la fréquence nous renseigne sur la taille des particules. Seul le mode fondamental est ici visible et la diminution de sa fréquence avec la dose confirme le grossissement des particules, ce qui en parfait accord avec les observations des images TEM reportées au chapitre II.
2. Le pied de la bande s'étendant vers les fréquences plus élevées est lui attribué aux excitations électroniques dans les particules [Otto *et al.*, 1980], comme nous allons le voir.

## IV.C Excitations électron-trou

Nous allons nous intéresser maintenant aux fréquences supérieures à 6 THz. Sur la figure IV.2, on voit clairement une bande très large repérée par la zone hachurée. Ce type de signal est systématiquement présent sur les spectres SERS, et généralement appelé *background*. La plupart du temps, l'origine de cette contribution n'est pas discutée, et simplement soustraite pour ne garder que les pics émergents [Hugall *et al.*, 2012]. Cependant, des études ont permis d'attribuer cette bande à de la diffusion inélastique par des excitations électroniques [Akemann *et al.*, 1997].

Des excitations électron-trou décorréliées sont générées quelques fs après l'excitation optique par un processus d'amortissement de Landau durant lequel un mode plasmon perd sa cohérence. Ces excitations peuvent être diffusées par des fluctuations électroniques ou des excitations vibrationnelles avant que leur recombinaison radiative ne conduise à des processus Raman inélastiques. À chaque interaction, la règle de conservation de la quantité de mouvement due à l'invariance par translation est assouplie : la rugosité de surface et le désordre à l'échelle du nanomètre jouent un rôle crucial pour la génération d'excitations électron-trou et de processus SERS [Hugall *et al.*, 2012]. Cette indétermination de vecteur d'onde peut également être induite par des facteurs externes comme des molécules adsorbées ou une pointe, menant à une augmentation du background comme déjà observé [Farcau et Astilean, 2011].

Zawadsky et Cardona ont proposé un modèle [Zawadowski et Cardona, 1990] permettant de rendre compte de la contribution électronique dans des métaux *sales*, c'est à dire présentant de nombreux défauts. En considérant une surface de Fermi sphérique, la susceptibilité électronique est représentée par le modèle de Drude, et à

température  $T$ , l'intensité Raman s'écrit à la fois pour la partie Stokes et la partie anti-Stokes :

$$I_{e-h}(\nu) = I_{max} |\bar{n}(\nu, T) + 1| \frac{2|\nu|\tau}{1 + (\nu\tau)^2} \quad (\text{IV.2})$$

avec  $I_{max}$  dépendant de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi, et  $\tau^{-1}$  le taux de diffusion par les impuretés ou par les phonons. Ce modèle a déjà été utilisé avec succès pour rendre compte de la diffusion par les électrons de conduction dans les supraconducteurs à haute température critique [Reznik *et al.*, 1992].

Dans l'argent, le modèle de Drude est tout à fait pertinent comme déjà présenté dans notre premier chapitre, et la réponse électronique peut être décrite avec une bonne approximation par la formule (IV.2), où le paramètre  $\tau$  est ajusté à partir de la position du maximum de l'intensité, à la valeur  $\nu = 25$  THz. Le spectre des excitations électron-trou ainsi obtenu est reporté sur la figure IV.2.

Cette diffusion par les trous ou les électrons, peut être attribuée à la diffusion par la surface des NPs. En effet,  $\tau = \nu^{-1} = 40$  fs est une valeur concevable pour le temps de relaxation d'un électron confiné dans une NP d'un diamètre de quelques nanomètres. De plus, cette interprétation est en accord avec les résultats de Portales *et al.* [Portales *et al.*, 2001], qui ont observé que la fréquence du maximum du spectre des excitations électron-trou varie linéairement avec celle des modes de Lamb, c'est à dire avec l'inverse de la taille des NPs (Équation (I.32)).

## IV.D Densité d'états de vibration

La dernière contribution des NPs au spectre Raman observable sur la figure IV.2, est celle située dans la gamme des THz, et dont la forme est à première vue mal définie. Sa présence côté anti-Stokes nous indique sans équivoque qu'il s'agit bien d'un signal issu d'un processus Raman, et qu'il ne s'agit pas simplement de bruit. Afin de déterminer son origine, nous avons dû optimiser encore plus notre technique de mesure, pour augmenter le rapport signal/bruit, et préciser les contours de ce signal.

### IV.D.1 Extraction de la densité d'états de vibration

Dans le but d'augmenter l'intensité du signal provenant des NPs par rapport au signal du reste de l'échantillon, nous avons élaboré des échantillons implantés à travers un stencil présentant des trous carrés de 5  $\mu\text{m}$  de côtés, de façon à obtenir des zones avec ou sans NPs. En se plaçant dans les conditions expérimentales décrites précédemment, nous avons enregistré des centaines de spectres Raman en réalisant un balayage de ces deux zones distinctes. La cartographie résultante est reportée sur la figure IV.4. Les couleurs affichées sont reliées à l'intensité du signal dans la gamme de fréquence de 1,5 à 6 THz.

1. En rouge, le signal provient exclusivement du substrat de silicium car la zone n'a pas été implantée. Le spectre moyen ne présente pas de signal à basse fréquence entre 1 à 6 THz.

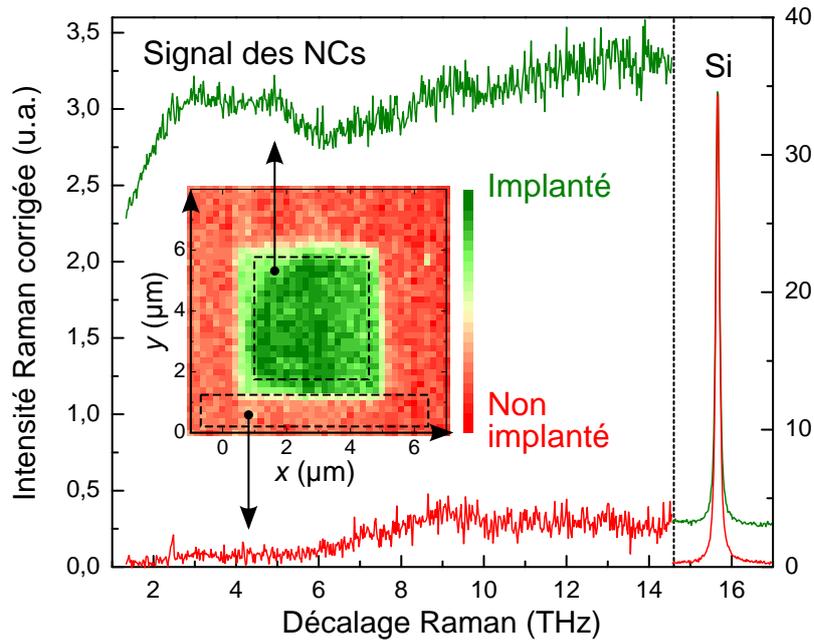


FIGURE IV.4 – Cartographie réalisée sur un échantillon  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  implanté à travers un stencil carré de  $5\ \mu\text{m}$  de côté. L'échelle de couleur représente l'intensité du signal dans la gamme de fréquence 1,5-6 THz. Sont également reportés en vert le spectre moyen des spectres de la zone implantée, et en rouge celui des spectres de la zone non implantée. La normalisation des deux spectres a été effectuée en utilisant le pic du silicium vers 16 THz.

2. En vert, on observe un carré de  $5\ \mu\text{m}$  de côtés où le signal est intense, correspondant à la zone implantée. Le spectre moyen de cette zone présente un fort signal à basse fréquence.

La comparaison des deux spectres nous permet de conclure que le signal compris entre 1 à 6 THz provient bien des NPs. Les modes de Lamb ne sont pas présents car ils sont ici masqués par le filtre utilisé pour supprimer la raie Rayleigh.

Une autre série d'implantation identique à celle décrite pour l'étude des modes de Lamb (§ IV.B) a été réalisée dans le but d'étudier l'effet de la taille des NPs sur ce type de signal. Trois échantillons ont donc été implantés à 3 keV pour les 3 doses les plus fortes de  $7,05 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$  à  $1,17 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-2}$ , leurs spectres à basse fréquence ont été enregistrés comme décrit précédemment. Contrairement à la figure IV.3, nous avons cette fois corrigé les spectres non seulement par la réponse du spectromètre, mais également par le facteur de population de Bose. Les résultats sont reportés sur la figure IV.5. Les positions en fréquence des modes quadrupolaires ( $n = 1, \ell = 2$ ) sont similaires à celle déjà observées sur la figure IV.3, et on observe cette fois ci également les harmoniques ( $n = 3, \ell = 2$ ) de ces modes dont la fréquence augmente avec la diminution de la dose donc de la taille des NPs. De plus, deux bandes sont également visibles autour de 2,2 THz et 3 THz, et ce quelle que soit la dose. Ces modes de vibration sont visiblement indépendants de la taille des NPs. En considérant les travaux de Akemann et al. [Akemann *et al.*, 1997] réalisés sur des

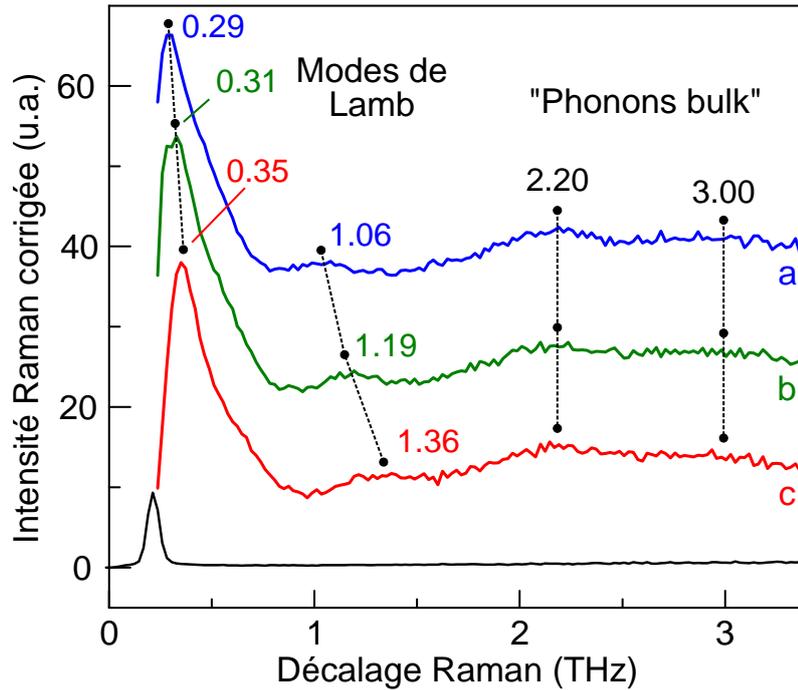


FIGURE IV.5 – Spectres Raman basse fréquence d'échantillons  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  implantés à 3 keV pour des doses de  $9,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (a),  $7,05 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (b) et  $4,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (c). Le spectre d'un échantillon non implanté est également reporté pour comparaison : seul le pic Brillouin est visible. Les spectres ont été décalés en intensité par soucis de clarté.

surfaces d'argent nano-structurées, on attribue ces modes aux homologues des ondes planes dans le cristal d'argent massif, c'est à dire aux phonons dont la longueur d'onde est bien plus petite que la taille des NPs et qui donc sont peu sensibles au confinement.

#### IV.D.2 Comparaison avec les résultats de diffusion inélastique de neutrons

Les seules données expérimentales auxquelles nous pouvons comparer nos résultats sont celles obtenues par diffusion inélastique de neutrons sur de l'argent massif [Kamitakahara et Brockhouse, 1969]. A partir des courbes de dispersion, on obtient la densité d'états de modes de vibration (VDOS) en projetant le nombre de modes propres sur l'axe des fréquences. Elle présente donc une forte variation (singularités dites de Van Hove) lorsque les courbes de dispersion sont horizontales, donc en particulier en bord de zone de Brillouin, aux points L, X, et K.

Nous avons représenté en vis-à-vis sur la figure IV.6 ces courbes de dispersion et notre signal Raman corrigé. Ce dernier est très similaire à la VDOS que l'on peut extraire des courbes : les maxima et la limite haute de notre spectre correspondent aux singularités de Van Hove du cristal massif.

Le signal Raman corrigé que nous obtenons est avec une très bonne approxima-

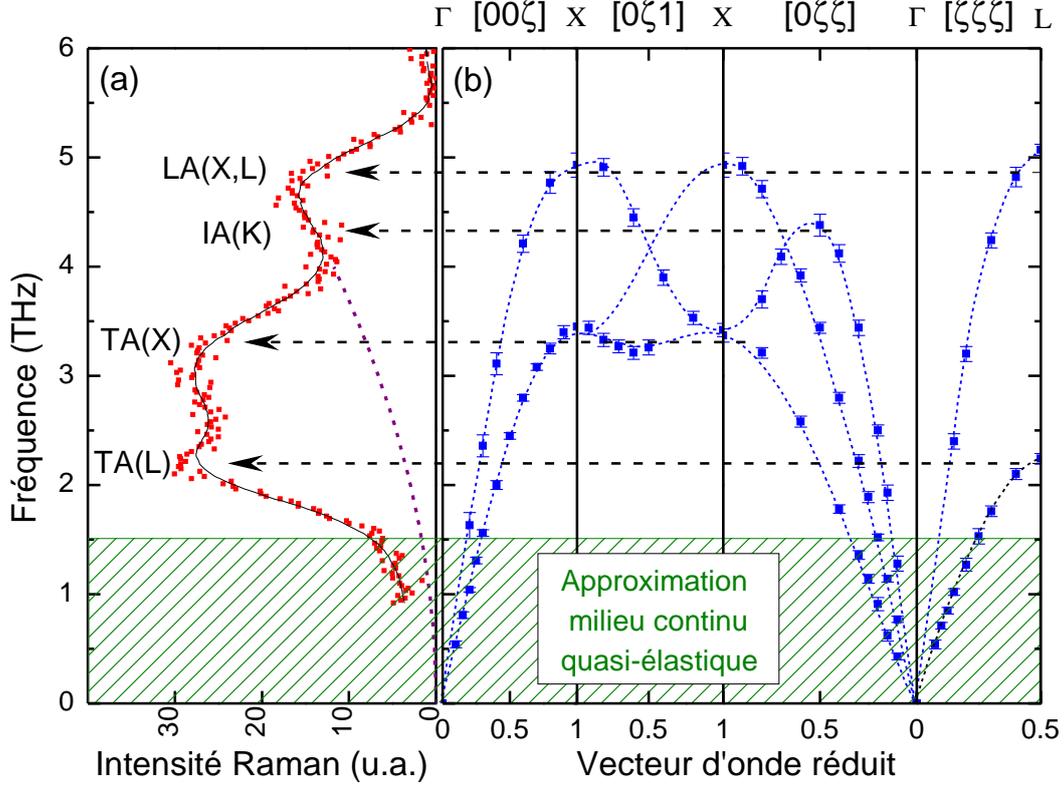


FIGURE IV.6 – (a) Spectre Raman corrigé obtenu sur nos échantillons, (b) Courbes de dispersion dans l’argent massif obtenues expérimentalement par diffusion inélastique de neutrons [Kamitakahara et Brockhouse, 1969]. Les flèches indiquent les fréquences des phonons aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin.

tion la VDOS des NPs. Cette conclusion se base sur la description classique selon laquelle la réponse spectrale inélastique Raman est définie comme la transformée de Fourier de la fonction d’auto-corrélation des variations du tenseur de susceptibilité diélectrique. Selon Shuker et Gaman [Shuker et Gammon, 1970], le spectre Raman dépend de la fréquence  $\nu$  comme :

$$I_{\alpha}(\nu) = \sum_j C_{j,\alpha} V_j \frac{1}{\nu_j} [\bar{n}(\nu_j, T) + 1] \delta(|\nu| - \nu_j) \quad (\text{IV.3})$$

L’indice  $\alpha$  fait référence à une configuration de mesure particulière. La sommation s’effectue sur l’ensemble des modes  $j$  dont les fréquences propres sont  $\nu_j = |\nu|$ .  $V_j$  est le volume de diffusion dans lequel les déplacements sont corrélés. Le terme de couplage  $C_{j,\alpha}$  dépend à la fois de la symétrie du mode  $j$ , des propriétés optiques de l’échantillon, des propriétés électroniques de la NP et du couplage électron-phonon.

Dans une NP, dont la taille est bien inférieure à la longueur d’onde de l’excitatrice mais bien supérieure à la distance inter-atomique,  $V_j$  peut être considéré comme étant le volume de la NP pour tous les modes. De plus, compte tenu de la géométrie de nos échantillons, les propriétés optiques et électroniques des NPs étudiées sont également identiques pour l’ensemble des modes. Enfin, aucune orien-

tation et aucune transition électronique n'est ici privilégiée et par conséquent il n'est pas nécessaire de différencier les différentes configurations  $\alpha$ . Hors modes de Lamb, la somme précédente sur tous les modes peut être remplacée par une somme sur les différentes bandes de vibration ( $b$ , pour "LA", "TA<sub>1</sub>" ou "TA<sub>2</sub>"), en introduisant pour chacune d'elle sa densité d'états partielle  $g_b(\nu)$  :

$$I(\nu) = \sum_b C_b(|\nu|) \frac{1}{\nu} [\bar{n}(\nu, T) + 1] g_b(|\nu|) \quad (\text{IV.4})$$

Des modèles de corrélation spatiale ont été proposés pour rendre compte du facteur de couplage  $C_b(|\nu|)$ . Dans l'argent, avec un atome par maille primitive, tous les modes appartiennent aux branches acoustiques et seul le mécanisme de potentiel de déformation est pertinent pour décrire les interactions électron-phonon. En supposant que ces mécanismes ne dépendent pas de la polarisation de ces modes (transverses ou longitudinaux), on peut alors introduire la VDOS totale  $g(|\nu|)$  :

$$I(\nu) \propto C(|\nu|) \frac{1}{\nu} [\bar{n}(\nu, T) + 1] g(|\nu|) \quad (\text{IV.5})$$

Enfin, en faisant l'approximation que le préfacteur  $C(|\nu|)/\nu$  ne dépend pas de la fréquence, la contribution de la double branche TA devrait être double par rapport à celle de la branche LA. Ceci est bien vérifié sur la figure IV.6, où la zone sous la ligne pointillée (en violet) a bien une aire voisine du tiers de l'aire totale de la VDOS, qui s'identifie au nombre total de modes ( $\int_0^{\nu_m} g(\nu) d\nu = 3N_{\text{atomes}}$ ). Cette approximation a déjà été vérifiée dans des semiconducteurs covalents désordonnés [Carles *et al.*, 1982] et dans des matériaux vitreux [Shuker et Gammon, 1970]. En particulier, la même approximation a été très récemment utilisée pour rendre compte des propriétés thermiques de verres densifiés [Carini *et al.*, 2013]. On obtient donc finalement :

$$[I^{\text{corr}} - I_{e-h}^{\text{corr}}](\nu) \propto g(|\nu|) = \text{VDOS} \quad (\text{IV.6})$$

pour la diffusion à la fois Raman Stokes ( $\nu > 0$ ) et anti-Stokes ( $\nu < 0$ ).

### IV.D.3 Simulations atomistiques

Nous allons maintenant comparer la densité d'états que nous avons obtenue expérimentalement aux prédictions théoriques. Des simulations atomistiques utilisant une méthode des potentiels fortement liés ont été réalisées par Nicolas Combe. Les modes de vibration sont obtenus à partir du calcul et de la diagonalisation de la matrice dynamique du système étudié. La VDOS de l'argent massif est générée à partir d'un échantillon isotrope de la zone de Brillouin reproduit de façon périodique. Les NPs sont conçues avec des atomes initialement organisés en structure cubique compacte en utilisant les paramètres du massif, puis l'énergie potentielle est relaxée. Ces simulations dont les paramètres sont détaillés dans la littérature [Combe et Saviot, 2009], ne tiennent pas compte des reconstructions possibles en surface des particules. Deux cas limites ont été considérés pour les NPs :

1. les conditions aux limites *libres*, correspondant à des NPs libres dans le vide,

2. les conditions aux limites *rigides*, pour lesquelles les NPs sont incluses dans une matrice rigide.

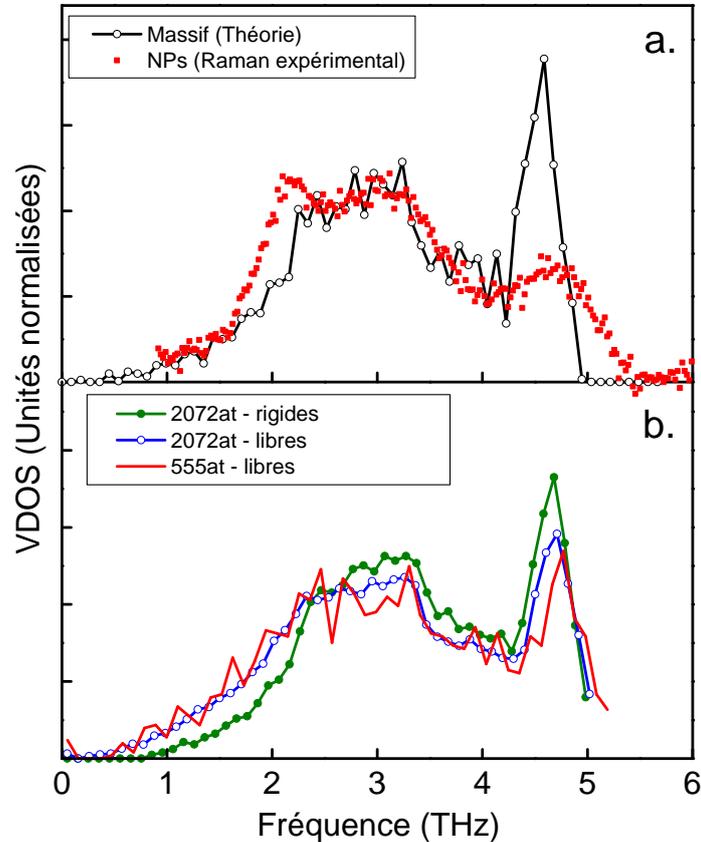


FIGURE IV.7 – (a) Comparaison de la VDOS calculée pour l’argent massif avec la VDOS obtenue expérimentalement sur une assemblée de NPs de diamètre moyen 4 nm. (b) VDOS calculées pour une NPs sphérique composée de 2072 atomes pour des conditions aux limites rigides et libres et pour une NP plus petite de 555 atomes. Les aires des VDOS ont été normalisées.

La figure IV.7 résume les résultats des différentes simulations.

À première vue, on observe de fortes similitudes entre la VDOS obtenue expérimentalement sur une assemblée de particules de diamètre moyen  $D \approx 4$  nm, et celle calculée pour l’argent massif. Plus particulièrement, on obtient une très bonne correspondance pour les modes de basse fréquence ( $\nu < 1,5$  THz) : la VDOS suit bien le modèle de Drude en  $\nu^2$  relatif aux systèmes 3D, confirmant que ces modes sont bien décrits dans le cadre de l’approximation des milieux élastiques continus [Juvé *et al.*, 2010]. À plus haute fréquence, des différences apparaissent :

1. entre 1,5 et 2 THz, pour les hautes fréquences de la bande TA, on observe dans les NPs plus de modes que prévu par la théorie dans le massif,
2. au-delà de 4 THz, dans la gamme de fréquence des modes LA proches du bord de zone de Brillouin, l’intensité du pic observé dans l’argent massif est forte-

ment diminué dans les NPs, et on note la présence de modes supplémentaires au delà de la fréquence limite des phonons dans le massif, vers 5 THz.

Ces observations confirment expérimentalement la redistribution en fréquence des modes, déjà prédite théoriquement par divers auteurs [Kara et Rahman, 1998, Meyer *et al.*, 2003, Roldan Cuenya *et al.*, 2012]. Ceux-ci suggèrent plusieurs explications :

1. Les modes supplémentaires à haute fréquence sont attribués à un raidissement des liaisons chimiques entre les atomes intérieurs de la NP. Le raccourcissement des liaisons inter-atomiques à l'intérieur du nanocristal est dû au déficit de coordination pour les atomes de surface [Kara et Rahman, 1998].
2. L'excès de modes à basse fréquence est attribué aux vibrations de ces atomes de surface qui, étant sous-coordonnés sont moins liés à leurs voisins. Le rôle spécifique des atomes de surface (absents dans un système 3D) peut être décrit comme une réduction de dimensionnalité (de 3D à 2D), conduisant à une dépendance linéaire comme dans le cas d'un système 2D (modes de surface).

Les simulations numériques de la VDOS d'une particule de 2072 atomes ( $D \approx 4$  nm) reportées sur la figure IV.7(b) pour des conditions aux limites rigides et libres permettent de valider ces conclusions. En effet, dans les deux cas, on observe un excès de modes à basse fréquence, et un adoucissement accompagné d'un déplacement des modes LA vers les hautes fréquences. Ces effets sont particulièrement visibles dans les conditions aux limites libres, preuve que le déplacement des atomes en surface joue ici un rôle significatif. De plus, en augmentant le rapport surface/volume, c'est à dire en réduisant la taille de la NP à 555 atomes ( $D \approx 2,65$  nm), le phénomène est encore plus marqué.

Ces simulations numériques valident donc notre méthode de mesure, et expliquent bien les écarts observés entre la VDOS obtenue sur des NPs, et celle déjà connue obtenue par diffusion inélastique de neutrons dans le massif.

#### IV.D.4 Effet de contraintes dans les nanoparticules

Les effets de contraintes internes ont déjà été examinés expérimentalement en utilisant des simulations pour tenir compte des déplacements en fréquence des modes de vibration dans les NPs [Pizani *et al.*, 1995, Armstrong et Peukert, 2012]. Des inhomogénéités de contrainte pouvant entraîner un élargissement dans la VDOS, nous avons effectué des cartographies de contrainte dans les NPs en analysant leurs images en HRTEM en utilisant la technique d'analyse de phase géométrique (GPA) [Hýtch *et al.*, 1998]. Celle-ci a déjà été utilisée pour mesurer les contraintes dans des couches épitaxiées de composants MOS [Hýtch *et al.*, 2008], ou moins fréquemment dans des NPs [Johnson *et al.*, 2008]. La méthode consiste en la décomposition d'une image HRTEM dans l'espace de Fourier et en l'analyse des composantes de deux fréquences spatiales correspondant à deux systèmes de franges périodiques dans l'espace direct. Grâce aux variations de la phase géométrique des composantes de Fourier non colinéaires, le changement local de périodicité est déduit en comparant les résultats avec une zone que l'on sait non contrainte et qui sert de référence. L'analyse spatiale

de ces variations de périodicité permet d'obtenir la cartographie des contraintes, des rotations et des cisaillements de la structure dans le plan d'observation. Les mesures sont obtenues avec une précision de 0,1 % et une résolution inférieure au nanomètre. La figure IV.8 présente les résultats obtenus<sup>1</sup>. On observe que le champ de défor-

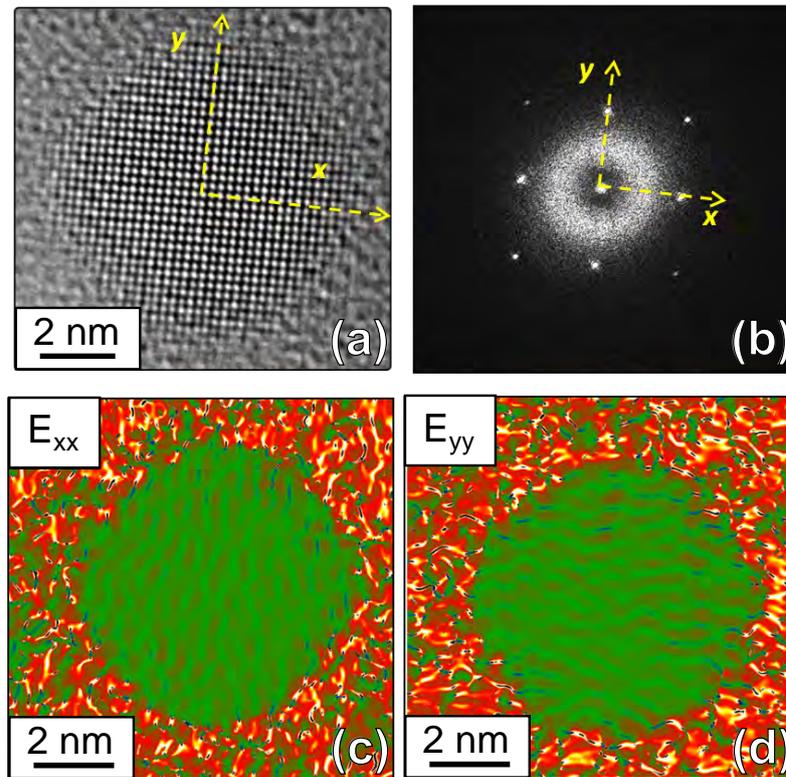


FIGURE IV.8 – (a) Image de microscopie électronique en transmission à haute résolution d'une particule d'argent dans une matrice de  $\text{SiO}_2$ , (b) Transformée de Fourier correspondante montrant la structure cubique de la particule, (c)&(d) Cartographies des composantes du champ de contrainte obtenues avec GPA, la référence a été prise au centre de la particule.

mation est homogène sur l'ensemble de la particule, avec une déviation standard inférieure à 0,1 %. Plusieurs autres NPs étudiées ont également confirmé ce résultat. Cependant, la résolution spatiale de la technique est d'environ 0,7 nm sur notre exemple et par conséquent, il est impossible de tirer des conclusions à une échelle atomique au niveau de la surface. La mesure statistique absolue de cette contrainte homogène serait une tâche particulièrement laborieuse, quand on connaît le temps nécessaire pour trouver ne serait-ce qu'une particule bien orientée comme celle présentée ici, tout en ayant une référence proche (comme le substrat de silicium), et un calibrage très précis de la caméra CCD. Nous ferons donc référence ici aux travaux de Hofmeister et al. [Dubiel *et al.*, 2000, Cai *et al.*, 2001] sur des ensembles de NPs obtenues par implantation dans une matrice de  $\text{SiO}_2$ .

1. Collaboration avec Christophe Gatel du CEMES.

En utilisant la microscopie électronique haute résolution (HREM) et des mesures de structure fine par absorption de rayons X, une contrainte de surface a été évaluée à  $f \approx 1.3 \pm 0,9 \text{ N/m}$  [Dubiel *et al.*, 2000]. Le changement relatif du paramètre de réseau dans une particule de diamètre  $D$  est donné par [Vermaak *et al.*, 1968] :

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{4}{3} \frac{f}{BD}. \quad (\text{IV.7})$$

En utilisant le module d'élasticité isostatique<sup>1</sup> de l'argent  $B = 100,7 \text{ GPa}$  [Kittel, 2004] et un diamètre moyen  $D = 4 \text{ nm}$ , on obtient une déformation (en compression) de  $\Delta a/a \approx -0,43 \%$ . Le paramètre de Grüneisen<sup>2</sup> de l'argent ayant été estimé à  $\gamma \approx 2.5$  [Singh et Hemkar, 1977], le déplacement en fréquence attendu est de  $\Delta\nu/\nu = -3\gamma\Delta a/a \approx 3,2 \%$ .

Un champ de déformation homogène dans chaque particule identique à celui observé dans notre cas grâce à la technique GPA, avec une valeur absolue de  $-0,43 \%$ , devrait induire un décalage en fréquence d'environ  $0,16 \text{ THz}$  pour les fréquences les plus élevées. Ce résultat est en bon accord avec le décalage vers le bleu observé expérimentalement pour la bande LA. Pour les modes TA, un décalage dans le même sens d'amplitude inférieure devrait également se produire et n'explique en aucun cas ce que nous observons. De plus, l'élargissement observé de la bande LA reste supérieur à toutes nos simulations.

L'élargissement de la VDOS expérimentale pourrait s'expliquer par un amortissement des modes dû à un désordre interne ou à des effets d'anisotropie (élargissement homogène). Ce phénomène peut également être amplifié par la dispersion en taille et en forme des NPs (élargissement inhomogène). Des calculs effectués pour des particules de différentes morphologies ont montré dans certains cas particuliers un amortissement des modes à haute fréquence et un excès de modes à plus basse fréquence [Narvaez *et al.*, 2005], ce qui pourrait expliquer nos observations. Enfin, il est à noter que dans aucune simulation à l'échelle atomique, la nature de la matrice hôte n'est prise en compte, alors que celle-ci pourrait jouer un rôle important.

Ces conclusions nous ont amené à nous interroger sur la possibilité de mesurer la VDOS de NPs dont la taille, la forme et la cristallinité seraient mieux définies. C'est l'objet de la partie suivante.

## IV.E VDOS de nanoparticules d'or déposées

### IV.E.1 Changement du système d'étude

La meilleure façon d'obtenir des particules cristallines monodisperses de taille nanométrique est la synthèse par voie chimique. Cette méthode présente cependant deux inconvénients. Tout d'abord, leur étude nécessite de les déposer en surface de nos substrats, et nous ne pourrions pas donc pas étudier l'influence de la matrice sur la VDOS. De plus, il est très difficile d'étudier des NPs d'argent à l'air ambiant

1. Constante reliant la contrainte au taux de déformation.

2. Paramètre reliant la variation de fréquence d'un phonon à la variation de volume.

sous microscope, leur contamination étant très rapide. Nous avons donc choisi de travailler avec des particules d'or. Nous passons donc de l'étude de NPs d'argent enterrées dans une matrice, à l'étude de NPs d'or déposées sur celle-ci.

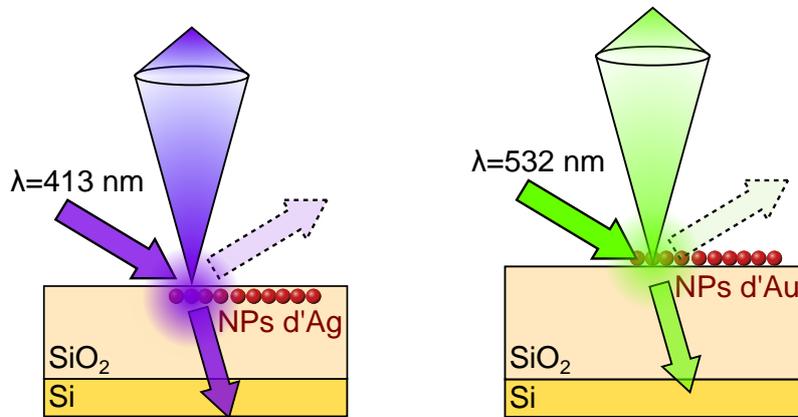


FIGURE IV.9 – Passage du système de NPs d'argent enterrées aux NPs d'or déposées.

Nous gardons la même configuration et le même procédé qui nous ont permis la mesure de la VDOS de l'argent, mais en l'adaptant au changement de système. La longueur d'onde de l'excitatrice est fixée à 521 nm proche de la résonance plasmon des NPs d'or, et l'épaisseur de la couche anti-reflets est par conséquent modifiée pour avoir un maximum du champ électrique en surface de l'échantillon.

## IV.E.2 Synthèse chimique des nanoparticules d'or

Les particules d'or ont été synthétisées au LPCNO par Neralagatta Sangeetha, par réduction à température ambiante en solution aqueuse de  $\text{HAuCl}_4$  par  $\text{NaBH}_4$  en présence de citrate trisodique. Ces particules ont ensuite été fonctionnalisées avec des ligands de tris(4,6-diméthyl-3-sulfonatophényl) phosphine (TDSP). Le procédé de synthèse détaillé est reporté en référence [Sangeetha *et al.*, 2013].

Le dépôt sur nos substrats optiques a été réalisé en plusieurs étapes. Ceux-ci ont tout d'abord été nettoyés avec de l'acétone et passés aux ultrasons avec de l'éthanol pendant 10 min. Ils ont ensuite été fonctionnalisés avec une amine en les immergeant dans du 3-aminopropyl-triméthoxysilane (APTMS) à 1 % dans de l'éthanol pendant 2 h avant un rinçage à l'éthanol, un séchage sous  $\text{N}_2$  et une incubation d'une nuit dans un four à 100 °C. Pour le dépôt des NPs d'or, les substrats recouverts d'APTMS ont été immergés dans la suspension colloïdale durant 3 h. Enfin, les échantillons ont été rincés à l'eau et séchés sous  $\text{N}_2$ .

Une image TEM des NPs d'or stabilisées déposées sur une grille de microscopie est reportée sur la figure IV.10. Leur faible dispersion en taille permet leur auto-organisation en réseau régulier hexagonal comme le montre l'image agrandie en encart. Ces particules sont cristallines d'un diamètre moyen  $D = 5$  nm (voir deuxième encart), avec une déviation standard de 15 %. Des structures auto-assemblées similaires ont récemment été utilisées pour fabriquer des substrats SERS sur de la silice [Farcau *et al.*, 2012].

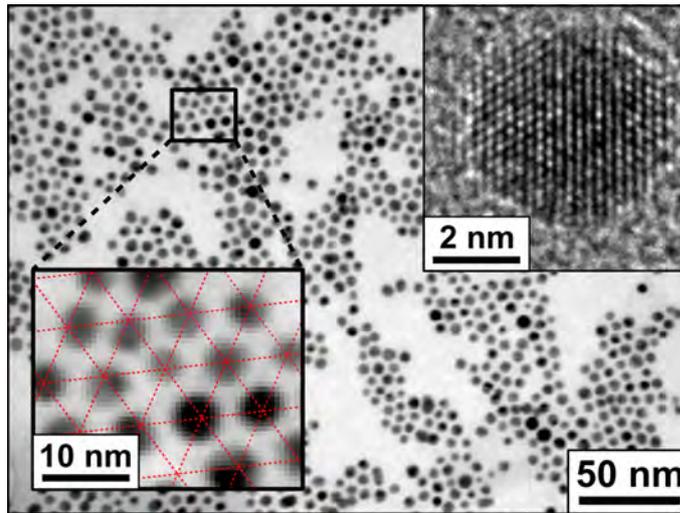


FIGURE IV.10 – Images TEM d'un dépôt de NPs d'or : l'insert en bas montre leur auto-organisation, et l'image en HRTEM leur cristallinité.

### IV.E.3 Mesure de la VDOS des nanoparticules d'or

Nous ne détaillerons pas à nouveau dans cette partie l'ensemble des étapes nécessaires à l'obtention de la VDOS des NPs mais nous allons nous focaliser sur les principales.

#### IV.E.3.a Modes de Lamb

La figure IV.11(a) présente le spectre brut enregistré sur un plan de NPs d'or à température ambiante. Les parties Stokes et anti-Stokes sont reportées, et on peut observer à basse fréquence les modes de Lamb. Après correction par la réponse du spectromètre et du facteur de population de Bose, on obtient un signal symétrique par rapport à la raie Rayleigh (IV.11(b)), sur lequel on distingue clairement des structures vers  $|\nu| = 2, 4$  et  $4,4$  THz correspondant à la VDOS des NPs. La large bande repérée par la zone hachurée en vert correspond à la contribution des excitations des paires électrons-trous.

Comme pour le cas de l'argent, nous avons donc soustrait ce *background* pour ne conserver que la VDOS. Le signal étant très bruité, un lissage a également été effectué et le résultat est reporté sur la figure IV.12. Un agrandissement de la partie à très basses fréquences permet de détailler la contribution des modes de Lamb.

Des études tant expérimentales [Adichtchev *et al.*, 2009, Portalès *et al.*, 2010] que théoriques [Saviot et Murray, 2009] ont montré que la forte anisotropie élastique de l'or provoque une division des modes sphéroïdaux 5 fois dégénérés en un doublet  $E_g$  et un triplet  $T_{2g}$ , la symétrie du mode  $\ell = 0$  restant inchangée (singulet  $A_g$ ). Cette division est visible sur le spectre avec des fréquences de :  $\nu_{E_g} = 152 \pm 3$  et  $\nu_{T_{2g}} = 239 \pm 5$  GHz. On note que la largeur du pic deux fois dégénéré  $E_g$  est de 37 GHz, soit bien moins que celle du pic trois fois dégénéré  $T_{2g}$  qui est de 67 GHz. La division des modes et l'absence d'une signature *isotrope* [Portales *et al.*, 2008, Portalès *et al.*,

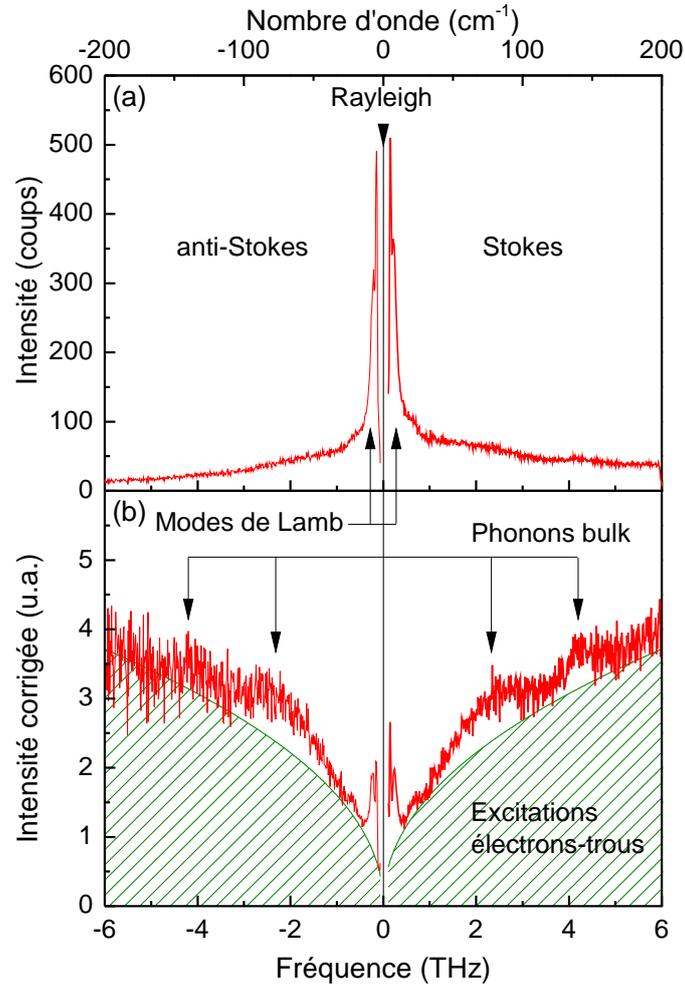


FIGURE IV.11 – Spectres Raman basses fréquences d'un film de NPs d'or déposé sur les substrats optiques  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , enregistré avec une excitatrice de longueur d'onde  $\lambda = 521 \text{ nm}$  : (a) spectre brut et (b) après correction par la réponse du spectromètre et du facteur de Bose.

2010], est considéré comme une preuve de la faible dispersion en taille et de la cristallinité des NPs. Un pic plus faible est visible que nous attribuons au mode sphérique fondamental  $A_g$  ( $n = 1, \ell = 0$ ), à une fréquence  $\nu_{A_g} = 670 \pm 50 \text{ GHz}$ .

En sachant que la fréquence des modes de vibration est inversement proportionnelle au diamètre  $D$  des NPs, on calcule grâce à l'équation (I.32) le diamètre des particules à partir de chaque mode [Saviot et Murray, 2009]. Les résultats sont reportés dans la table IV.3, et sont en parfait accord avec le diamètre moyen mesuré grâce aux images TEM,  $D = 5,0 \pm 0,8 \text{ nm}$ .

#### IV.E.3.b VDOS des nanoparticules d'or

De la même manière que nous avons comparé la VDOS des particules d'argent expérimentale avec les données issues de la diffusion inélastique de neutrons,

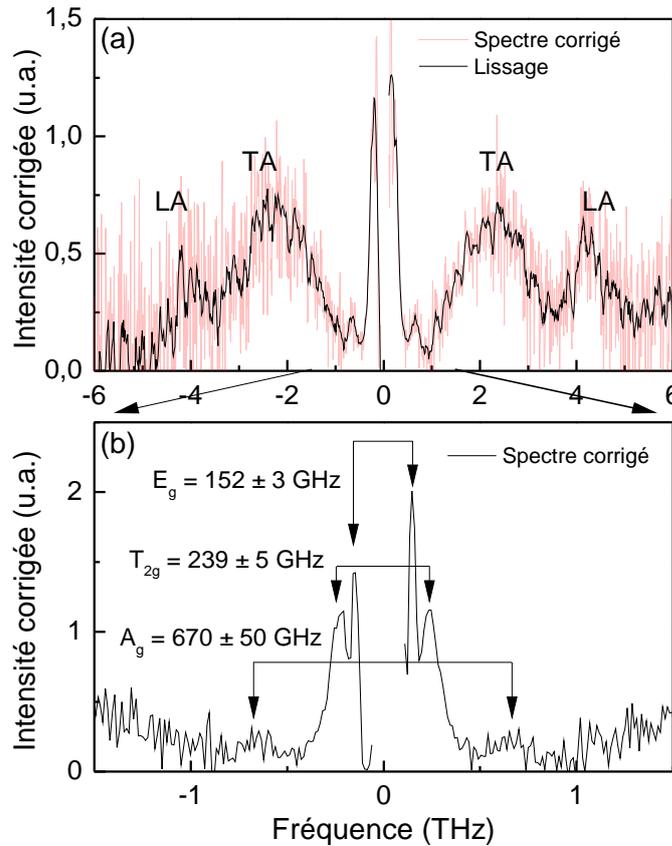


FIGURE IV.12 – Spectre Raman basses fréquences du film de NPs d'or.

Mode	Fréquence du mode (GHz)	$X_{n,l}$ (GHz/nm)	Diamètre (nm)
$E_g$	$152 \pm 3$	746	$4,9 \pm 0,1$
$T_{2g}$	$239 \pm 5$	1205	$5,0 \pm 0,1$
$A_g$	$670 \pm 50$	3100	$4,6 \pm 0,4$

TABLE IV.3 – Diamètres moyens des particules obtenus grâce à la fréquence des différents modes de vibration  $E_g$ ,  $T_{2g}$  et  $A_g$ .

nous avons réalisé la même étude pour les NPs d'or, le résultat est reporté sur la figure IV.13. La VDOS que nous obtenons expérimentalement en spectrométrie Raman reflète encore particulièrement bien la VDOS théorique calculée pour l'or massif (a), et que l'on peut déduire des courbes de dispersion expérimentales (b). On constate cependant un excès de modes à basse fréquence, et un étalement des modes longitudinaux au delà de la limite de fréquence attendue. Ces observations sont identiques à ce que nous avons dans le cas de l'argent, malgré ici la faible dispersion en taille et la cristallinité des NPs d'or.

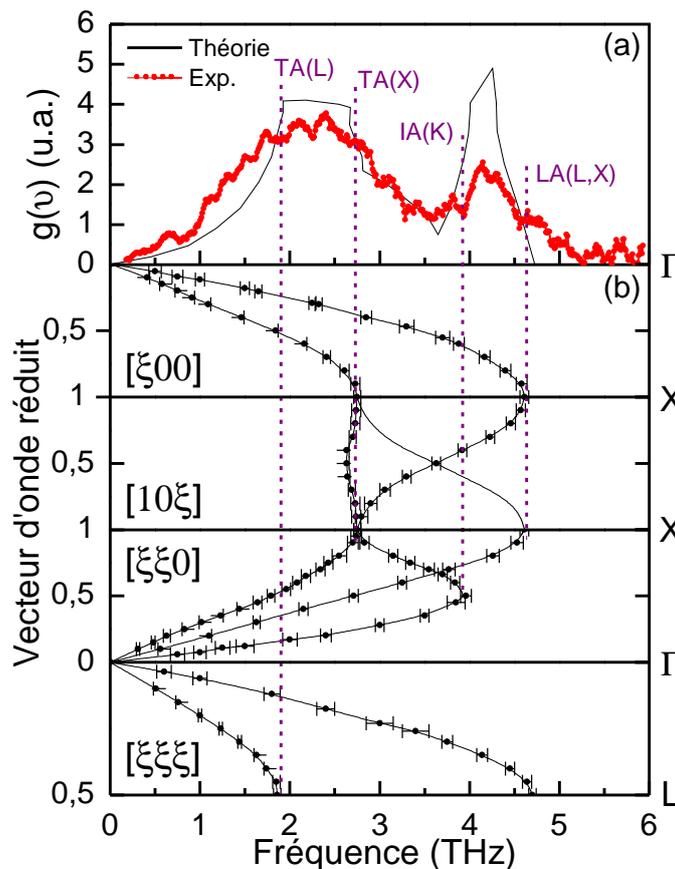


FIGURE IV.13 – (a) VDOS expérimentale Raman comparée à la VDOS théorique dans l'or massif. (b) Courbes de dispersion dans l'argent massif obtenues par diffusion inélastique de neutrons [Lynn *et al.*, 1973]. La contribution des modes de Lamb a été soustraite.

#### IV.E.4 Simulation atomistique

Afin de compléter cette étude, des simulations atomistiques ont été réalisées (figure IV.14) pour l'or massif et pour des NPs avec des conditions aux limites de type *rigides* et *libres*, comme pour l'argent. La VDOS calculée pour le massif est très proche de celle reportée sur la figure IV.13. Cependant, le potentiel semi-empirique utilisé pour l'or sous-estime de près de 20 % la fréquence maximale des phonons. Cette anomalie a déjà été mentionnée [Cleri et Rosato, 1993] et expliquée par la forte contribution de forces non centrales à plusieurs corps qui apparaissent comme de première importance dans les métaux nobles. Cette contribution peut être corrélée au comportement élastique de l'or différent de celui des autres métaux nobles comme l'argent. Les simulations présentées ici ne seront donc que qualitatives et nous ne tiendrons pas compte des décalages en fréquence des modes de vibration.

Pour les deux conditions aux limites on peut étudier l'effet de la réduction du nombre d'atomes en partant d'un nombre infini (Au massif), et en diminuant progressivement à 2038 ( $D \approx 4,5$  nm), 959 (nombre d'atomes en surface égal au nombre

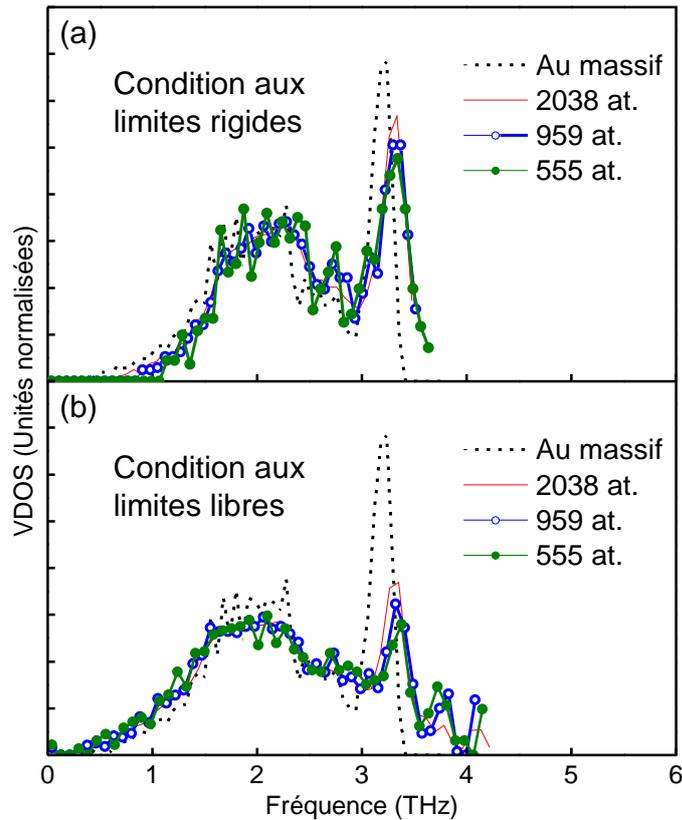


FIGURE IV.14 – VDOS calculées pour l’or massif, et pour des NPs d’or de trois tailles différentes : 2038, 959 et 555 atomes pour des conditions aux limites *rigides* (a) et *libres* (b).

d’atomes dans le volume) et enfin 555 atomes ( $D \approx 2,9$  nm). On observe alors systématiquement un élargissement et un déplacement de la bande à haute fréquence, mais dans le cas des conditions libres, les simulations correspondent mieux à nos données expérimentales à savoir :

- une forte diminution de l’intensité de la bande des modes LA et son déplacement vers les hautes fréquences,
- un excès de modes à basse fréquence,
- l’apparition de nouveaux modes au delà de la limite haute en fréquence dans le massif.

Malgré le problème de décalage en fréquence dû au potentiel utilisé, les simulations soutiennent donc dans le cas des NPs d’or, les résultats obtenus expérimentalement, comme dans le cas des NPs d’argent.

## IV.F Calculs de capacités thermiques

La redistribution en fréquence des modes de vibration dans les NPs est à l'origine de la modification de leurs propriétés thermodynamiques [Meyer *et al.*, 2003, Roldan Cuenya *et al.*, 2012], et plus particulièrement de la capacité thermique (ou chaleur spécifique) à volume constant qui peut être calculée par [Kittel, 2004] :

$$C_v = k_B \int_0^\infty g(\nu) \left( \frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} d\nu \quad (\text{IV.8})$$

Pour ce calcul dans un système à 3 dimensions composé de  $3N_a$  oscillateurs, on utilise généralement l'approximation de Debye qui consiste à utiliser  $g_D(\nu) = 18\pi N_a (h/k_B T_D)^3 \nu^2$  dans l'équation (IV.8), pour  $0 \leq \nu \leq k_B T_D/h$ . On obtient alors une fonction de Debye  $C_{v,D}(T)$  dont la dépendance par rapport à la température est simplement déterminée par la température de Debye  $T_D$ .

En utilisant une expression expérimentale ou théorique de  $g(\nu)$  dans l'équation (IV.8), on peut définir ce que l'on peut qualifier de température *effective* de Debye en faisant coïncider les courbes  $C_v(T)$  et  $C_{v,D}(T)$ , où  $T_D$  est l'unique paramètre variable.

### IV.F.1 Capacité thermique de l'argent massif

Notre premier calcul porte sur l'argent massif dont la VDOS et la température de Debye ( $T_D = 215$  K [Kittel, 2004]) sont bien définies. Grâce à l'équation (IV.8), on calcule dans un premier temps le  $C_v(T)$  à partir de la VDOS théorique de l'argent massif. Ensuite, on trace dans l'approximation de Debye le  $C_{v,D}(T)$ , en modifiant la température de Debye jusqu'à faire correspondre la courbe avec celle de  $C_v(T)$ . Le résultat est reporté sur la figure IV.15 : les deux courbes coïncident pour une valeur de  $T_D = 210$  K, c'est à dire pour une valeur en accord avec la valeur référencée. A noter que les courbes ont été divisé par  $3Nk_B$  : à haute température, la loi de Dulong et Petit veut que  $C_v$  tende vers cette valeur. Nos courbes tendrons donc systématiquement vers 1 avec l'augmentation de  $T$ .

Une fois cette température définie, nous avons tracé sur la figure IV.16 la VDOS théorique, ainsi que la courbe en  $\nu^2$  de l'approximation de Debye. Ces deux courbes représentant le même système, le nombre de modes de vibration doit être identique dans les deux cas, c'est à dire que les aires sous les courbes doivent être identiques. Les intensités ont donc été modifiées pour respecter cette règle.

Entre 0 et 1,5 THz, comme on le voit sur la figure IV.6, les courbes de dispersion de l'argent sont linéaires. Lorsque l'on intègre le nombre de modes dans cette zone, on obtient donc une densité d'états en  $\nu^2$ . Ce comportement est bien visible sur notre figure, la courbe de la fonction de Debye suit bien la VDOS théorique dans cette gamme de fréquence. Dans le cas de l'argent massif, l'emploi du modèle de Debye est donc tout à fait justifié à basse fréquence et donc à basse température.

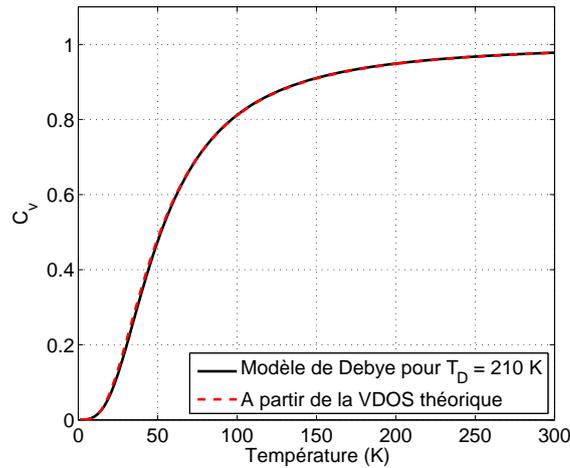


FIGURE IV.15 – Capacité thermique tracée en fonction de la température, obtenue à partir de la VDOS de l’argent massif issue du calcul atomistique, et à partir du modèle de Debye pour une température de Debye de 210 K.

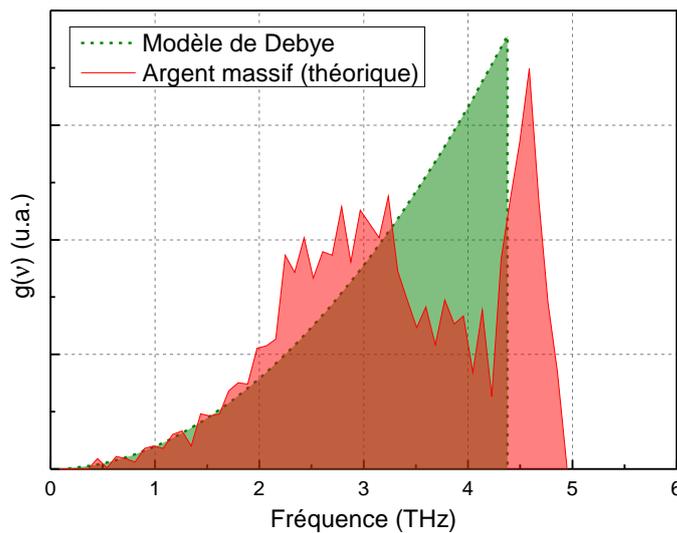


FIGURE IV.16 – VDOS tracées à partir des calculs théoriques sur l’argent massif, et dans le cadre du modèle de Debye. Les intensités sont adaptées pour que les aires définies par les courbes soient identiques.

## IV.F.2 Capacité thermique des nanoparticules

### IV.F.2.a Nanoparticules d’argent enterrées

Nous avons repris la même méthode pour la VDOS des NPs d’argent afin de déterminer leur température de Debye *effective*. Les courbes  $C_v(T)$  et  $C_{v,D}(T)$  sont tracées sur la figure IV.17, la température de Debye à cette fois été fixée à 195 K, soit 15 K de moins que dans le cas de l’argent massif. Cette diminution de la température de Debye avec la réduction de taille est en accord avec les résultats théoriques [Roldan Cuenya *et al.*, 2012].

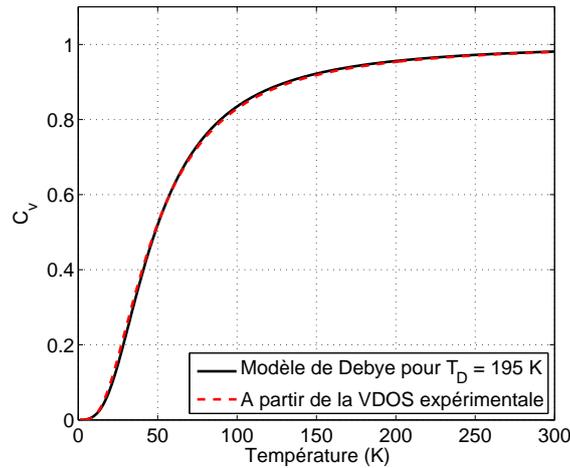


FIGURE IV.17 – Capacité thermique tracée en fonction de la température, obtenue à partir de la VDOS des NPs d’argent issue de la diffusion Raman, et à partir du modèle de Debye pour une température de Debye de 195 K.

Nous avons alors tracé la VDOS expérimentale avec la courbe du modèle de Debye sur la figure IV.18. N’ayant pas de points expérimentaux en dessous de 1,2 THz, nous avons ajouté arbitrairement 2 points pour permettre le calcul de l’aire sous la courbe, nécessaire à la normalisation des 2 courbes.

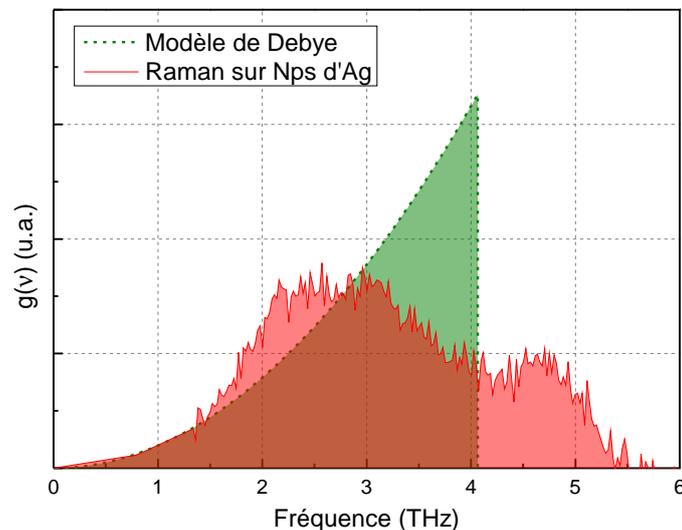


FIGURE IV.18 – VDOS tracées à partir des mesures expérimentales de diffusion Raman des NPs d’argent enterrées, et dans le cadre du modèle de Debye. Les intensités sont adaptées pour que les aires définies par les courbes soient identiques.

Il est plus difficile ici de tirer des conclusions sur le comportement de la VDOS des NPs à basse fréquence étant donné que les points expérimentaux sont manquants. Cependant, on observe un bon raccord de la courbe de Debye à la VDOS expérimentale vers 1,5 THz ce qui semble confirmer la dépendance en  $\nu^2$  déjà observée dans le massif.

## IV.F.2.b Nanoparticules d'or déposées

Pour l'or massif, nous avons calculé à partir de la VDOS théorique de la figure IV.13 une température de Debye de 166 K, en accord avec la valeur théorique de 170 K référencée [Kittel, 2004].

Pour les NPs d'or en revanche, nous avons été confronté à un problème important pour la détermination de  $T_D$ . Jusqu'à présent, nous avons tracé  $C_v(T)$  et  $C_{v,D}(T)$ , partant de l'hypothèse que le modèle de Debye était valide. Une fois la température de Debye déterminée, nous avons confirmé le modèle en observant la similarité des courbes à basse fréquence. Or dans notre cas présent, comme nous allons le voir, cette correspondance entre les courbes ne se vérifie pas.

Si on suit la même procédure que dans le cas de l'argent, on trace sur la figure IV.19a  $C_v(T)$  et  $C_{v,D}(T)$ . On observe alors une correspondance pour  $T_D =$

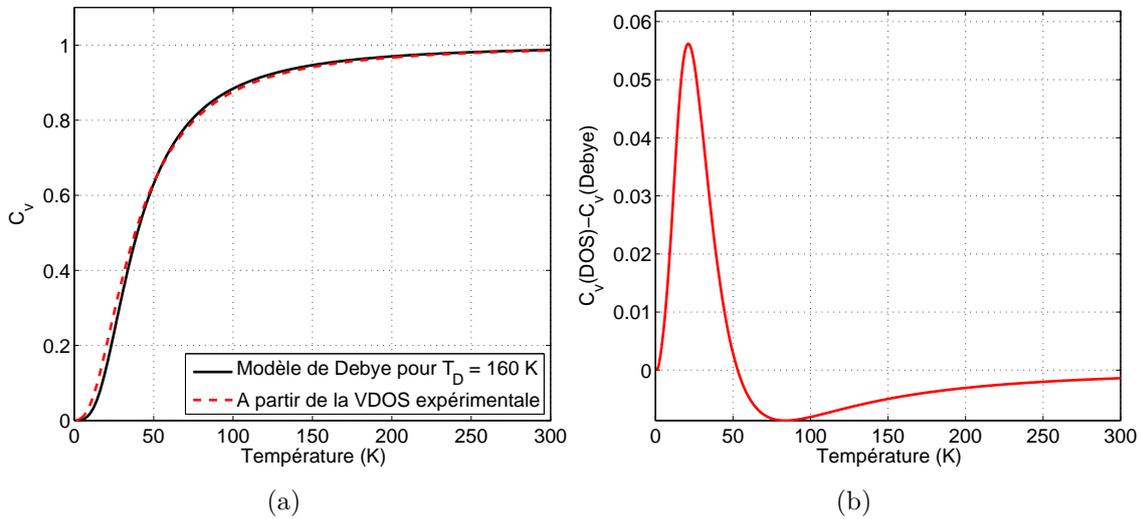


FIGURE IV.19 – (a) Capacité thermique tracée en fonction de la température, obtenue à partir de la VDOS des NPs d'or issue de la diffusion Raman, et à partir du modèle de Debye pour une température de Debye de 160 K. (b) Différence  $\Delta C_V$  entre les deux courbes mettant en évidence l'anomalie à basse température.

160 K. Avec cette valeur, nous pouvons tracer la VDOS des NPs d'or et la comparer au modèle de Debye (Figure IV.20). On notera cependant ici que nos deux courbes ne sont pas aussi similaires que celles que nous avons obtenues précédemment (différence visible sur la figure IV.19b). Une fois les courbes normalisées, on observe une grosse différence à basse fréquence. Le modèle de Debye n'est pas vérifié puisque nous avons un excès de modes important à basse fréquence.

Si la température de Debye est avant tout un paramètre phénoménologique nous pouvons cependant déterminer une température de Debye effective, en faisant correspondre la courbe de Debye avec la VDOS des NPs à basse fréquence (Figure IV.21).

Après avoir adapté les intensités relatives des courbes pour les faire coïncider à basse fréquence, on en déduit la température de Debye effective en normalisant les aires :  $T_D = 133$  K. Cette forte diminution par rapport à l'or massif est en accord

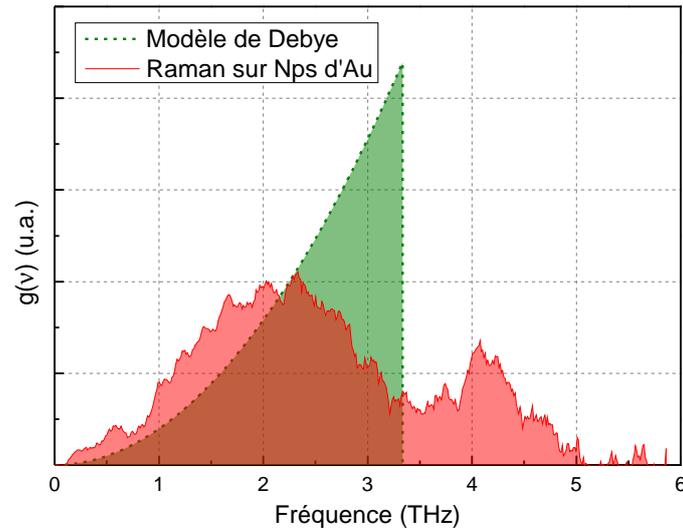


FIGURE IV.20 – VDOS tracées à partir des mesures expérimentales de diffusion Raman des NPs d’or déposées, et dans le cadre du modèle de Debye. Les intensités sont adaptées pour que les aires définies par les courbes soient identiques.

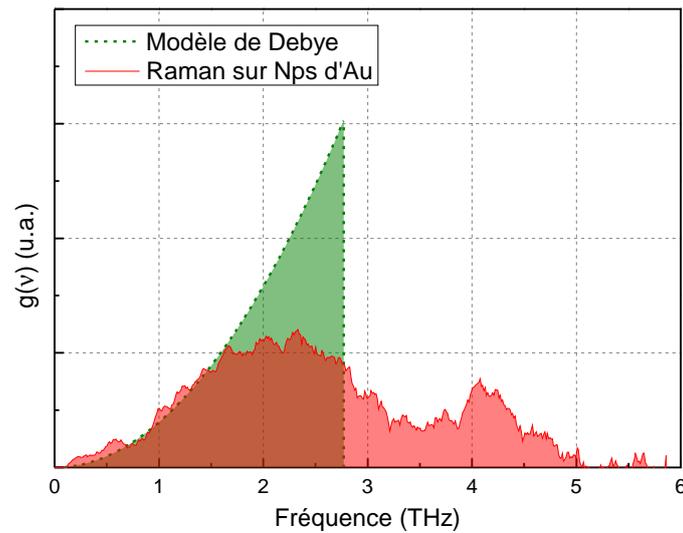


FIGURE IV.21 – VDOS tracées à partir des mesures expérimentales de diffusion Raman des NPs d’or déposées, et dans le cadre du modèle de Debye. Les intensités sont adaptées de façon à ce que le modèle de Debye reproduise la VDOS expérimentale à basse fréquence. La température de Debye est déterminée en normalisant l’aire sous les courbes avec le nombre de modes.

avec la théorie [Roldan Cuenya *et al.*, 2012]. On trace ensuite la fonction  $C_v(T)$  qui n’est bien sûr pas conforme à ce qui est prédit par le modèle de Debye avec  $C_{v,D}(T)$  (Figure IV.22).

Grâce à nos substrats optimisés pour exalter le couplage entre le champ inci-

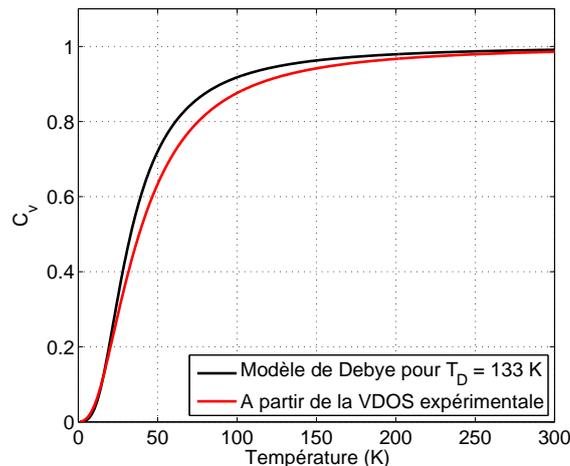


FIGURE IV.22 – Capacité thermique tracée en fonction de la température, obtenue à partir de la VDOS des NPs d'or issue de la diffusion Raman, et à partir du modèle de Debye pour une température de Debye de 133 K.

dent et les NPs, la réponse optique inélastique des NPs peut être étudiée en détail. À très basse fréquence, les modes de Lamb traduisent la discrétisation des modes propres de vibration d'ensemble d'une NP, en raison du confinement. Parmi eux, certains modes de symétrie spécifique ( $\ell$  pair) se couplent fortement aux modes d'oscillation plasmon excités en résonance. En revanche, sur une gamme étendue de fréquences, la VDOS reflète tout le continuum des états vibrationnels liés à toutes les possibilités de mouvement relatif des atomes de la NP, de manière quasiment insensible au confinement : leur couplage est ainsi peu sélectif et le spectre Raman donne une image fidèle de la VDOS. Ainsi si les modes de Lamb, dans une approche d'un milieu continu, permettent de tester l'élasticité du matériau (fréquence proportionnelle à l'inverse de la taille), la VDOS permet d'analyser la dynamique vibrationnelle à l'échelle atomique (approche atomistique indispensable) et donc de cerner les changements structuraux (modes de surfaces, relaxation et contraintes) et aussi les "anomalies" thermodynamiques d'un tel nanosystème.

Nous avons également vu que la spectrométrie Raman permettait d'analyser la diffusion inélastique par des excitations électroniques, toujours en raison d'une activation possible, là-aussi, de leur continuum en raison d'une rupture de sélectivité vis-à-vis du vecteur d'onde, dans les mécanismes de couplages entre les photons et toutes les excitations élémentaires présentes dans un nano-objet.

Il nous a été possible d'adapter notre méthode de mesure pour des NPs d'or déposées en surface. Ces mesures nous ont amenés au calcul de la capacité calorifique des NPs d'argent et d'or, pour lesquelles un écart important par rapport au modèle de Debye a été observé.

L'adaptabilité de nos substrats ne s'arrête pas à l'étude des NPs elles-mêmes. En effet, si la résonance plasmonique est particulièrement efficace pour amplifier la réponse optique des NPs, on peut également en tirer profit en intégrant nos substrats

dans des systèmes hybrides plus complexes. C'est ce que nous allons voir dans le chapitre suivant.

# Chapitre V

## Intégration des nanoparticules dans des dispositifs hybrides

DANS les chapitres précédents, nous avons montré que l'implantation ionique permet de concevoir des architectures plasmoniques originales dont les caractéristiques sont maîtrisées. Nous avons également vu que l'analyse de leur réponse optique, qu'elle soit élastique ou inélastique, rend possible l'étude approfondie du comportement des NPs incluses en matrice diélectrique. Cependant, au delà des études fondamentales sur la dynamique des particules elles-mêmes (excitations électroniques et vibrationnelles, collectives et individuelles) qu'ont permis de réaliser les substrats plasmoniques résonnants et amplificateurs, ces systèmes sont destinés à des applications pratiques, et nous allons dans ce dernier chapitre présenter plusieurs résultats démontrant la possibilité d'intégration de nos substrats dans des systèmes hybrides plasmoelectroniques plus complexes.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la stabilité des NPs. En effet, si on souhaite inclure nos substrats dans des systèmes hybrides réutilisables, il est nécessaire que ceux-ci ne se dégradent pas avec le temps. Une fois cette condition validée, deux types d'applications seront présentées mettant en œuvre deux intérêts majeurs de ces substrats :

1. un gap d'échelle nanométrique séparant la surface des NPs d'argent de la surface libre plane du diélectrique, sur laquelle peut être déposé un autre système, lui aussi d'échelle nanométrique, voire atomique, avec lequel on souhaite exploiter les interactions (exaltation électromagnétique en champ proche, transfert de charge),
2. une structuration possible ante et/ou post-implantation de la surface par des procédés issus de la microélectronique (masquage, lithographie, adressage).

Nous aborderons tout d'abord l'utilisation des substrats implantés comme substrat SERS, en décrivant trois exemples de dépôts ayant chacun permis l'obtention de résultats positifs. Puis, nous terminerons par l'étude de systèmes optoelectroniques où le comportement électrique des NPs implantées sera étudié en fonction de leur réponse optique. Dans cette dernière partie, nous détaillerons les différentes étapes

du procédé de fabrication d'un dispositif devant permettre à terme de moduler les propriétés électroniques de feuillets de graphène déposés à la surface des substrats implantés, en les couplant aux NPs métalliques enterrées.

## V.A Stabilité des échantillons

Afin d'être employées pour des applications en plasmonique, les particules d'argent doivent être localisées proches de la surface de la matrice hôte, pour les raisons que nous venons de rappeler. Cette proximité avec l'air pourrait être un problème pour la stabilité au cours du temps de nos échantillons, et par extension, un frein à leur utilisation dans des systèmes plus complexes.

Lorsqu'elles sont déposées sur une surface, elles sont particulièrement sensibles à l'oxydation et à la corrosion [Elechiguerra *et al.*, 2005]. La première cause du vieillissement de l'argent massif exposé à l'air est la corrosion atmosphérique, c'est à dire la sulfuration [Franey *et al.*, 1985]. Il peut également réagir avec l'oxygène et former différents oxydes selon l'environnement, le dioxyde d'argent  $\text{Ag}_2\text{O}$  étant le plus courant [Derooij, 1989]. Seuls quelques travaux ont été publiés sur le vieillissement des NPs incluses dans une matrice, et la plupart d'entre eux concerne des matrices poreuses [Cai *et al.*, 1998].

Nous avons analysé premièrement les modifications physiques et chimiques d'échantillons implantés après plusieurs mois laissés à l'air ambiant, et deuxièmement comment un recuit post-implantation peut prévenir l'oxydation des particules sans modifier leur population. La spectrométrie Raman, la spectrométrie photoélectronique de rayons X (XPS) et la microscopie électronique en transmission ont été utilisées pour cette étude.

### V.A.1 Mesures Raman

Un échantillon  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  a été implanté avec des ions argent à une énergie de 3 keV et pour une dose de  $9,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Suite à cette implantation, la réponse Raman a été enregistrée à l'aide du spectromètre T64000 pour une longueur d'onde incidente en coïncidence avec la résonance plasmon des NPs d'argent dans la silice, à 413 nm. Le spectre obtenu est reporté sur la figure V.1 et est noté "Implanté". Suite à cela, une partie de l'échantillon a subi un recuit à 400 °C pendant 1 h sous  $\text{N}_2$ , quand l'autre partie a été conservée en l'état. La durée et la température de recuit ont été choisies de façon à ne pas modifier la distribution de taille des NPs. Après plusieurs mois, les spectres Raman de ces deux échantillons ont été mesurés ; ils sont reportés sur la figure et notés respectivement "Recuit" et "Vieilli". Enfin un échantillon non implanté a été conservé pour référence.

Alors que le signal des NPs enregistré sur l'échantillon vieilli a fortement diminué en intensité, on observe que l'intensité de la réponse de l'échantillon recuit a été conservée à 60 %. Cependant, un décalage vers les basses fréquences est observé, ce que l'on attribue, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, à une augmentation de la taille de certaines NPs avec le recuit. Même si cette augmentation de

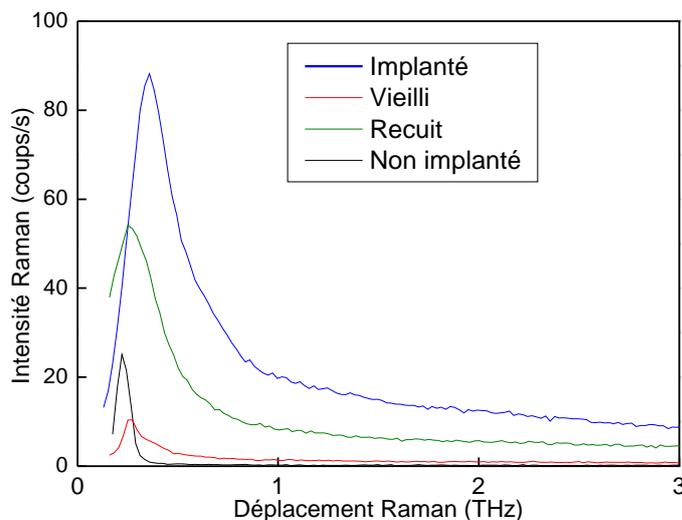


FIGURE V.1 – Spectre Raman basse fréquence de l'échantillon recuit comparé au spectre initial après implantation et au spectre de l'échantillon vieilli. Le spectre du substrat seul est également reporté. Les conditions de mesures sont identiques pour chaque échantillon.

taille n'est pas collective, le nombre de grosses particules formées est suffisant pour influencer fortement le spectre de diffusion Raman.

Sur la figure V.2, nous avons tracé une partie du spectre à plus haute fréquence, entre 6 et 18 THz, de l'échantillon vieilli. Vers 16 THz, on retrouve le pic du premier ordre du silicium, dont l'intensité a été réduite pour plus de visibilité. Juste au dessous de cette fréquence, on observe une bande de faible intensité, centrée sur 14 THz. Cette contribution ne peut être attribuée ni au substrat de silicium, ni à la matrice de silice, ni à l'argent (dont nous avons déjà décrit les différentes contributions dans le chapitre précédent). Cependant, en se référant à des analyses Raman sur des cristaux d'oxyde d'argent ( $\text{AgO}$  et  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) [Hilger *et al.*, 2000], on attribue cette diffusion aux liaisons Ag-O.

Le spectre Raman de cristaux de  $\text{AgO}$  est composé de cinq modes avec la plus forte contribution à la fréquence de 12,9 THz, et celui de  $\text{Ag}_2\text{O}$  est composé d'une bande large centrée à la fréquence de 14,7 THz [Waterhouse *et al.*, 2001]. La bande observée centrée sur 14 THz semble être due à la présence d' $\text{Ag}_2\text{O}$ , car le léger décalage vers les basses fréquences et l'étalement du mode de vibration peut s'expliquer par l'effet de taille de ces nanocristaux comme nous l'avons déjà mentionné lors de notre étude des VDOS dans le chapitre précédent.

## V.A.2 Analyses XPS

Des analyses par spectrométrie X de photo-électrons (XPS) ont été réalisées<sup>1</sup> sur les 2 échantillons, l'un vieilli, l'autre recuit. Un balayage large, reporté sur la

1. Analyses réalisées par Andrea Andreozzi et Michele Perego, au laboratoire MDM, CNR-INFM en Italie.

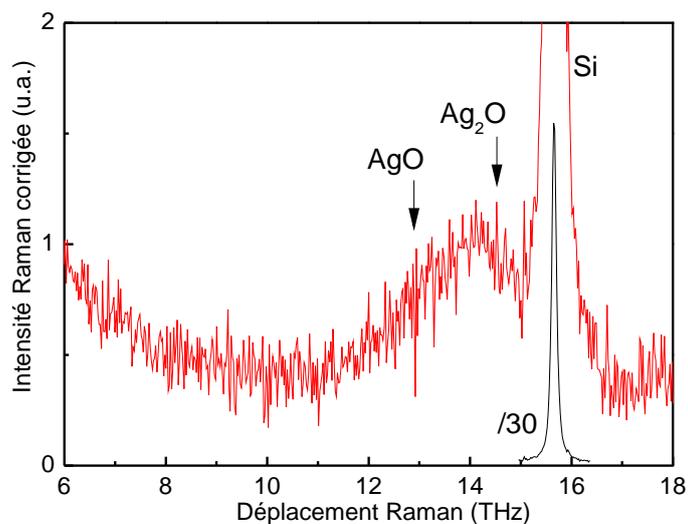


FIGURE V.2 – Détail du spectre Raman de l'échantillon vieilli.

figure V.3 indique dans les deux cas la présence d'Ag, Si, O et C. Aucun autre signal significatif d'autre élément n'est observé. Des procédures d'analyses plus complexes ont été réalisées sur des spectres haute résolution des différents pics, mais nous ne détaillerons pas l'ensemble de cette étude ici. Nous nous contenterons d'en donner les principales conclusions.

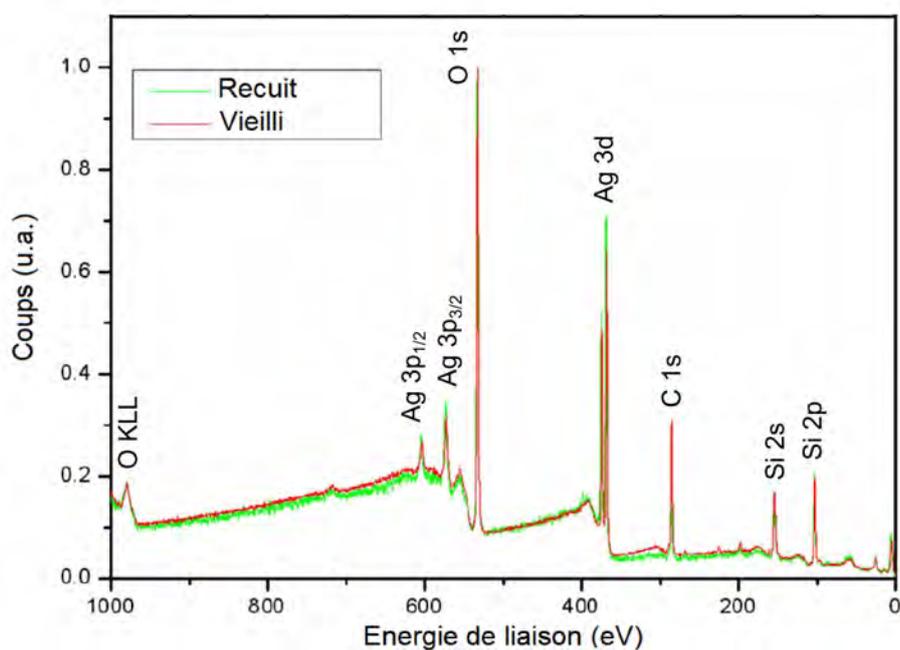


FIGURE V.3 – Spectre XPS normalisé (balayage large) des échantillons recuit et vieilli.

Tout d'abord, on peut noter que les pics Si 2p ( $103 \pm 0,05$  eV) et celui du O 1s ( $532,5 \pm 0,05$  eV), correspondent aux énergies de liaison de Si et O dans le  $\text{SiO}_2$

stœchiométrique. Ensuite, une analyse fine montre que la position du pic Ag  $3d_{5/2}$  à  $367.9 \pm 0,05$  eV au lieu de  $368.3 \pm 0,05$  eV pour l'argent métallique, est compatible avec la présence d'atomes d'argent dans un état oxydé. Cependant, il est difficile de déterminer si la phase est AgO ou Ag<sub>2</sub>O.

Ces mesures XPS nous permettent donc de dire d'une part qu'aucune modification de composition de matrice ne se produit lors du vieillissement ou du recuit, mais également que de l'oxyde d'argent est présent dans l'échantillon qui n'a pas été recuit.

### V.A.3 Observations TEM

Les trois échantillons précédents ont été observés en vue en coupe. Les images TEM ainsi que les diagrammes de taille des NPs sont reportés sur la figure V.4. Pour l'échantillon implanté, une distribution de particules bimodale est visible : une première bande de grosses particules de diamètre moyen 4,7 nm touche la surface, avec en dessous, une bande de petites particules de diamètre moyen 1,6 nm.

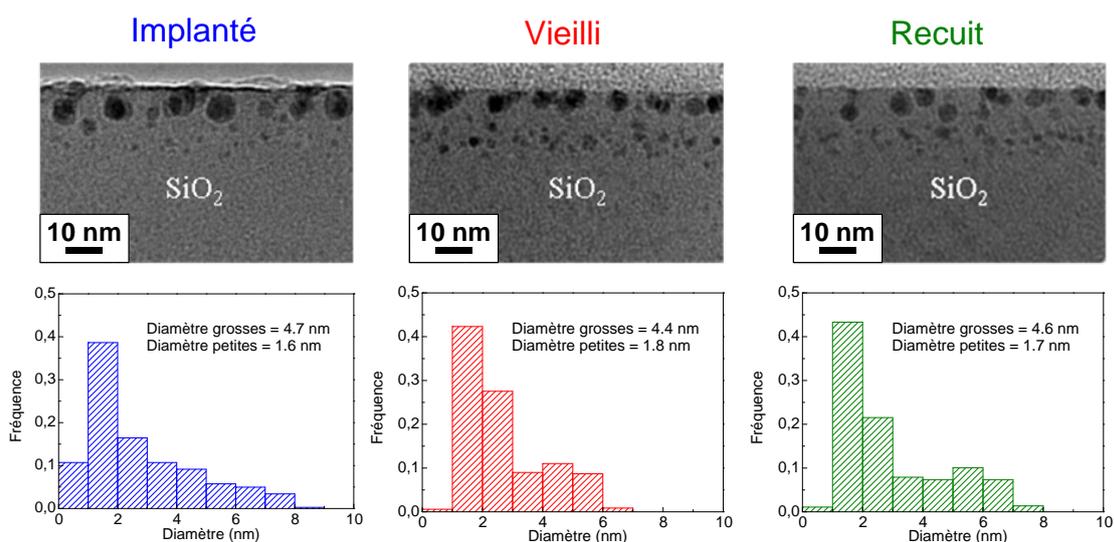


FIGURE V.4 – Images TEM en vue en coupe des trois échantillons étudiés : implanté, vieilli et recuit, ainsi que les distributions de taille associées.

Les observations sur les deux autres échantillons réalisées un an après l'implantation montrent une distribution très proche. La double distribution est visible tant sur l'échantillon vieilli que sur l'échantillon recuit. Dans chaque cas, la distribution en taille mesurée sur plus de 300 NPs donne des diamètres moyens équivalents. Cette distribution explique les conclusions obtenues grâce au Raman qui est plus sensible à la présence des grosses NPs. De plus, les petites doivent être plus oxydées et donc moins contribuer au signal dans son ensemble, particulièrement pour le mode de Lamb.

Afin de confirmer les résultats obtenus par les mesures XPS, et pour savoir si la perte de réponse optique s'explique par la transformation de l'argent en oxyde d'argent, nous avons observé les échantillons vieillis avec et sans recuit en HRTEM.

Les structures cristallographiques différentes de Ag, AgO et Ag<sub>2</sub>O peuvent en effet permettre de distinguer ces espèces.

Les NPs enterrées dans la silice, sont orientées de façon aléatoire. Dans l'échantillon recuit, nous n'avons pu observer qu'une seule famille de plans, avec une distance interplanaire d'environ 0,23 nm qui peut être associée aux plans (111) de l'argent pur. Des images de NPs ont été enregistrées dans différentes zones de l'échantillon et dans chaque cas, les angles et distances entre les plans sont en parfait accord avec la structure de l'argent. Sur la figure V.5(a), un exemple de NP d'argent est présenté en axe de zone [100] avec la transformée de Fourier (FFT) associée. Cette dernière coïncide bien avec la figure de diffraction théorique de l'argent reportée à côté.

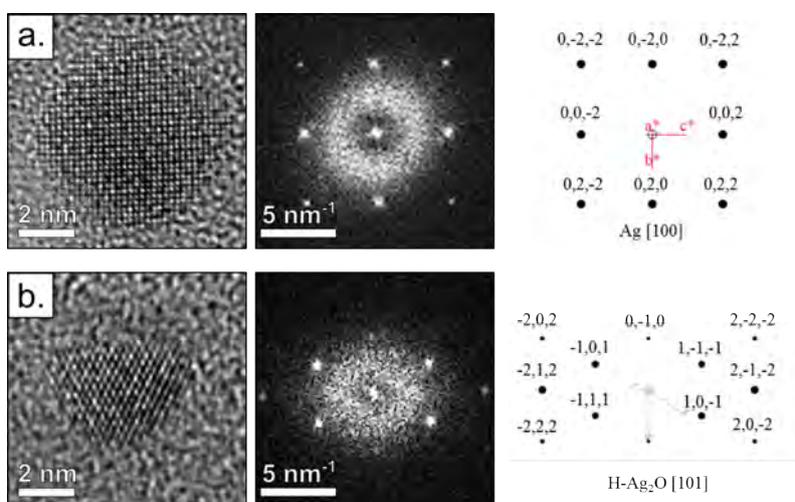


FIGURE V.5 – Images HRTEM d'une particule d'argent dans l'échantillon recuit (a) et d'une particule d'Ag<sub>2</sub>O dans l'échantillon vieilli (b). Les transformées de Fourier sont également reportées avec les figures de diffraction théoriques associées.

Suivant les résultats des mesures XPS, nous pouvions nous attendre à trouver des nanocristaux d'Ag<sub>2</sub>O dans l'échantillon vieilli sans recuit. Dans la structure cubique centrée d'Ag<sub>2</sub>O, la distance interplanaire la plus probable est de 0,27 nm, correspondant aux plans (111). Quelques particules dans cette configuration ont effectivement été observées, mais nous avons trouvé majoritairement de l'Ag<sub>2</sub>O hexagonal, dont un exemple est reporté sur la figure V.5(b). Les distances interplanaires et les angles mesurés grâce à la FFT également reportée, sont en parfait accord avec la figure de diffraction de h-Ag<sub>2</sub>O dans l'axe de zone [101].

Le recuit de l'échantillon à basse température (400 °C) sous N<sub>2</sub> permet une cicatrization partielle de la matrice ayant subi des dommages durant l'implantation, même si la récupération totale d'une matrice de SiO<sub>2</sub> stoechiométrique nécessite une température plus élevée [Garrido Fernandez *et al.*, 2002]. Cette étape de recuit est suffisante pour éviter, ou au moins pour retarder la pénétration de complexes oxygénés dans la matrice et ainsi retarder le processus d'oxydation, sans pour autant modifier la population de NPs. De plus, Ag<sub>2</sub>O n'est pas stable et se décompose en Ag et O à des températures supérieures à 194 °C et pour cette raison, il n'y a

pas d'oxydation durant cette étape de recuit mais seulement une cicatrisation de la matrice.

Ainsi les NPs d'argent qui présentent la plus forte résonance plasmonique dans la gamme visible, mais dont l'utilisation est évitée au profit de l'or pour les architectures plasmoniques en surface, peuvent être avantageusement utilisées en matrice diélectrique, à condition que celle-ci soit exempte de défauts (pores, défauts d'implantation) laissant libre cours à leur corrosion. C'est ainsi que l'exaltation du champ électromagnétique si forte pour l'argent, pourrait être exploitée de manière plus durable qu'avec des suspensions colloïdales ou des surfaces rugueuses, comme c'est le cas habituellement. C'est l'un des objectifs de la partie suivante consacrée à l'effet SERS.

## V.B Applications SERS

La diffusion Raman exaltée de surface, ou SERS, est une technique dérivée des mesures Raman classiques, dont la découverte remonte à 1974. Fleischmann et al. observent à cette époque pour la première fois une augmentation conséquente (plusieurs ordres de grandeur) de l'intensité du signal Raman de la pyridine adsorbée à la surface d'une électrode d'argent dans une cellule électrochimique [Fleischmann *et al.*, 1974]. Cette électrode présentait la particularité d'avoir été plusieurs fois soumise à des cycles d'oxydoréduction et d'être donc particulièrement rugueuse. L'explication proposée alors fut purement géométrique : l'augmentation de la surface effective de l'électrode piégerait un plus grand nombre de molécules augmentant ainsi le signal collecté.

En 1977, Albrecht et Creighton d'une part [Albrecht et Creighton, 1977], et Jeanmaire et Van Duyne d'autre part [Jeanmaire et Van Duyne, 1977], reproduisent des expériences similaires et obtiennent des résultats identiques avec cependant des conclusions différentes. Pour eux, le seul facteur géométrique ne pouvait pas expliquer une exaltation si importante et ils avancèrent alors l'hypothèse d'un effet du substrat métallique, et l'implication des plasmons de surface dans des processus de diffusion Raman résonnante.

Depuis, l'effet SERS est utilisé dans de nombreux domaines pour augmenter l'intensité des signaux Raman de molécules ou d'espèces chimiques, habituellement très faibles, et en particulier pour l'étude d'espèces biologiques [Kumar, 2012]. Des nanostructures métalliques sont ainsi utilisées sous différentes formes (principalement en colloïdes ou surfaces lithographiées) pour servir de sondes optiques localisées et tirer profit de l'exaltation du signal dans leur voisinage.

Nos substrats étant initialement pensés et optimisés pour leur utilisation en tant que substrats SERS réutilisables, nous allons présenter des résultats démontrant l'exaltation des signaux d'objets déposés sur la surface d'échantillons implantés. Mais avant ça, nous allons voir un exemple d'effet SERS observé avec les NPs d'or déposées sur nos substrats SiO<sub>2</sub>/Si où seul l'effet d'amplification optique sera exploité.

### V.B.1 Effet SERS sur les ligands des nanoparticules d'or

Lors de notre étude de la VDOS des NPs d'or déposées, nous nous sommes focalisés sur la gamme de basse fréquence, entre 0 et 6 THz, le *background* des excitations électron-trou ayant été soustrait de la même manière que nous avons procédé pour les particules d'argent enterrées.

Sur la figure V.6, nous avons reporté le spectre Raman Stokes enregistré sur une large gamme de fréquence, allant de près de 0 à 100 THz, pour deux longueurs d'onde d'excitatrice, 532 et 638 nm. Le signal du substrat de silicium (contributions du premier et second ordre) a été éliminé en soustrayant le signal provenant d'une zone de l'échantillon non implantée.

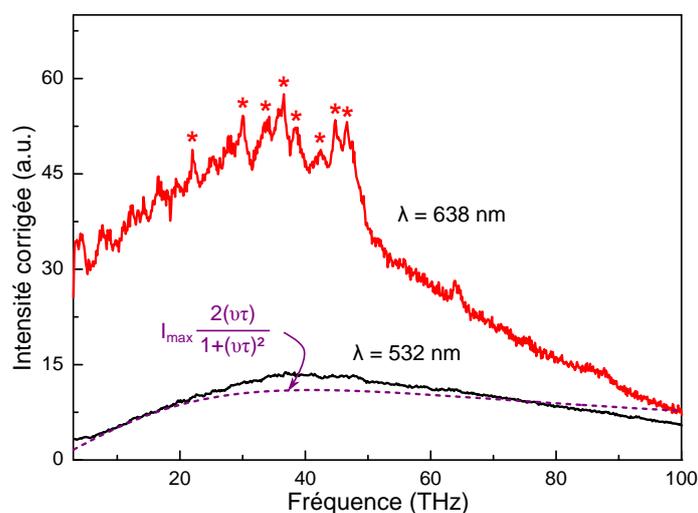


FIGURE V.6 – Spectres Raman obtenus sur l'assemblée de NPs d'or, avec une excitatrice proche de la résonance à 532 nm et à la résonance à 638 nm. L'intensité des deux spectres a été ajustée pour comparaison à haute fréquence.

Le spectre enregistré à 532 nm (proche de la résonance) est essentiellement une bande large sans structure apparente, qui peut être relativement bien modélisée grâce à l'équation IV.2, déjà utilisée pour rendre compte des excitations électron-trou dans les NPs d'argent. L'intensité atteint son maximum  $I_{max}$  lorsque le décalage en fréquence est égal au taux de diffusion  $\tau^{-1}$ , soit 41 THz. On obtient donc dans le cas des NPs d'or un  $\tau$  d'environ 24 fs, en bon accord avec le temps de collision des électrons dans une particule d'or.

Lorsque la longueur d'onde de l'excitatrice est maintenant de 638 nm, c'est à dire en coïncidence avec la résonance plasmonique de l'assemblée de NPs, l'intensité de la contribution électronique est globalement augmentée par rapport au spectre obtenu à 532 nm. De plus, sa forme est modifiée, particulièrement à basse fréquence, où des contributions viennent s'ajouter au *background*. Ces pics supplémentaires, repérés par des étoiles sur la figure, correspondent à un effet SERS sur les modes de vibration des ligands TDSP utilisés pour préparer les NPs, effet déjà observé sur des clusters fabriqués par auto-assemblage convectif de particules similaires [Farcau *et al.*, 2012]. Deux modes supplémentaires proches de 64 nm et 85 nm sont également

visibles. On peut noter que la dépendance en fréquence de la résonance des vibrations moléculaires est similaire à celle de la contribution électronique.

On en déduit donc que les excitations électroniques jouent un rôle important dans l'effet SERS, comme l'ont souligné des travaux récents [Mahajan *et al.*, 2010, Farcau et Astilean, 2011]. Ceci peut expliquer l'effet d'exaltation dû à la présence de rugosités à la surface des substrats SERS [Sow *et al.*, 2013], ou à la finesse d'une pointe TERS (Tip Enhanced Raman Scattering) [Beverluis *et al.*, 2003]. En effet, nous avons vu que l'activation d'un continuum d'excitations (qu'il soit d'origine vibrationnelle ou comme ici, d'origine électronique) nécessitait la rupture de la règle de sélection en vecteur d'onde, et donc d'une perte de corrélation à l'échelle nanométrique. L'exaltation concomitante du "background" et de la signature moléculaire des ligands, plaide fortement en faveur de mécanismes d'activation Raman corrélés, et donc d'un rôle crucial de la rugosité et/ou de la structuration de surface à cette échelle.

## V.B.2 Couplage des nanoparticules d'argent avec un feuillet de graphène

### V.B.2.a Dépôt du graphène

Un problème récurrent que nous avons rencontré lors de l'étude de l'effet SERS, est la détermination de la quantité de matière sondée. Notre premier essai a consisté à déposer une goutte de solution de pyridine à la surface de nos échantillons implantés, présentant des zones implantées et non implantées. Cependant, le dépôt n'étant pas contrôlé, il nous a été impossible de déterminer la quantité de pyridine effectivement présente lors de la mesure des signaux Raman. Ainsi, l'observation d'un signal plus intense sur certaines zones de l'échantillon pouvait être dû à une simple augmentation du nombre de molécules sous le faisceau laser.

Afin de pallier ce problème, nous avons choisi de déposer du graphène, un système pour lequel il est relativement plus simple de contrôler la quantité de matière effectivement sondée, et présentant une réponse Raman bien connue [Ferrari *et al.*, 2006]. De plus, un feuillet de graphène est un système à 2 dimensions présentant des propriétés électriques, optiques et mécaniques remarquables. En particulier, de futurs dispositifs électroniques pourraient être conçus avec des transistors à effet de champ utilisant du graphène, tirant profit de la très grande mobilité des porteurs de charge dans celui-ci. Ces propriétés particulières sont cependant extrêmement sensibles à sa structure et à ses interactions avec son environnement. Pour toute application, il est nécessaire de maîtriser sa densité des porteurs de charge tout en préservant sa structure électronique. En déposant un feuillet de graphène sur nos substrats plans implantés, nous avons un système répondant à ces critères, et qui pourrait permettre un transfert de charge contrôlé et sans contact entre les NPs enterrées et le feuillet de graphène déposé à quelques nanomètres de celles-ci.

Le dépôt de graphène a été effectué<sup>1</sup> sur un échantillon de SiO<sub>2</sub>(285 nm)/Si implanté à travers une grille (Figure II.13) de pas 25  $\mu\text{m}$ , avec une énergie de 3 keV

---

1. Dépôt réalisé par Marc Nuñez de l'équipe d'Erik Dujardin du groupe GNS au CEMES.

et une dose de  $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Le motif du stencil a été choisi de manière à maximiser les probabilités d'obtenir un feuillet de graphène unique déposé à la fois sur une zone non implantée et une zone implantée. En effet, la technique de dépôt par exfoliation ne permet pas de connaître à l'avance la position exacte du dépôt et il aurait été impossible d'obtenir la configuration recherchée avec un stencil plus simple. L'épaisseur de matrice choisie permet de plus de maximiser le contraste du graphène et ainsi faciliter son observation.

Malgré cette procédure, très peu de feuillets se sont positionnés de façon convenable. Les images en champ clair et en champ sombre d'une zone correcte sont reportées sur la figure V.7. On observe une différence de couleur entre les zones implantées et non implantées, ainsi qu'un feuillet de graphène déposé sur les deux zones. Quatre zones différentes sont donc définies, selon que l'on ait ou non des NPs et selon la présence ou non du feuillet de graphène.

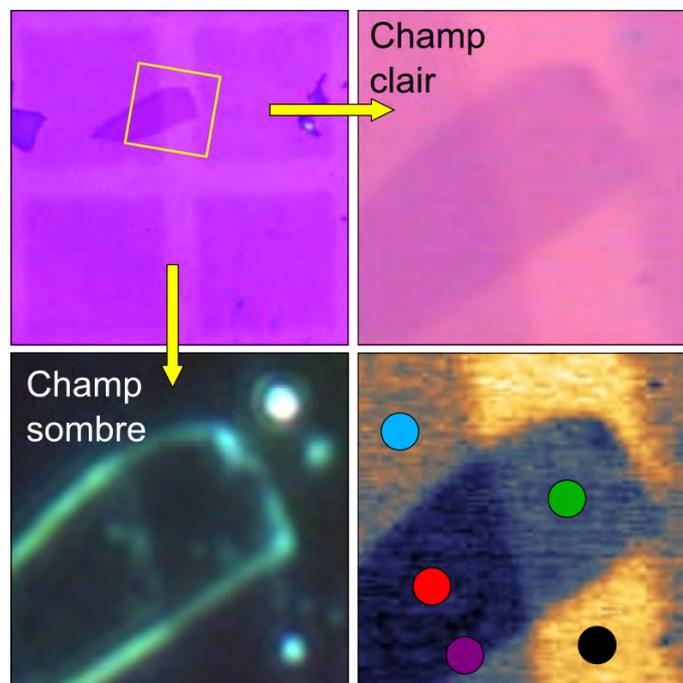


FIGURE V.7 – Images en champ clair et en champ sombre d'un feuillet de graphène déposé sur un échantillon implanté à travers une grille. En bas à droite : Image recontrastée présentant 4 zones différentes : substrat seul (noir), graphène (vert), Nps d'Ag (bleu) et graphène déposé sur Nps d'Ag (rouge), ainsi qu'une zone supplémentaire en bord de feuillet (violet).

### V.B.2.b Réponse optique élastique

Nous avons réalisé les cartographies de réflectance de cet échantillon afin d'analyser spectralement les images précédentes, et en choisissant une gamme d'énergie particulière, on peut observer différentes structures. En effet, en intégrant le signal sur l'ensemble du spectre visible de 1,6 à 3,1 eV on observe une réflectance plus faible

dans la zone où le couplage graphène-Ag est maximal donc là où l'absorption est maximale. En revanche lorsque l'on choisit une gamme plus restreinte entre 2,9 et 3,1 eV, on se place dans la gamme d'énergie de la réponse des NPs d'argent seules, et par conséquent on observe une réflectance maximale dans la zone non implantée, où l'absorption est faible et on peut ainsi repérer la position de l'argent. Sur la même cartographie, on observe cependant que le feuillet masque une partie du substrat et on ne retrouve pas parfaitement la forme du stencil. À noter également que la réduction de la gamme d'énergie d'intégration implique une augmentation du rapport signal/bruit, d'où une image moins nette.

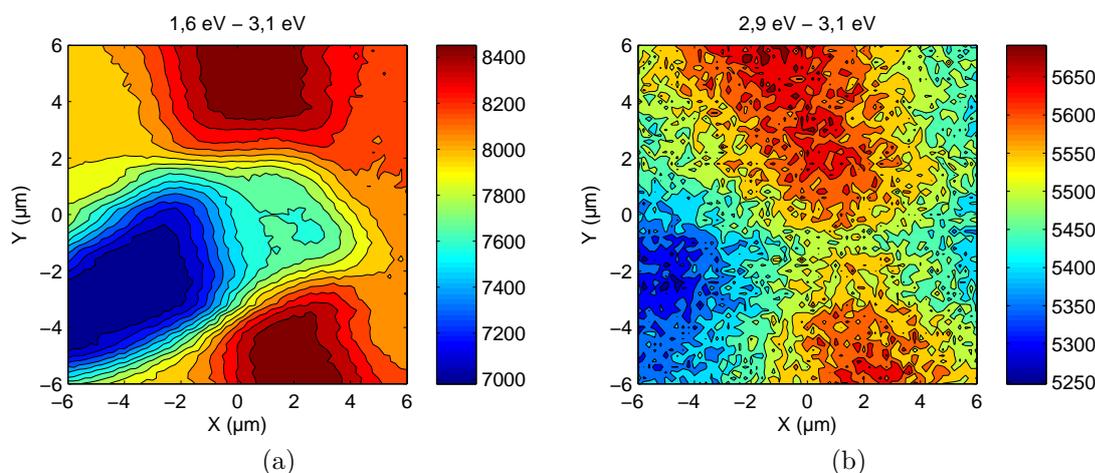


FIGURE V.8 – Cartographies de réflectance réalisées sur l'échantillon où a été déposé le feuillet de graphène pour 2 gammes d'énergie différentes.

À partir de ces cartographies, nous avons extrait les contrastes de réflectance de 3 zones différentes de l'échantillon, en prenant comme référence le substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , sans NPs ni graphène. Ceux-ci sont reportés sur la figure V.9. On observe un contraste maximal de 40 % lorsque le graphène est déposé sur une zone implantée contre environ 30 % pour le graphène seul et 10 % pour l'argent seul. Le contraste du graphène seul permet de déterminer que le graphène observé ici est composé de trois feuillets [Ni *et al.*, 2007].

Le contraste total est en partie le résultat des absorptions successives dans le graphène et les NPs d'argent. On note donc ici l'importance que revêt la couche antireflet pour l'observation et l'étude du graphène.

Deux types de cartographies sont donc possibles : la cartographie Raman permet d'étudier la diffusion inélastique, quand la cartographie de réflectance nous permet d'avoir une image de la diffusion élastique de l'échantillon.

Le système se prêterait bien à une étude des mécanismes SERS : "électromagnétiques" par effet de champ électromagnétique proche et/ou "chimiques" par transfert de charge entre les nanoparticules et le diffuseur (ici le graphène). Cependant, la qualité de la surface et du dépôt devrait être considérablement mieux contrôlée ; notre étude est donc restée au stade d'une mise en évidence de l'originalité et de la pertinence de notre approche.

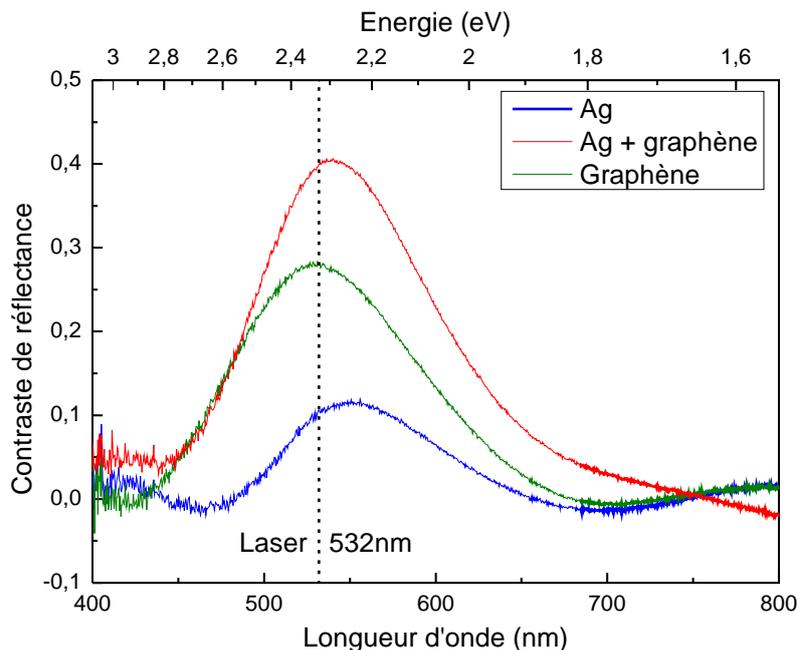


FIGURE V.9 – Contrastes de réflectance mesurés sur 3 zones différentes définies sur la figure V.7

Comme nous le voyons sur la figure V.9, le contraste est maximal dans une gamme de longueur d'onde de 500 à 600 nm. C'est pourquoi nous avons réalisé l'étude qui suit de la réponse inélastique avec une longueur d'onde d'excitatrice de 532 nm.

### V.B.2.c Réponse optique inélastique

Les structures principales du spectre Raman du graphène comprennent un pic noté G, vers 48 THz ( $1580 \text{ cm}^{-1}$ ) et une bande notée 2D vers 81 THz ( $2670 \text{ cm}^{-1}$ ), comme on le voit sur les spectres que nous avons collectés sur deux dépôts de graphène différents et qui sont reportés sur la figure V.10. Le pic G correspond au mode optique de centre de zone de Brillouin ( $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ ) de symétrie  $E_{2g}$ , associé aux compressions des liaisons C=C dans le plan du feuillet. Le mode 2D correspond à la diffusion résonnante par deux phonons optiques de bord de zone et de vecteurs d'onde opposés ( $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{0}$ ). Résultant d'un processus résonnant, ce mode est particulièrement sensible à la structure électronique et en particulier au nombre de feuillets. Ainsi, alors qu'il est plus intense que le mode G et de profil lorentzien pour un mono-feuillet (SLG) son intensité relative diminue et son profil devient asymétrique (avec élargissement et décalage) lorsque le nombre de feuillets augmente dans du graphène multi-feuillets (MLG) [Ferrari *et al.*, 2006]. En comparant les intensités relatives des deux pics, on confirme que le graphène de la figure V.7 est composé de trois feuillets. La présence de défauts altère fortement le spectre Raman, la rupture d'invariance par translation se traduisant, ici-aussi, par une activation de modes hors de  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ . C'est ainsi que le spectre Raman d'un graphène désordonné fait apparaître, au premier ordre, une bande notée D vers 41 THz ( $1350 \text{ cm}^{-1}$ ), dont l'in-

tensité et la largeur peuvent être utilisées comme paramètres d'évaluation du degré de désordre.

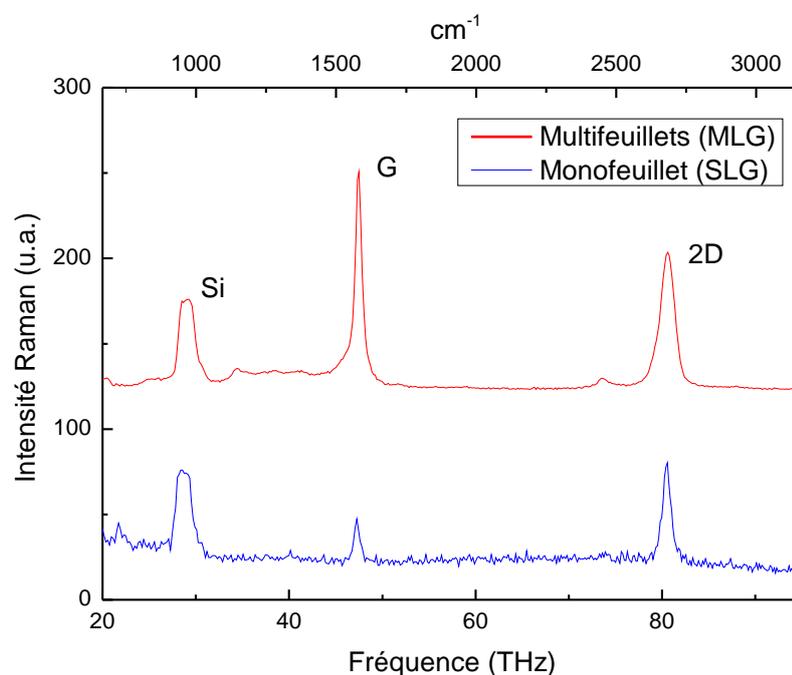


FIGURE V.10 – Spectres Raman collectés avec une longueur d'onde d'excitatrice de 532 nm, sur le graphène multifeuillets de la figure V.7 et sur un monofeuillet. Les spectres sont décalés en intensité pour plus de clarté.

Nous avons réalisé des cartographies Raman (Figure V.11) de ce feuillet de graphène, pour des fenêtres d'intégration étroites centrées sur les fréquences caractéristiques des pics G et 2D, afin d'observer un effet SERS par couplage avec les NPs d'argent enterrées. L'augmentation de l'intensité des pics est effectivement bien visible là où le graphène est déposé sur la zone implantée (plus spécifiquement pour le pic G), mais on observe que l'exaltation est encore plus forte lorsque l'on se place à l'interface de cette zone (Ag + graphène) avec soit la zone du graphène seul, soit la zone Nps d'Ag seules (point violet sur la figure V.7). Cet effet peut s'expliquer par des effets de courbure du feuillet à ces interfaces modifiant la distance avec la surface et donc la distance avec les NPs, ou à la rupture de symétrie en bord de feuillet favorisant une diffusion inélastique amplifiée par le couplage avec les NPs. À partir de ces cartographies, 5 spectres moyens ont été extraits pour chacune des zones définies précédemment et ceux-ci sont reportés sur la figure V.12.

Les spectres sans graphène sont semblables à ceux déjà présentés dans le chapitre précédent : on retrouve la contribution des NPs à basse fréquence, ainsi que les pics du premier et second ordre du silicium vers 16 et 29 THz. Sur les spectres moyens collectés sur le graphène, les pics G et 2D sont visibles, ainsi que le pic G' observable vers 98 THz. De plus, sur le spectre moyen enregistré sur la zone avec argent et graphène, on observe la bande assez large D du graphène vers 40 THz. Un spectre moyen supplémentaire a été collecté au bord du feuillet de graphène sur une zone

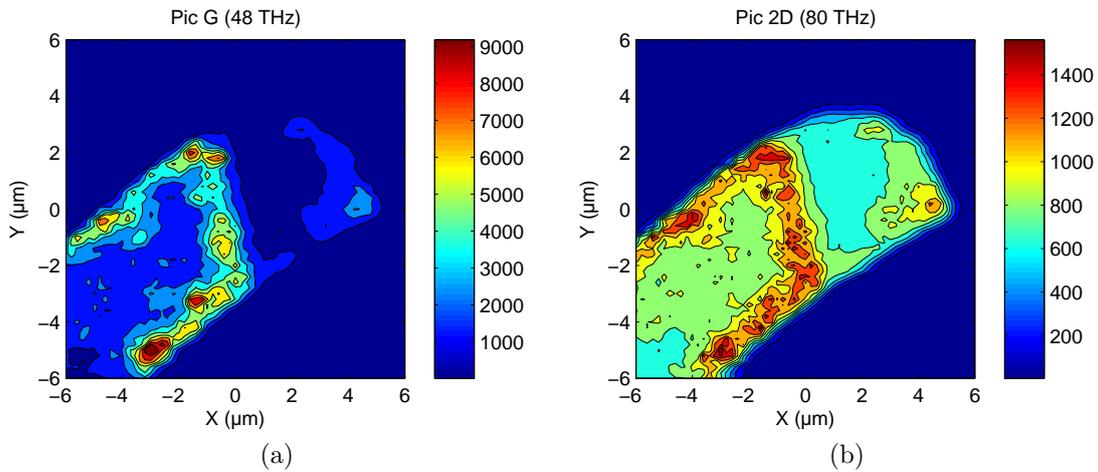


FIGURE V.11 – Cartographies Raman réalisées sur l'échantillon où a été déposé le feuillet de graphène : cartographie de l'intensité du pic G vers 48 THz (a) et du pic 2D situé vers 80 THz (b).

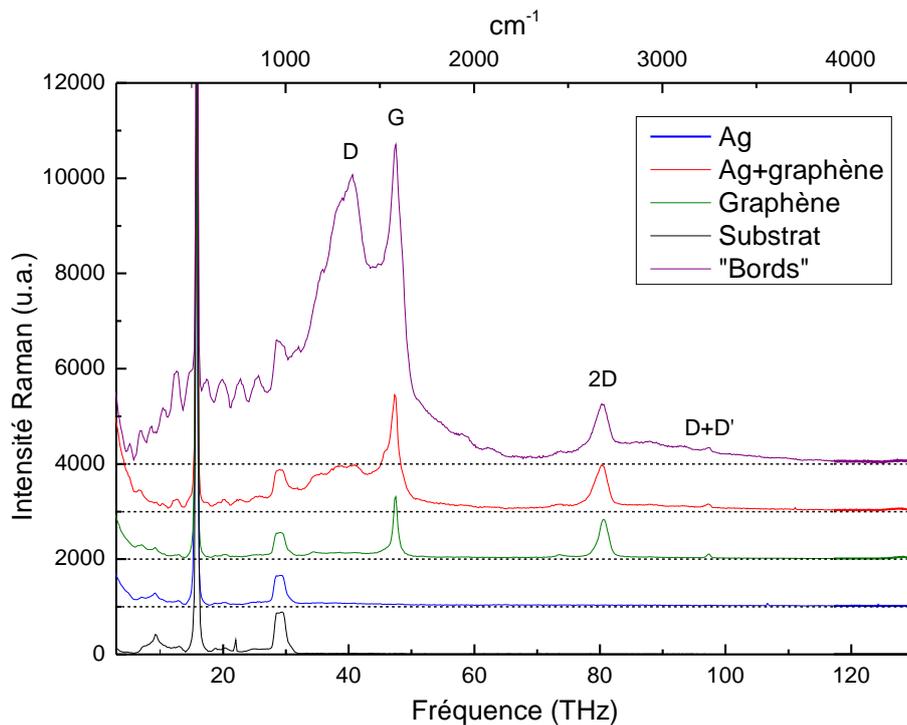


FIGURE V.12 – Spectres Raman moyens caractéristiques des 5 zones présentées sur la figure V.7 collectés pour une longueur d'onde d'excitatrice de 532 nm. Les courbes sont décalées en intensité de 1000 coups les unes par rapport aux autres pour plus de clarté.

implantée (Voir figure V.7). Dans cette zone, le pic D est fortement exalté et on observe un signal bien plus intense dans la gamme de fréquence comprise entre 0 et 60 THz.

Même si l'exaltation effective des pics caractéristiques du graphène n'est pas de plusieurs ordres de grandeur comme parfois observé dans des expériences d'effet SERS, l'augmentation de l'intensité est suffisante pour démontrer la possibilité d'utilisation des substrats pour cette application. De plus, ce résultat tend à prouver qu'il existe bien un couplage avec l'assemblée de NPs enterrées et le feuillet de graphène déposé en surface de la matrice.

### V.B.3 Dépôt de MoSe<sub>2</sub>

Suite à ce test sur le graphène, le dépôt d'un feuillet de MoSe<sub>2</sub> a été réalisé<sup>1</sup> sur un échantillon de SiO<sub>2</sub>(90 nm)/Si implanté à travers la même grille, avec une énergie de 20 keV et une dose de  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Le MoSe<sub>2</sub> est un composé lamellaire avec des interactions fortes dans le plan, et faible entre les plans, permettant tout comme le graphène, son exfoliation et la formation de feuillets bidimensionnels. De plus, le MoSe<sub>2</sub> présente des propriétés optiques et électroniques intéressantes : dans la limite du massif, c'est un semiconducteur à gap indirect de 1,1 eV, alors que sous forme de mono-feuillet, son gap devient direct avec une valeur de 1,55 eV. Cette caractéristique le rend ainsi plus adéquat pour une exploitation des propriétés opto-électroniques, plutôt que le graphène dont le gap est nul pour un monofeuillet.

La signature Raman de ce composé tient principalement en deux pics, à  $242 \text{ cm}^{-1}$  (7,25 THz) pour un mode de vibration  $A_{1g}$  perpendiculaire au plan, et à  $284 \text{ cm}^{-1}$  (8,51 THz) pour un mode de vibration  $E_{2g}^1$  dans le plan [Tonndorf *et al.*, 2013].

Grâce à la même technique de cartographie Raman utilisée précédemment, 3 spectres caractéristiques de trois zones différentes de l'échantillon on pu être obtenus<sup>2</sup> (Voir figure V.13). Ceux ci sont reportés sur la figure V.14, et on observe que lorsque le MoSe<sub>2</sub> est déposé sur la zone implantée, son spectre Raman est identique à celui sans argent, à l'exception du mode de vibration  $A_{1g}$  qui présente une intensité plus que doublée. Le mode de vibration  $E_{2g}^1$  n'est, lui, pas affecté.

Ce comportement est particulièrement intéressant puisqu'il semble que l'on observe ici une sélectivité du couplage entre les particules et les modes de vibrations du MoSe<sub>2</sub>. Le mode  $E_{2g}^1$  étant relatif à des mouvements des atomes dans le plan, le couplage est plus difficile qu'avec le mode  $A_{1g}$  pour lequel les atomes vibrent perpendiculairement au plan, donc en direction des NPs. Ces conclusions sont cependant à nuancer tant que des mesures plus complètes ne sont pas réalisées, en particulier en variant l'angle d'incidence, la polarisation et la longueur d'onde de l'excitatrice.

Encore une fois nous avons réalisé la cartographie Raman relative à cette zone de l'échantillon (figure V.15), confirmant l'homogénéité du signal sur les zones identiques. À noter que la moitié droite de la zone indiquée comme non implantée présente une intensité supérieure à la partie gauche, car un problème lors de l'implantation a provoqué une implantation partielle de cette zone.

1. Dépôt réalisé par Sina Najmaei sous la direction de Jun Lou de l'université de Rice à Houston, États Unis.

2. Les spectres et la cartographie Raman ont été enregistrés par Adnen Mlayah au CEMES.

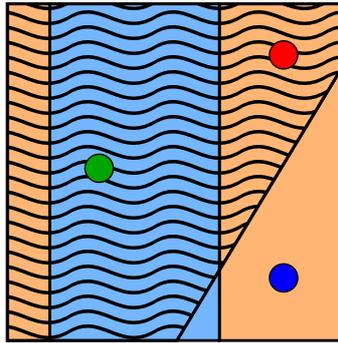


FIGURE V.13 – Schéma représentant les différentes zones balayées lors de la cartographie du dépôt de  $\text{MoSe}_2$ . L'argent est localisé dans les zones oranges (plots de  $5\ \mu\text{m}$  de côtés, la zone bleue n'est pas implantée et la zone ondulée représente le feuillet de  $\text{MoSe}_2$ ). Les trois points correspondent à trois systèmes différents : NPs d'Ag (bleu),  $\text{MoSe}_2$  (vert) et  $\text{MoSe}_2 + \text{Ag}$  (rouge).

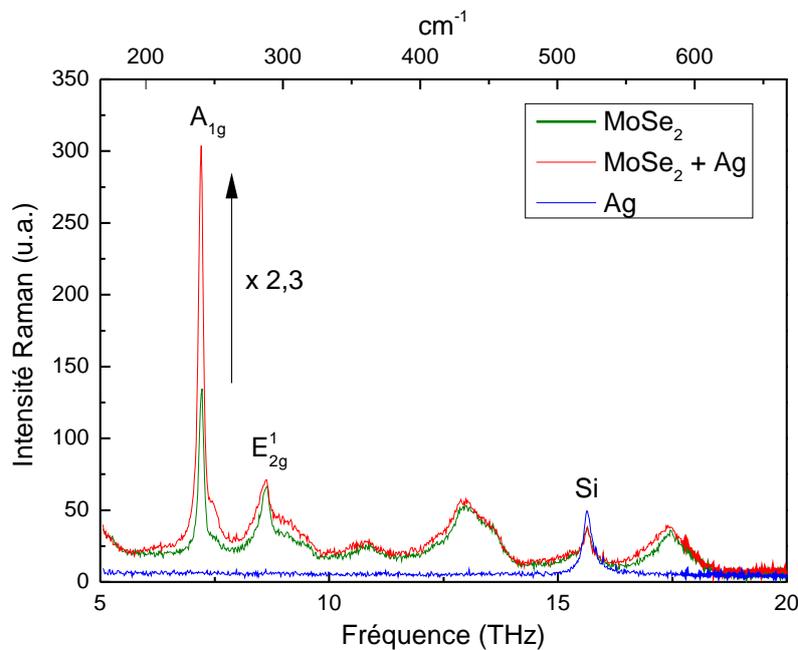


FIGURE V.14 – Spectres Raman collectés sur les trois zones définies sur la figure précédente pour une longueur d'onde d'excitatrice de  $532\ \text{nm}$ .

## V.C Couplage opto-électronique

Comme nous l'avons présenté dans notre introduction générale, la plasmonique peut se définir comme le lien entre l'électronique et l'optique, et nous allons donc maintenant nous intéresser à la possibilité de coupler les propriétés optiques des NPs à leurs propriétés électroniques. Comme précédemment dans l'étude de l'effet SERS, nous examinerons tout d'abord l'effet de photo-conductance sur des NPs d'or déposées, avant d'examiner cet effet sur des NPs d'argent enterrées.

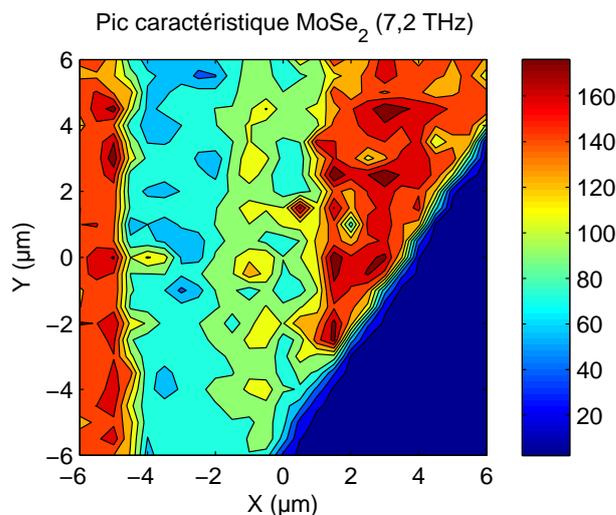


FIGURE V.15 – Cartographie Raman réalisée sur l'échantillon où a été déposé le MoSe<sub>2</sub>. La fenêtre d'intégration a été choisie sur le pic caractéristique de fréquence 7,2 THz.

### V.C.1 Observation de photo-conductance

Nous avons réalisé des essais préliminaires de photo-conductance sur des échantillons initialement conçus pour étudier les mécanismes de transport dans des jauges de contrainte utilisant des assemblées de NPs d'or [Moreira *et al.*, 2013] et réalisées au LPCNO.

#### V.C.1.a Conditions expérimentales

L'architecture des échantillons est schématisée sur la figure V.16. Des fils de 40 µm de large composés d'un assemblage de NPs d'or de 14 nm de diamètre stabilisées par des ligands, relient deux électrodes d'or entre lesquelles on peut venir appliquer une tension et mesurer l'intensité parcourant le système. L'ensemble est supporté par un substrat de SiO<sub>2</sub><sup>1</sup>. Les NPs ont été synthétisées et fonction-

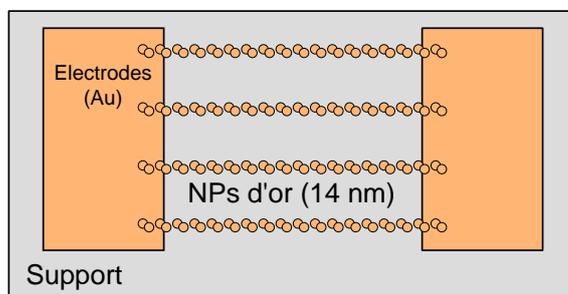


FIGURE V.16 – Schéma des jauges de contrainte à base de NPs d'or sur lesquelles ont été réalisées les mesures de photo-conductance.

1. Les échantillons ont été conçus au LPCNO par C. Farcau, H. Moreira et N.M. Sangheetha.

nalisées par voie chimique de façon similaire aux NPs utilisées pour l'étude de la VDOS (voir § IV.E.2), mais avec 3 ligands différents : CIT (citrate de sodium), TDSP (tris(4,6-diméthyl-3-sulfonatophényl) phosphine) et MUDA (acide 11-mercaptoundecanoïque). On modifie ainsi pour chaque échantillon la nature des molécules (citrate, phosphine et thiol) et leur longueur, donc la barrière tunnel entre les NPs, et la permittivité de leur environnement.

Les NPs ont ensuite été organisées suivant un réseau de lignes en utilisant une technique d'auto-assemblage convectif (CSA)[Farcau *et al.*, 2011], permettant de déposer des NPs en suspension sur des substrats rigides.

L'ensemble des mesures a été réalisé dans une station cryogénique sous pointes Janis ST-500-1 pouvant travailler à basse pression ( $10^{-5}$  mbar) et à température variable. Le système de caractérisation électrique Keithley 4200-SCS DC a été équipé d'un pré-amplificateur SMU Keithley, permettant des mesures d'intensité de l'ordre du femtoampère.

### V.C.1.b Mesures de photo-conductance

Afin de tester le comportement photo-électrique des NPs d'or, une tension  $V$  a été appliquée entre les électrodes d'or (Voir figure V.16), puis le dispositif a été éclairé par intermittence à l'aide de lasers de puissance  $P \approx 5$  mW, de trois longueurs d'onde différentes :  $405 \pm 10$  nm (bleu),  $532 \pm 10$  nm (vert) puis  $650 \pm 10$  nm (rouge).

Les intensités  $I(t)$  mesurées sur l'échantillon avec ligands CIT sont reportées sur la figure V.17, et on observe des comportements différents selon la longueur d'onde du laser utilisé. Lorsque l'on éclaire les NPs avec le laser bleu, on note une

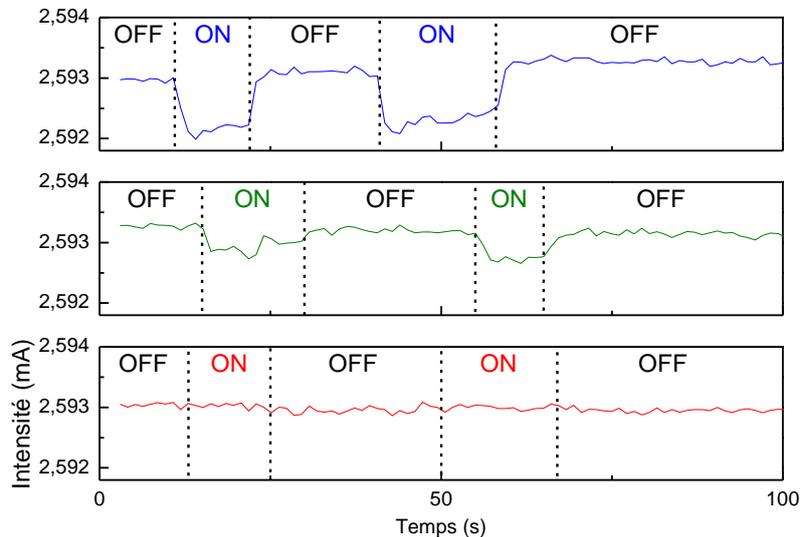


FIGURE V.17 – Mesures  $I(t)$  réalisées sur l'échantillon de NPs d'or avec ligands CIT, pour une tension appliquée de 0,5 V.

décroissance relativement faible de l'intensité de l'ordre de 0,04 %, puis lorsque l'on éteint le laser on retrouve l'intensité initiale. Ces variations ne sont pas instantanées, on observe en effet des durées de transition d'environ 2 s autant en descente qu'en

montée. Le même comportement est observé pour le laser vert mais avec cette fois-ci une variation encore plus faible de l'ordre de 0,02 %, en revanche le laser rouge n'a aucun impact sur l'intensité traversant les NPs à cette échelle de mesure.

Malgré la faible valeur des variations observées, on note donc ici un phénomène de photo-conductance inverse lors de l'application des lasers bleu et vert.

Le deuxième test est réalisé sur l'échantillon avec ligands TDSP, les résultats sont reportés sur la figure V.18. Lorsque l'on éclaire le dispositif avec le laser bleu,

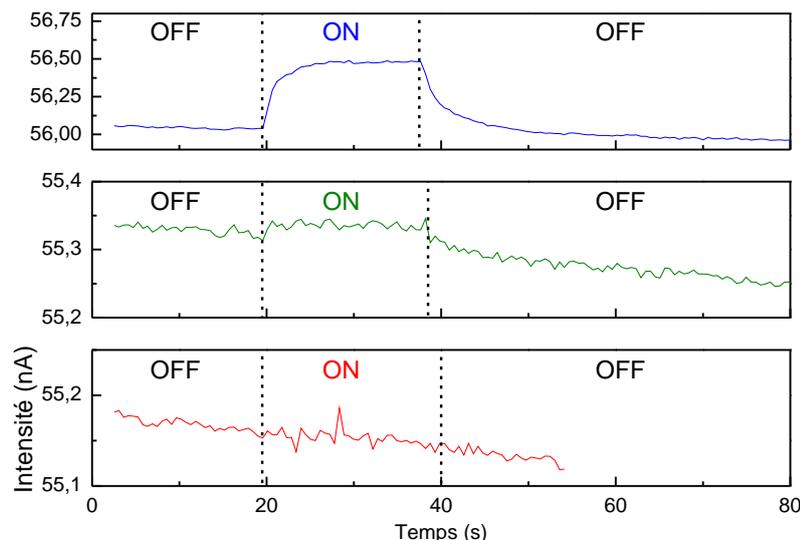


FIGURE V.18 – Mesures  $I(t)$  réalisées sur l'échantillon de NPs d'or avec ligands TDSP, pour une tension appliquée de 10 V.

on observe cette fois une augmentation plus importante de l'intensité de près de 0,9 %, avec une durée de transition bien plus longue, d'environ 8 s. Lorsque le laser est éteint, on retrouve une nouvelle fois l'intensité initiale. Avec le laser vert, une très faible variation est observée, et une nouvelle fois, le laser rouge n'affecte en rien l'intensité mesurée.

Un nouveau comportement est donc ici mis en évidence, avec cette fois-ci un phénomène de photo-conductance positive particulièrement intense lorsque les NPs sont soumises au rayonnement à 405 nm.

Le dernier échantillon testé est celui où les NPs sont avec les ligands MUDA, et les résultats sont reportés sur la figure V.19. On observe pour cet échantillon un phénomène particulièrement intense de photo-conductance, et ce pour les trois longueurs d'onde. Les transitions sont ici très rapides ( $< 1$  s), et les variations pour les lasers bleu, vert et rouge sont respectivement de 200 %, 60 % et 40 %, des valeurs bien supérieures à ce que nous avons obtenu pour les autres échantillons.

Les phénomènes de photo-conductance et photo-conductance inverse ont déjà été observés sur des assemblées de NPs d'or déposées, pour différents ligands par Nakanishi et al. [Nakanishi *et al.*, 2009]. Ainsi, pour des ligands électriquement neutres (polaires ou non polaires), la conductivité des NPs augmente sous irradiation, alors que pour des ligands chargés (positivement ou négativement), leur conductivité dé-

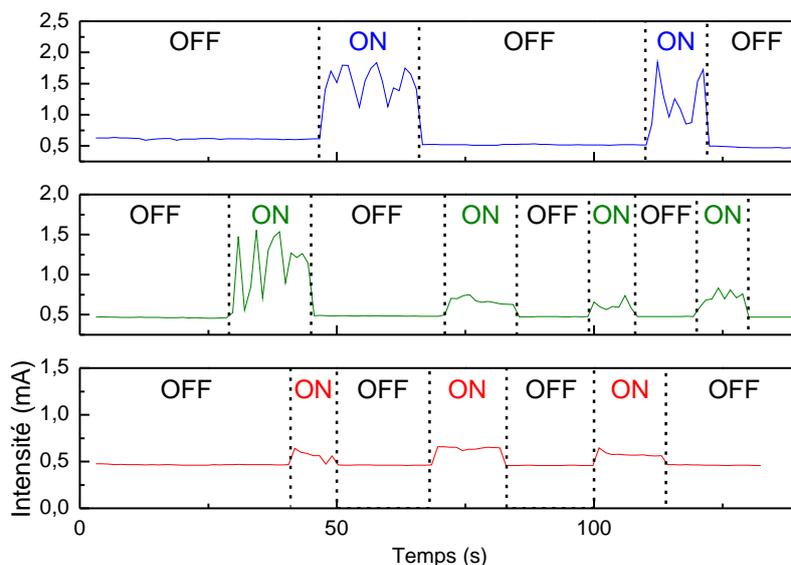


FIGURE V.19 – Mesures  $I(t)$  réalisées sur l'échantillon de NPs d'or avec ligands MUDA, pour une tension appliquée de 30 V.

croît. L'intensité des variations apparaît également comme maximale lorsque la longueur d'onde du laser correspond à la résonance plasmon des NPs.

Dans notre cas, les ligands CIT et TDSP sont chargés et devraient donc présenter un phénomène de photo-conductance inverse, contrairement aux ligands MUDA qui sont neutres. Les résultats sur l'échantillon avec TDSP ne sont donc pas en accord avec les prédictions, ce résultat pourrait s'expliquer soit par la contamination de l'échantillon qui aurait provoqué une neutralisation des ligands, soit par une perte de charge suite à l'*accrochement* des NPs.

De plus, c'est le laser bleu, à 405 nm qui semble avoir le plus d'impact sur la conductance des NPs. Cette longueur d'onde ne correspond pas à la résonance attendue qui devrait être plus proche de 580 nm pour des NPs déposées sur du  $\text{SiO}_2$ . Cependant, des effets de charges associés à la présence des ligands pourraient modifier la position de la LSPR des NPs, et nous ne pouvons donc pas tirer de conclusions sur le rôle effectif de la résonance plasmon ici.

Au delà de conclusions qualitatives, on peut retenir de cette étude rapide, que les NPs d'or répondent effectivement aux excitations optiques, avec un comportement électronique. Or si ce phénomène est observable sur des NPs d'or déposées sur une matrice diélectrique, il est intéressant de se demander si on pourrait obtenir le même type de réponse sur les NPs d'argent implantées.

## V.C.2 Conception des dispositifs opto-électroniques

### V.C.2.a Architecture des dispositifs

Afin de tester le comportement opto-électronique des NPs d'argent implantées, il nous a tout d'abord fallu réfléchir à une architecture particulière, permettant la prise de contact sur ces NPs. Cette architecture devait bien évidemment respecter

les caractéristiques optiques (couche anti-reflet) et électroniques (résonance plasmonique) et de champ proche opto-électroniques (NPs à quelques nm de la surface libre destinée à recevoir un dépôt (molécules, autres NPs, feuillet de graphène). Dans le cas des NPs d'or déposées, le contact a été réalisé en les déposant directement sur des électrodes d'or, ce qui n'est pas possible dans notre cas. Les NPs étant situées sous la surface de la matrice, des contacts enterrés au même niveau sont nécessaires.

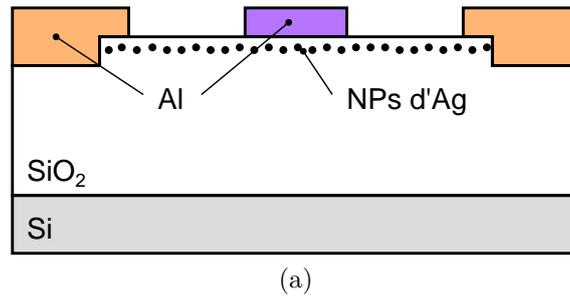
Le profil retenu est reporté sur la figure V.20a. Des plots d'aluminium sont enfouis de quelques nanomètres sous la surface d'un échantillon implanté, de façon à établir le contact avec les NPs et à permettre les mesures électriques par le dessus de l'échantillon. De façon à tester différentes configurations de mesures, la distance entre les plots est variable de 2 à 50  $\mu\text{m}$ . De plus, un autre dispositif a été conçu en parallèle, permettant l'application d'une tension directement par dessus l'assemblée de NPs. La grille a été conçue dans un premier temps pour être en aluminium et tester un effet de champ sur la conduction des NPs, mais à terme elle sera remplacée par une grille en graphène pour réaliser des études de couplage électro-optique.

L'ensemble des dispositifs vu de haut est présenté sur la figure V.20b représentant le motif de 2 mm de côté qui a été reproduit à l'identique sur la totalité d'une plaquette de silicium de 2 pouces recouverte d'une couche de  $\text{SiO}_2$  de 255 nm d'épaisseur. Sur la partie gauche du motif on retrouve les plots d'aluminium seuls séparés de différentes distances, alors que sur la partie droite, l'ensemble des transistors est visible.

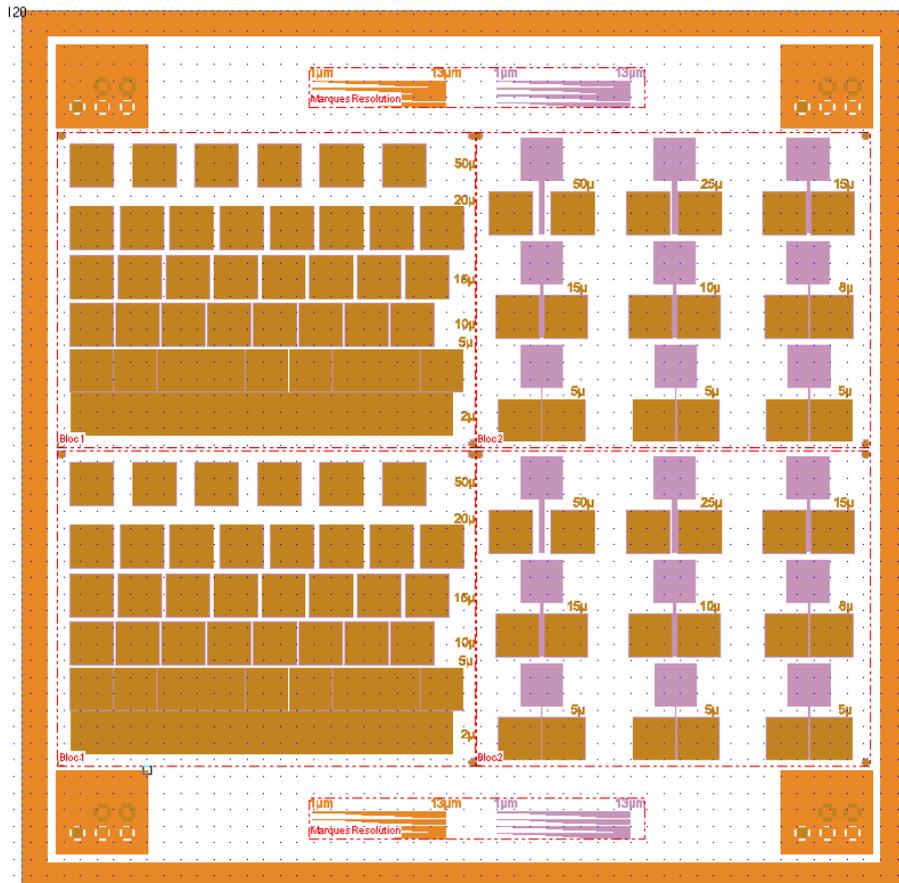
### V.C.2.b Procédé de fabrication

La fabrication de nos systèmes nécessite un procédé de fabrication de micro-électronique en salle blanche, que nous avons développé et réalisé à l'Atelier Inter-universitaire de Micro-nano Électronique (A.I.M.E.), et dont les différentes étapes sont résumées sur la figure V.21.

1. Initialement, une plaquette de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  est implantée pour former un plan de NPs d'argent proche de la surface. Un recuit est effectué post-implantation pour cicatrifier la matrice et stabiliser les NPs.
2. Une première photogravure permet ensuite d'ouvrir les zones où seront positionnés les contacts d'aluminium au niveau des NPs. Cette étape se déroule en deux phases : une opération dite de photolithographie au cours de laquelle une résine positive est déposée puis développée après insolation à travers le masque n°1 (Voir figure V.20b, partie orange), suivie d'une gravure humide du  $\text{SiO}_2$  dans un buffer HF.
3. La deuxième photogravure commence par le dépôt d'une résine négative qui va être insolée à travers le masque n°2 (Voir figure V.20b, partie violette),
4. puis après développement on obtient le masque de résine qui va nous permettre d'effectuer le *lift-off*.



(a)



(b)

FIGURE V.20 – Architecture des dispositifs devant permettre l'étude opto-électronique des NPs. (a) Vue de profil et (b) Image vue de haut de l'ensemble des dispositifs du motif. Sur cette dernière, nous avons représenté les masques utilisés pour les deux photo-lithographies, le n°1 en orange et le n°2 en violet.

5. On dépose alors une couche d'aluminium d'environ 250 nm sur la totalité de la plaquette par pulvérisation cathodique. On obtient ainsi les plots qui serviront de contact ainsi que la partie permettant l'application d'une tension de grille.
6. Enfin, le *lift-off* permet en dissolvant la résine de révéler les motifs finaux.

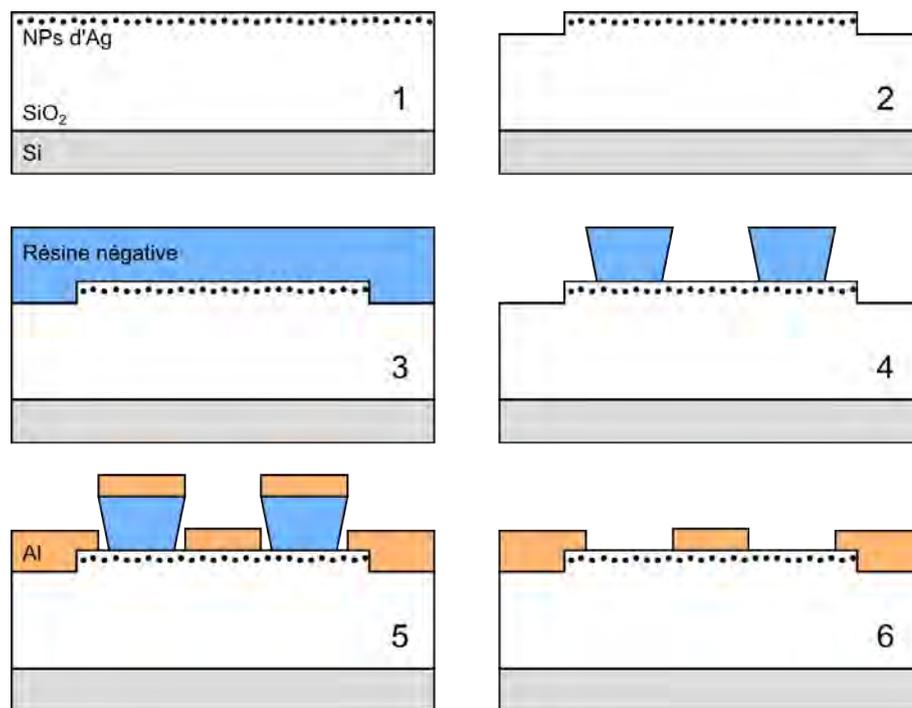


FIGURE V.21 – Résumé des principales étapes du procédé de fabrication des dispositifs opto-électroniques.

Ce procédé a tout d'abord été testé sur une plaquette sans NPs afin de valider le procédé, d'avoir un dispositif de référence et de définir convenablement les temps de gravures et de dépôt. Une image TEM du profil d'un dispositif est reportée sur la figure V.22. On y observe sur la gauche la partie de la matrice qui a été gravée, ainsi que le dépôt d'aluminium qui doit permettre le contactage des NPs. La préparation pour l'observation en TEM devant être faite sur une zone précise de l'échantillon, c'est une technique particulière par FIB qui a été utilisée<sup>1</sup>.

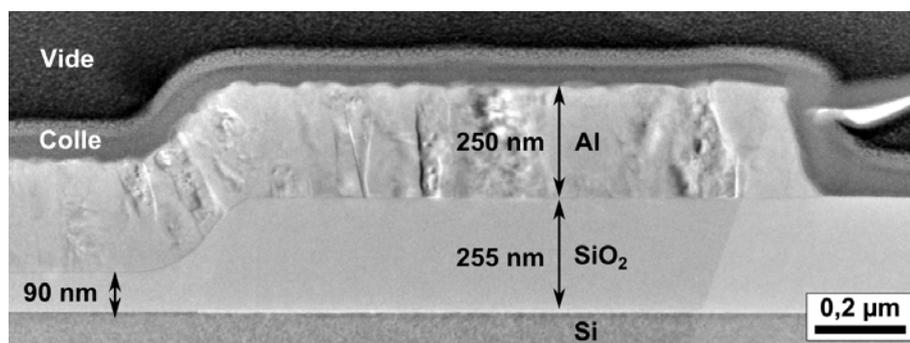


FIGURE V.22 – Image TEM en vue de profil d'une partie du dispositif sans NP. On y observe la gravure d'une partie de la matrice et le dépôt de l'aluminium.

1. La préparation de l'échantillon pour observation à été réalisée par FIB par Robin Cours au CEMES.

### V.C.3 Mesures de conductance des nanoparticules d'argent

#### V.C.3.a Dans une matrice de $\text{SiO}_2$

Sans conduction des assemblées de NPs, aucune application électro-optique n'est envisageable et il nous a donc fallu vérifier ce point avant de poursuivre notre étude.

Un premier test de mesures électriques a été réalisé sur un échantillon de  $\text{SiO}_2(250\text{ nm})/\text{Si}$  implanté à 10 keV avec une dose de  $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ . Ces conditions d'implantation ont été choisies car elles correspondent à une densité surfacique de 19 %, densité maximale de particules d'argent de que nous avons réussi à obtenir dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  (Voir figure II.7b).

Tout d'abord, nous avons voulu tester la conductivité de l'échantillon implanté par rapport à un échantillon non implanté. En appliquant une tension croissante entre des plots distants de  $20\text{ }\mu\text{m}$ , nous avons mesuré l'intensité traversant le dispositif. Les courbes représentant les  $I(V)$  sont reportées sur la figure V.23.

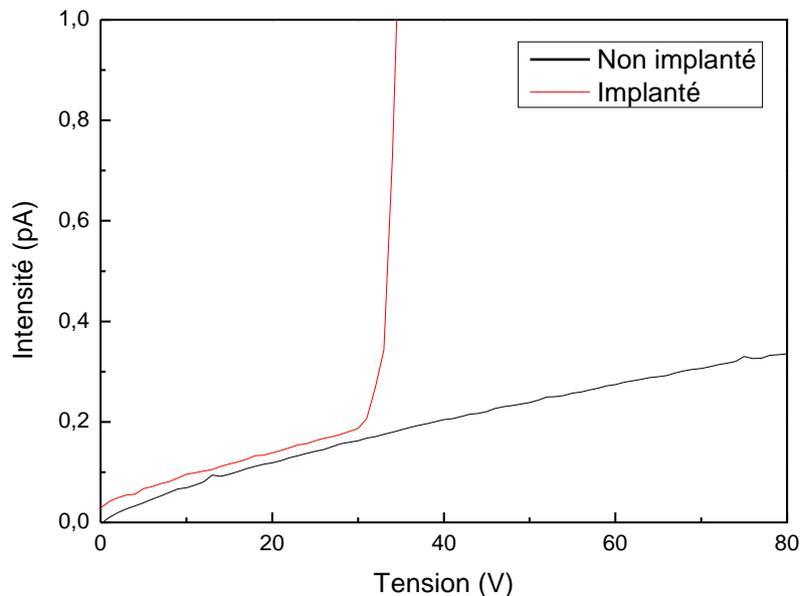


FIGURE V.23 – Intensité traversant le dispositif en fonction de la tension appliquée entre les plots d'aluminium séparés de  $20\text{ }\mu\text{m}$ .

Pour l'échantillon non implanté, on observe une augmentation quasi-linéaire de l'intensité pour une tension allant de 0 à 80 V. En revanche pour l'échantillon implanté, on retrouve le même comportement à des niveaux d'intensité similaires entre 0 et 30 V, puis une brusque augmentation de l'intensité au delà de cette valeur seuil. On observe donc ici un phénomène de claquage, probablement dû aux défauts de la matrice liés à l'implantation et à l'introduction des NPs dans celle-ci.

D'autres mesures ont été réalisées notamment en fonction de la tension de grille, cependant, comme on le voit déjà sur les mesures précédentes, les intensités mesurées sont extrêmement faibles, souvent inférieures au picoampère. La distance entre NPs est trop importante pour permettre un passage efficace des électrons, et même si on observe une conductivité plus forte dans l'échantillon avec NPs par rapport à notre

échantillon de référence, celle-ci est trop faible pour tirer des conclusions pertinentes sur notre assemblée de NPs.

C'est pourquoi nous avons remplacé dans la suite la matrice de  $\text{SiO}_2$  par une de  $\text{SiN}$ , dont nous avons déjà présenté les avantages pour la plasmonique et donc l'opto-électronique. En particulier, on peut générer une plus forte densité de NPs, ce qui devrait fortement réduire la résistance des assemblées et d'autre part pouvoir photo-exciter énergétiquement au dessus, au dessous, ou en résonance plasmonique.

### V.C.3.b Dans une matrice de SiN

Une plaquette de  $\text{SiN}(180 \text{ nm})/\text{Si}$  a donc été implantée à 20 keV avec une dose de  $1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , des conditions d'implantation permettant l'obtention d'une densité de NPs bien plus élevée que dans  $\text{SiO}_2$  ( $> 30\%$  contre  $< 20\%$  dans le  $\text{SiO}_2$ ) et le même procédé de fabrication a été employé pour réaliser les dispositifs.

Nous avons tout d'abord mesuré l'intensité traversant l'assemblée de NPs en fonction de la tension appliquée entre les plots d'aluminium séparés de 2 à 50  $\mu\text{m}$ . Les résultats de ces mesures sont reportés sur la figure V.24.

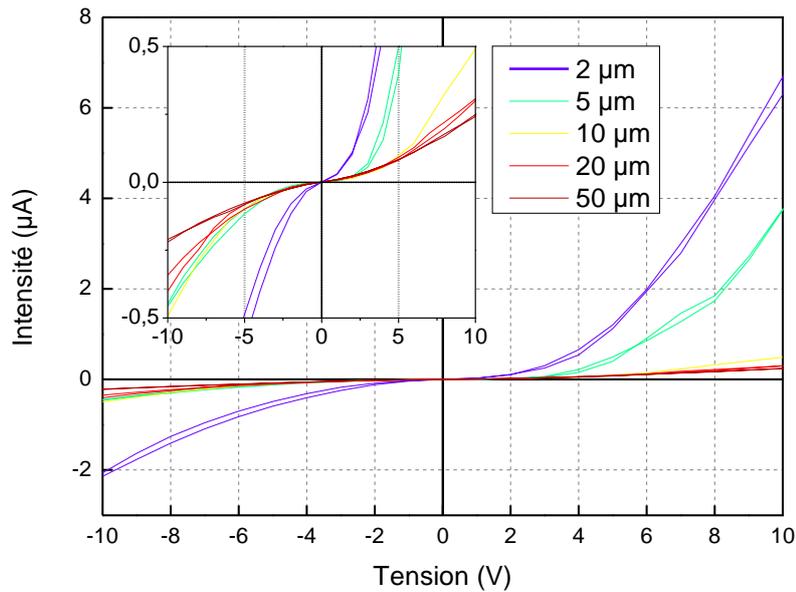


FIGURE V.24 – Intensité traversant le dispositif en fonction de la tension appliquée entre les plots d'aluminium séparés de 2 à 50  $\mu\text{m}$ .

On observe ici une intensité nettement supérieure à celle mesurée dans  $\text{SiO}_2$ , et ce quelle que soit la distance séparant les plots. En effet, les intensités mesurées étaient de l'ordre du pA, quand elles sont maintenant de l'ordre du  $\mu\text{A}$ . Comme on pouvait s'y attendre, l'intensité augmente avec la diminution de l'espacement des plots, mais de façon non linéaire. L'assemblée de NPs présente une caractéristique  $I(V)$  fortement non linéaire, typique d'un transport électronique s'établissant par effet tunnel entre les NPs, et où l'énergie de chargement  $E_c$ , donnée par la relation  $E_c \approx e^2/8\pi\epsilon_0\epsilon_r R$  est supérieure à l'énergie thermique  $k_B T$ . Dans le cas d'une particule de rayon  $R \approx 3 \text{ nm}$  dans une matrice de  $\text{SiN}$ , on a  $E_c \approx 100 \text{ meV}$ , soit une valeur

effectivement supérieure à  $k_B T = 25$  meV à température ambiante [Zabet-Khosousi et Dhirani, 2008].

Des mesures en température ont été réalisées en plaçant la plaquette dans l'obscurité et sous un vide de  $4 \times 10^{-5}$  mbar. La température a ensuite été diminuée de la température ambiante jusqu'à 120 K environ, et l'intensité a été mesurée en fonction de la tension appliquée entre des plots distants de 10  $\mu\text{m}$ . Les résultats sont présentés sur la figure V.25.

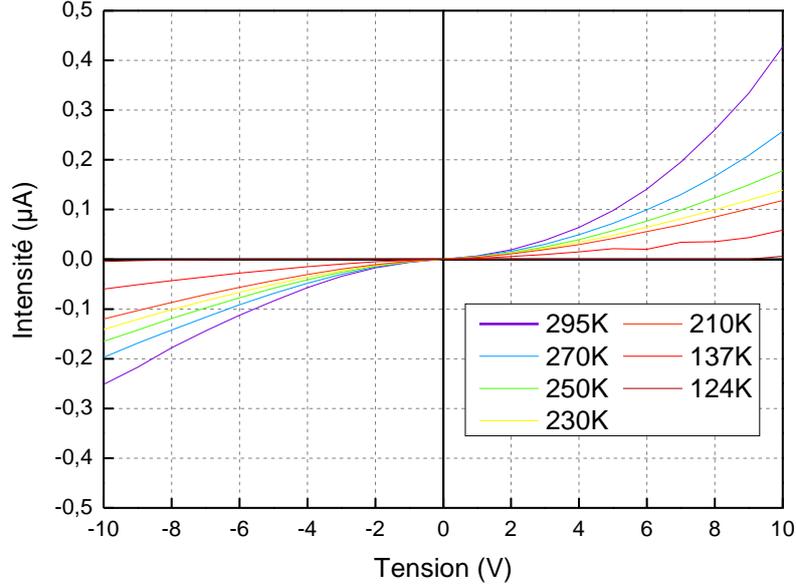


FIGURE V.25 – Intensité traversant le dispositif en fonction de la tension appliquée entre les plots d'aluminium pour une température variant de 124 à 295 K.

La diminution de la température engendre une ouverture du gap de Coulomb où l'énergie de chargement est maintenant très supérieure à l'énergie thermique :  $E_c \gg k_B T$ . Les caractéristiques  $I(V)$  sont non linéaires, et pour une tension  $V$  donnée, la résistance  $R_V$  croît lorsque la température diminue. Pour illustrer cette évolution  $R_V(T)$  nous avons tracé sur la figure V.26, la résistance en fonction de la température pour une tension appliquée de 8 V. La résistance est thermiquement activée selon la loi [Noda *et al.*, 2014] :

$$R(T) = R_0 e^{(T_0/T)^\gamma} \quad (\text{V.1})$$

où  $T_0$  représente la température d'activation et est reliée au confinement  $a$  de la fonction d'onde électronique selon la relation :

$$T_0 = \beta \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B a} \quad (\text{V.2})$$

où  $\beta$  est un coefficient dépendant de la dimensionnalité, et que nous avons pris égal à 6.5 pour notre assemblée de NPs bidimensionnelle,  $e$  la charge de l'électron,  $\epsilon_0$  la constante diélectrique du vide et  $\epsilon_r = 7.5$  la constante diélectrique relative du nitrure de silicium. Le coefficient  $\gamma$  peut prendre deux valeurs différentes :

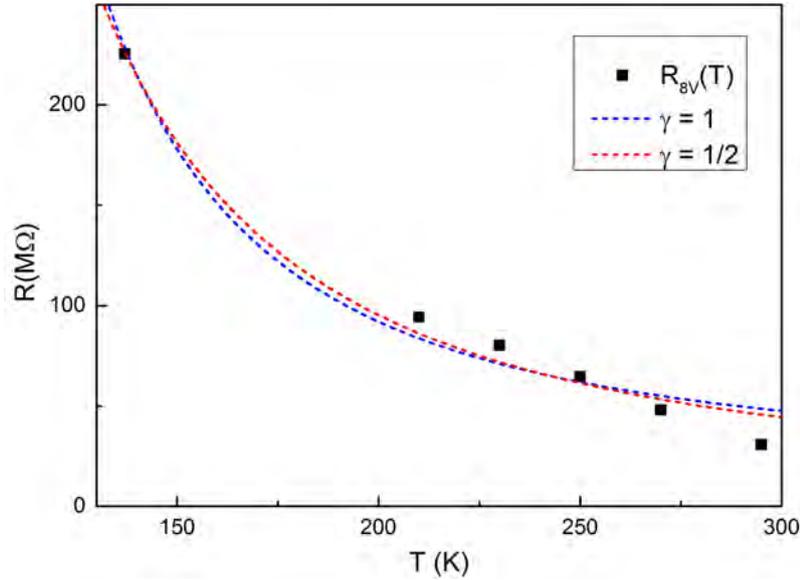


FIGURE V.26 – Tracé de la résistance en fonction de la température pour une tension appliquée de 8 V.

- $\gamma = 1$  pour des réseaux ordonnés,
- $\gamma = 1/2$  pour des réseaux présentant du désordre (de charge, ou structural).

Pour  $a = 1$  on retrouve la loi d'Arrhénius proposée par Neugebauer et Webb [Neugebauer et Webb, 1962]. Pour  $\gamma = 1/2$ , la distribution de taille des particules et des distances entre particules introduites pour rendre compte du désordre, permet de comparer les réseaux de nanoparticules à des réseaux granulaires.

Nous avons donc utilisé les deux modèles pour rendre compte de notre courbe expérimentale  $R_{8V}(T)$ , et comme on peut le voir, on obtient une bonne correspondance dans les deux cas. Cependant, les valeurs de  $T_0$  obtenus sont de 396 K pour  $\gamma = 1$ , et de 3457 K pour  $\gamma = 1/2$ . En utilisant l'équation (V.2), on en déduit donc un confinement de la fonction d'onde respectivement de 36 nm et 4,2 nm. Seule la deuxième valeur est pertinente pour des particules de taille moyenne inférieure à 10 nm et par conséquent, on en déduit que le modèle à privilégier ici est celui des réseaux désordonnés.

Dans notre système, le désordre est autant structural (distribution de taille des NPs), que de charge (pièges de la matrice, naturels ou provoqués par l'implantation) et doit donc être très grand, il est donc logique d'obtenir une dépendance en  $\gamma = 1/2$ . Le même type de mesures sur l'échantillon auto-organisé présenté dans la partie II.C.3 (dont la dose est supérieure à celle implantée ici) pourrait montrer une dépendance en  $\gamma = 1$  et permettre de confirmer l'organisation observée en TEM.

Notre dernier test s'est enfin porté sur l'influence de la lumière sur la réponse électrique des NPs, pour savoir si un effet photo-électrique est bien observable sur nos échantillons implantés, similaire à celui obtenu dans la partie précédente sur les NPs d'or déposées. Nous avons donc mesuré l'intensité en fonction de la tension appliquée

entre deux plots distants de  $10\ \mu\text{m}$ , en faisant varier l'intensité d'une lampe blanche avec laquelle était éclairé le dispositif. Les résultats sont reportés sur la figure V.27

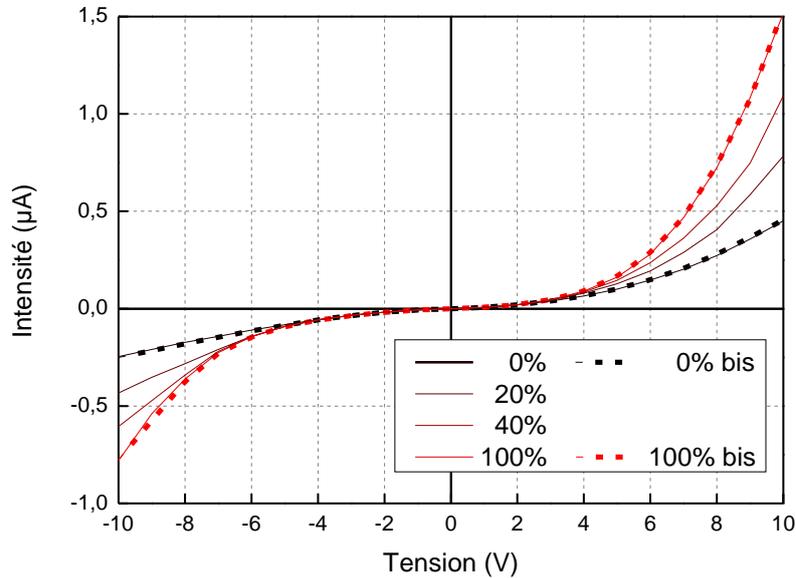


FIGURE V.27 – Intensité traversant le dispositif en fonction de la tension appliquée entre les plots d'aluminium pour une intensité lumineuse variable.

L'intensité lumineuse de la lampe a été modifiée de façon arbitraire avec un potentiomètre entre 0 et 100%. On observe que plus le système est soumis à un éclairage intense, plus l'intensité électrique mesurée est grande. De plus, les mesures sont parfaitement reproductibles, et selon l'intensité lumineuse choisie on retrouve systématiquement les mêmes valeurs de l'intensité électrique. Deux mesures supplémentaires (bis) ont ainsi été réalisées pour un éclairage nul et maximal, et les courbes sont superposables à celles obtenues précédemment. Cependant, sur ce type d'échantillon, la longueur d'onde ne semble pas avoir d'impact sur la réponse électrique des NPs et seule l'intensité de l'éclairage affecte les mesures.

Les résultats obtenus avec la matrice de SiN sont plus encourageants que ceux dans SiO<sub>2</sub>. En effet, non seulement les intensités mesurées sont nettement supérieures, mais l'effet photo-électrique, bien que pour l'instant assez faible, semble bien présent lorsque la densité de NPs est suffisante. En l'augmentant encore plus, il doit être possible d'atteindre le même type de réponse mais le manque d'échantillon nous a empêché de réaliser les mesures qui pourraient le confirmer.

Dans ce cinquième et dernier chapitre, nous avons complété nos études par des applications concrètes des travaux présentés dans les chapitres précédents, durant lesquels nous avons décrit la conception, l'élaboration, et l'analyse de ce système original de NPs enterrées en matrice diélectrique. Ces études préliminaires nous ont permis non seulement de maîtriser le processus de fabrication, mais également de trouver les meilleures conditions nécessaires à l'utilisation des substrats implantés

pour des applications dans des dispositifs hybrides pour la spectrométrie exaltée et l'opto-électronique.

Après avoir défini qu'un recuit était indispensable à la bonne stabilité des NPs d'argent, nous avons montré deux exemples d'effet SERS d'une part sur du graphène, et d'autre part sur du MoSe<sub>2</sub>. Ces premiers résultats ouvrent la voie à des études plus poussées, en particulier de transfert de charges et/ou de couplage électromagnétique en champ proche entre les NPs pouvant être considérées comme des systèmes 0D, et ces systèmes 2D déposés en surface.

Enfin, les premiers résultats de photo-conductance ont été présentés sur plusieurs échantillons. Le procédé de fabrication en salle blanche des dispositifs hybrides a été développé et validé pour deux matrices différentes, et les mesures effectuées ont montré un couplage attendu entre la réponse électronique des NPs et leur excitation optique. Cependant, ces résultats préliminaires encourageants demandent à être confirmés par des études supplémentaires sur des échantillons avec une densité de NPs plus importante, et en concevant un véritable banc de mesure plus adapté aux tests opto-électroniques.



# Conclusion générale

L'OBJECTIF principal de notre travail était de démontrer la possibilité d'utilisation d'architectures plasmoniques enterrées, réalisées par implantation ionique. Souvent délaissées pour des raisons de stabilité au profit des NPs d'or, les NPs d'argent ont pourtant l'avantage de présenter une résonance plasmonique intense, particulièrement lorsqu'elles sont placées dans une matrice diélectrique. Dans ce manuscrit, nous avons décrit en détail les étapes de conception de substrats originaux que nous avons élaborés en exploitant au maximum leurs propriétés optiques. Dans un premier temps, il nous a fallu réaliser une étude des matériaux afin de maîtriser la formation des NPs d'argent grâce à l'implantation ionique. Nous avons ainsi réussi à obtenir un plan de NPs, à une distance proche et contrôlée de la surface libre d'une matrice diélectrique, et en des endroits définis à l'aide de stencils. Différents essais couplés à des simulations numériques nous ont permis de comprendre le processus de formation des NPs dans différentes matrices ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}$ , et multicouches), et l'effet des paramètres d'implantation. Nous avons ainsi observé des effets de récession de surface et de saturation de la dose implantée. La microscopie électronique en transmission s'est révélée indispensable à notre travail en nous apportant des informations précieuses sur le profil des échantillons implantés et les distributions de tailles et distances. Cependant, afin d'obtenir des informations moins locales et de façon plus rapide, nous nous sommes intéressés à leurs réponses optiques, élastique grâce à la mesure de la réflectance et inélastique grâce à la spectrométrie Raman.

Habituellement, l'étude de la réponse optique des NPs consiste à analyser leur spectre d'absorption afin d'en déduire leurs caractéristiques propres. Dans le cas de nos substrats implantés, l'architecture particulière d'une matrice diélectrique déposée sur un substrat opaque de silicium nous a obligé à utiliser les mesures de leur réflectance optique. Afin de comprendre les spectres obtenus, nous avons développé un programme numérique permettant de connaître en tout point d'un système multicouches, l'amplitude du champ électrique, et donc sa réflectance totale. L'utilisation de la théorie de Maxwell-Garnett dans nos simulations a permis de reproduire avec une grande précision les courbes expérimentales, et ainsi d'obtenir des informations sur la taille et la quantité d'argent implantée dans nos couches. De plus, le tracé de la topographie du champ électrique a montré que le choix de l'épaisseur de matrice est déterminant pour l'efficacité du couplage entre ce champ et la résonance plasmonique des nanoparticules. En effet, en se plaçant dans des conditions anti-reflet, l'amplitude du champ électrique est maximale en surface de l'échantillon, et permet ainsi un couplage plus intense avec les NPs situées à quelques nm sous la surface.

L'étude de la réponse optique inélastique a été effectuée grâce à un spectro-

mètre Raman spécialement modifié et des techniques de mesure particulières nous permettant d'analyser précisément la réponse des échantillons, et ce sur une large gamme de fréquence. À haute fréquence, la présence d'un *background* a été interprété comme l'activation d'un continuum d'excitations électroniques. À très basse fréquence, l'étude des modes de Lamb qui traduisent la discrétisation des modes propres de vibration des NPs a permis de remonter à leur taille, quand à des fréquences un peu plus élevées, la VDOS nous a donné des informations sur la dynamique vibrationnelle à l'échelle des atomes. Cette VDOS, qui a été déterminée autant pour des NPs d'argent enterrées que pour des NPs d'or déposées, a confirmé les résultats théoriques obtenus par simulations atomistiques, prédisant un excès de modes à basse fréquence, et un décalage des modes LA au delà de la fréquence limite des phonons dans le massif. Ces observations nous ont conduit au calcul des capacités thermiques des NPs, étude qui a validé une baisse de la température de Debye dans le cas de ces nano-objets par rapport aux matériaux massifs.

Enfin, dans le but d'utiliser les substrats en les intégrant dans des systèmes hybrides plus complexes, nous avons vérifié la stabilité des NPs au cours du temps. Les mesures conjuguées Raman, XPS et TEM ont permis d'observer un vieillissement de ces NPs, avec la formation d'oxyde d'argent. Cependant, ce phénomène peut être prévenu par un recuit post-implantation, permettant de cicatrifier la matrice et d'empêcher toute dégradation de l'argent implanté. Cette étude nous a donc ouvert la voie de différentes applications, avec en premier lieu l'emploi des échantillons implantés comme substrats SERS. Les avantages majeurs de ces substrats résident dans (i) leur possibilité d'être réutilisables (le dépôt se fait sur une surface plane, sans contact direct avec les NPs) et de bénéficier de la forte exaltation de l'argent, dans la gamme du visible; (ii) leur utilisation en géométrie de réflexion (le substrat est positionné telle une lamelle de verre sous l'objectif du microscope de n'importe quel spectromètre Raman), (iii) de permettre des analyses différentielles, ou multiplexées (grâce à la structuration 2D), et (iv) d'être compatibles avec toute la technologie de la microélectronique silicium, bien maîtrisée (processus en une étape). Après avoir présenté un exemple d'exaltation du signal des ligands des NPs d'or déposées, nous avons présenté deux exemples d'efficacité de nos substrats pour l'observation d'une part d'un dépôt d'un feuillet de graphène déposé, et d'autre part d'un feuillet de MoSe<sub>2</sub>. Enfin, la dernière partie de notre travail a consisté à réaliser un dispositif opto-électronique à partir de nos substrats implantés. Dans un premier temps, des résultats que nous avons obtenu sur des NPs d'or déposées ont confirmé la possibilité d'un effet de photo-conductance pour des assemblées de NPs. Nous avons donc développé un procédé de fabrication en salle blanche permettant de contacter les NPs d'argent implantées en matrice diélectrique afin de réaliser le même type de mesure. Les résultats obtenus pour une densité de NPs importante dans une matrice de nitrure de silicium ont permis de valider notre démarche, en démontrant la possibilité de couplage entre les propriétés électroniques et optiques des NPs métalliques enterrées.

Nous avons conçu des architectures plasmoniques originales en partant de leur conception, pour arriver jusqu'à leurs applications dans des dispositifs plasm-

électroniques. Cette étude nous a permis d'obtenir une grande variété de résultats, tant au niveau de la méthode d'élaboration, que de l'étude des propriétés intrinsèques des NPs. Cependant, nous avons également vu que certaines questions restent pour l'instant sans réponse et plusieurs études approfondies supplémentaires seraient nécessaires afin d'y répondre.

Un point essentiel concerne la matrice hôte des NPs. Nous avons vu que la densité de NPs est bien moins importante dans  $\text{SiO}_2$  que dans  $\text{SiN}$ , avec pour cette dernière une auto-organisation des NPs lorsque la dose implantée est suffisante. Des implantations supplémentaires associées à des mesures de contraintes dans les couches pourraient permettre de comprendre ce phénomène et de déterminer les forces motrices mises en jeu, nous permettant ainsi de tirer profit de cette organisation spontanée à l'échelle du nanomètre pour former des réseaux enterrés de NPs. De plus, la matrice joue peut être également un rôle important dans la détermination de la VDOS. Comme nous l'avons montré avec les simulations atomistiques, les conditions aux limites influencent fortement les modes de vibrations, en particulier les modes LA à haute fréquence, modifiant ainsi leur capacité thermique. Notre étude pourrait donc être étoffée par l'étude de systèmes différents, comme celui de NPs d'argent déposées, ou de NPs d'or enterrées. Le rapport surface/volume étant également essentiel pour les modes de vibration, la modification de la taille des NPs permettrait de mettre en évidence l'influence des modes de surface.

Les différentes applications que nous avons présentées pourraient également être l'objet d'études supplémentaires. Une modification de la taille des NPs et de leur distance à la surface permettrait d'étudier les phénomènes intervenant dans les processus SERS que nous avons mis en évidence. De plus, nous n'avons fait qu'aborder le couplage entre les NPs enterrées et les dépôts de graphène et de  $\text{MoSe}_2$ , sans aller plus loin dans l'étude des transferts de charge et de transport. Enfin, malgré des résultats encourageants sur nos premiers dispositifs plasmo-électroniques, il nous faudrait effectuer des mesures supplémentaires sur des échantillons comportant des NPs de tailles et de densités variées afin de déterminer les meilleures caractéristiques optimisant les effets de photo-conductance déjà observés.

Le programme numérique de simulation de réflectance, qui nous a permis comprendre différents aspects de la réponse optique de nos échantillons, a d'ores et déjà été adapté aux simulations de courbes ellipsométriques, et pourra nous permettre de tirer d'avantage d'informations de nos échantillons, mais également de déterminer les indices optiques des couches implantées.



# Bibliographie

- [Adichtchev *et al.*, 2009] ADICHTCHEV, S., SIROTKIN, S., BACHELIER, G., SAVIOT, L., ETIENNE, S., STEPHANIDIS, B., DUVAL, E. et MERMET, A. (2009). High-order vibration modes of bimetallic Ag-Au nanoparticles embedded in glass. *Phys. Rev. B*, 79(20):201402. IV.E.3.a
- [Akemann *et al.*, 1997] AKEMANN, W., OTTO, A. et SCHOBER, H. (1997). Raman Scattering by Bulk Phonons in Microcrystalline Silver and Copper via Electronic Surface Excitations. *Phys. Rev. Lett.*, 79(25):5050–5053. IV.C, IV.D.1
- [Albrecht et Creighton, 1977] ALBRECHT, M. G. et CREIGHTON, J. A. (1977). Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 99(15):5215–5217. V.B
- [Armstrong et Peukert, 2012] ARMSTRONG, P. et PEUKERT, W. (2012). Size effects in the elastic deformation behavior of metallic nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.*, 14(12):1288. IV.D.4
- [Ashworth *et al.*, 1990] ASHWORTH, D. G., OVEN, R. et MUNDIN, B. (1990). Representation of ion implantation profiles by Pearson frequency distribution curves. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 23(7):870–876. II.A.4, II.A.4
- [ATIS, 2011] ATIS (2011). Telecom Glossary. <http://www.atis.org/glossary/>. I.A.3.a
- [Babonneau *et al.*, 2005] BABONNEAU, D., PAILLOUX, F., EYMERY, J.-P., DENA-NOT, M.-F., GUÉRIN, P., FONDA, E. et LYON, O. (2005). Spontaneous organization of columnar nanoparticles in Fe-BN nanocomposite films. *Phys. Rev. B*, 71(3):035430. II.C.3
- [Bachelier et Mlayah, 2004] BACHELIER, G. et MLAYAH, A. (2004). Surface plasmon mediated Raman scattering in metal nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 69(20):205408. IV.B
- [Baraldi *et al.*, 2013] BARALDI, G., CARRADA, M., TOUDERT, J., FERRER, F. J., ARBOUET, A., PAILLARD, V. et GONZALO, J. (2013). Preventing the Degradation of Ag Nanoparticles Using an Ultrathin  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layer as Protective Barrier. *J. Phys. Chem. C*, 117(18):9431–9439. (document)

- [Baret, 1997] BARET, G. T.-c. S. C. P. (1997). Use of a nitride barrier for avoiding silver migration into glass. II.B.3
- [Benzo *et al.*, 2011] BENZO, P., CATTANEO, L., FARCAU, C., ANDREOZZI, A., PEREGO, M., BENASSAYAG, G., PÉCASSOU, B., CARLES, R. et BONAFOS, C. (2011). Stability of Ag nanocrystals synthesized by ultra-low energy ion implantation in SiO<sub>2</sub> matrices. *J. Appl. Phys.*, 109(10):103524. (document)
- [Beverluis *et al.*, 2003] BEVERSLUIS, M., BOUHELIER, A. et NOVOTNY, L. (2003). Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Phys. Rev. B*, 68(11):115433. V.B.1
- [Bonafos *et al.*, 2004] BONAFOS, C., CARRADA, M., CHERKASHIN, N., COFFIN, H., CHASSAING, D., BENASSAYAG, G., CLAVERIE, A., MÜLLER, T., HEINIG, K. H., PEREGO, M., FANCIULLI, M., DIMITRAKIS, P. et NORMAND, P. (2004). Manipulation of two-dimensional arrays of Si nanocrystals embedded in thin SiO<sub>2</sub> layers by low energy ion implantation. *J. Appl. Phys.*, 95(10):5696. (document)
- [Cai *et al.*, 2001] CAI, W., HOFMEISTER, H. et DUBIEL, M. (2001). Importance of lattice contraction in surface plasmon resonance shift for free and embedded silver particles. *Eur. Phys. J. D*, 13(2):245–253. IV.D.4
- [Cai *et al.*, 1998] CAI, W., ZHONG, H. et ZHANG, L. (1998). Optical measurements of oxidation behavior of silver nanometer particle within pores of silica host. *J. Appl. Phys.*, 83(3):1705. V.A
- [Camelio *et al.*, 2014] CAMELIO, S., VANDENHECKE, E., ROUSSELET, S. et BABONNEAU, D. (2014). Optimization of growth and ordering of Ag nanoparticle arrays on ripple patterned alumina surfaces for strong plasmonic coupling. *Nanotechnology*, 25(3):035706. (document)
- [Carini *et al.*, 2013] CARINI, G., CARINI, G., D'ANGELO, G., TRIPODO, G., DI MARCO, G., VASI, C. et GILIOLI, E. (2013). Influence of Packing on Low Energy Vibrations of Densified Glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 111(24):245502. IV.D.2
- [Carles *et al.*, 1982] CARLES, R., ZWICK, A., RENUCCI, M. et RENUCCI, J. (1982). A new experimental method for the determination of the one phonon density of states in GaAs. *Solid State Commun.*, 41(7):557–560. IV.D.2
- [Cho *et al.*, 2012] CHO, W. J., KIM, Y. et KIM, J. K. (2012). Ultrahigh-density array of silver nanoclusters for SERS substrate with high sensitivity and excellent reproducibility. *ACS Nano*, 6(1):249–55. I.A.2.b
- [Cleri et Rosato, 1993] CLERI, F. et ROSATO, V. (1993). Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48(1):22–33. IV.E.4
- [Combe et Saviot, 2009] COMBE, N. et SAVIOT, L. (2009). Acoustic modes in metallic nanoparticles : Atomistic versus elasticity modeling. *Phys. Rev. B*, 80(3):035411. IV.D.3

- [Coronado et Schatz, 2003] CORONADO, E. A. et SCHATZ, G. C. (2003). Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles : A geometrical probability approach. *J. Chem. Phys.*, 119(7):3926. I.A.2.a
- [Derooij, 1989] DEROOIJ, A. (1989). The oxidation of silver by atomic oxygen. *ESA Journal-European Sp. Agency*, 13(4):363–382. V.A
- [Drachev et al., 2008] DRACHEV, V. P., CHETTIAR, U. K., KILDISHEV, A. V., YUAN, H.-K., CAI, W. et SHALAEV, V. M. (2008). The Ag dielectric function in plasmonic metamaterials. *Opt. Express*, 16(2):1186–95. I.A.1.c
- [Dubiel et al., 2000] DUBIEL, M., HOFMEISTER, H., SCHURIG, E., WENDLER, E. et WESCH, W. (2000). On the stress state of silver nanoparticles in ion-implanted silicate glasses. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, 166-167:871–876. IV.D.4
- [Duval, 1992] DUVAL, E. (1992). Far-infrared and Raman vibrational transitions of a solid sphere : Selection rules. *Phys. Rev. B*, 46(9):5795–5797. I.B.2.e
- [Ebbesen et al., 1998] EBBESEN, T. W., LEZEC, H. J., GHAEMI, H. F., THIO, T. et WOLFF, P. A. (1998). Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *Nature*, 391(6668):667–669. (document)
- [Eckardt et al., 1984] ECKARDT, H., FRITSCH, L. et NOFFKE, J. (1984). Self-consistent relativistic band structure of the noble metals. *J. Phys. F Met. Phys.*, 14:97. I.1
- [Elechiguerra et al., 2005] ELECHIGUERRA, J. L., LARIOS-LOPEZ, L., LIU, C., GARCIA-GUTIERREZ, D., CAMACHO-BRAGADO, A. et YACAMAN, M. J. (2005). Corrosion at the Nanoscale : The Case of Silver Nanowires and Nanoparticles. *Chem. Mater.*, 17(24):6042–6052. V.A
- [Farcau et Astilean, 2011] FARCAU, C. et ASTILEAN, S. (2011). Evidence of a surface plasmon-mediated mechanism in the generation of the SERS background. *Chem. Commun.*, 47(13):3861–3. IV.C, V.B.1
- [Farcau et al., 2011] FARCAU, C., MOREIRA, H., VIALLET, B., GRISOLIA, J., CIUCULESCU-PRADINES, D., AMIENS, C. et RESSIER, L. (2011). Monolayered Wires of Gold Colloidal Nanoparticles for High-Sensitivity Strain Sensing. *J. Phys. Chem. C*, 115(30):14494–14499. V.C.1.a
- [Farcau et al., 2012] FARCAU, C., SANGEETHA, N. M., DECORDE, N., ASTILEAN, S. et RESSIER, L. (2012). Microarrays of gold nanoparticle clusters fabricated by Stop&Go convective self-assembly for SERS-based sensor chips. *Nanoscale*, 4(24):7870–7. IV.E.2, V.B.1
- [Ferrari et al., 2006] FERRARI, A. C., MEYER, J. C., SCARDACI, V., CASIRAGHI, C., LAZZERI, M., MAURI, F., PISCANEC, S., JIANG, D., NOVOSELOV, K. S.,

- ROTH, S. et GEIM, A. K. (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.*, 97(18):187401. V.B.2.a, V.B.2.c
- [Ferry *et al.*, 2010] FERRY, V. E., MUNDAY, J. N. et ATWATER, H. a. (2010). Design considerations for plasmonic photovoltaics. *Adv. Mater.*, 22(43):4794–808. (document)
- [Fleischmann *et al.*, 1974] FLEISCHMANN, M., HENDRA, P. et MCQUILLAN, A. (1974). Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.*, 26(2):163–166. V.B
- [Franey *et al.*, 1985] FRANEY, J., KAMMLOTT, G. et GRAEDEL, T. (1985). The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases. *Corros. Sci.*, 25(2):133–143. V.A
- [Garnett, 1904] GARNETT, J. C. M. (1904). Colours in Metal Glasses and in Metallic Films. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 203(359-371):385–420. III.A.3.a
- [Garrido Fernandez *et al.*, 2002] GARRIDO FERNANDEZ, B., LOÓPEZ, M., GARCÍA, C., PÉREZ-RODRÍGUEZ, A., MORANTE, J. R., BONAFOS, C., CARRADA, M. et CLAVERIE, A. (2002). Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.*, 91(2):798. V.A.3
- [Haik *et al.*, 2014] HAIK, M. Y., AYESH, A. I., ABDULREHMAN, T. et HAIK, Y. (2014). Novel organic memory devices using Au–Pt–Ag nanoparticles as charge storage elements. *Mater. Lett.*, 124:67–72. (document)
- [Hartland, 2011] HARTLAND, G. V. (2011). Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures. *Chem. Rev.*, 111(6):3858–87. I.A.2.a
- [Hayes et Loudon, 1978] HAYES, W. et LOUDON, R. (1978). *Scattering of light by crystals*. Wiley-Interscience, john wiley édition. I.B.2.b, I.B.2.b
- [Hilger *et al.*, 2000] HILGER, A., CÜPPERS, N., TENFELDE, M. et KREIBIG, U. (2000). Surface and interface effects in the optical properties of silver nanoparticles. *Eur. Phys. J. D*, 10(1):115. V.A.1
- [Hugall *et al.*, 2012] HUGALL, J. T., BAUMBERG, J. J. et MAHAJAN, S. (2012). Distinguishing the Peak and Background Signals in Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Phys. Chem. C*, 116(10):6184–6190. IV.C
- [Hüger et Osuch, 2005] HÜGER, E. et OSUCH, K. (2005). Making a noble metal of Pd. *Europhys. Lett.*, 71(2):276–282. I.A.1.b
- [Hýtch *et al.*, 2008] HÝTCH, M., HOUELIER, F., HÜE, F. et SNOECK, E. (2008). Nanoscale holographic interferometry for strain measurements in electronic devices. *Nature*, 453(7198):1086–9. IV.D.4

- [Hýtch *et al.*, 1998] HÝTCH, M., SNOECK, E. et KILAAS, R. (1998). Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs. *Ultra-microscopy*, 74(3):131–146. IV.D.4
- [Jeanmaire et Van Duyne, 1977] JEANMAIRE, D. L. et VAN DUYNÉ, R. P. (1977). Surface raman spectroelectrochemistry. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 84(1):1–20. V.B
- [Johnson *et al.*, 2008] JOHNSON, C. L., SNOECK, E., EZCURDIA, M., RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, B., PASTORIZA-SANTOS, I., LIZ-MARZÁN, L. M. et HÝTCH, M. J. (2008). Effects of elastic anisotropy on strain distributions in decahedral gold nanoparticles. *Nat. Mater.*, 7(2):120–4. IV.D.4
- [Johnson et Christy, 1972] JOHNSON, P. et CHRISTY, R. (1972). Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6(12). I.3, I.A.1.c
- [Juvé *et al.*, 2010] JUVÉ, V., CRUT, A., MAIOLI, P., PELLARIN, M., BROYER, M., DEL FATTI, N. et VALLÉE, F. (2010). Probing elasticity at the nanoscale : Terahertz acoustic vibration of small metal nanoparticles. *Nano Lett.*, 10(5):1853–8. IV.D.3
- [Kamitakahara et Brockhouse, 1969] KAMITAKAHARA, W. et BROCKHOUSE, B. (1969). Crystal dynamics of silver. *Phys. Lett. A*, 29(10):639–640. I.12, IV.D.2, IV.6
- [Kara et Rahman, 1998] KARA, A. et RAHMAN, T. (1998). Vibrational Properties of Metallic Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 81(7):1453–1456. IV.D.3, 1
- [Kittel, 2004] KITTEL, C. (2004). *Introduction to Solid State Physics*. Wiley. IV.D.4, IV.F, IV.F.1, IV.F.2.b
- [Kumar, 2012] KUMAR, G. V. P. (2012). Plasmonic nano-architectures for surface enhanced Raman scattering : a review. *J. Nanophotonics*, 6(1):064503. V.B
- [Lamb, 1882] LAMB, H. (1882). On the Vibrations of an Elastic Sphere. *Proc. London Math. Soc.*, s1-13(1):189–212. I.B.1.c
- [Larivière *et al.*, 1992] LARIVIÈRE, G. P., FRIGERIO, J. M., RIVORY, J. et ABELÈS, F. (1992). Estimate of the degree of inhomogeneity of the refractive index of dielectric films from spectroscopic ellipsometry. *Appl. Opt.*, 31(28):6056–61. III.A.1.a
- [Lee et El-Sayed, 2006] LEE, K.-S. et EL-SAYED, M. A. (2006). Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging : sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. *J. Phys. Chem. B*, 110(39):19220–5. (document)
- [Lindhard, 1954] LINDHARD, J. (1954). On the properties of a gaz of charged particles. *Mat. Meddelelser Konglige Danske Vidensk. Selsk.*, 28(8). I.A.1.b

- [Liu *et al.*, 1998] LIU, Z., WANG, H., LI, H. et WANG, X. (1998). Red shift of plasmon resonance frequency due to the interacting Ag nanoparticles embedded in single crystal SiO<sub>2</sub> by implantation. *Appl. Phys. Lett.*, 72(15):1823. II.A.3
- [Lynn *et al.*, 1973] LYNN, J., SMITH, H. et NICKLOW, R. (1973). Lattice Dynamics of Gold. *Phys. Rev. B*, 8(8):3493–3499. IV.13
- [Mahajan *et al.*, 2010] MAHAJAN, S., COLE, R. M., SPEED, J. D., PELFREY, S. H., RUSSELL, A. E., BARTLETT, P. N., BARNETT, S. M. et BAUMBERG, J. J. (2010). Understanding the Surface-Enhanced Raman Spectroscopy “Background”. *J. Phys. Chem. C*, 114(16):7242–7250. V.B.1
- [Mahmoud *et al.*, 2014] MAHMOUD, M. A., O’NEIL, D. et EL-SAYED, M. A. (2014). Hollow and Solid Metallic Nanoparticles in Sensing and in Nanocatalysis. *Chem. Mater.*, 26(1):44–58. III.A.3.a
- [Maier, 2007] MAIER, S. A. (2007). *Plasmonics : Fundamentals and Applications*. Springer. I.A.2.c
- [Meyer *et al.*, 2003] MEYER, R., LEWIS, L., PRAKASH, S. et ENTEL, P. (2003). Vibrational properties of nanoscale materials : From nanoparticles to nanocrystalline materials. *Phys. Rev. B*, 68(10):104303. IV.D.3, IV.F
- [Moreira *et al.*, 2013] MOREIRA, H., GRISOLIA, J., SANGEETHA, N. M., DECORDE, N., FARCAU, C., VIALLET, B., CHEN, K., VIAU, G. et RESSIER, L. (2013). Electron transport in gold colloidal nanoparticle-based strain gauges. *Nanotechnology*, 24(9):095701. V.C.1
- [Nakanishi *et al.*, 2009] NAKANISHI, H., BISHOP, K. J. M., KOWALCZYK, B., NITZAN, A., WEISS, E. A., TRETIAKOV, K. V., APODACA, M. M., KLAJN, R., STODDART, J. F. et GRZYBOWSKI, B. A. (2009). Photoconductance and inverse photoconductance in films of functionalized metal nanoparticles. *Nature*, 460(7253):371–5. V.C.1.b
- [Narvaez *et al.*, 2005] NARVAEZ, G., KIM, J. et WILKINS, J. (2005). Effects of morphology on phonons in nanoscopic silver grains. *Phys. Rev. B*, 72(15):155411. IV.D.4
- [Neugebauer et Webb, 1962] NEUGEBAUER, C. A. et WEBB, M. B. (1962). Electrical Conduction Mechanism in Ultrathin, Evaporated Metal Films. *J. Appl. Phys.*, 33(1):74. V.C.3.b
- [Ni *et al.*, 2007] NI, Z. H., WANG, H. M., KASIM, J., FAN, H. M., YU, T., WU, Y. H., FENG, Y. P. et SHEN, Z. X. (2007). Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy. *Nano Lett.*, 7(9):2758–63. V.B.2.b
- [Noda *et al.*, 2014] NODA, Y., NORO, S.-i., AKUTAGAWA, T. et NAKAMURA, T. (2014). Gold nanoparticle assemblies stabilized by

- bis(phthalocyaninato)lanthanide(III) complexes through van der Waals interactions. *Sci. Rep.*, 4:3758. V.C.3.b
- [Otto *et al.*, 1980] OTTO, A., TIMPER, J., BILLMANN, J., KOVACS, G. et POCKRAND, I. (1980). Surface roughness induced electronic Raman scattering. *Surf. Sci.*, 92(1):L55–L57. 2
- [Palik, 1985] PALIK, E. D. (1985). *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press. I.A.1.c
- [Palpant *et al.*, 1999] PALPANT, B., SAVIOT, L., LERMÉ, J., PRÉVEL, B., PELLARIN, M., DUVAL, E., PEREZ, A. et BROYER, M. (1999). Plasmon-phonon coupling and resonant raman scattering of silver clusters. *Eur. Phys. J. D*, 9(1):585–589. I.B.1.c, IV.B
- [Pizani *et al.*, 1995] PIZANI, P. S., MLAYAH, A., GROENEN, J., CARLES, R. et CLAVERIE, A. (1995). High strain effects evidenced by Raman scattering in arsenic clusters in As-implanted GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 66(15):1927. IV.D.4
- [Poinsotte, 2006] POINSOTTE, F. (2006). *Son et matière nanostructurée : diffusion Raman et acoustique picoseconde*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier. III.A.1.a
- [Polyanskiy, 2013] POLYANSKIY, M. N. (2013). Refractive Index Database. <http://refractiveindex.info>. I.A.2.c, III.A.3.b, III.B.2.b
- [Portales *et al.*, 2001] PORTALES, H., DUVAL, E., SAVIOT, L., FUJII, M., SUMITOMO, M. et HAYASHI, S. (2001). Raman scattering by electron-hole excitations in silver nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 63(23):233402. IV.C
- [Portales *et al.*, 2008] PORTALES, H., GOUBET, N., SAVIOT, L., ADICHTCHEV, S., MURRAY, D. B., MERMET, A., DUVAL, E. et PILENI, M.-P. (2008). Probing atomic ordering and multiple twinning in metal nanocrystals through their vibrations. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 105(39):14784–9. IV.E.3.a
- [Portalès *et al.*, 2010] PORTALÈS, H., GOUBET, N., SAVIOT, L., YANG, P., SIROTKIN, S., DUVAL, E., MERMET, A. et PILENI, M.-P. (2010). Crystallinity dependence of the plasmon resonant Raman scattering by anisotropic gold nanocrystals. *ACS Nano*, 4(6):3489–97. IV.E.3.a
- [Reznik *et al.*, 1992] REZNIK, D., KLEIN, M., LEE, W., GINSBERG, D. et CHEONG, S.-W. (1992). Effect of conduction electrons on the polarized Raman spectra of copper oxide superconductors. *Phys. Rev. B*, 46(18):11725–11729. IV.C
- [Richmond, 1982] RICHMOND, J. C. (1982). Rationale for emittance and reflectivity. *Appl. Opt.*, 21(1). I.A.3.a

- [Roldan Cuenya *et al.*, 2012] ROLDAN CUENYA, B., ONO, L. K., CROY, J. R., PAREDIS, K., KARA, A., HEINRICH, H., ZHAO, J., ALP, E. E., DELARIVA, A. T., DATYE, A., STACH, E. A. et KEUNE, W. (2012). Size-dependent evolution of the atomic vibrational density of states and thermodynamic properties of isolated Fe nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 86(16):165406. IV.D.3, IV.F, IV.F.2.a, IV.F.2.b
- [Rycenga *et al.*, 2011] RYCENGA, M., COBLEY, C. M., ZENG, J., LI, W., MORAN, C. H., ZHANG, Q., QIN, D. et XIA, Y. (2011). Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chem. Rev.*, 111(6): 3669–712. (document)
- [Sangeetha *et al.*, 2013] SANGEETHA, N. M., DECORDE, N., VIALLET, B., VIAU, G. et RESSIER, L. (2013). Nanoparticle-Based Strain Gauges Fabricated by Convective Self Assembly : Strain Sensitivity and Hysteresis with Respect to Nanoparticle Sizes. *J. Phys. Chem. C*, 117(4):1935–1940. IV.E.2
- [Saviot *et al.*, 2012] SAVIOT, L., COMBE, N. et MLAYAH, A. (2012). Number of observable features in the acoustic Raman spectra of nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 85(7):075405. IV.B
- [Saviot et Murray, 2009] SAVIOT, L. et MURRAY, D. (2009). Acoustic vibrations of anisotropic nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 79(21):214101. IV.E.3.a
- [Shuker et Gammon, 1970] SHUKER, R. et GAMMON, R. (1970). Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials. *Phys. Rev. Lett.*, 25(4):222–225. IV.D.2, IV.D.2
- [Sihvola, 1999] SIHVOLA, A. H. (1999). *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications*. IET. 1
- [Singh et Hemkar, 1977] SINGH, V. P. et HEMKAR, M. P. (1977). Dynamical study for the Gruneisen parameters in FCC metals. *J. Phys. F Met. Phys.*, 7(5):761–768. IV.D.4
- [Sow *et al.*, 2013] SOW, I., GRAND, J., LÉVI, G., AUBARD, J., FÉLIDJ, N., TINGUELY, J.-C., HOHENAU, A. et KRENN, J. R. (2013). Revisiting Surface-Enhanced Raman Scattering on Realistic Lithographic Gold Nanostripes. *J. Phys. Chem. C*, 117(48):25650–25658. V.B.1
- [Stepanov, 2010] STEPANOV, A. (2010). Synthesis of silver nanoparticles in dielectric matrix by ion implantation : a review. *Rev Adv Mater Sci*, 26:1–29. II.A.3, II.B.2
- [Tonndorf *et al.*, 2013] TONNDORF, P., SCHMIDT, R., BÖTTGER, P., ZHANG, X., BÖRNER, J., LIEBIG, A., ALBRECHT, M., KLOC, C., GORDAN, O., ZAHN, D. R. T., MICHAELIS DE VASCONCELLOS, S. et BRATSCHITSCH, R. (2013). Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>. *Opt. Express*, 21(4):4908–16. V.B.3

- [Tracy et Benson, 1986] TRACY, E. C. et BENSON, D. K. (1986). Silicon nitride protective coatings for silvered glass mirrors. II.B.3
- [Tsang *et al.*, 2006] TSANG, W. M., STOLOJAN, V., GIUSCA, C., POA, C. H. P., SEALY, B., SILVA, S. R. P. et WONG, S. P. (2006). Electron field-emission properties of Ag-SiO<sub>2</sub> nanocomposite layers. *J. Vac. Sci. & Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, 24(2):958. II.A.3
- [Tubino, 1972] TUBINO, R. (1972). Lattice Dynamics and Spectroscopic Properties by a Valence Force Potential of Diamondlike Crystals : C, Si, Ge, and Sn. *J. Chem. Phys.*, 56(3):1022. I.12
- [Vermaak *et al.*, 1968] VERMAAK, J., MAYS, C. et KUHLMANN-WILSDORF, D. (1968). On surface stress and surface tension. *Surf. Sci.*, 12(2):128–133. IV.D.4
- [Waterhouse *et al.*, 2001] WATERHOUSE, G. I. N., BOWMAKER, G. A. et METSON, J. B. (2001). The thermal decomposition of silver (I, III) oxide : A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3(17):3838–3845. V.A.1
- [Whitney *et al.*, 2005] WHITNEY, A. V., ELAM, J. W., ZOU, S., ZINOVEV, A. V., STAIR, P. C., SCHATZ, G. C. et VAN DUYN, R. P. (2005). Localized surface plasmon resonance nanosensor : a high-resolution distance-dependence study using atomic layer deposition. *J. Phys. Chem. B*, 109(43):20522–8. (document)
- [Wolfe, 1982] WOLFE, W. L. (1982). Proclivity for emissivity. *Appl. Opt.*, 21(1). I.A.3.a
- [Zabet-Khosousi et Dhirani, 2008] ZABET-KHOSOUSI, A. et DHIRANI, A.-A. (2008). Charge transport in nanoparticle assemblies. *Chem. Rev.*, 108(10):4072–124. V.C.3.b
- [Zawadowski et Cardona, 1990] ZAWADOWSKI, A. et CARDONA, M. (1990). Theory of Raman scattering on normal metals with impurities. *Phys. Rev. B*, 42(16):10732–10734. IV.C



# Publications résultant de ces travaux

Certains résultats des travaux présentés dans ce manuscrit ont fait l'objet de publications dans des revues internationales avec comité de lecture :

1. Three dimensional design of silver nanoparticle assemblies embedded in dielectrics for Raman spectroscopy enhancement and dark-field imaging, R. CARLES, C. FARCAU, C. BONAFOS, G. BENASSAYAG, M. BAYLE, P. BENZO, J. GROENEN and A. ZWICK, *ACS Nano* **5** : 8774-82 (2011)
2. Controlled synthesis of buried delta-layers of Ag nanocrystals for near-field plasmonic effects on free surfaces, P. BENZO, C. BONAFOS, M. BAYLE, R. CARLES, L. CATTANEO, C. FARCAU, G. BENASSAYAG, B. PÉCASSOU and D. MULLER, *Journal of Applied Physics*, **113** : 193505 (2013)
3. Experimental investigation of the vibrational density of states and electronic excitations in metallic nanocrystals, M. BAYLE, P. BENZO, N. COMBE, C. GATEL, C. BONAFOS, G. BENASSAYAG and R. CARLES, *Physical Review B*, **89** : 195402 (2014)
4. Vibrational and electronic excitations in gold nanocrystals, M. BAYLE, N. COMBE, N. SANGEETHA, G. VIAU and R. CARLES, *Nanoscale*, **6** : 9157-9165 (2014)

## **Architectures plasmoniques enterrées : élaboration, propriétés optiques et applications**

Dans notre travail, nous présentons une étude d'architectures plasmoniques à base d'assemblées planes de nanoparticules (NPs) d'argent, enterrées à quelques nanomètres sous la surface d'une matrice diélectrique. L'analyse structurale des matériaux, notamment par microscopie électronique en transmission, a été menée pour déterminer le rôle des différents paramètres de la technique d'élaboration, l'implantation ionique à basse énergie, sur l'organisation à trois dimensions des NPs, dans des films de dioxyde ou de nitrure de silicium sur substrat de silicium. Afin de contrôler de manière systématique ces paramètres, nous avons étudié les réponses optiques élastique et inélastique des hétérostructures. La réponse optique élastique a été obtenue grâce à des mesures de réflectance optique, puis confrontée à des simulations numériques que nous avons développées afin de déterminer la taille moyenne des NPs et la quantité d'argent implantée. L'étude de la topographie du champ électrique a ainsi permis de tirer profit à la fois de la résonance plasmonique et de l'amplification optique dans nos systèmes multicouches antireflet. La réponse inélastique a quant à elle été étudiée grâce à la spectrométrie Raman sur une large gamme de fréquence. Les modes collectifs de vibration (dits de Lamb) des NPs ont été analysés à basse fréquence, et à plus haute fréquence, nous avons extrait la densité d'états des modes de vibration (VDOS). Associée à des simulations atomistiques, celle-ci nous a donné des informations originales sur la dynamique vibrationnelle à l'échelle atomique et les propriétés thermodynamiques de NPs d'argent enterrées (mais également de NPs d'or déposées). Enfin, nous montrons plusieurs exemples d'applications des assemblées de NPs dans des dispositifs hybrides comme l'exploitation des couplages entre ces NPs et des dépôts (notamment de graphène) réalisés sur nos substrats. En particulier, ceux-ci peuvent être exploités pour la spectrométrie exaltée de surface (effet SERS). Puis nous avons conçu, grâce aux techniques de microélectronique, des dispositifs de plasmoelectronique exploitant les propriétés de photoconductance de ces assemblées de NPs, déposées ou enterrées.

**Mots-clés :** Nanostructure, Plasmonique, Spectrométrie optique, Imagerie optique, Nanoparticules.

### **Embedded plasmonic architectures: elaboration, optical properties and applications**

In our work, we present the study of plasmonic architectures made of a plane of nanoparticles (NPs) embedded at the vicinity of a dielectric matrix free surface, by low energy ion beam synthesis. Materials structural analysis, especially by transmission electron microscopy, have been carried out to determine the impact of the elaboration process parameters on the three dimensional organization of the NPs, in silicon dioxide or nitride layers grown on silicon substrates. To systematically check these parameters, we studied the elastic and inelastic optical responses of the heterostructures. The elastic response has been obtained by measuring the reflectance of the samples, and confronted to numerical modelling we developed, to determine the mean size of the NPs and the implanted silver amount. The study of the electric field topography allowed us to take benefit from both plasmonic resonance and optical amplification in antireflective layers. The inelastic response has been studied using Raman spectroscopy over a wide frequency range: vibrational collective modes (Lamb modes) of the NPs have been studied at low frequency, while at higher frequency, we have extracted the vibrational density of states (VDOS). Combined with atomistic simulations, the VDOS gave us original information on the vibrational dynamics and the thermodynamic properties of buried silver NPs (and deposited gold NPs). Finally, we present some applications of the assemblies of NPs in hybrid devices, such as the use of coupling between these NPs and deposited substances (e.g. graphene) on our substrates. In particular, it can be used for surface enhanced Raman spectroscopy (SERS). Then using techniques from microelectronics, we designed plasmoelectronic devices exploiting photoconductance properties of these buried or deposited NPs assemblies.

**Keywords:** Nanostructure, Plasmonics, Optical spectrometry, Optical imaging, Nanoparticles.