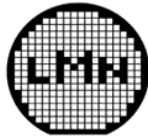




Institut national  
de la recherche  
scientifique



école  
normale  
supérieure  
paris-saclay



LuMin  
Lumière, Matière et Interfaces



# Synthèse et caractérisation optique de nano-objets plasmoniques d'or ou d'aluminium couplés avec un matériau thermochrome

Par  
Sébastien Frenkel

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de  
Maître ès sciences (M. Sc.)

Maîtrise en sciences de l'énergie et des matériaux de l'INRS  
Master en sciences et technologies des plasmas de l'Université Toulouse Paul Sabatier

## Jury d'évaluation

Président du jury et  
examineur

Prof. Nicolas NAUDE  
Université Paul Sabatier - LAPLACE

Directeur de recherche

Prof. Mohamed CHAKER  
INRS-EMT

Codirecteur de recherche

Prof. Bruno PALPANT  
Université Paris-Saclay - LuMin



## RÉSUMÉ

Les nano-objets (NOs) métalliques d'or ou d'aluminium sous irradiation lumineuse ont la capacité de se comporter comme des sources nanométriques de chaleur efficaces grâce au phénomène de résonance de plasmon de surface localisé (LSPR). Par ailleurs, les matériaux thermochromes tels que l'oxyde de vanadium ( $\text{VO}_2$ ) présentent une transition de phase isolant-métal lorsque leur température augmente ou lorsqu'ils sont éclairés par des impulsions lumineuses ultra-courtes. En combinant les propriétés de NOs plasmoniques et celles de couches minces de  $\text{VO}_2$ , il est possible de développer des dispositifs hybrides avec de nouvelles fonctionnalités optoélectroniques pouvant être contrôlées soit optiquement, soit thermiquement.

Dans cette étude préliminaire, nous avons fait varier le matériau constituant les NOs (or ou aluminium), la forme (nanodisques ou nanobâtonnets) et les dimensions des NOs. Trois différentes configurations sont étudiées, grâce à différentes techniques de nanofabrication, notamment la lithographie par faisceau d'électrons, la synthèse par ablation laser et la gravure par plasma. La première consiste en des NOs synthétisés sur la surface de la couche mince de  $\text{VO}_2$ . Dans la seconde, il s'agit de NOs insérés dans des trous gravés dans le  $\text{VO}_2$ . Enfin, pour la troisième, nous avons d'abord fabriqué les NOs sur un substrat de quartz qui sont recouverts par la suite par une couche mince de  $\text{VO}_2$ . Les premières caractérisations optiques montrent une forte modulation de la LSPR selon ces caractéristiques morphologiques ainsi qu'un plus fort échauffement photo-induit pour les configurations deux et trois, grâce à une interaction plus forte entre le  $\text{VO}_2$  et les NOs. De plus, en faisant varier la longueur d'onde incidente, nous démontrons le lien entre le spectre de LSPR et l'efficacité de la photoconversion. Enfin, la transition de phase du  $\text{VO}_2$  est observée sous éclairage d'intensité suffisante.

**Mots-clés :** plasmonique; oxyde de vanadium ( $\text{VO}_2$ ); nanoparticules; ablation laser; photoconversion; résonance de plasmon de surface localisé (LSPR)

## ABSTRACT

Gold or aluminum nanoparticles (NPs) under light irradiation tuned to their localized surface plasmon resonance (LSPR) have the ability to behave as efficient nanoscale heat sources through a series of energy exchange phenomena. Furthermore, thermochromic materials such as vanadium oxide ( $\text{VO}_2$ ) exhibit an insulator-metal phase transition when their temperature increases or when illuminated by ultrashort light pulses. By combining the properties of plasmonic NPs and  $\text{VO}_2$  thin films, it is possible to develop hybrid devices with novel photonic or optoelectronic functionalities that can be controlled optically. Our objective is to generate the ultrafast phase transition of  $\text{VO}_2$  over a very short range around plasmonic nanoparticles by using ultrashort laser pulses tuned to their LSPR.

In the preliminary study presented here, we have varied the material constituting the NPs (gold or aluminum), the shape (nanodisks or nanorods) and the dimensions of the NPs. Thin films of plasmonic NPs surrounded by  $\text{VO}_2$  have been elaborated with millimeter side dimension. Three different configurations are investigated, using different nanofabrication techniques, including electron beam lithography, laser ablation synthesis and plasma etching. The first consists of NPs synthesized on the surface of the  $\text{VO}_2$  thin film (1). The second consists of NPs inserted in holes etched in the  $\text{VO}_2$  (2). Finally, for the third, we first fabricated the NPs on a quartz substrate and then covered them with a thin layer of  $\text{VO}_2$  (3). The first optical measurements show a strong modulation of the LSPR according to these morphological characteristics as well as a stronger photo-induced heating for the configurations (2) and (3), thanks to a stronger interaction between the  $\text{VO}_2$  and the NPs. Moreover, by varying the incident wavelength, we demonstrate the link between the LSPR spectrum and the photoconversion efficiency. Finally, the phase transition of  $\text{VO}_2$  is observed under ultrashort laser pulse illumination of sufficient intensity.

**Keywords:** plasmonic; vanadium oxide ( $\text{VO}_2$ ); nanoparticules; laser ablation; photoconversion; localized surface plasmon resonance (LSPR)

# TABLE DES MATIERES

<i>RÉSUMÉ</i> .....	<i>III</i>
<i>ABSTRACT</i> .....	<i>IV</i>
<i>TABLE DES MATIERES</i> .....	<i>V</i>
<i>LISTE DES FIGURES</i> .....	<i>VII</i>
<i>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GÉNÉRALE</i> .....	<i>1</i>
1.1 - Introduction .....	1
1.1.1 - Contexte.....	1
1.1.2 - Principes et objectifs.....	1
1.1.3 - Plan du projet de maîtrise.....	3
1.2 - Dioxyde de vanadium .....	4
1.2.1 - Présentation générale .....	4
1.2.2 - Transition de phase.....	4
1.2.3 - Propriétés du VO <sub>2</sub> .....	6
1.3 - Nanoparticules plasmoniques .....	7
1.3.1 - Résonance plasmon de surface localisée.....	7
1.3.2 - Propriétés plasmoniques à l'interface VO <sub>2</sub> /NPs .....	11
1.3.3 - Propriétés plasmoniques de l'aluminium .....	13
1.4 - Réalisation de NPs couplées avec VO <sub>2</sub> dans la littérature .....	14
<i>CHAPITRE 2 : PRÉSENTATION DES TECHNIQUES ET OUTILS DE DIAGNOSTIC</i> .....	<i>16</i>
2.1 - Ablation laser pulsé (PLD).....	16
2.1.1 - Présentation générale et historique .....	16
2.1.2 - Principe de fonctionnement.....	16
2.1.3 - Interaction laser/matière .....	18
2.1.4 - Procédé de croissance.....	18
2.1.5 - PLD double faisceau .....	19
2.2 - Lithographie .....	20
2.2.1 - Lithographie UV .....	20
2.2.2 - Lithographie par faisceau d'électrons.....	21
2.3 - Gravure plasma ICP .....	23
2.3.1 - Principe général.....	23
2.3.2 - Gravure physique/chimique .....	23
2.3.3 - Gravure assistée par les ions.....	24
2.4 - Évaporateur par faisceau d'électrons .....	25
2.5 - Outils de diagnostic.....	26
2.5.1 - Microscope électronique à balayage (MEB) .....	27
2.5.2 - Caractérisation électrique (4 pointes).....	28
2.5.3 - Diffractométrie de Rayons X (XRD).....	29
2.5.4 - Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) .....	31
2.5.5 - La microscopie à force atomique (AFM) .....	32
2.5.6 - Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) .....	34

2.5.7 - Spectroscopie d'absorbance et caméra infrarouge .....	35
<b>CHAPITRE 3 : PROCÉDÉ DE FABRICATION .....</b>	<b>37</b>
3.1 - Introduction : géométrie et placement des nanoparticules.....	37
3.2 - Dépôt du VO <sub>2</sub> par ablation laser pulsée (PLD).....	40
3.2.1 - Préparation des échantillons avant dépôt du VO <sub>2</sub> .....	40
3.2.2 - Dispositif expérimental et protocole de dépôt du VO <sub>2</sub> .....	41
3.2.3 - Résultats de caractérisation des dépôts de VO <sub>2</sub> par double faisceau.....	44
3.3 - Lithographie par faisceau d'électrons.....	48
3.4 - Gravure du VO <sub>2</sub> par plasma ICP .....	50
3.4.1 - Introduction à la gravure du VO <sub>2</sub> .....	50
3.4.2 - Matériels et méthodes.....	50
3.4.3 - Résultat de l'interaction entre la gravure et le VO <sub>2</sub> .....	51
3.4.4 - Résultat de la gravure du VO <sub>2</sub> à l'argon.....	52
3.4.5 - Résultat de la gravure du VO <sub>2</sub> au chlore .....	54
3.4.6 - Conclusion et perspective de la gravure du VO <sub>2</sub> .....	56
3.5 - Évaporateur par faisceau d'électrons .....	56
3.6 – Résultats et discussion.....	58
3.6.1 - Méthode 1 : nanoparticules sur VO <sub>2</sub> .....	58
3.6.2 - Méthode 2 : gravure du VO <sub>2</sub> .....	60
3.6.3 - Méthode 3 : recouvrir les nanoparticules avec le VO <sub>2</sub> .....	62
3.7 - Conclusion et perspectives de la partie fabrication.....	65
3.7.1 - Conclusion sur les différentes méthodes mises en œuvre.....	65
3.7.2 - Perspectives et amélioration de la synthèse de matériaux plasmoniques .....	66
<b>CHAPITRE 4 : MESURE DE LA RÉPONSE OPTIQUE.....</b>	<b>68</b>
4.1 - Introduction .....	68
4.2 - Mesure d'absorbance.....	69
4.2.1 - Description de l'expérience.....	69
4.2.2 - Résultat sur quartz .....	71
4.2.3 - Résultat sur VO <sub>2</sub> .....	73
4.2.4 - Conclusion partie absorbance.....	76
4.3 - Étude de l'échauffement du VO <sub>2</sub> induit par les NPs.....	77
4.3.1 - Description de l'expérience.....	77
4.3.2 - Résultats : NPs sur quartz .....	78
4.3.3 - Interaction laser/VO <sub>2</sub> .....	79
4.3.4 - Résultat : NPs sur VO <sub>2</sub> .....	80
4.3.5 - Corrélation entre échauffement et absorbance.....	82
4.3.6 - Étude de la transition de phase du VO <sub>2</sub> par conversion photothermique.....	84
4.3.7 - Conclusion concernant l'échauffement .....	89
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>91</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>93</b>
<b>ANNEXE I : Tableau résumant les échantillons produits .....</b>	<b>100</b>
<b>ANNEXE 2 : Procédés utilisés pour l'élaboration des échantillons .....</b>	<b>101</b>

## LISTE DES FIGURES

Fig. I-1 : Représentation de la structure monoclinique (A) et rutile (B) du VO <sub>2</sub> [19] .....	5
Fig. I-2 : Diagramme de bandes du VO <sub>2</sub> dans les phases rutile et monoclinique [19].....	5
Fig. I-3 : Exemple du changement de propriété optique du VO <sub>2</sub> en fonction de la température dans le domaine infra-rouge [23].....	6
Fig. I-4 : Coupe de Lycurgue datant du 4 <sup>e</sup> siècle (source : British Museum).....	7
Fig. I-5 : Illustration des oscillations des électrons, phénomène appelé résonance plasmon [35] .....	8
Fig. I-6 : Résultat de simulation comparant la production totale de génération de chaleur totale(Q) pour un carré en aluminium et un carré en or calculée pour une excitation à $\lambda = 750$ nm, [54].....	13
Fig. I-7 : Différents exemples d'imagerie MEB tirés de la littérature [55-57] de nanoparticules d'or sur VO <sub>2</sub> .....	15
Fig. II-1 : Schéma de principe de la PLD en configuration simple faisceau .....	17
Fig. II-2 : Exemple de la présence ou non des « gouttelettes » en fonction de la technique PLD utilisée : (A) PLD double faisceau, (B) PLD simple faisceau.....	18
Fig. II-3 : Les différents modes de croissance ((a) Frank-van derMerwe; (b) Volmer-Weber; (c) Stranski-Krastanov; (d) Step-flow) [62].....	19
Fig. II-4 : Schéma de principe de la PLD en configuration double faisceau « Eason, Robert. (2007). Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials.» .....	20
Fig. II-5 : Schéma de principe de la lithographie UV par écriture laser directe.....	21
Fig. II-6 : Schéma de principe de la lithographie par faisceau d'électrons. ....	22
Fig. II-7 : Schéma de principe d'un réacteur à plasma ICP pour la gravure.....	23
Fig. II-8 : schéma de principe des différences entre gravure Physique et gravure chimique d'un point de vue des profils de gravure.....	24
Fig. II-9 : graphe de l'expérience de J.W Coburn et Harald F. Wintren [63] représentant la vitesse de dépôt pour 3 régimes de gravure différente : gravure physique (a), gravure chimique assistée par les ions (b) et gravure chimique (c) .....	25
Fig. II-10 : Schéma de principe de l'évaporateur à faisceau d'électrons.....	26
Fig. II-11 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage .....	27
Fig. II-12 : Schéma de principe de la sonde de mesure 4 pointes.....	28
Fig. II-13 : Schéma de principe de l'XRD illustrant les conditions de Bragg.....	29
Fig. II-14 : Exemple de spectre XRD d'un film cristallin de VO <sub>2</sub> sur substrat de quartz. ....	31
Fig. II-15 : Shama de principe d'un XPS .....	32
Fig. II-16 : Schéma de principe de la microscopie à force atomique (AFM).....	33
Fig. II-17 : Schéma de principe de la FT-IR .....	34
Fig. II-18 : Schéma de principe de la spectrophotométrie UV-Visible-NIR.....	35

Fig. III-1 : Schéma résumant les différentes méthodes de dépôt des nano-objets en interaction avec le VO <sub>2</sub> sur un substrat de Quartz .....	38
Fig. III-2 : Schémas de placement des deux motifs, (A) plots circulaires et (B) parallélépipèdes. ....	39
Fig. III-3 : Exemple de défaut/impureté observé au microscope optique.....	40
Fig. III-4 : Image du dispositif expérimental (IPEX) servant au dépôt du VO <sub>2</sub> par la méthode double faisceau.....	41
Fig. III-5 : Image du porte-substrat après un dépôt de VO <sub>2</sub> .....	42
Fig. III-6 : Exemple de mesure XRD d'un échantillon de VO <sub>2</sub> avec la présence d'un pic parasite. ....	43
Fig. III-7 : Résultat de mesure XRD pour différentes épaisseurs de VO <sub>2</sub> . ....	44
Fig. III-8 : Mesure électrique 4 pointes pour différentes épaisseurs 50, 120, 250 nm.....	45
Fig. III-9 : Mesure AFM (A) VO <sub>2</sub> double faisceau et (B) simple faisceau.....	46
Fig. III-10 : Mesure FT-IR du VO <sub>2</sub> double faisceau (A) de 2500 à 7500 nm, (B) réflectance en fonction de la température pour une longueur d'onde de 2500 nm.....	46
Fig. III-11 : Exemple d'une mesure XPS en survol de la cible avant nettoyage .....	47
Fig. III-12 : XPS après nettoyage de l'échantillon.....	47
Fig. III-13 : Image au microscope électronique du profil (A) et de la surface (B) montrant un problème de dosage pour les petits motifs.....	49
Fig. III-14 : Mesure électrique et XRD avant gravure par Cl <sub>2</sub> /Ar .....	51
Fig. III-15 : Mesure électrique et XRD après gravure par Cl <sub>2</sub> /Ar .....	52
Fig. III-16 : Exemple de signal endpoint en gravure physique, le signal devient relativement constant autour des 600s montrant la fin de la couche de VO <sub>2</sub> .....	52
Fig. III-17 : Image SEM du profil après gravure. ....	53
Fig. III-18 : Image du profil de gravure au microscope électronique après gravure, on observe un profil non uniforme. ....	54
Fig. III-19 : Mesure du signal endpoint durant la gravure au chlore pour des puissances et proportions de gaz différentes.....	54
Fig. III-20 : (A) Taux de gravure du VO <sub>2</sub> en fonction de la puissance à pression constante. Taux de gravure calculé à l'aide des mesures SEM et endpoint. (B) Exemple de gravure du VO <sub>2</sub> . ....	55
Fig. III-21 : Image du profil au microscope électronique (A) et de la surface (B) après gravure au chlore. ....	55
Fig. III-22 : Exemple d'image au microscope électronique en surface des nanoparticules de forme cylindrique sur le VO <sub>2</sub> (méthode 1) pour 4 tailles de motif (50, 100, 150, 200 nm).....	58
Fig. III-23 : Exemple d'image au microscope électronique en surface des nanoparticules d'Or en forme de bâtonnets sur le VO <sub>2</sub> (méthode 1) pour 4 tailles de motifs (75, 100, 150, 200 nm) .....	59
Fig. III-24 : Deux exemples de surface : (A) bonne homogénéité (B) mauvaise homogénéité .....	60
Fig. III-25 : Exemple d'image au microscope électronique en surface des nanoparticules d'Or en forme de cercle sur le VO <sub>2</sub> (méthode 2) pour 4 tailles (50, 100, 150, 200 nm) .....	61
Fig. III-26 : Exemple de la surface (A) et de profil (C) d'une nanoparticule.....	61



Fig. III-27 : Exemple de l'homogénéité des nanoparticules en surface sur de large région avec la méthode 2 de gravure du VO <sub>2</sub> .....	62
Fig. III-28 : Exemple de Nanoparticule en forme de bâtonnet (A) et circulaire (B) sur quartz avant de déposer le VO <sub>2</sub> .....	62
Fig. III-29 : Comparaison avant et après avoir chauffé les nanoparticules .....	63
Fig. III-30 : Exemple d'image au microscope électronique en surface des nanoparticules d'Or en forme de cercle sur le VO <sub>2</sub> (méthode 3) pour 4 tailles de motif (50, 100, 150, 200 nm) .....	64
Fig. III-31 : Exemple de l'homogénéité des nanoparticules en surface sur de large région avec la méthode 2 de gravure du VO <sub>2</sub> .....	64
Fig. III-32 : Les différentes méthodes de placement des nanoparticules sur le VO <sub>2</sub> , .....	65
Fig. III-33 : Comparaison entre du VO <sub>2</sub> simple faisceau (gauche) et double faisceau (droite) pour le même agrandissement.....	66
Fig. III-34 : Exemple de configuration (4) possible .....	67
Fig. IV-1 : Schéma de principe de l'expérience pour la mesure de l'absorbance des différents échantillons. ....	69
Fig. IV-2 : Spectre d'absorbance du quartz et du VO <sub>2</sub> avant (A) et après (B) correction.....	70
Fig. IV-3 : Transmittance du VO <sub>2</sub> pour deux températures issues de [79].....	71
Fig. IV-4 : Exemple de mesure de spectre d'absorption des nanodisques et nanobâtonnets d'or sur quartz .....	72
Fig. IV-5 : (A) Spectre d'absorption de NPs (cercle) d'aluminium sur quartz et (B) Spectre d'absorption de NPs (bâtonnet) d'aluminium sur quartz .....	73
Fig. IV-6 : Exemple de spectre d'absorption pour différentes tailles de NPs (disques) d'or sur VO <sub>2</sub> (configuration 1 et 2) et NPs (bâtonnets) sur or configuration 1 .....	73
Fig. IV-7 : Comparaison du pic d'absorbance entre (A) nos échantillons avec comme paramètres : d 200 nm, matériau or, forme nanodisque, configuration (1) et (B) résultats issus des échantillons de l'équipe de Hanglum [83] pour des paramètres similaires (d 212 nm, matériau or, forme nanodisque, configuration 1).....	74
Fig. IV-8 : Modulation du pic de la résonance plasmon en fonction de la configuration d'interaction NPs/VO <sub>2</sub> (quartz, configurations 1, 2 et 3) .....	75
Fig. IV-9 : Exemple de spectre d'absorbance des NPs (bâtonnet) d'aluminium sur VO <sub>2</sub> (120 nm) en configuration 1 .....	76
Fig. IV-10 : Schéma de principe de la mise en évidence d'une conversion photo-thermique.....	77
Fig. IV-11 : Lien entre le spectre de LSPR et de l'efficacité de la photo conversion pour des nanodisques d'or d'une taille de 150 nm sur quartz, (b) Température maximum observée en fonction de la taille des nano-objets.....	78
Fig. IV-12 : Échauffement du VO <sub>2</sub> par le laser à énergie constante en fonction de la longueur d'onde incidente. (a) Transmittance du VO <sub>2</sub> pour deux températures issues de [79].....	79
Fig. IV-13 : (a) mesure d'échauffement en fonction du temps sur VO <sub>2</sub> seul (Rouge) et avec NPs (noir). (b) mesure d'échauffement en fonction de différentes énergies pour deux longueurs d'onde différentes. ....	80
Fig. IV-14 : Exemple d'échauffement pour les 4 tailles de NPs de forme nanodisque en configuration 1.....	81

Fig. IV-15 : comparaison à paramètres laser constant de l'échauffement pour différentes configurations avec l'échauffement du VO <sub>2</sub> (pointillés noirs).....	82
Fig. IV-16 : Mesure d'absorbance et d'échauffement en fonction de la longueur d'onde pour deux polarisations, transverse (bleue) et longitudinale (rouge), démontrant le lien entre absorbance et échauffement et confirmant que l'échauffement observé est bien dû à l'effet plasmonique.....	83
Fig. IV-17 : Chronologie en fonction de la température observée par la camera IR de la réalisation d'une transition de phase du VO <sub>2</sub> par photo conversion dans les NPs. La frise du bas montre l'image fournie par la caméra IR à différents instants.....	85
Fig. IV-18 : Émissivité du VO <sub>2</sub> en fonction de la température [88]. .....	86
Fig. IV-19 : mesures de température de différentes zones (noir = VO <sub>2</sub> , rouge = NPs configuration 1, bleu = NPs configuration 2) vue par la caméra infrarouge en fonction du temps.....	87
Fig. IV-20 : Schéma de principe de l'expérience permettant de mesurer à la fois l'échauffement et l'absorbance par spectroscopie.....	88
Fig. IV-21 : Mesure d'absorbance pour différentes valeurs d'énergie laser.....	89

# ***CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GÉNÉRALE***

## **1.1 - Introduction**

### **1.1.1 - Contexte**

Les nano-objets (NOs) métalliques sous irradiation lumineuse ont la capacité de se comporter comme des sources nanométriques de chaleur efficaces grâce au phénomène de résonance de plasmon de surface localisé (LSPR). Ce processus de conversion peut être mis à profit dans divers domaines, en particulier pour des applications biomédicales [1, 2] ou pour de nouveaux matériaux fonctionnels [3, 4]. Par ailleurs, les matériaux thermochromes tels que l'oxyde de vanadium ( $\text{VO}_2$ ) présentent une transition de phase isolant-métal lorsque leur température augmente au-delà d'une certaine valeur ou lorsqu'ils sont éclairés par des impulsions lumineuses ultracourtes. De plus, il est possible dans le cas du  $\text{VO}_2$  de venir modifier sa valeur de température de transition grâce notamment au dopage du matériau. L'INRS est expert dans la synthèse par ablation laser de ce type de matériaux.

En combinant les propriétés des NOs plasmoniques et des films minces de  $\text{VO}_2$ , il est possible de développer des dispositifs hybrides avec de nouvelles fonctionnalités photoniques ou optoélectroniques qui peuvent être contrôlés optiquement comme par exemple des interrupteurs optiques ultra rapides. L'objectif est de générer la transition de phase ultra-rapide du  $\text{VO}_2$  sur une très courte distance (quelques nanomètres) autour de NOs plasmoniques en utilisant des impulsions laser ultra-courtes (inférieur à la picoseconde) accordées à la longueur d'onde de résonance. L'utilisation d'une irradiation par impulsions laser ultracourtes plutôt que continue reste très peu explorée, alors qu'elle permet de localiser fortement la conversion photothermique et de générer d'autres effets également exploitables. Le laboratoire LuMIn possède une expertise reconnue dans ce domaine de la plasmonique ultrarapide.

### **1.1.2 - Principes et objectifs**

Coupler des NOs plasmoniques avec un matériau thermochrome comme le  $\text{VO}_2$  a déjà été réalisé en régime stationnaire, en particulier par l'équipe de Richard F. Haglund [5, 6]. Ces études consistaient à placer des NOs plasmoniques dans du  $\text{VO}_2$  puis à regarder l'effet du plasmon qui est modulé par le changement de phase du matériau thermochrome. Puisque le plasmon est très sensible à l'indice optique vu par les NOs sur quelques nanomètres, si l'indice de cet environnement change notamment dans la zone de champ

proche, les propriétés de la résonance plasmonique vont être modifiées fortement. Cette résonance a tendance à dominer la réponse optique de l'ensemble du matériau. Par conséquent, si on modifie la largeur et/ou la position du plasmon on modifie les propriétés optiques de l'ensemble. L'une des innovations de ce projet repose sur un éclairage des NOs par impulsions laser ultrarapides, plutôt qu'en continu. En effet, au lieu d'éclairer en continu, l'objectif serait de l'éclairer en régime impulsionnel. Éclairer les NOs en régime impulsionnel mènerait alors à trois effets exploitables qui seraient intéressants à étudier.

Le premier est l'effet photothermique. L'éclairage en continu nécessite un chauffage qui est puissant et long si on veut induire une transition de phase par conversion photothermique des NOs. Alors que chauffer par des impulsions laser ultra-courtes typiquement en dessous de la picoseconde, permet d'atteindre des températures beaucoup plus élevées qu'en continu pour la même puissance moyenne et la même longueur d'onde laser. Le fait que l'échauffement soit impulsionnel crée une sorte d'étalement de chaleur qui sort du NO à chaque impulsion envoyée, ce qui mène à une topographie de l'échauffement très différente. Schématiquement, dans un modèle de source de chaleur ponctuelle un éclairage continu va donner une topographie de température autour de la source qui va varier comme  $1$  sur la distance, alors que la variation de température qui est induite en régime impulsionnel varie comme  $1$  sur la distance au cube. De ce fait, cet échauffement va être très localisé autour des NOs ce qui conduirait sur du  $\text{VO}_2$  à induire un changement de phase non pas de l'ensemble du  $\text{VO}_2$  mais des quelques premiers nanomètres de  $\text{VO}_2$  qui entourent chaque NO. Le changement de phase du  $\text{VO}_2$  se ferait sur quelques nanomètres autour des NOs, et puisque les propriétés des particules sont très sensibles à ce qui se passe en champ proche, ce changement même sur une épaisseur fine autour des NOs suffirait à modifier les propriétés optiques de ces particules et donc les propriétés optiques de l'ensemble du matériau. L'utilisation d'impulsions laser ultra rapides plutôt qu'un éclairage continu permet donc un chauffage beaucoup plus rapide mais également nécessite une énergie plus faible.

Le deuxième effet porte sur le champ électromagnétique intense autour des NOs qui jouent le rôle d'antennes amplificatrices. En effet, le champ autour des NOs peut prendre des valeurs en amplitude supérieures à celles du champ qui est envoyé, parce que les NOs plasmoniques distordent les lignes de champ autour d'eux, de manière à les forcer à rentrer à l'intérieur du métal. Donc si le champ électromagnétique est intense dans une zone du  $\text{VO}_2$  cela représente un nombre important de photons ce qui signifie qu'il est possible d'induire un changement de propriété du matériau thermochrome grâce à cet effet-là. Des études [7] ont démontré que sans aucune particule on pouvait induire un changement de phase très rapide inférieur à la picoseconde juste en envoyant des impulsions lumineuses intenses sur des couches minces de  $\text{VO}_2$ . Par conséquent, en présence de NOs plasmoniques ce champ devient encore plus intense, ce phénomène

s'ajoute à l'effet photothermique sur la transition de phase du thermochrome en mettant en jeu des effets électroniques. Enfin, le troisième et dernier effet attendu est lié au fait que le processus génère des électrons chauds. En effet, on peut tout à fait envisager que ces électrons chauds soient susceptibles de quitter les NOs métalliques et de transiter vers le VO<sub>2</sub> pour induire un changement de ses propriétés.

C'est dans ce contexte que cette maîtrise s'inscrit, comme étude expérimentale préliminaire venant démontrer la faisabilité d'induire une transition de phase du VO<sub>2</sub> par conversion photo-thermique à l'aide de NOs plasmoniques. Les objectifs scientifiques de cette maîtrise portent essentiellement sur deux aspects. Le premier aspect est lié à l'étude sur la conception et la fabrication de dispositifs hybrides associant VO<sub>2</sub> et NOs en faisant varier différents paramètres comme la taille, la forme ou encore la nature des NOs ainsi qu'en concevant différentes configurations de placement originales entre le VO<sub>2</sub> et les NOs. Le second aspect est quant à lui lié aux premières analyses optiques (absorbance et température) de ces mêmes dispositifs. Les objectifs sont d'étudier la modulation de la résonance plasmonique ainsi que l'échauffement produit de manière macroscopique sur l'ensemble d'un échantillon contenant les NOs et ce sur chaque échantillon réalisé. Un autre objectif est de venir démontrer expérimentalement le lien entre l'absorbance mesurée et l'échauffement observé. Pour finir, l'objectif final de cette maîtrise consistera à induire pour la première fois une transition de phase du VO<sub>2</sub> par photo-conversion à l'aide de NOs métalliques d'or ou d'aluminium et d'initier l'étude expérimentale de cette transition de phase du VO<sub>2</sub>.

En résumé, le sujet de recherche présenté dans cette maîtrise s'articule autour de la fabrication de dispositifs hybrides associant couche mince de VO<sub>2</sub> et NOs plasmoniques ainsi que l'étude expérimentale de la transition de phase du VO<sub>2</sub> par conversion photo-thermique induite par les NOs. Cette conversion photo-thermique est rendu possible grâce aux propriétés plasmoniques de ces NOs qui génèrent une importante source de chaleur, agissant comme des *nano-radiateurs* afin d'induire un changement de phase local autour des NOs.

### 1.1.3 - Plan du projet de maîtrise

Pour réaliser les différents objectifs décrits ci-dessus, deux parties distinctes ont été réalisées durant cette maîtrise. La première partie correspond à la synthèse de matériaux plasmoniques d'or ou d'aluminium couplés avec un matériau thermochrome, le dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>), et ce dans différentes configurations de placements. Cette partie du projet est réalisée au sein du Laboratoire de Micro- et Nano-fabrication (LMN) de l'INRS situé sur le campus de Varennes, Canada. La deuxième partie, quant à elle, correspond à la mesure et l'analyse de la réponse optique de ces mêmes dispositifs

hybrides. Cette partie est réalisée au laboratoire Lumière, Matière et Interfaces (LuMIn) situé sur le campus de Paris-Saclay, France.

Ce rapport de maîtrise s'articule de la même manière à savoir, le premier chapitre se concentre sur l'aspect théorique et bibliographique du projet de recherche. Le chapitre deux se concentre sur la présentation de l'ensemble des techniques et outils qui ont servi à l'élaboration et la caractérisation de ces dispositifs hybrides VO<sub>2</sub>/NOs. Le chapitre trois porte sur toute la phase de développement et fabrication ainsi que la caractérisation des différents dispositifs hybrides VO<sub>2</sub>/NOs. Enfin le dernier chapitre est consacré à l'analyse optique des échantillons produits, notamment des mesures d'absorbance et d'échauffement. Pour finir, ce rapport se termine par une conclusion sur l'ensemble du travail présenté.

## 1.2 - Dioxyde de vanadium

### 1.2.1 - Présentation générale

L'oxyde de vanadium (VO<sub>x</sub>) est l'état d'oxydation du vanadium, un matériau abondant sur terre. C'est un matériau thermochrome présentant une transition métal-isolant (MIT). Les oxydes de vanadium ont la propriété de passer d'une phase semi-conductrice à une phase isolante en fonction de la température et ceci de manière relativement rapide. L'oxyde de vanadium étudié est le dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>) dont la température de transition ( $T_{MIT}$ ) est autour de 68°C. D'un point de vue historique c'est F.J. Morin [8] qui le premier s'intéresse à la caractérisation des oxydes de vanadium et est l'un des premiers à déterminer leur température de transition.

Du fait de ses propriétés optiques et électriques remarquables ainsi que sa température de transition ( $T_{MIT}$ ) proche de la température ambiante, le dioxyde de vanadium est un matériau très étudié dans le monde de la recherche. De nombreuses applications notamment en électronique avec par exemple des électrodes pour batterie au lithium [9, 10] ou encore dans le domaine des matériaux avec des fenêtres dites « intelligentes » [11, 12] sont en plein essor ces dernières années. Ses différentes applications et propriétés en font un candidat idéal pour l'associer à des NOs plasmoniques afin de réaliser des dispositifs hybrides avec de nouvelles fonctionnalités optoélectroniques pouvant être contrôlées soit optiquement, soit thermiquement.

### 1.2.2 - Transition de phase

La transition de phase du VO<sub>2</sub> est généralement obtenue thermiquement en chauffant le VO<sub>2</sub>. Néanmoins, ce n'est pas la seule façon d'obtenir la transition de phase.

En effet, elle peut être induite par exemple de façon optique et ce de manière ultra rapide en utilisant un laser picoseconde [13, 14]. D'autres manières d'induire la transition sont de façon électrique [15], ou encore par l'application d'une contrainte mécanique [16].

En dessous de la température de transition, le  $\text{VO}_2$  se comporte comme un isolant, sa structure cristalline est une structure de type monoclinique (M) dont les paramètres de maille sont :  $a_M = 5.75 \text{ \AA}$ ,  $b_M = 4.54 \text{ \AA}$  et  $c_M = 5.38 \text{ \AA}$ . La structure cristalline se caractérise par une alternance de liaisons V-V courtes ( $2,613 \text{ \AA}$ ) et longues ( $3,176 \text{ \AA}$ ), responsable de la forme en zigzag [17, 18] des paires d'atomes de vanadium le long de l'axe  $a_M$  (figure I-1(A)). Au-dessus de la température de transition soit  $68^\circ\text{C}$ , la transition de phase s'opère. Le  $\text{VO}_2$  se comporte alors comme un conducteur, sa structure devient alors de type tétragonal (R pour Rutile) dont les paramètres de maille sont :  $a_R = b_R = 4.55 \text{ \AA}$  et  $c_R = 2.85 \text{ \AA}$ . Dans cette nouvelle structure cristalline les atomes de vanadium sont entourés de 6 atomes d'oxygène formant un octaèdre ( $\text{VO}_6$ ) (figure I-2(B)).

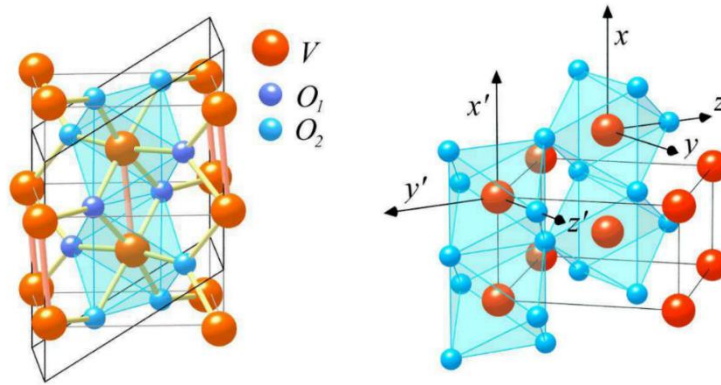


Fig. I-1 : Représentation de la structure monoclinique (A) et rutile (B) du  $\text{VO}_2$  [19]

Ce changement de phase n'est pas parfaitement compris à ce jour. Deux théories s'affrontent sur le mécanisme responsable de ce changement de phase. Le premier est l'interaction électron-phonon qui serait à l'origine de la modification de la structure. Ce type de transition est appelé transition de type Peierls. En phase isolante, il existe de forte liaison V-V qui va se traduire par une augmentation de la bande  $\pi^*$  au-dessus du niveau de Fermi créant un gap (figure I-2).

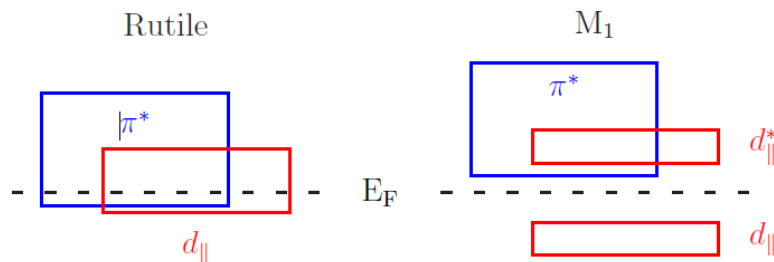


Fig. I-2 : Diagramme de bandes du  $\text{VO}_2$  dans les phases rutile et monoclinique [19]

Une deuxième théorie correspond à l'interaction forte des électrons corrélés. Ce type de transition est appelé transition de type Mott, découverte par Sir Nevil Mott en 1949 [20]. L'idée repose sur le fait que la forte répulsion coulombienne qui existe entre les électrons va empêcher le transport de charges dans la phase (M) [21].

### 1.2.3 - Propriétés du VO<sub>2</sub>

#### *Propriétés optiques du VO<sub>2</sub>*

L'oxyde de vanadium a comme propriété notable un changement de sa réflexion optique dans le domaine de l'infrarouge quand sa température de transition est atteinte. Néanmoins, dans le domaine visible, les propriétés optiques du VO<sub>2</sub> restent presque les mêmes. En effet, dans l'infrarouge, le matériau passe d'un comportement transparent dans son état semi-conducteur à un état absorbant et réfléchissant lorsqu'il devient métallique [22].

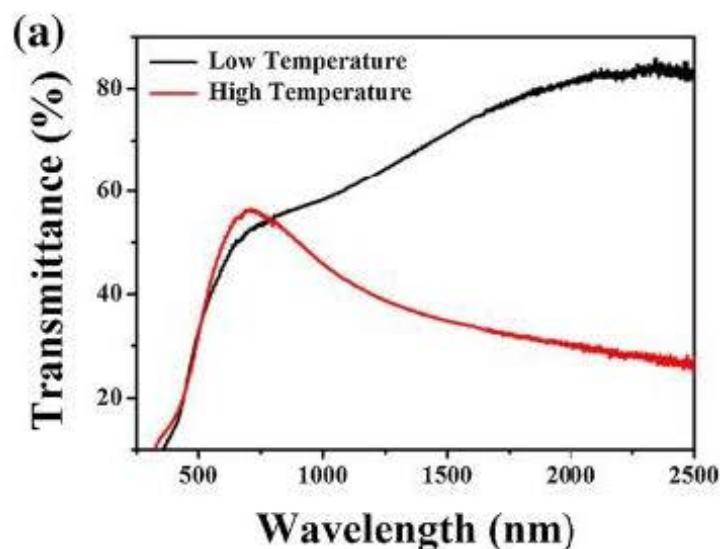


Fig. 1-3 : Exemple du changement de propriété optique du VO<sub>2</sub> en fonction de la température dans le domaine infra-rouge [23].

Il est aussi à noter que les propriétés de transmittance et d'émissivité changent également dans l'infrarouge : en dessous de la température de transition, l'oxyde de vanadium devient transparent aux IR et possède une faible émissivité dans l'IR (figure 1-3). En revanche, quand la température est au-dessus de sa température de transition il n'est plus transparent aux IR et possède une émissivité dans l'IR élevée.



## *Propriétés électriques du VO<sub>2</sub>*

Comme vu dans l'introduction, l'oxyde de vanadium change de résistivité électrique en fonction de la température et ceci d'un facteur 4 à 5 et de manière relativement rapide. En dessous de la température de transition, l'oxyde de vanadium se comporte comme un isolant, et à l'inverse quand la température est supérieure à la température de transition l'oxyde de vanadium se comporte comme un semi-conducteur avec une faible résistivité. Il est à noter aussi que lors de la transition de phase une hystérésis est présente. Cette hystérésis pouvant être importante, il peut être nécessaire de la caractériser avec précision, notamment pour certaines applications. Toutefois, des travaux ont démontré que le dopage permettait de réduire voire à supprimer la présence de cette hystérésis [24].

### **1.3 - Nanoparticules plasmoniques**

#### **1.3.1 - Résonance plasmon de surface localisée**

##### *D'un point de vue historique*

D'un point de vue historique, les propriétés des nanoparticules (NPs) furent exploitées pour leur aspect décoratif bien avant que soit expliqué leur fonctionnement. L'un des plus célèbres exemples d'utilisation pour un aspect décoratif est la coupe de Lycurgue (figure I-4) datant du 4<sup>e</sup> siècle dont la couleur change en fonction d'une observation en transmittance ou en réflexion diffuse.



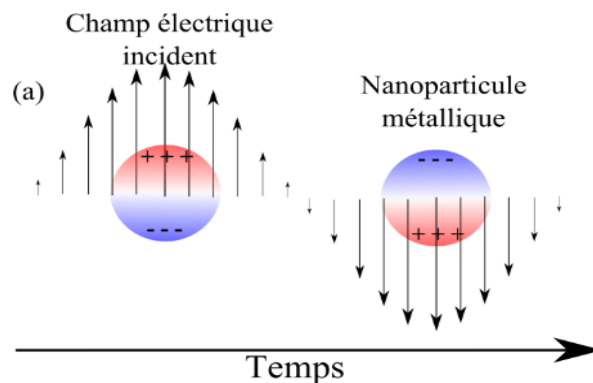
*Fig. I-4 : Coupe de Lycurgue datant du 4<sup>e</sup> siècle (source : British Museum)*

Néanmoins, l'explication historique du phénomène a été initiée par Faraday [25] en présentant que le métal sous forme cristalline permettait d'expliquer la coloration de solution d'or rubis. Cette intuition fut ensuite confirmée à la fin du 19<sup>e</sup> par les observations microscopiques de Zsigmondy (Nobel chimie 1925) et Siedentopf [26]. L'explication théorique a été donnée par J. C. Maxwell Garnett [27] en 1904. En parallèle de cette explication, la théorie de Mie [28, 29] montre dans le cas simple d'une particule

métallique sphérique et homogène la présence d'une résonance dans son spectre d'extinction. Cette résonance est appelée résonance plasmon de surface localisé (*Localized Surface Plasmon Resonance en anglais* ou LSPR). De nos jours, les applications se servant de la LSPR sont nombreuses, notamment dans le domaine prometteur des biocapteurs [30, 31] qui est ces dernières années en plein essor. Ces dernières années les applications plasmoniques se portent davantage dans le domaine de la médecine [32, 33].

### *Définition de la résonance plasmon de surface localisé*

Un plasmon de surface localisé se définit par une oscillation résonante sous excitation par une onde électromagnétique du gaz d'électrons de conduction dans un objet métallique de dimension petite devant la longueur d'onde incidente. Ce phénomène apparaît lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations. La longueur d'onde de résonance dépend de plusieurs paramètres qui sont : la morphologie [34] (forme et taille), l'indice optique des NPs, l'indice optique avoisinant les NPs, ainsi que la polarisation de la lumière incidente.



*Fig. I-5 : Illustration des oscillations des électrons, phénomène appelé résonance plasmon [35]*

Cette oscillation (Fig. I-5) est un groupement d'électrons libres dans un matériau métallique oscillant à une certaine fréquence, cet effet est appelé un *plasmon* qui est une quasi particule résultant de la quantification de fréquence plasma. Le centre de masse des électrons qui effectue ces oscillations le fait à une certaine fréquence appelée pulsation plasma ( $\omega_p$ ). Cette pulsation plasma peut être déterminée par la formule suivante :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m}} \quad (1.1)$$

Avec  $n_e$  la densité d'électrons,  $e$  la charge élémentaire,  $m$  la masse de l'électron et  $\epsilon_0$  la constante diélectrique. Une fois ces électrons soumis à une source lumineuse telle qu'un laser, il en résulte de cette résonance plasmon, une forte exaltation locale du champ électromagnétique ainsi que l'apparition d'une bande de résonance marquée dans le spectre d'extinction des nanoparticules qui se situe généralement du proche UV au proche IR pour des NPs d'or ou d'argent.

### *Absorbance et diffusion*

Les NPs métalliques sous l'effet de la résonance plasmon de surface localisé (LSPR) vont absorber de l'énergie, cette énergie absorbée sera responsable de deux phénomènes. Le premier phénomène est une diffusion de lumière [36, 37] par photoluminescence, les électrons subissent une relaxation vers des niveaux fondamentaux, permettant ainsi de générer de l'énergie sous forme de lumière. Le deuxième phénomène qui est celui qui nous intéresse dans ce projet consiste à induire un échauffement du VO<sub>2</sub> par conversion photothermique. Lors de l'oscillation plasmon, le champ électromagnétique est confiné dans de très petits volumes au voisinage de la nanoparticule, ce qui permet de créer des points chauds électromagnétiques [38].

Ces deux phénomènes peuvent être décrits par la section efficace d'extinction ( $\sigma_{ext}$ ) qui représente une surface d'interaction regroupant la probabilité d'interaction de la particule à absorber et diffuser le rayonnement électromagnétique. La section efficace d'extinction possède donc deux termes, une section efficace liée à l'absorption et une section efficace liée à la diffusion :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \quad (1.2)$$

Dans l'approximation dipolaire et pour le cas d'une NP de forme sphérique, la théorie de Mie [39, 40] permet de déterminer par calcul ces deux termes :

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \frac{18\pi}{\lambda} \cdot \frac{\epsilon_p'' \epsilon_h^{\frac{3}{2}}}{(\epsilon_p' + 2\epsilon_h)^2 + \epsilon_p''^2} \quad (1.3)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \frac{24\pi^2}{\lambda^4} \cdot \epsilon_h^2 \cdot \frac{(\epsilon_p' - \epsilon_h)^2 + \epsilon_p''^2}{(\epsilon_p' + 2\epsilon_h)^2 + \epsilon_p''^2} \quad (1.4)$$

Avec  $\varepsilon'_p$  la partie réelle de la permittivité diélectrique de la NP,  $\varepsilon''_p$  la partie imaginaire de la permittivité diélectrique de la particule,  $\varepsilon_h$  la permittivité diélectrique du milieu hôte,  $r$  le rayon de la NP et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident. On remarque alors que la réponse optique est fonction de la nature des nanoparticules (or ou aluminium), leur morphologie (forme et taille) ou encore de leur environnement ( $\text{VO}_2$ ). Une fois ces deux termes connus il est possible de remonter jusqu'au spectre d'absorbance à l'aide de la loi de Beer-Lambert [41, 42] :

$$A = -\frac{1}{\ln 10} nb\sigma_{ext} \quad (1.5)$$

Avec  $n$  le nombre de NPs par unité de volume et  $b$  la longueur parcourue par le faisceau. Les spectres d'absorbance seront l'un des paramètres optiques étudiés dans le chapitre 4, ces spectres d'absorbance permettent de déterminer la longueur d'onde de résonance des NPs. Une fois la section efficace connue il est possible de déterminer la puissance absorbée par une NP à l'aide de la formule suivante [43] :

$$P_{abs} = \frac{I_{inc}(t)\sigma_{abs}}{V_{NP}} \quad (1.6)$$

Avec  $I_{inc}(t)$  l'intensité de la lumière incidente qui dépendra de la source utilisée,  $\sigma_{abs}$  la section efficace d'absorption vue dans la partie précédente et  $V_{NP}$  le volume de la NP. On remarque donc que la puissance absorbée est fortement dépendante de la source d'irradiation utilisée (continue ou impulsionnelle). La puissance absorbée ( $P_{abs}$ ) permet ensuite de déduire la température de la NP toujours dans le cas simple d'une approche d'une sphère homogène en résolvant la formule suivante [44] :

$$C_{Au} \frac{\delta T_{NP}}{\delta t} = \kappa_{Au} \nabla^2 T_{NP} + P_{abs}(t) \quad (1.7)$$

Avec  $C_{Au}$  la capacité thermique volumétrique de l'or,  $\kappa_{Au}$  la conductivité thermique de l'or. Pour conclure sur cette partie théorique, un mot sur la réalisation d'un modèle couplant  $\text{VO}_2/\text{NP}$ . On a vu dans cette partie théorique qu'une approche analytique nécessite des données d'entrée de différentes grandeurs caractéristiques liées au matériau constituant les NPs mais également les grandeurs caractéristiques liées au matériau environnement, dans notre cas le  $\text{VO}_2$ . Ses différentes grandeurs pour le cas du  $\text{VO}_2$  sont bien souvent difficiles à obtenir notamment l'indice optique du  $\text{VO}_2$  ou encore

sa conductivité thermique. En effet, la difficulté d'obtenir ces grandeurs caractéristiques du VO<sub>2</sub> résulte dans le fait qu'il n'existe pas un « type » de VO<sub>2</sub>. Chaque synthèse de VO<sub>2</sub> obtenue en laboratoire peut légèrement différer en fonction des paramètres de synthèse utilisés (voir chapitre 3) avec comme exemple notable la porosité, la taille des grains de VO<sub>2</sub> ou encore sa rugosité. Toutes ces valeurs vont jouer un rôle prépondérant dans la réponse optique du VO<sub>2</sub>. Cela oblige bien souvent de réaliser les mesures d'indice optique par ellipsométrie avec ses propres échantillons. C'est pour cette raison que dans un premier temps une première approche expérimentale est réalisée, en attendant l'obtention des grandeurs du VO<sub>2</sub> nécessaires pour un modèle.

### *Pourquoi l'or et l'aluminium ?*

Dans cette étude, seules les NPs d'or et aluminium sont étudiées. Les NPs d'or dans un premier temps sont étudiées car la résonance plasmonique localisée se situe dans la gamme du proche infrarouge/visible et dont la résonance optique est déjà bien connue. L'un des grands avantages qu'offre l'or est sa gamme de résonance qui est idéale pour de nombreuses applications dans le domaine des traitements médicaux [45], qui sont en plein essor ces dernières années. Travailler à des longueurs d'onde laser dans le domaine infrarouge permet de venir traverser l'épiderme sous quelques mm et ainsi venir directement faire du traitement in situ. De plus, l'or possède une résistance à l'oxydation ce qui en fait un métal qui ne se dégrade pas avec le temps.

Pour le choix des NPs d'aluminium, la principale raison repose sur leur capacité à générer de la chaleur par éclairage dans le domaine du proche UV permettant davantage d'applications. De plus, l'exploitation des propriétés plasmoniques de l'aluminium est un domaine qui n'a pas été très exploitée comparé à celles de l'or.

### **1.3.2 - Propriétés plasmoniques à l'interface VO<sub>2</sub>/NPs**

Au fil de ces dernières années plusieurs études sur l'association entre des nanoparticules d'or ou d'aluminium et une fine couche de dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>) ont été menées en régime stationnaire, notamment portant sur l'exploitation du phénomène LSPR à l'interface entre ces deux milieux. Ces études ont conduit à de nombreuses découvertes sur le comportement optique d'un tel matériau composite.

#### *Modulation de la résonance plasmon en régime stationnaire*

Lei et al. [46] ont montré que la modulation de la résonance plasmonique contrôlée thermiquement de nanoparticules d'or sur des couches minces de VO<sub>2</sub> était possible et ce

de manière réversible. Une fois la transition de phase du VO<sub>2</sub> effectuée un décalage du spectre de résonance plasmon vers le bleu communément appelé *blueshift* est observé. De plus, la longueur d'onde de résonance suit les propriétés de transition de phase du film VO<sub>2</sub> et ce de façon relativement précise, en présentant la même hystérésis autour de la température de transition [47, 48]. Ce comportement s'explique par le fait que modifier la température du VO<sub>2</sub> va avoir comme effet de changer sa réponse diélectrique et par conséquent va jouer sur la réponse plasmon. La modulation peut être contrôlée thermiquement, ou initiée par une impulsion laser sur une échelle de temps ultra-courte [49].

À noter également que la fréquence de résonance plasmon et donc la longueur d'onde de résonance est fonction de la forme et de la taille des nanoparticules. Lei et al. ont montré que plus le diamètre des nanoparticules d'or est important plus le *blueshift* sera important [50]. Par la suite d'autres études sur le sujet ont montré que les nanoparticules pouvaient augmenter le coefficient d'absorption permettant de réduire le seuil de puissance du laser pour induire la transition de phase [51]. Plus important encore, les nanoparticules réduisent le temps nécessaire pour réaliser le switch.

#### *Transition de phase ultra rapide par impulsions lumineuses intenses*

L'équipe de R. F. Haglund a fait remarquer que le fait de tirer des impulsions laser de lumière UV répétées dans le temps peut déclencher une transition de phase et donc modifier la réponse diélectrique et par conséquent la longueur d'onde de résonance plasmon (LSPR) dans le temps. Après quelques impulsions laser un décalage vers le bleu (*blueshift*) est observé mais cela seulement durant la transition de phase du VO<sub>2</sub> (zone de l'hystérésis). Un effet mémoire est observé. Le fait de refroidir le substrat à des températures différentes va avoir comme effet de garder la forme de l'hystérésis avec un  $\Delta T$  similaire. Chacun de ces chemins évolutifs est unique, produisant une paire de paramètres caractéristiques, une largeur d'hystérésis thermique et un décalage de résonance pour chaque température.

#### *Applications possibles de l'effet de résonance plasmon*

Toutes ces caractéristiques permettent d'entrevoir des applications dans de nombreux domaines comme par exemple la fabrication de biocapteurs. Cette application repose sur la grande sensibilité de la résonance plasmon aux modifications de la surface, notamment la variation de la permittivité permettant en outre de détecter la fluorescence ou les signaux Raman sur le même substrat [52].

### 1.3.3 - Propriétés plasmoniques de l'aluminium

Nous l'avons vu précédemment (§1.3.1) l'aluminium possède l'avantage d'obtenir des résonances à des longueurs d'onde plus courtes qu'avec l'or. Un des autres avantages qu'offre l'aluminium est d'être abondant et peu cher. Une estimation numérique des propriétés plasmoniques de différents matériaux dont l'aluminium a été réalisée par A. Lalisse et al [53]. Les auteurs ont démontré que l'aluminium présente une forte résonance plasmonique dans l'ultraviolet (environ 140 nm) et que parmi tous les matériaux plasmoniques considérés, l'aluminium présente la plus forte amélioration en champ proche ( $Fa = 1288$ , où  $Fa$  est le nombre de Faraday) et l'efficacité photothermique ( $Jo = 477$ , où  $Jo$  est le nombre de Joule). Il en est ressorti clairement que l'aluminium était un meilleur candidat pour la génération de chaleur dans le domaine UV.

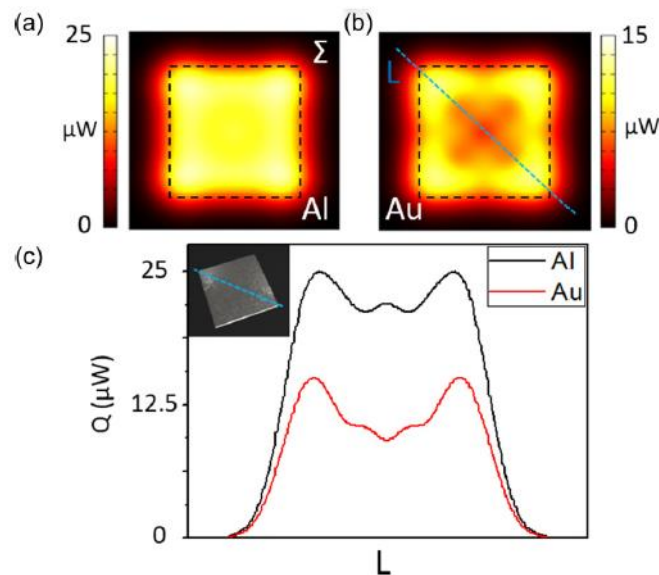


Fig. I-6 : Résultat de simulation comparant la production totale de génération de chaleur totale( $Q$ ) pour un carré en aluminium et un carré en or calculée pour une excitation à  $\lambda = 750 \text{ nm}$ , [54]

Tous les avantages qu'offre l'aluminium montrent qu'il est un candidat idéal pour de nombreuses applications dans la plasmonique et ce notamment pour la génération de sources de chaleur dans le domaine UV, plus encore que l'or. Néanmoins, l'un des inconvénients de l'aluminium contrairement à l'or c'est qu'il peut s'oxyder rapidement, diminuant son potentiel de résonance plasmon, un problème que l'on peut retrouver avec d'autres métaux comme par exemple l'argent.

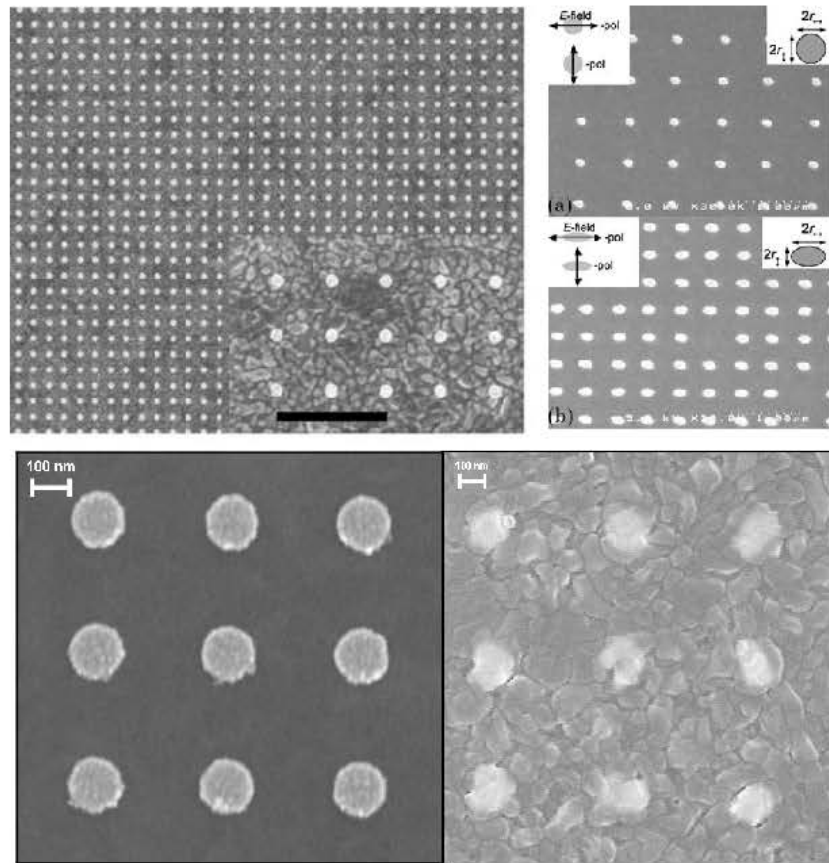
## 1.4 - Réalisation de NPs couplées avec VO<sub>2</sub> dans la littérature

Pour finir ce chapitre qui portait sur l'introduction et l'état de l'art, une présentation rapide des récents dispositifs (figure I-7) de NPs plasmoniques couplées avec du VO<sub>2</sub> réalisés ces dernières années. Comme mentionné en introduction la synthèse de NPs plasmoniques couplées avec un matériau thermochrome comme le VO<sub>2</sub> a déjà été réalisée par le passé [55-57]. Souvent, le matériau métallique choisi pour les NPs est l'or notamment pour ses propriétés optiques vues précédemment.

Il est à noter que ces réalisations n'ont jamais conduit à induire une transition de phase par photo-conversion à l'aide des NPs mais seulement à venir étudier la modulation de la résonance en fonction de la phase de VO<sub>2</sub>. Dans ces cas-là la transition de phase était obtenue par un dispositif chauffant extérieur de type Peltier. Du point de vue du procédé de fabrication, la synthèse du VO<sub>2</sub> est obtenue par une technique d'ablation laser (PLD) en configuration simple faisceau. Or l'un des inconvénients de la PLD en configuration simple faisceau est l'obtention d'une taille de grains de VO<sub>2</sub> plus grande que lorsque réalisée en configuration double faisceau, amenant une rugosité de surface plus importante. Un autre inconvénient de cette technique est la présence d'impuretés appelées « gouttelettes » (problème développé dans le chapitre 2) sur les échantillons. Cela mène aux deux principales améliorations qui ont été apportées dans ce projet du point de vue du procédé de fabrication.

L'une des améliorations consiste dans un premier temps à jouer sur la qualité des films de VO<sub>2</sub> produits, notamment en matière de rugosité, en utilisant la technique de la PLD en configuration double faisceau; cette technique sera détaillée dans le chapitre 2. Enfin, la deuxième amélioration repose sur l'utilisation de l'aluminium comme métal pour les nano-objets, du fait de ses propriétés de réponse optique potentiellement meilleures que l'or dans le domaine UV.





*Fig. I-7 : Différents exemples d'imagerie MEB tirés de la littérature [55-57] de nanoparticules d'or sur  $VO_2$*

# **CHAPITRE 2 : PRÉSENTATION DES TECHNIQUES ET OUTILS DE DIAGNOSTIC**

Dans ce chapitre sera développée la théorie derrière les différents procédés et outils de diagnostic qui ont été utilisés dans l'élaboration et la caractérisation des échantillons de nano-objets d'or ou d'aluminium sur VO<sub>2</sub>. La première partie de ce chapitre porte sur un des procédés essentiels qui est la PLD ou ablation par laser pulsé qui a servi au dépôt du VO<sub>2</sub>. La deuxième partie sera consacrée à la lithographie qui a servi à réaliser les différents motifs des nanoparticules. La troisième partie concerne la gravure par plasma qui a servi pour la gravure du VO<sub>2</sub>. La quatrième partie s'intéresse à la méthode d'évaporateur par faisceau d'électrons qui a servi au dépôt des deux métaux utilisés dans les nano-objets, soient l'or et l'aluminium. Enfin la dernière partie de ce chapitre concerne les outils de diagnostic qui ont servi à la caractérisation des différents échantillons.

## **2.1 - Ablation laser pulsé (PLD)**

### **2.1.1 - Présentation générale et historique**

Pour la réalisation des dépôts de couche mince de VO<sub>2</sub>, la technique PLD (*Pulsed Laser Deposition*) ou ablation laser pulsé en français fut choisie. C'est une méthode de dépôt de couches minces. D'un point de vue historique, il est à savoir que la méthode de dépôt par ablation laser existe depuis la découverte des lasers. En effet, la première expérience de dépôt par ablation laser remonte aux années 60 notamment par Smith et Turner [58]. La méthode PLD possède plusieurs caractéristiques qui la rendent intéressante dans le domaine de la recherche en couches minces d'oxyde quand on la compare avec d'autres méthodes de dépôt. Cela fait du dépôt par ablation laser une méthode utilisée dans de très nombreuses applications. L'un de ses principaux avantages réside dans sa simplicité à être mise en œuvre, ce qui fait de la PLD une méthode d'ablation couramment utilisée dans le domaine de la recherche.

### **2.1.2 - Principe de fonctionnement**

Le principe du dépôt par ablation laser est de focaliser un faisceau laser pulsé de très forte énergie et d'une durée d'impulsions de l'ordre de la nanoseconde dirigé sur une cible à ablater dans une enceinte sous vide et répété à une certaine fréquence (fig. II-1). À une certaine énergie seuil, cela a pour conséquence de vaporiser la cible, créant un

plasma appelé « plume » dirigé perpendiculairement à la surface de la cible qui va permettre par la suite de synthétiser un dépôt sur un substrat.

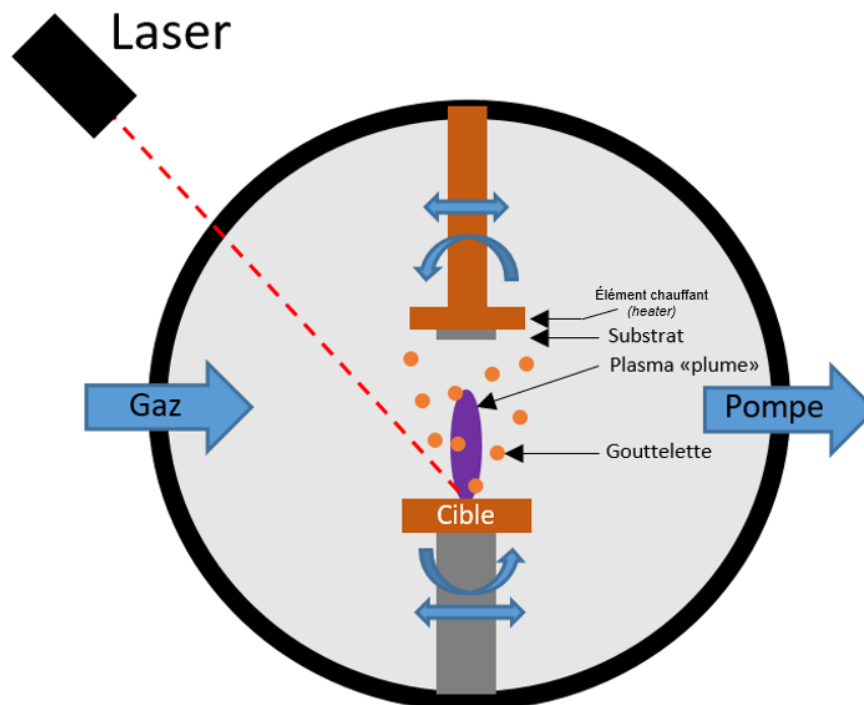


Fig. II-1 : Schéma de principe de la PLD en configuration simple faisceau

Cette méthode de dépôt permet d'obtenir des films avec différentes caractéristiques. Ces caractéristiques sont liées au matériau cible, mais aussi aux différents paramètres expérimentaux, comme par exemple : l'énergie du laser, la fréquence d'impulsion, la température du substrat, la distance entre la cible et le substrat, l'angle du laser ou encore l'orientation de la cible par rapport au substrat. L'une des principales difficultés pour le dépôt de  $\text{VO}_2$  sur des substrats est le nombre important de phases que possède l'oxyde de vanadium [59]. Il est donc nécessaire de contrôler la stoechiométrie avec une grande précision. C'est pour cette raison que la méthode de dépôt par PLD est intéressante. En effet, la PLD possède l'avantage d'avoir une bonne stoechiométrie car on peut contrôler facilement l'oxygène dans l'enceinte et avec une bonne précision.

Une autre difficulté à prendre en compte et surtout dans les applications plasmoniques est la possible apparition de « gouttelettes » pouvant affecter la qualité du dépôt (fig. II-2). Ces « gouttelettes » sont dues au fait que la cible possède des microstructures en surface. Les durées des impulsions laser étant relativement longues pour le matériau ablaté, l'énergie va être transmise sous la surface provoquant une augmentation de la température jusqu'à venir « exploser » et venir se disperser par la plume sur le substrat [60].

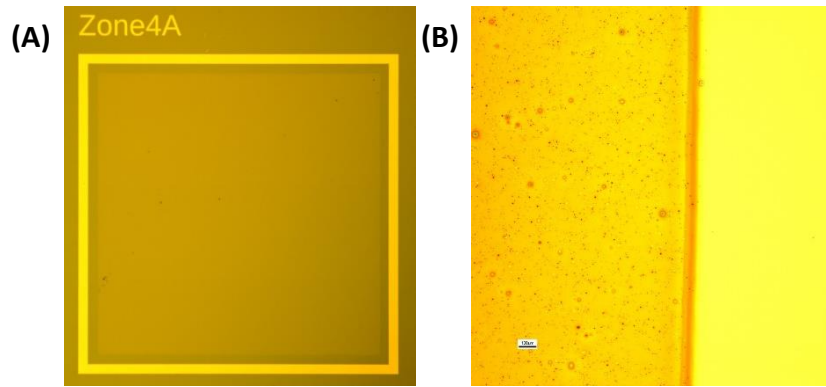


Fig. II-2 : Exemple de la présence ou non des « gouttelettes » en fonction de la technique PLD utilisée : (A) PLD double faisceau, (B) PLD simple faisceau

La PLD possède d'autres inconvénients comme la faible surface de dépôt ou encore sa vitesse de dépôt. De plus, la forme de la plume plasma ne permet pas un dépôt uniforme sur toute la surface, il est donc nécessaire d'avoir un système de rotation pour compenser ce problème. Malgré ces problèmes, la PLD simple faisceau a été utilisée pour la réalisation d'échantillons servant aux différents tests, notamment en gravure et en lithographie, car c'est une méthode simple et rapide pour le dépôt de  $\text{VO}_2$ . Pour pallier ces différents problèmes une approche par double faisceau laser est recommandée afin de supprimer notamment la possible apparition de ces gouttelettes et de réduire la rugosité des dépôts réalisés.

### 2.1.3 - Interaction laser/matière

Les impulsions laser sont focalisées sur une cible du matériau à déposer. Pour une densité d'énergie laser suffisamment élevée, chaque impulsion laser vaporise ou ablate une petite quantité du matériau créant un panache de plasma appelé « plume ». Un atome peut être retiré de la cible si son énergie totale dépasse l'énergie de liaison. Deux mécanismes d'ablation hors équilibre se produisent en fonction de la relation entre la durée de l'impulsion et les temps de relaxation et de l'énergie absorbée, l'ablation électrostatique et l'ablation hors équilibre.

### 2.1.4 - Procédé de croissance

En fonction des conditions expérimentales comme la température, la pression, la nature de la cible ou encore les paramètres du laser, la matière peut être déposée de différentes manières. Ses différents procédés de croissance au nombre de 4 [61] sont résumés dans la figure II-3. Ses différents modes de croissance sont fonction de 3 critères d'énergie qui sont les énergies libres de surface du substrat ( $\gamma_s$ ), du film ( $\gamma_f$ ) et de l'interface film-substrat ( $\gamma_i$ ).

Quand on est dans le cas où  $\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s$ , alors la croissance se déroule couche par couche de manière bidimensionnelle et le mode de croissance est appelé croissance de Frank-van der Merwe. En revanche, si on se retrouve dans le cas où l'énergie de surface du film et d'interface film-substrat est supérieure à l'énergie libre de surface du substrat ( $\gamma_f + \gamma_i > \gamma_s$ ), on l'appelle le mode de Volmer-Weber, ce mode de croissance est par îlots. Il existe un troisième mode de croissance dit « intermédiaire » entre le mode de croissance Frank-van der Merwe et Volmer-Weber appelé le mode de Stranski-Krastanov. Le quatrième et dernier mode de croissance appelé croissance step-flow est présent quand le substrat présente des irrégularités en forme de « marche ». Le principe est que les atomes arrivant à la surface vont diffuser vers le bord de ces « marches » qui aura pour conséquence de venir stopper la nucléation d'îlots [62].

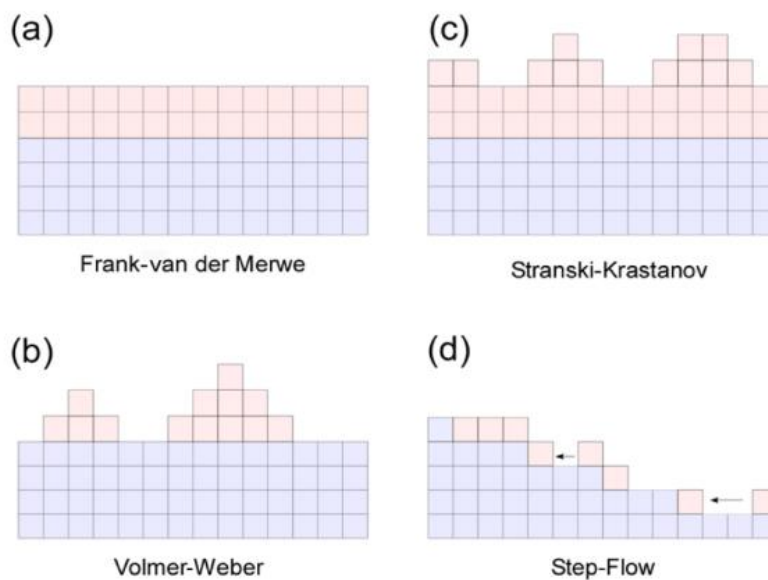


Fig. II-3 : Les différents modes de croissance ((a) Frank-van derMerwe; (b) Volmer-Weber; (c) Stranski-Krastanov; (d) Step-flow) [62]

### 2.1.5 - PLD double faisceau

La technique du double faisceau croisé (en anglais *Cross Beam PLD*) (Fig. II-4) repose sur l'utilisation croisée de deux faisceaux laser, au lieu d'un seul dans le cas de la PLD en simple faisceau. Deux impulsions laser sont alors tirées sur deux cibles différentes suffisamment proches pour que la plume du plasma résultant des deux cibles puisse interagir (figure II-4). Ces deux faisceaux sont disposés de façon symétrique ou asymétrique, l'orientation des faisceaux a une grande importance en fonction des applications souhaitées. Par exemple en utilisant le dispositif de manière asymétrique, il est possible de définir un ratio de dépôt entre les deux matériaux cible.

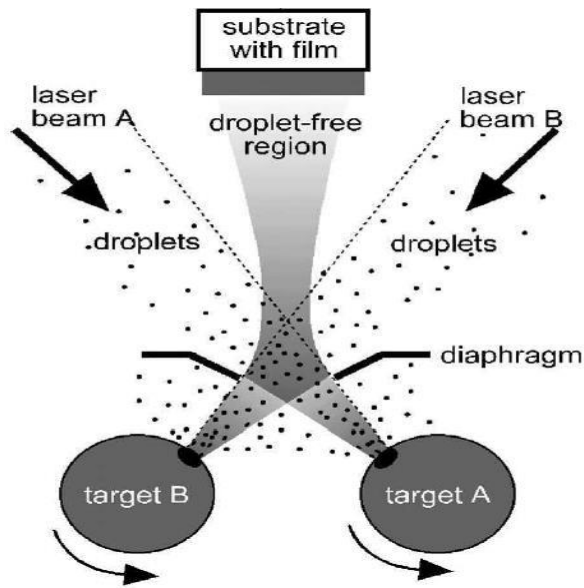


Fig. II-4 : Schéma de principe de la PLD en configuration double faisceau « Eason, Robert. (2007). *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials.* »

La technique du double faisceau a l'avantage de permettre de stopper les « gouttelettes fondues » que peuvent créer les impulsions laser sur les cibles. En effet, un filtrage dans les panaches d'ablation qui se croisent s'opère et arrête les « gouttelettes fondues ». En principe les gouttelettes étant plus lourdes que les particules ablatées, elles possèdent donc une énergie cinétique plus importante et ne sont donc pas déviées de leur trajectoire. Un des autres avantages de cette technique est de permettre l'ablation de deux matériaux différents. Il est à noter que l'un de ses désavantages repose sur la faible surface possible de dépôt de l'ordre de 1 cm<sup>2</sup>. Néanmoins, ses indéniables avantages en matière de qualité de dépôt par rapport à la PLD en configuration simple faisceau en font un candidat idéal pour les applications plasmoniques.

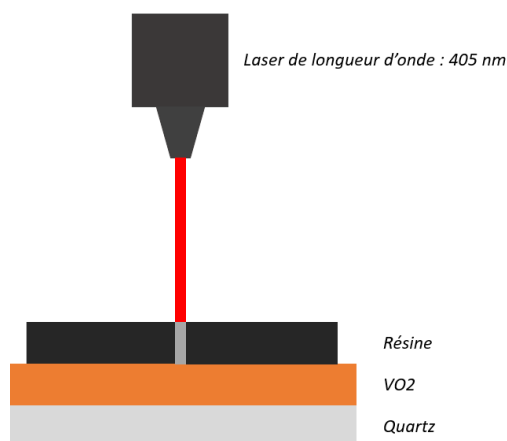
## 2.2 - Lithographie

### 2.2.1 - Lithographie UV

La lithographie UV est un procédé de micro fabrication reposant sur l'écriture de différents motifs à l'aide d'un laser sur une résine sensible au rayonnement UV appelé masque (Figure II-5). L'appareil utilisé est le Heidelberg DWL 66FS avec un laser de longueur d'onde de 405 nm et sa résolution d'écriture est de l'ordre du micromètre. Il est d'ailleurs possible de déterminer la limite de résolution théorique de la lithographie UV, qui se calcule grâce à la formule d'Abbe suivante :

$$d = \frac{0.61\lambda}{ON} \quad (2.1)$$

Où  $d$  représente la limite de résolution (distance),  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière utilisée (spectre visible et proche UV en lithographie UV) et ON l'ouverture numérique (O.N) de l'objectif. On en déduit que la limite de résolution de la lithographie UV est au mieux d'environ 200 nm.



*Fig. II-5 : Schéma de principe de la lithographie UV par écriture laser directe*

Bien que cette technique de lithographie ne soit pas adaptée pour la réalisation de nanoparticules plasmoniques car la résolution n'est pas suffisante, sa simplicité d'utilisation et son faible coût ainsi que sa rapidité de mise en œuvre l'ont rendue attractive pour se familiariser avec la technique de lithographie. Ce fut notamment le cas lors de l'élaboration des échantillons de tests pour la gravure du VO<sub>2</sub> où la dimension nanométrique n'était pas nécessaire.

### 2.2.2 - Lithographie par faisceau d'électrons

La lithographie par faisceau d'électrons est un procédé de nano fabrication qui contrairement à la lithographie UV repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons. Le principe repose sur ce faisceau d'électrons d'un diamètre de l'ordre de quelques nanomètres qui va venir « écrire » sur une résine électro sensible afin de réaliser les différents motifs souhaités (figure II-6). C'est cette technique qui a servi pour la réalisation des nanoparticules plasmoniques. Pour cela, le faisceau d'électrons est dirigé à l'aide de lentilles magnétiques servant à focaliser le faisceau sur la surface souhaitée. Le fait que la lithographie électronique repose sur l'utilisation d'électrons fait que la limite de résolution est plus petite que celle de la lithographie UV. La longueur d'onde d'un électron se calcule par la formule non relativiste donnée par l'équation de De Broglie :

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_0}} \quad (2.2)$$

Où  $\lambda_e$  est la longueur d'onde de l'électron,  $h$  la constante de Planck,  $m_e$  la masse de l'électron et  $E_0$  l'énergie de l'électron. Pour une tension d'accélération de l'ordre de 100 keV la longueur d'onde de l'électron est de 3.7 pm. Ceci permet d'obtenir des résolutions de l'ordre du nanomètre en lithographie électronique.

La lithographie par faisceau d'électrons est une technique bien plus longue si on la compare à la lithographie UV. Ce qui mène à un autre paramètre important à prendre en compte quand on réalise les tailles des échantillons qui est le temps d'écriture du faisceau d'électrons, dont le temps minimum est donné par la relation suivante :

$$t = \frac{D \times A}{I} \quad (2.3)$$

Où,  $D$  est la dose utilisée en C/cm<sup>2</sup>,  $A$  la surface exposée,  $t$  le temps minimum d'exposition et  $I$  le courant du faisceau. On peut donc estimer le temps minimum d'écriture pour la réalisation des nanoparticules sur un échantillon de quartz.

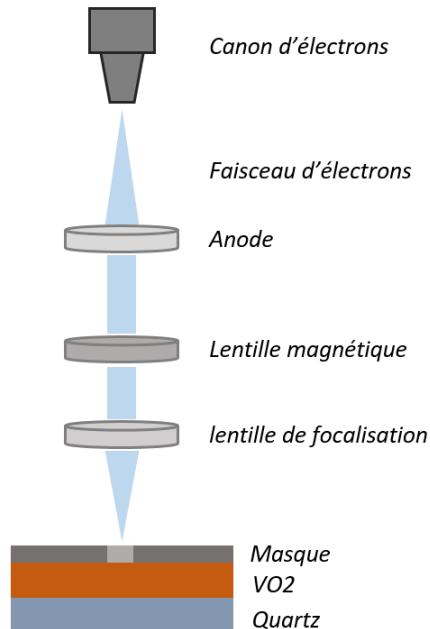


Fig. II-6 : Schéma de principe de la lithographie par faisceau d'électrons.



## 2.3 - Gravure plasma ICP

### 2.3.1 - Principe général

Dans l'une des méthodes de placement des nano-objets plasmonique il était nécessaire de graver le  $\text{VO}_2$ . Pour cela, un réacteur à gravure plasma ICP fut utilisé. Le principe de la gravure plasma ICP (*ICP pour Inductively Coupled Plasma*) repose sur la circulation d'un courant radiofréquence dans une antenne autour de l'enceinte sous vide qui va alors créer un flux magnétique  $B$  qui va alors induire un fort champ électrique RF servant à créer le plasma (Figure II-7). Les gaz réactifs entrent par de petites ouvertures dans la chambre, et sortent par un système de pompe à vide. Le type et la quantité de gaz utilisé varient selon la gravure, et surtout selon le substrat et le matériau à graver. En fonction du gaz introduit, le procédé de gravure ne sera pas le même. On distingue alors 2 grands types de gravure, la gravure dite « physique » et la gravure dite « chimique ».

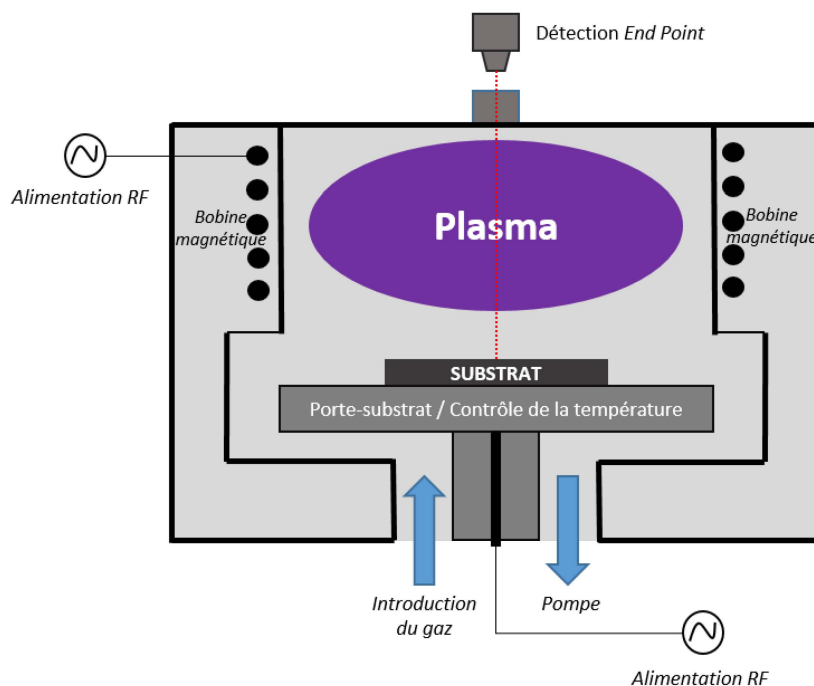


Fig. II-7 : Schéma de principe d'un réacteur à plasma ICP pour la gravure

### 2.3.2 - Gravure physique/chimique

La gravure purement physique correspond à un bombardement ionique sur le substrat à graver. Ce bombardement ionique résulte des ions créés dans le plasma. La gravure purement physique est une gravure dite anisotrope, car le bombardement se fait quasiment exclusivement perpendiculairement à la surface gravée (figure II-8 (A)). Le principe repose sur l'accélération des ions qui ont acquis de l'énergie dans la région de la

gaine. L'inconvénient de cette technique est le taux de sélectivité masque/matériaux à graver qui est mauvais et son faible taux de gravure. L'avantage réside dans le profil de gravure qui est droit dû à l'anisotropie du bombardement ionique.

La gravure purement chimique correspond à l'effet des radicaux issus du plasma venant interagir avec la surface du matériau à graver, il en résulte un processus chimique venant graver le matériau. Un radical correspond à une dissociation où l'espèce résultante a un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche externe, exemple dans notre cas pour graver le VO<sub>2</sub> le dichlore fut utilisé (voir chapitre 3) on aura donc comme radicaux :  $e + Cl_2 > 2Cl^* + e$ . L'inconvénient de cette méthode est sa gravure anisotrope (figure II-8 (B)). En revanche, son avantage réside dans son taux de sélectivité masque/matériau qui peut être relativement bon en fonction du gaz introduit.

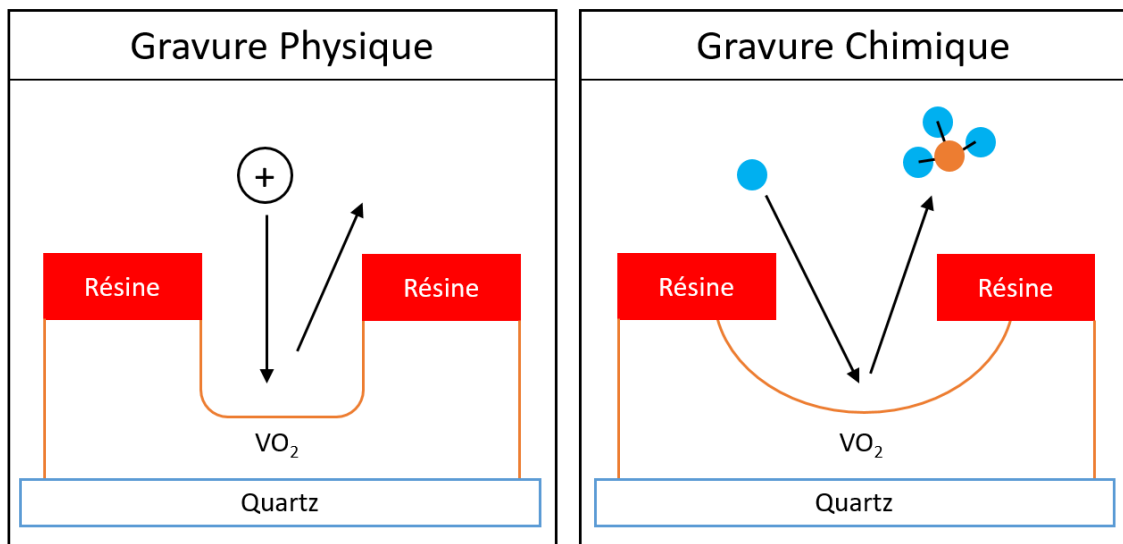


Fig. II-8 : schéma de principe des différences entre gravure Physique et gravure chimique d'un point de vue des profils de gravure.

### 2.3.3 - Gravure assistée par les ions

J.W Coburn et Harald F. Wintren ont montré dans leur expérience [63] l'utilité de combiner l'effet de la gravure physique (dans notre cas les ions d'argon) et chimique (dans notre cas Cl<sub>2</sub>) (figure II-9). L'effet du bombardement ionique va apporter de l'énergie aux radicaux, cette énergie va alors augmenter l'effet chimique des radicaux sur le substrat à graver entraînant deux effets distincts.

Le premier effet, visible sur la figure II-9 est la vitesse de gravure qui est nettement supérieure (un ordre de grandeur). Le second effet est d'avoir un profil de gravure relativement droit. Ce profil de gravure est obtenu par le fait que le bombardement ionique se fait de manière perpendiculaire amenant de l'énergie aux radicaux seulement

au niveau de la surface. Ce qui se traduit par une vitesse de gravure inchangée au niveau des parois. Cette technique permet donc d'avoir les avantages du bombardement purement physique tout en étant capable d'avoir une meilleure sélectivité résine/substrat grâce à l'effet chimique.

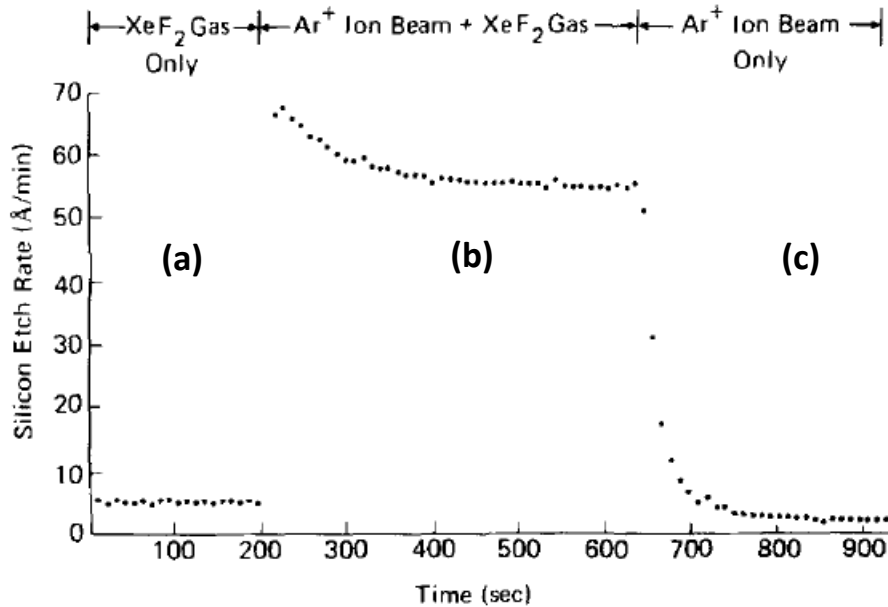


Fig. II-9 : graphe de l'expérience de J.W Coburn et Harald F. Wintren [63] représentant la vitesse de dépôt pour 3 régimes de gravure différente : gravure physique (a), gravure chimique assistée par les ions (b) et gravure chimique (c)

## 2.4 - Évaporateur par faisceau d'électrons

L'évaporateur par faisceau d'électrons est un procédé de nano fabrication qui a servi pour le dépôt de l'or ou de l'aluminium. Le principe général repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons qui sont produits à l'aide d'un filament et dirigés par un champ magnétique sur un matériau cible dans un creuset. L'ensemble du dispositif est contenu dans une enceinte sous vide, ce qui va se traduire par une augmentation de la chaleur du matériau cible et le sublimer (figure II-10). Les particules évaporées vont alors se déposer sur les échantillons placés dans l'enceinte. L'un des avantages de cette technique repose sur le possible faible taux de dépôt, de l'ordre du nanomètre par minute. Cela fait de cette technique le candidat idéal pour le dépôt de métaux comme l'or ou l'aluminium pour des applications plasmoniques du fait des épaisseurs relativement faibles, dans notre cas environ 40 nm d'épaisseur pour les nano-objets.

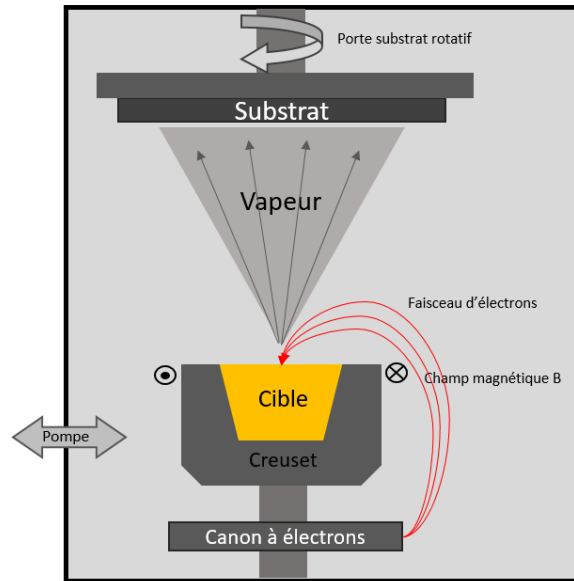


Fig. II-10 : Schéma de principe de l'évaporateur à faisceau d'électrons

## 2.5 - Outils de diagnostic

Dans cette partie est détaillé le principe de fonctionnement des différents outils de diagnostic utilisés lors de ce projet de maîtrise pour la caractérisation des échantillons. La première partie porte sur l'utilisation de plusieurs outils qui ont servi à la caractérisation des couches minces de VO<sub>2</sub> ou à caractériser les NPs à savoir :

- Le microscope électronique à balayage (MEB) servant notamment à observer les surfaces/profils des échantillons permettant de déterminer les épaisseurs des couches minces ou faire de la caractérisation morphologique des NPs.
- La méthode dite de la mesure 4 pointes, servant à mesurer la résistivité du matériau.
- La Diffractométrie de Rayons X (XRD) ainsi que la spectrométrie de photo électrons induits par rayons X (XPS) servant notamment à confirmer la phase de VO<sub>2</sub> produit.
- Le microscope à force atomique AFM servant à mesurer la rugosité des couches minces de VO<sub>2</sub>
- La FT-IR servant à caractériser d'un point de vue optique le VO<sub>2</sub>.

La seconde partie quant à elle porte sur les outils de diagnostics consacrés aux mesures de la réponse optique dont les résultats sont présentés dans le chapitre 4. Les échantillons qui ont servi pour la caractérisation durant ces différentes formations sont des films de VO<sub>2</sub> déposés sur des types de substrats différents (silicium et quartz) dont les dimensions sont d'environ 1 cm<sup>2</sup>, les substrats de silicium ne servant que pour une meilleure observation des résultats obtenus au SEM.

### 2.5.1 - Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Le principe du microscope électronique à balayage repose sur une source qui est composée d'un faisceau d'électrons qui éjecte des électrons sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les deux va générer soit des électrons secondaires, soit des électrons rétrodiffusés, soit des électrons Auger ou rayons X. Ce qui veut dire que le dispositif doit avoir trois détecteurs, un pour chaque type d'électron généré (figure II-11). Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constituée la cible. Les électrons secondaires de basse énergie sont alors accélérés vers un détecteur qui a le rôle d'amplifier le signal. Chaque point d'impact correspond à un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. En balayant le faisceau sur l'échantillon on obtient une cartographie de la zone balayée.

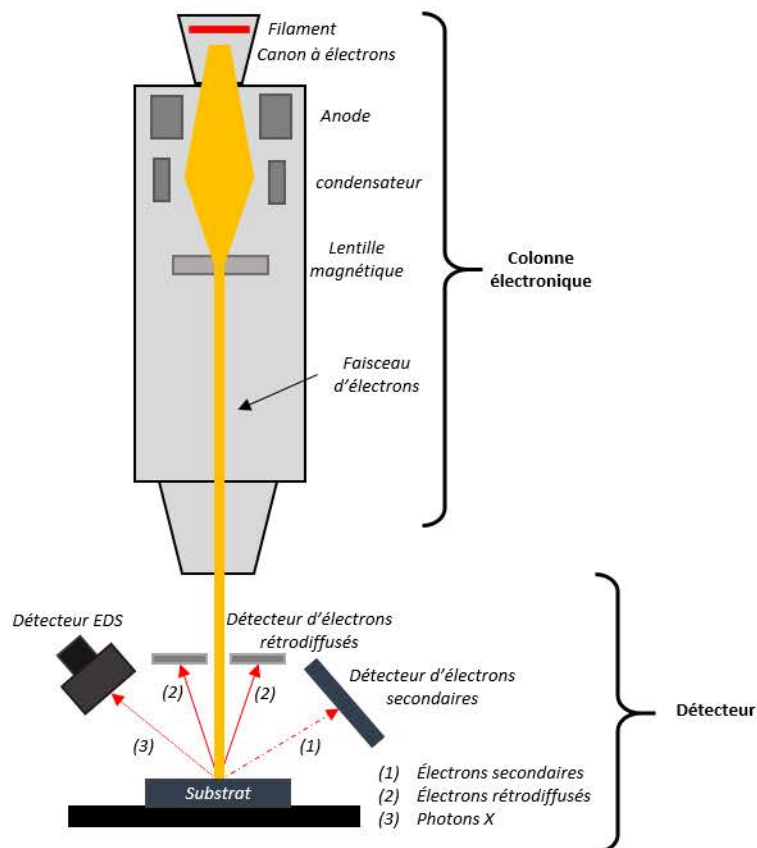


Fig. II-11 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage

### 2.5.2 - Caractérisation électrique (4 points)

La méthode quatre pointes est une méthode de caractérisation électrique qui permet de déterminer la résistivité électrique de couche mince de VO<sub>2</sub> permettant ainsi de vérifier la transition M-R du VO<sub>2</sub> ainsi que sa température de transition et ce de manière relativement précise. Le principe général de cette méthode consiste à mettre en contact 4 pointes métalliques sur la surface de la cible à caractériser. Un courant électrique est appliqué aux deux pointes externes (1 et 4) et on mesure la tension entre les deux pointes internes (2 et 3) tel que montré sur la figure II-12. On en déduit ensuite la résistivité à l'aide de la formule suivante [64] :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} e \left(\frac{V}{I}\right) F \quad (2.4)$$

Où  $e$  correspond à l'épaisseur de la couche mince,  $V$  la valeur de la différence de potentiel mesurée,  $I$  la valeur de courant injecté et  $F$  un facteur de correction dépendant de la géométrie de l'échantillon. Dans le cas des substrats utilisés, des carrés de quartz de 1 cm x 1 cm, on utilise  $F = 0.93$  [65].

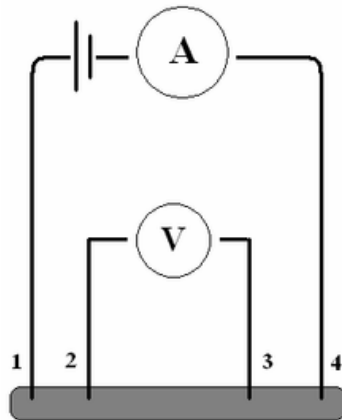


Fig. II-12 : Schéma de principe de la sonde de mesure 4 pointes

Dans notre cas, la sonde de mesure 4 pointes est reliée à un dispositif chauffant ou refroidissant, qui permet de chauffer l'échantillon tout en mesurant sa résistivité. Ceci permet par la suite de déterminer la résistivité d'un matériau en fonction de la température, cela peut être fait en chauffant ou en refroidissant la cible afin d'obtenir une hystérésis dans le cas du VO<sub>2</sub> par exemple. L'avantage de cette méthode contrairement à une méthode classique 2 pointes réside dans le fait de ne pas avoir la résistance de contact. En effet, quand on mesure avec la méthode deux pointes la résistance des fils en série est prise en compte dans la mesure.

### 2.5.3 - Diffractométrie de Rayons X (XRD)

La Diffractométrie de Rayons X ou XRD est une méthode de caractérisation qui est utilisée sur les structures cristallines des matériaux. Le principe général repose sur le fait que la longueur d'onde des rayons X ne fait que quelques angströms soient l'ordre de grandeur de la distance interatomique. Les interférences des rayons ainsi diffusés vont soit être constructives soit être destructives, ce qui veut dire que le flux de photons réémis sera soit important soit très faible. Un détecteur permet de reconstruire un diagramme de diffraction. Le réseau cristallin d'une cible étant formé de plans parallèles séparés les uns des autres par une distance inter-réticulaire «  $d$  » qui varie selon la nature du matériau il est alors possible de déterminer sa nature.

Les rayons X envoyés sur la cible vont venir provoquer un déplacement du nuage électronique par rapport aux noyaux des atomes ce qui se traduit par un renvoi d'ondes de la même fréquence appelé rayons diffractés. La direction de ces renvois peut être déterminée par la loi de Bragg :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.5)$$

Avec  $d$  la distance entre deux plans cristallographiques (distance inter-réticulaire),  $\theta$  le demi-angle de déviation,  $n$  correspond à l'ordre de réflexion et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

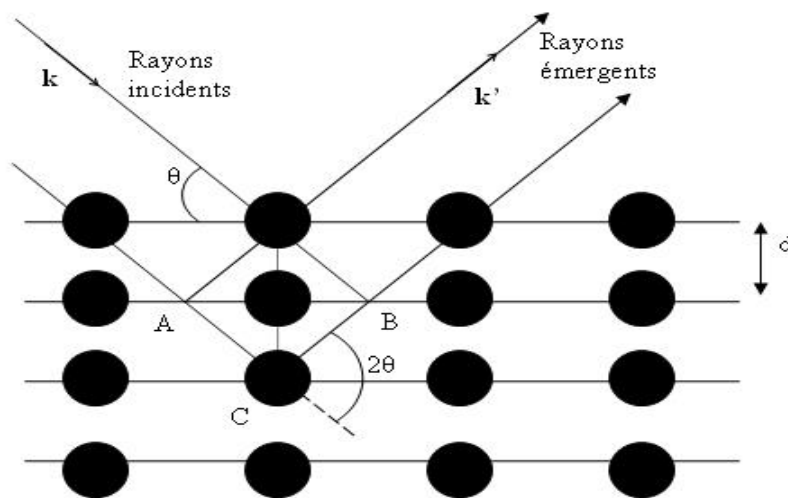


Fig. II-13 : Schéma de principe de l'XRD illustrant les conditions de Bragg

Chaque diagramme de diffraction est caractérisé par la distribution unique des intensités des réflexions de Bragg et de leurs positions. Ensuite les plans cristallographiques étant repérés par les indices de Miller, chaque composé individuel a son propre modèle XRD, une sorte « *d'empreinte digitale* ». Une base de données regroupant les pics de diffractions selon ces mêmes indices fut constituée au fil du temps. Cette base de données sert à comparer et à exploiter les résultats obtenus notamment des cibles inconnues. Dans l'exemple la base de données utilisée est celle de la librairie du logiciel *X'Pert HighScore*. Avec une méthode de caractérisation comme l'XRD, il est possible d'obtenir les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal formant le motif cristallin peut être déterminée ainsi que la nature de ces atomes, leurs liaisons chimiques, leur agitation thermique et d'autres informations structurales.

*Exemple de résultat de la diffractométrie de Rayons X pour une couche de VO<sub>2</sub>*

La structure cristalline d'un film de VO<sub>2</sub>(M) a été caractérisée par diffraction des rayons X. Les paramètres de variation de  $2\theta$  ont varié de  $10^\circ$  à  $90^\circ$  à la température ambiante. La figure II-4 montre le spectre XRD détecté à partir du film cristallin VO<sub>2</sub>(M) sur un substrat de quartz. Les pics à  $2\theta = 27.9^\circ, 37.1^\circ, 39.9^\circ, 44.7^\circ, 53.1^\circ, 55.7^\circ, 57.7^\circ, 65.2^\circ, 70.4^\circ$  correspondent au spectre de référence du Vanadium(IV) oxyde (*ref.* 01-074-1642) selon la librairie du logiciel *X'Pert HighScore*. Le même résultat est attendu pour la caractérisation des couches de VO<sub>2</sub> par double faisceau servant pour le projet.

Après que le motif de diffraction du bon candidat est trouvé (*figure II-4*), les valeurs  $d$  propres à la distance entre deux plans cristallographiques peuvent être calculées par la loi de Bragg en utilisant les valeurs  $2\theta$  correspondant, et ainsi les comparer avec la littérature. Les intensités peuvent être converties en intensités relatives par la formule  $\frac{I}{I_{max}} \times 100$ , où  $I_{max}$  est l'intensité de la réflexion la plus forte du motif, permettant ainsi de normaliser le graphe.



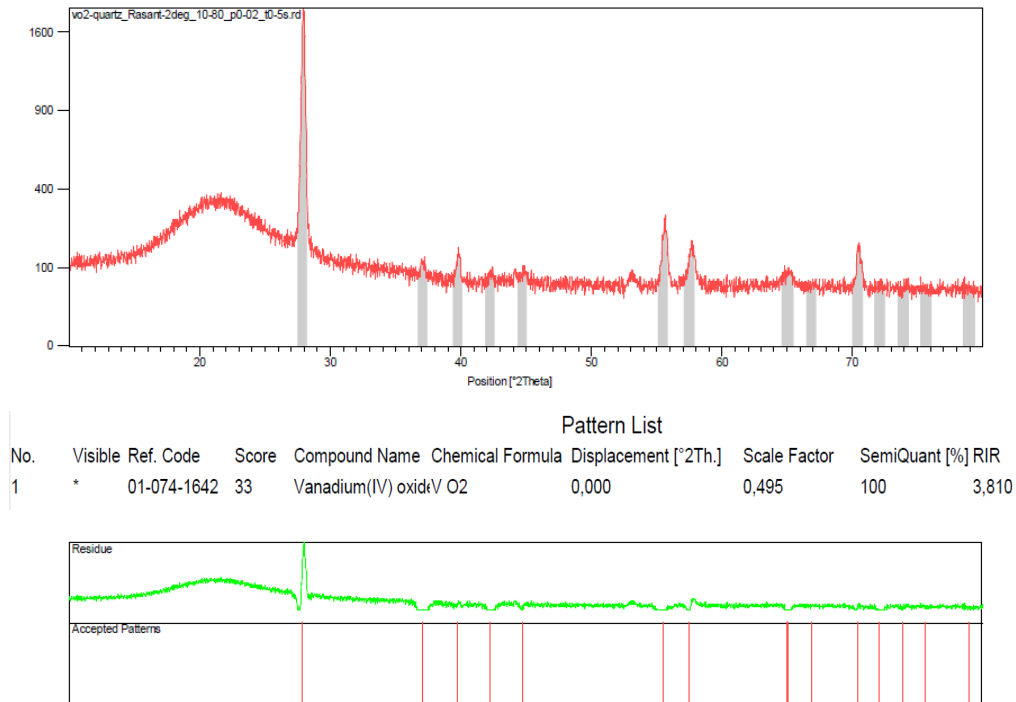


Fig. II-14 : Exemple de spectre XRD d'un film cristallin de  $VO_2$  sur substrat de quartz.

#### 2.5.4 - Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une méthode de spectrométrie photoélectronique qui implique la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayons X. Dans une expérience XPS, l'échantillon est bombardé par des rayons X d'une certaine longueur d'onde, ce qui émet un photoélectron qui est par la suite détecté. Les photoélectrons ont des énergies propres à chaque élément, ce qui permet de déterminer la composition de l'échantillon. Pour une analyse qualitative, l'élément doit avoir une concentration plus élevée que 0,1 %, tandis qu'une analyse quantitative peut être effectuée si 5 % de l'élément est présent.

Un XPS classique possède principalement un canon à rayons X, une chambre à vide, une pompe pour réaliser le vide et un détecteur/analyseur. L'envoi sur la cible de rayon X à une certaine énergie va venir ioniser les atomes de surface, donc l'énergie cinétique de ces électrons va être mesurée par le détecteur. En utilisant la relation d'Einstein (2) il est possible de remonter à leur énergie de liaison.

$$E_L = h\nu - E_C \quad (2.6)$$

Où  $E_L$  représente l'énergie de liaison et  $E_C$  l'énergie cinétique électronique,  $h$  la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de l'onde électromagnétique associée au photon considéré. On obtient finalement un spectre en fonction de l'énergie de liaison des électrons ionisés auxquels des pics seront présents. Les énergies de liaison sont propres à chaque élément, ce qui permet de déterminer la composition de l'échantillon. À noter également que la profondeur de l'analyse de surface d'un solide peut être changée en changeant l'énergie des photons émis ou en inclinant l'échantillon par rapport aux rayons X. Cette expérience permet d'avoir accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics.

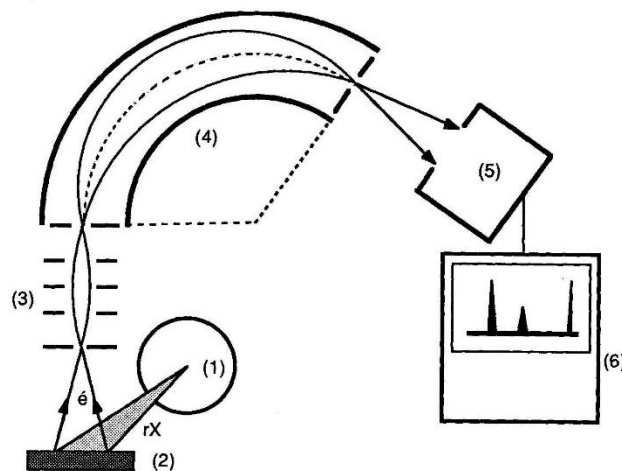


Fig. II-15 : Schéma de principe d'un XPS

L'expérience doit se tenir dans un vide poussé, principalement pour deux raisons, la première est d'éviter d'avoir des collisions, on veut que le libre parcours moyen des électrons émis soit le plus grand possible. Et la deuxième raison est d'éviter de contaminer la cible, notamment avec du  $N_2$  qui pourrait s'accrocher sur l'échantillon si l'expérience se faisait à l'air libre.

### 2.5.5 - La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation permettant de mesurer la topographie de la surface d'un échantillon donnée qui permet par la suite d'obtenir la rugosité d'un échantillon. Son principe de fonctionnement repose sur l'utilisation d'une très fine pointe qui balayera la surface de l'échantillon, et dont on va mesurer la force d'interaction entre la pointe et la surface. Cette force d'interaction peut être décrite avec le modèle d'un ressort suivant l'équation [66] :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + m \frac{\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + Kz = \sum \text{Forces} \quad (2.7)$$

Avec  $m$  la masse du ressort,  $k$  la raideur du ressort,  $Q$  le facteur de qualité et  $\omega_0$  la fréquence de résonance du micro-levier sur lequel est attachée la pointe.

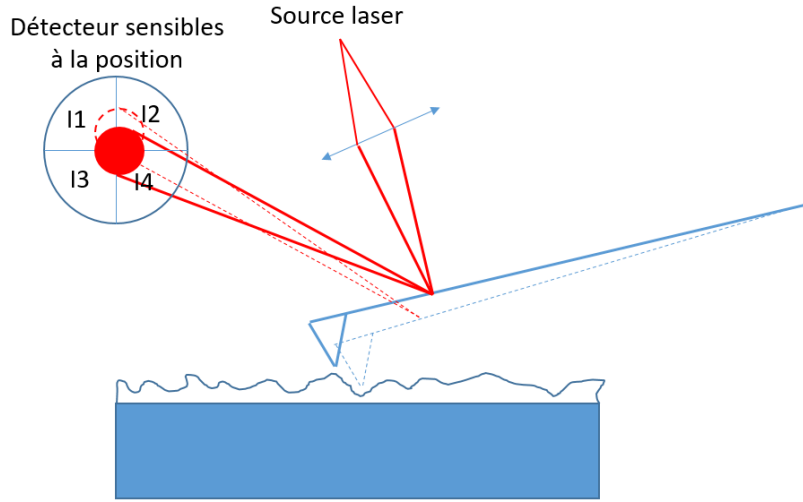


Fig. II-16 : Schéma de principe de la microscopie à force atomique (AFM)

La pointe est fixée sous un micro-levier flexible appelé cantilever, de raideur donnée. L'échantillon est quant à lui posé sur une céramique piezo-électrique contrôlant les déplacements dans les 3 directions X, Y, Z. Lorsque l'échantillon est approché de la pointe, les forces d'interaction pointe/échantillon provoquent une déflexion du micro-levier proportionnelle à l'intensité de la force. L'écart de position de la source laser réfléchi sera détecté par le détecteur sensible à la position (PSD) permettant de déterminer la hauteur relative en chaque point. La pointe balaye la totalité de la surface. Le principe pour obtenir la profondeur  $z$  entre deux points de mesure repose sur la différence entre les 4 zones de la photodiode par la relation suivante :

$$S_z \sim \frac{(I_1 + I_4) - (I_2 + I_3)}{\sum I_i} \quad (2.8)$$

La mesure AFM est utilisée pour caractériser la rugosité des surfaces de  $\text{VO}_2$  déposé par double faisceau, afin de comparer la rugosité obtenue entre du  $\text{VO}_2$  déposé par la méthode simple faisceau et la méthode double faisceau.

## 2.5.6 - Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Le but de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est de mesurer la quantité de lumière absorbée par un échantillon, en fonction de la longueur d'onde incidente. Le principe repose sur l'envoi d'une longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge sur le substrat afin de déterminer la transmission ou la réflectance, dans notre cas le substrat correspond au VO<sub>2</sub> déposé sur quartz. Cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences, et on mesure l'absorption par l'échantillon (figure II-17).

Le principe repose sur l'analyse du phénomène d'interférence produit par l'interféromètre de Michelson. Un faisceau incident est envoyé sur un miroir semi-réfléchissant ce qui va avoir comme conséquence de diviser le faisceau en deux parties l'une va aller sur un miroir fixe et l'autre sur un miroir mobile, puis le faisceau est recombinaé et est ensuite redirigé sur l'échantillon et le détecteur. Un retard est alors créé par la partie transmise appelée phénomène d'interférence. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur calcule pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde.

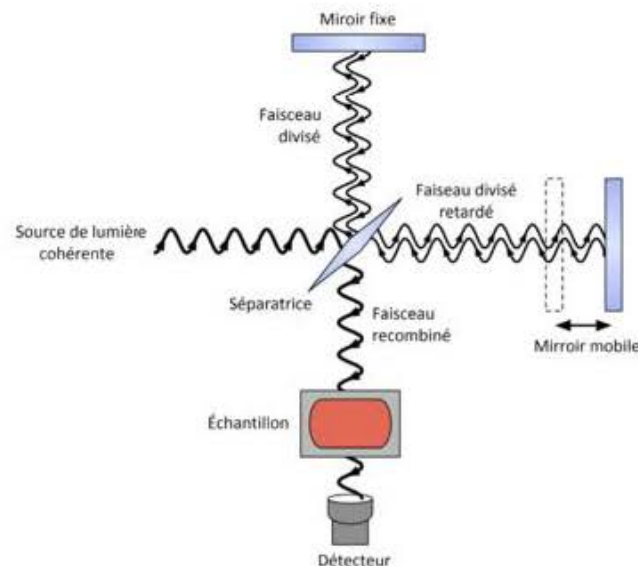
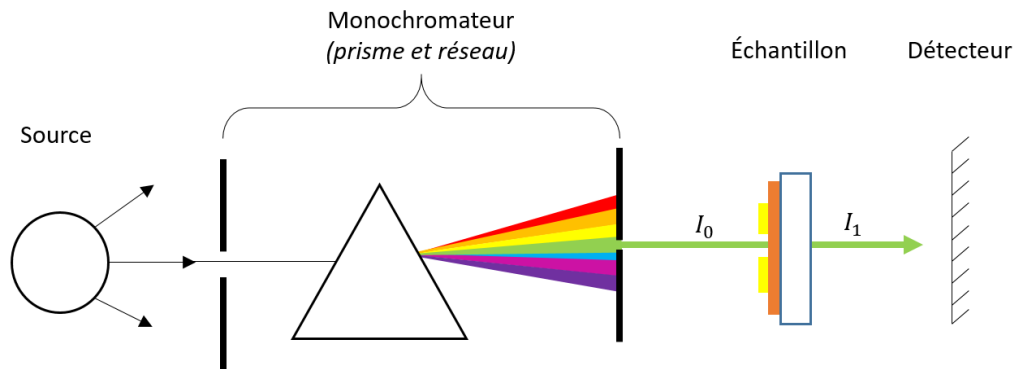


Fig. II-17 : Schéma de principe de la FT-IR

## 2.5.7 - Spectroscopie d'absorbance et caméra infrarouge

### *Spectrophotométrie UV-visible-NIR*

La spectrophotométrie, une branche de la spectroscopie, est l'étude de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière. Dans le cas d'un spectrophotomètre l'objectif est de mesurer plusieurs grandeurs optiques comme la transmittance, l'absorbance ou encore la réflectance d'un échantillon. Le principe du spectrophotomètre (figure II-18) repose sur une source polychromatique dont les rayons sont envoyés dans un monochromateur, le faisceau de sortie est alors envoyé sur l'échantillon à analyser, l'intensité transmise est ensuite mesurée. Pour obtenir un spectre d'absorption complet, il est nécessaire de réaliser un balayage en longueur d'onde à l'aide du monochromateur.



*Fig. II-18 : Schéma de principe de la spectrophotométrie UV-Visible-NIR*

Dans les faits pour obtenir l'absorbance d'un échantillon pour une longueur d'onde donnée, un spectrophotomètre va mesurer la transmittance ( $T$ ) de l'échantillon comme étant le rapport de l'intensité du faisceau incident à celle du faisceau transmis ( $T(\lambda) = \frac{I_1(\lambda)}{I_0(\lambda)}$ ). Puis dans la majorité des cas le logiciel du spectromètre va appliquer la relation de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \log(T(\lambda)). \quad (2.9)$$

Le spectrophotomètre utilisé durant toutes les expériences réalisées est le *Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR* dont la plage d'utilisation est de 175 nm à 3000 nm. La principale raison de l'utilisation d'un spectrophotomètre dans ce projet dont les résultats sont

présentés dans le chapitre 4 est de mesurer l'absorbance de nos échantillons afin de déterminer la longueur d'onde de leur résonance plasmonique.

#### *Caméra infrarouge*

Le principe de la caméra infrarouge ou caméra thermique repose sur la mesure du rayonnement infrarouge émis par les corps qui change en fonction de la température (loi de Planck). La caméra infrarouge utilisée durant les mesures de température présentées dans le chapitre 4 est une caméra infrarouge *FLIR A65* dont les caractéristiques sont les suivantes : une sensibilité thermique de  $<0,05^{\circ}\text{C}$  et une résolution spatiale de 0,68 mrad, ce qui est largement suffisant pour des mesures de température globale sur l'ensemble de nos échantillons.

# CHAPITRE 3 : PROCÉDÉ DE FABRICATION

## 3.1 - Introduction : géométrie et placement des nanoparticules

La conception des échantillons repose sur des techniques fiables et reproductibles qui sont, d'un côté la technique d'ablation laser pulsé (PLD) en double faisceau pour le dépôt de couche mince de  $\text{VO}_2$ , et de l'autre la technique de lithographie par faisceau d'électrons et l'évaporateur par faisceau d'électrons pour les nanoparticules d'or ou d'aluminium. Le dépôt du  $\text{VO}_2$  se fait sur un substrat de quartz de dimension  $1 \text{ cm}^2$ , la surface est dictée par les capacités de dépôt du  $\text{VO}_2$  par la méthode de la PLD en double faisceau qui ne peut excéder une surface de dépôt de  $1 \text{ cm}^2$ .

### *Différentes méthodes de positionnement des nanoparticules d'or ou d'aluminium*

Concernant le choix du placement des nanoparticules dans cette étude, 3 procédés de fabrication différents ont été envisagés. La première méthode (Fig. III-1 (a)) de fabrication consiste à déposer du  $\text{VO}_2$  sur un substrat transparent comme le quartz, puis de venir déposer dessus les nano-objets d'or ou d'aluminium en faisant dans un premier temps une lithographie par faisceau d'électrons puis en venant déposer le métal par évaporation par faisceau d'électron. Il est à noter qu'avec cette méthode la surface d'interface entre le  $\text{VO}_2$  et le plasmon ne représente qu'un disque de surface. Néanmoins c'est une méthode qui a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, ce qui en fait une technique couramment utilisée [67].

La seconde méthode (Fig. III-1 (b)) réalisée consiste à graver le  $\text{VO}_2$  par une technique de gravure plasma de type RIE (*Reactive-ion etching*), puis une fois ces « trous » réalisés on dépose de l'or ou de l'aluminium à l'intérieur avec les mêmes techniques vues précédemment. Avec cette méthode la surface d'interface entre le  $\text{VO}_2$  et l'effet plasmon serait sur toute la surface du cylindre. La surface d'interaction avec la deuxième méthode étant plus grande que la première on pourrait s'attendre à des effets plus importants.

Enfin la dernière méthode (Fig. III-1 (c)) consiste dans un premier temps à déposer les nanoparticules sur un substrat transparent comme le quartz avec une méthode de lithographie par faisceau d'électrons puis de venir déposer l'or ou l'aluminium par évaporation, puis dans un second temps de venir déposer le  $\text{VO}_2$  par-dessus. Il a aussi été décidé pour un certain nombre d'échantillons de déposer des nano-objets sur un substrat de quartz mais de ne pas les recouvrir de  $\text{VO}_2$ , ces échantillons serviront de banc de test à la caractérisation plasmonique.

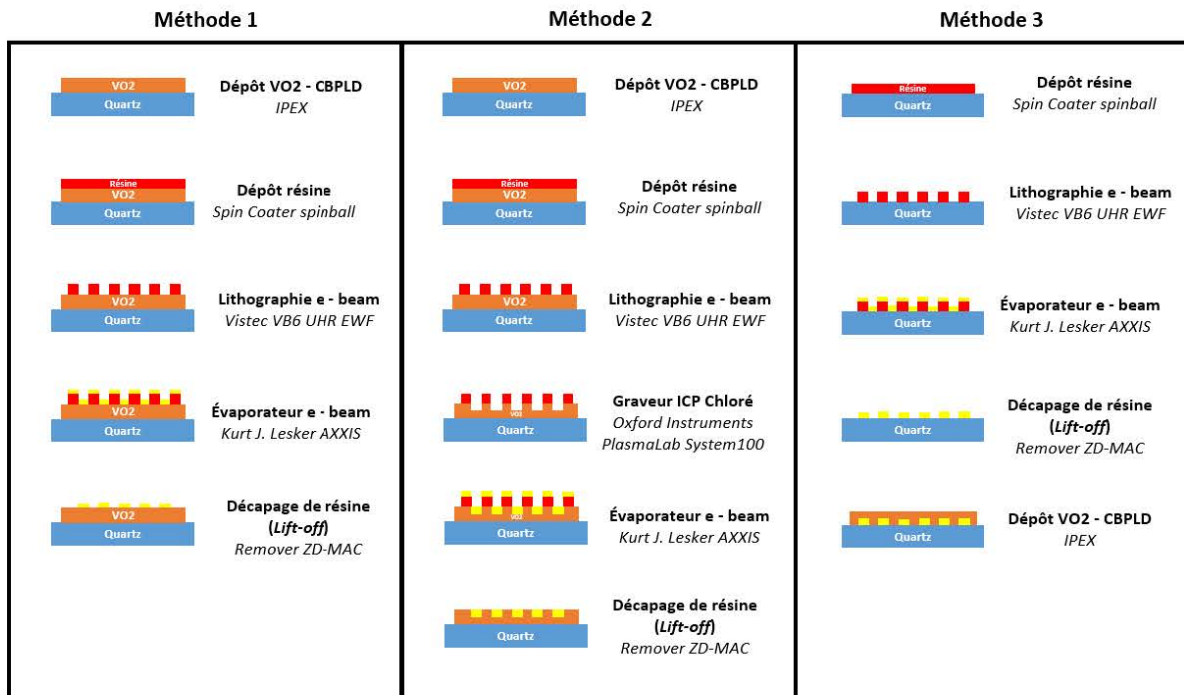


Fig. III-1 : Schéma résumant les différentes méthodes de dépôt des nano-objets en interaction avec le  $VO_2$  sur un substrat de Quartz

### Formes et tailles des nanoparticules

En termes de géométrie de fabrication des nano-objets, il peut y avoir une grande variété de forme due au procédé utilisé qui permet une grande diversité de formes. L'une des formes la plus étudiée dans la littérature plasmonique sont les nanoparticules de forme cylindrique. Ces nanoparticules ont l'avantage d'être facile à réaliser et d'avoir une très bonne résolution en lithographie.

On peut aussi réaliser d'autres formes comme des parallélépipèdes, en revanche contrairement au forme cylindrique les parallélépipèdes ont une résolution plus faible quand on les produit avec un procédé de lithographie. En effet, il est difficile en taille nanométrique d'obtenir des profils bien droits au niveau des pointes, c'est pour cette raison que l'on préfère souvent réaliser des bâtonnets en arrondissant un peu les angles. Concernant les tailles des nano-objets, contrairement aux applications biomédicales qui elles peuvent être contraintes par les longueurs d'onde qu'elles utilisent avec comme par exemple les sphères qui ont une longueur d'onde d'absorption plasmon qui n'est pas transmise par les milieux biologiques, il n'y a pas de contraintes particulières dans notre cas d'étude sur la taille. Travailler avec des formes allongées permet de bénéficier de champ plus intense. Finalement, tout va dépendre de la méthode de synthèse utilisée.



Dans notre cas deux motifs différents ont été retenus, l'un comportant des **plots circulaires** (Fig. III-2 (A)) et l'autre des **bâtonnets** (Fig. III-2 (B)). Dans chaque motif il y a 4 zones distinctes où les dimensions des objets changent, ces zones ont une surface de  $1.5 \text{ mm}^2$ . Cette configuration permet dans un échantillon d'obtenir 4 zones de travaux différentes. Dans le motif comportant des plots circulaires, le diamètre de ces plots varie de 50 à 200 nm avec une incrémentation de 50 nm. Pour le deuxième motif, c'est le rapport des parallélépipèdes qui varie de 1.5 à 4 en gardant constant un côté à 50 nm.

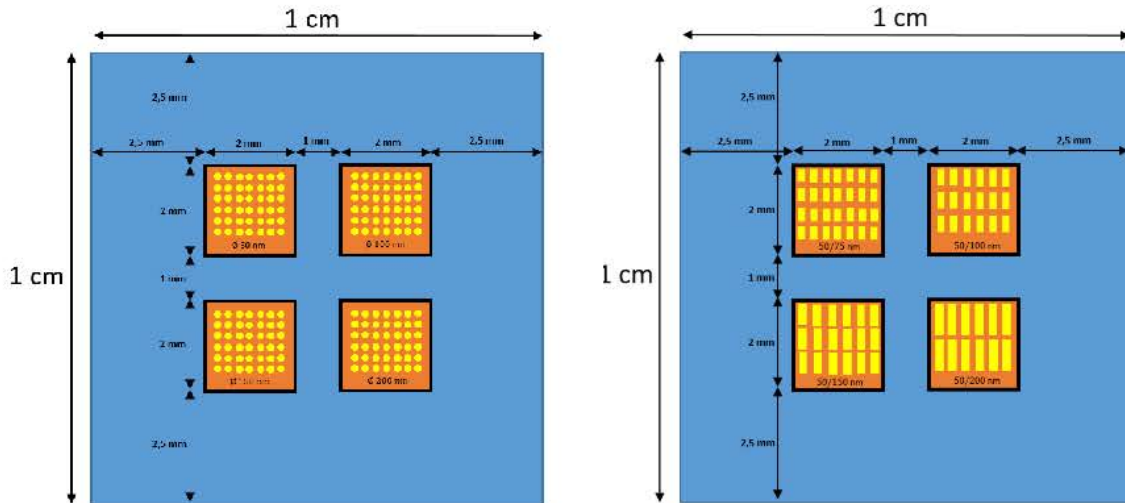


Fig. III-2 : Schémas de placement des deux motifs, (A) plots circulaires et (B) parallélépipèdes.

Comme vue précédemment, les bords des bâtonnets ne pouvant pas à l'aide de la lithographie par faisceau d'électrons avoir des sommets bien francs, il a été décidé dès le départ de les arrondir. Toutefois, le fait d'arrondir les bords des bâtonnets donne l'avantage de pouvoir supprimer les modes plasmons de haute énergie.

#### *Interaction entre les nanoparticules*

Le couplage entre les nano-objets métalliques peut jouer un rôle important dans la réponse d'un ensemble de particules, ceci fut d'ailleurs étudié notamment en stationnaire et en transitoire [68]. Les auteurs ont disposé des nanoparticules d'or avec un pas de 500 nm entre chaque nanoparticule, ce qui est plus court que la longueur d'onde d'utilisation qui était de 600 nm, afin d'éviter selon les auteurs les effets de diffraction dans les mesures de transmission. Un couplage dipôle-dipôle va modifier les propriétés du plasmon, si les nano-objets sont suffisamment proches des uns des autres (équivalents à la taille des nanoparticules) alors il n'y a pas d'inconvénients. La distance bord à bord doit être du même ordre de grandeur que les nanoparticules et ne pas dépasser la longueur d'onde d'utilisation. C'est pour cette raison que dans notre cas la distance bord à bord fut fixée à 250 nm.

## 3.2 - Dépôt du VO<sub>2</sub> par ablation laser pulsée (PLD)

### 3.2.1 - Préparation des échantillons avant dépôt du VO<sub>2</sub>

La première étape consiste à nettoyer les substrats de quartz, c'est l'une des étapes les plus importantes du procédé de fabrication. Étant donné que la taille des nano-objets visée est de l'ordre de grandeur de quelques dizaines de nanomètres, si des particules restent en surface sur les échantillons de quartz cela peut avoir des conséquences et la moindre impureté pourrait venir affecter les résultats. De plus, chaque étape du processus de fabrication peut amener son lot de particules ou de défaut (Fig. III-3), il est donc primordial de les limiter dès le début du processus. Le nettoyage doit donc être réalisé avec rigueur, pour cela les substrats de quartz sont nettoyés à l'aide du bain chimique, comme suit :

- *Acétone 5min avec ultrason (notamment pour enlever la résine de protection pour la découpe)*
- *IPA 5min avec ultrason*
- *Rinçage EDI*
- *Nanostrip, 20min*
- *Rinçage EDI à une température de 40-45°C pendant 5min*
- *Rinçage EDI et séchage avec l'Azote*

Une des difficultés à prendre en compte est la manipulation des échantillons qui rend ainsi le nettoyage d'autant plus important. En effet, manipuler les échantillons de 1 cm<sup>2</sup> sans pour autant les affecter est relativement difficile. Il est donc primordial de ne surtout pas négliger le nettoyage.

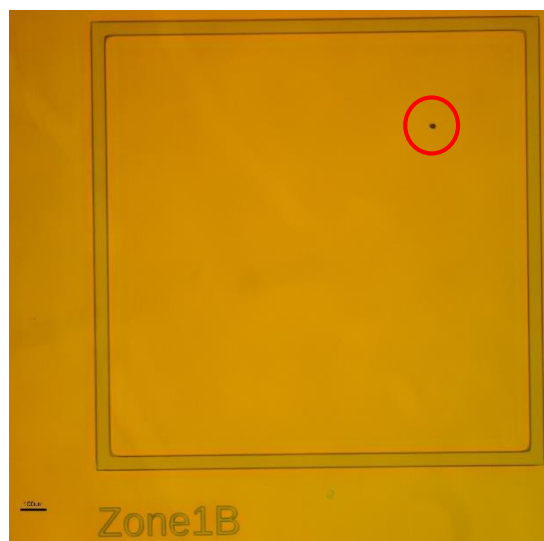
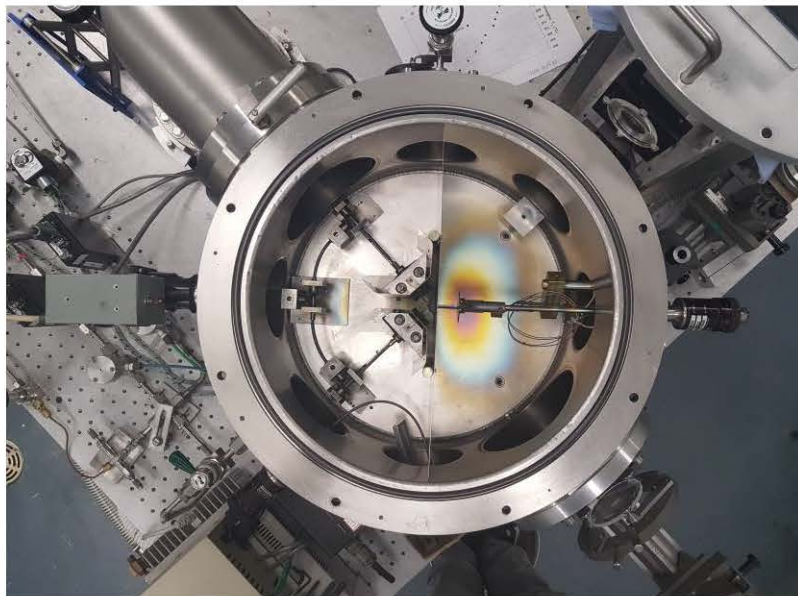


Fig. III-3 : Exemple de défaut/impureté observé au microscope optique

Une fois les différents échantillons nettoyés, la deuxième partie consiste à déposer le VO<sub>2</sub>. Pour cela nous avons utilisé la méthode par PLD de deux façons différentes, la première fut réalisée avec le PVD 3000 pour le dépôt du VO<sub>2</sub> en simple faisceau et la seconde par l'IPEX pour le dépôt du VO<sub>2</sub> en double faisceau. Le PVD 3000 n'a été utilisé que pour la réalisation de différents tests, comme des tests de gravure ou de lithographie UV ou par faisceau d'électrons, tous les autres échantillons sont déposés avec l'IPEX en double faisceau.

### 3.2.2 - Dispositif expérimental et protocole de dépôt du VO<sub>2</sub>

Le dépôt du VO<sub>2</sub> par la méthode du double faisceau est réalisé à l'aide d'un dispositif expérimental qui possède 5 éléments principaux : une chambre à vide, un système d'arrivée du gaz, un laser Krf d'une longueur d'onde 248 nm, deux cibles de vanadium, un système de chauffage permettant de chauffer le substrat à la bonne température de croissance du VO<sub>2</sub>.



*Fig. III-4 : Image du dispositif expérimental (IPEX) servant au dépôt du VO<sub>2</sub> par la méthode double faisceau.*

#### *Protocole de dépôt du VO<sub>2</sub>*

La première étape consiste à déterminer la tache focale des deux faisceaux laser arrivant sur les cibles de vanadium. Pour cela, il faut régler le laser à une fréquence de 1 Hz, positionner un carton d'encre bleue au niveau de la cible de vanadium. Au bout d'une impulsion, l'encre au niveau de la tache focale va s'évaporer. Après cette étape, il ne reste plus qu'à mesurer la tache focale à l'aide d'un oculaire et d'une règle graduée et

refaire la manip pour le deuxième faisceau laser. Il est important d'avoir la même tache focale sur les deux cibles sinon il y aura une asymétrie au niveau des plumes de plasma qui conduira à un mauvais dépôt (dépôt non uniforme, présence de gouttelettes fondues, etc.).

Une fois les taches focales mesurées, il faut déterminer l'énergie des faisceaux laser à l'intérieur de la chambre. Pour cela en prenant la fluence laser qui est l'énergie du tir par unité de surface souhaitée (ex. 3J/cm pour l'obtention du VO<sub>2</sub>) et la valeur de la tache focale, on calcule l'énergie nécessaire pour l'ablation des cibles de vanadium à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Energie} = \text{fluence laser} \times \text{tache focale mesurée}$$

L'énergie du laser étant atténuée quand le faisceau rentre dans la chambre il ne suffit pas d'entrer la valeur calculée dans la console du laser. Pour que l'énergie à l'intérieur soit la bonne il est nécessaire d'utiliser un wattmètre, de le placer à l'intérieur de la chambre et de régler l'énergie en sortie du laser pour qu'elle permette une fois atténuée par le jeu optique de correspondre à l'intérieur de la chambre à l'énergie souhaitée. Pour régler l'énergie du laser il faut faire varier la tension, ce qui a pour effet de changer l'énergie laser. Une fois la bonne énergie laser trouvée, il faut rentrer la valeur dans la console du laser dans l'option *stabilize*, ce qui aura pour effet de toujours maintenir constante la même énergie rentrée dans la console. Ensuite rentrer le nombre d'impulsions laser souhaité pour le dépôt et le réglage du laser sera fini.

Une fois le laser réglé il ne reste plus qu'à placer le substrat. Il est très important de vérifier que le substrat est bien en contact avec la céramique, une mauvaise adhésion thermique aura comme conséquence d'obtenir un mauvais VO<sub>2</sub> (Fig. III-6).

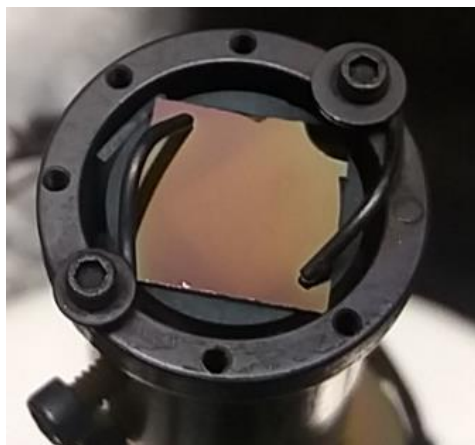


Fig. III-5 : Image du porte-substrat après un dépôt de VO<sub>2</sub>.

Après avoir placé le substrat, refermer la chambre et lancer le pompage ainsi que le chauffage et activer la rotation des cibles. Une fois les paramètres réglés réaliser pendant 5 à 10 min un tir laser sur les cibles de vanadium à une fréquence de 10 Hz

afin de nettoyer les cibles, il faut s'assurer de bien mettre le cache devant le substrat pendant cette étape. Après cette opération régler la pression (ex. 8 mTorr O<sub>2</sub> + 32 mTorr Ar, pour du VO<sub>2</sub>). Une fois tous ces réglages finis, lancer le dépôt. Rester à proximité durant toute la durée du dépôt afin de s'assurer que les paramètres restent constants, notamment la température et la pression (voir Annexe 2 pour plus de détails concernant le procédé utilisé).

Les paramètres servant à l'obtention d'une bonne qualité de VO<sub>2</sub> en configuration double faisceau ont déjà fait l'objet d'un travail d'optimisation entrepris précédemment par des membres de l'équipe [62] afin d'obtenir une bonne qualité de VO<sub>2</sub>. À noter que les paramètres pour la température de consigne sont donnés à titre indicatif et peuvent varier en fonction de l'état du module chauffant (*heater*), c'est pour cela qu'il est recommandé de réaliser en début de session un calibrage du module chauffant.

Tableau III-1 : Paramètres utilisés pour le dépôt du VO<sub>2</sub> sur les substrats de Quartz

Simple faisceau	Double faisceau
Temps de dépôt : 1h	Temps de dépôt : 1h (100 000 pulse)
Température du substrat : 450°C	Température du substrat : 500°C
Pression : 15 mbar	Gaz inséré : O <sub>2</sub> + Ar
Gaz inséré : O <sub>2</sub>	Pression : 40 mTorr (8mTorr O <sub>2</sub> + 32mTorr Ar)
Fluence laser : 2 J/cm <sup>2</sup>	Fluence laser : 3 J/cm <sup>2</sup>
Fréquence : 10 Hz	Fréquence : 30 Hz

À la fin du dépôt, couper l'arrivée de l'oxygène et de l'argon puis éteindre le *heater*. Désactiver la pompe seulement quand la température du substrat est revenue à une température de 150°C au minimum, sinon l'air réintroduit dans la chambre va avoir comme effet de modifier les propriétés du VO<sub>2</sub> notamment en obtenant une phase parasite comme le VO<sub>2</sub>(B) (Fig. III-6).

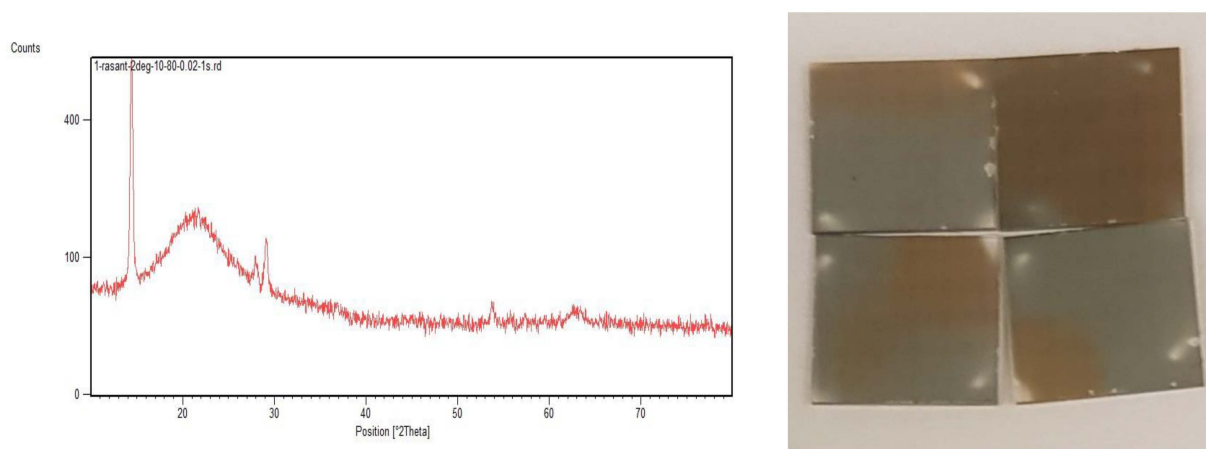


Fig. III.6 : Exemple de mesure XRD d'un échantillon de VO<sub>2</sub> avec la présence d'un pic parasite.

### 3.2.3 - Résultats de caractérisation des dépôts de VO<sub>2</sub> par double faisceau

Après avoir réalisé la synthèse de VO<sub>2</sub> sur différents substrats de quartz, il est nécessaire de s'assurer de la qualité des couches minces de VO<sub>2</sub>. Pour cela une série de caractérisations est réalisée. Notamment, des mesures XRD sont réalisées pour mesurer la signature du VO<sub>2</sub> et s'assurer qu'il n'y a pas de phase parasite présente sur l'échantillon comme vu précédemment. Des mesures électriques sont également effectuées pour s'assurer que la température de transition du VO<sub>2</sub> est bien celle attendue autour de 68°C et s'assurer que l'ordre de grandeur de la résistivité entre la phase isolante et la phase métallique est bien la bonne, environ quatre ordres de grandeur d'après la littérature [69]. Des mesures AFM sont réalisées afin de déterminer la rugosité des couches minces, dans des applications plasmoniques la taille des grains de VO<sub>2</sub> est importante en raison du fait que les dimensions des nano-objets sont proches de la dimension des grains de VO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus de toutes ces caractérisations sont présentés ci-dessous.

#### *Résultat Caractérisation XRD*

Les mesures XRD (Fig. III-7) des films de VO<sub>2</sub> par ablation laser double faisceau montre la présence des pics caractéristiques du VO<sub>2</sub>(M) soit les pics à  $2\theta = 27.9^\circ, 37.1^\circ, 39.9^\circ, 44.7^\circ, 53.1^\circ, 55.7^\circ, 57.7^\circ, 65.2^\circ, 70.4^\circ$  qui correspondent au spectre de référence du Vanadium(IV) oxyde (ref. 01-074-1642). L'intensité du pic caractéristique du VO<sub>2</sub>(M) aux alentours de  $27^\circ$  est fonction de l'épaisseur de la couche déposée. Dans le cas présent, trois épaisseurs de couches différentes ont été déposées (50, 120, 250 nm), ce qui explique la différence d'intensité observée.

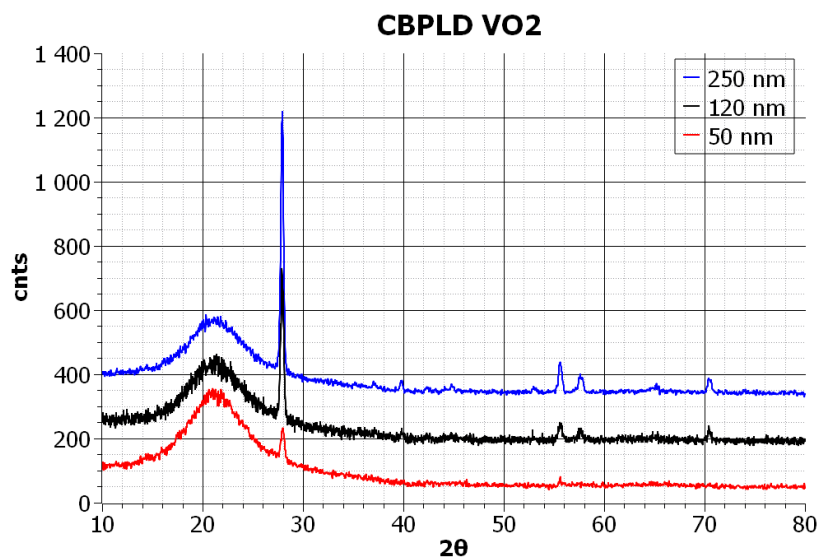


Fig. III-7 : Résultat de mesure XRD pour différentes épaisseurs de VO<sub>2</sub>.

### Résultat Caractérisation électrique du VO<sub>2</sub> (4 pointes)

Les résultats des mesures électriques (Fig. III-8) de ces mêmes couches de VO<sub>2</sub> déposées sur quartz par ablation laser en configuration double faisceau, montrent un bon switch du VO<sub>2</sub> autour de 68°C. De plus, l'ordre de grandeur observé est celui attendu pour du VO<sub>2</sub>(M) c'est-à-dire 3 à 4 ordres de grandeur. Les différences observées sont dues aux différentes épaisseurs de couche du VO<sub>2</sub> déposées. La température de transition a été calculée en se basant sur la moyenne des dérivées en chauffant et en refroidissant le VO<sub>2</sub>.

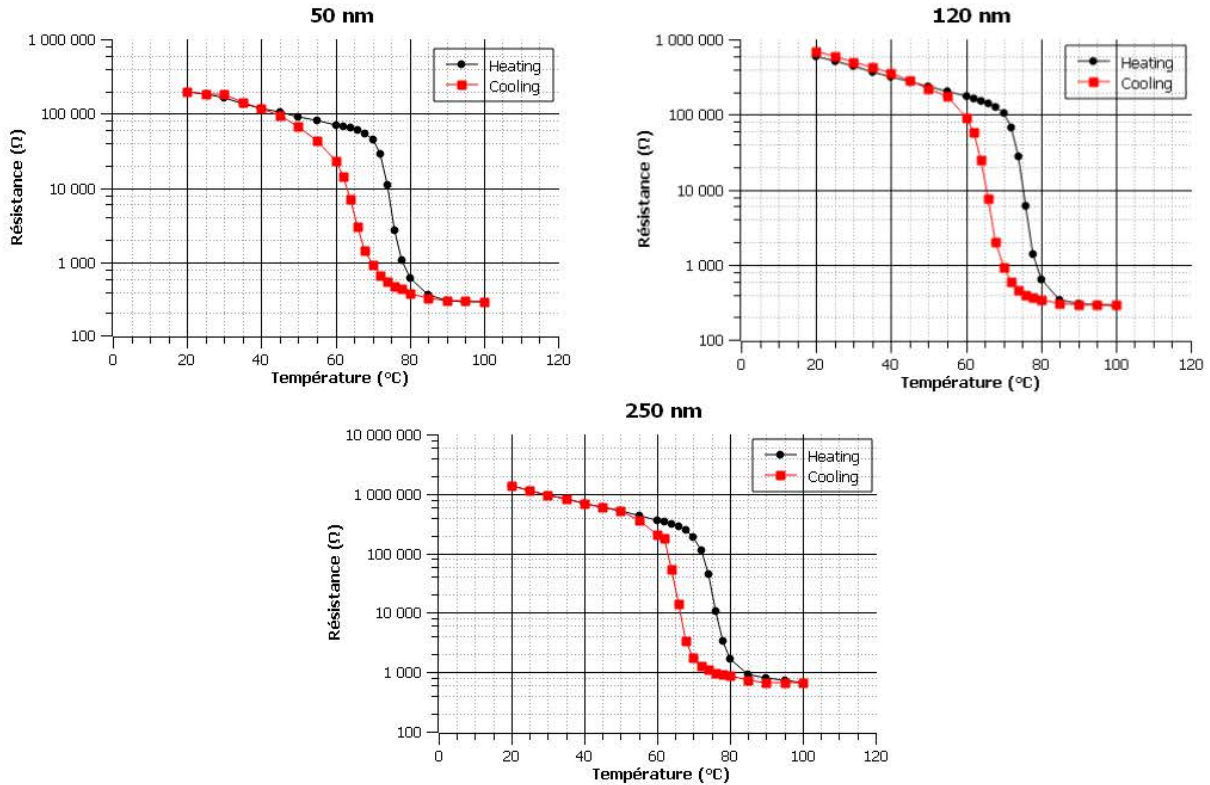


Fig. III-8 : Mesure électrique 4 pointes pour différentes épaisseurs 50, 120, 250 nm

### Caractérisation AFM et FT-IR du VO<sub>2</sub>

Les mesures AFM (Fig. III-8) ont montré une relative bonne rugosité du VO<sub>2</sub> par double faisceau comparé à la rugosité d'une PLD dite « classique » simple faisceau. En effet, un RMS de 10nm pour le double faisceau est obtenu contre un RMS de 40nm pour une PLD simple faisceau. Ce qui se traduit par un facteur 4 de rugosité entre la technique du double faisceau et la technique simple faisceau. Montrant ainsi une taille de grain de VO<sub>2</sub> beaucoup plus petite par double faisceau ce qui est grandement recherchée pour les applications plasmoniques pour éviter des effets parasites.

Concernant les mesures optiques dans l'infrarouge (Fig. III-9), la caractérisation du VO<sub>2</sub> double faisceau a montré un comportement normal changeant de phase avec une réflectance passant de 80% en phase métallique à 50% en phase isolante et ceux pour une longueur d'onde de 2500 nm. Toutes ces différentes mesures ont permis de confirmer la

bonne qualité des dépôts de  $\text{VO}_2$  par double faisceau. Une bonne qualité de couche de  $\text{VO}_2$  est essentielle pour la suite des recherches.

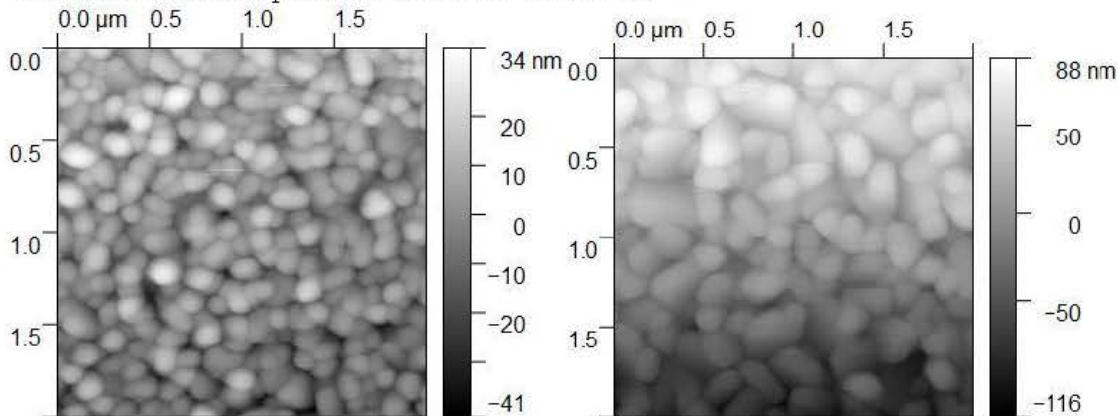


Fig. III-9 : Mesure AFM (A)  $\text{VO}_2$  double faisceau et (B) simple faisceau.

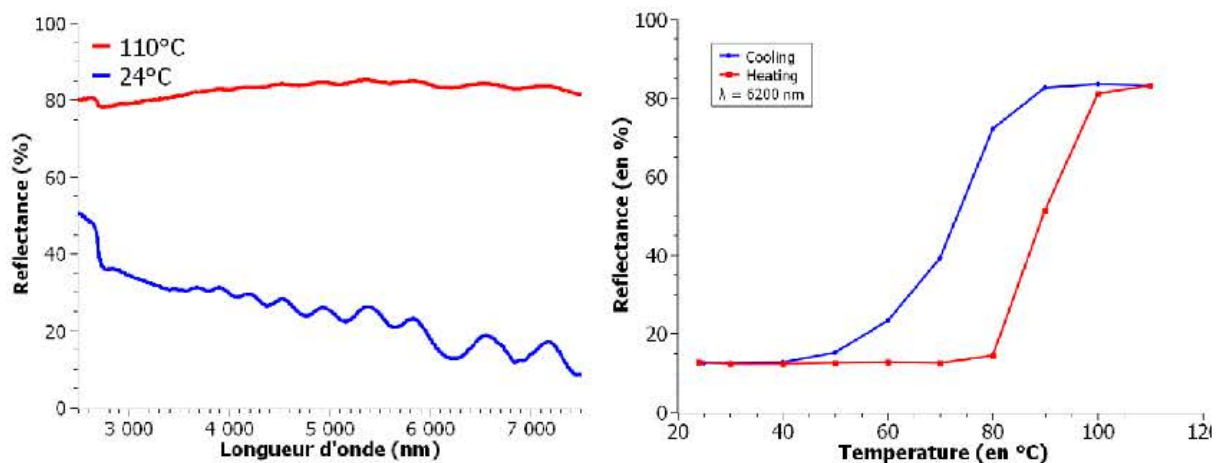


Fig. III-10 : Mesure FT-IR du  $\text{VO}_2$  double faisceau (A) de 2500 à 7500 nm, (B) réflectance en fonction de la température pour une longueur d'onde de 2500 nm.

#### Résultat de la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

La réalisation d'un premier spectre de survol (figure III-11), sert de base à la détermination de la composition chimique élémentaire des échantillons. Chaque élément du tableau périodique a un ou plusieurs niveaux d'énergie, cela se traduira par l'apparition de certains pics. Pour cela un premier survol en énergie de liaison est effectué de 0 à 1100 eV (figure III-11), une première analyse des pics montre la présence de vanadium et d'oxygène sur l'échantillon mesuré. Le spectre du film de  $\text{VO}_2$  déposé sur un substrat de quartz montre une quantité importante d'oxydes V (V). Une hypothèse pouvant expliquer cette présence est l'oxydation à l'air de la surface de l'échantillon.



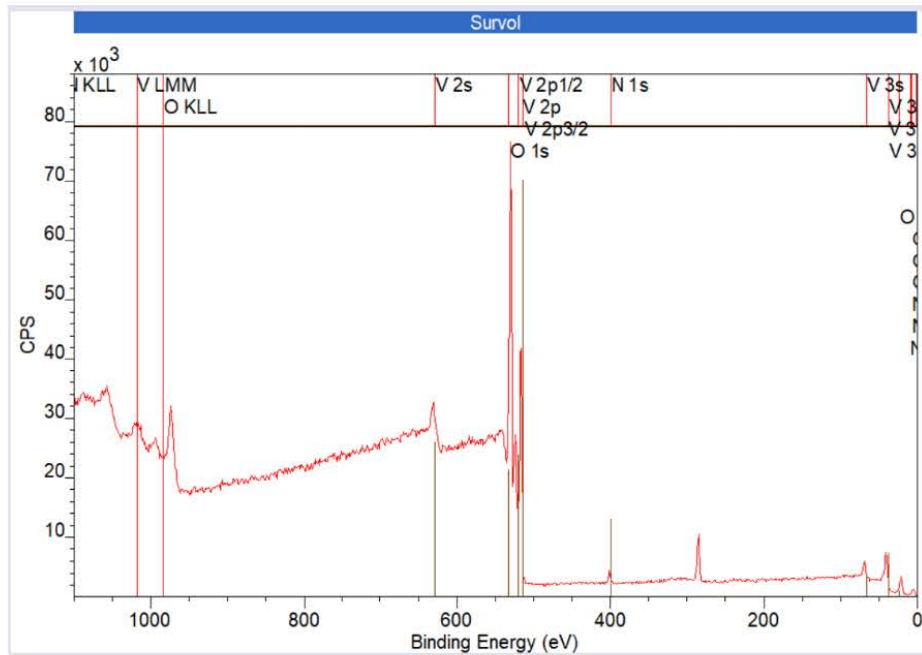


Fig. III-11 : Exemple d'une mesure XPS en survol de la cible avant nettoyage

La présence du petit pic de  $N_2$  autour des 400 eV sur la figure III-11 n'était pas prévue, pour expliquer sa présence il est probable que de l'azote aurait pu s'accrocher en surface quand les échantillons étaient à l'air libre. Afin de confirmer cette hypothèse la surface de l'échantillon dans l'enceinte de L'XPS est nettoyée pendant 5 minutes puis l'analyse est relancée. On remarque sur la figure III-12 l'absence du pic de  $N_2$  autour des 400 eV, confirmant ainsi l'hypothèse selon laquelle de l'azote s'était bien déposé en surface.

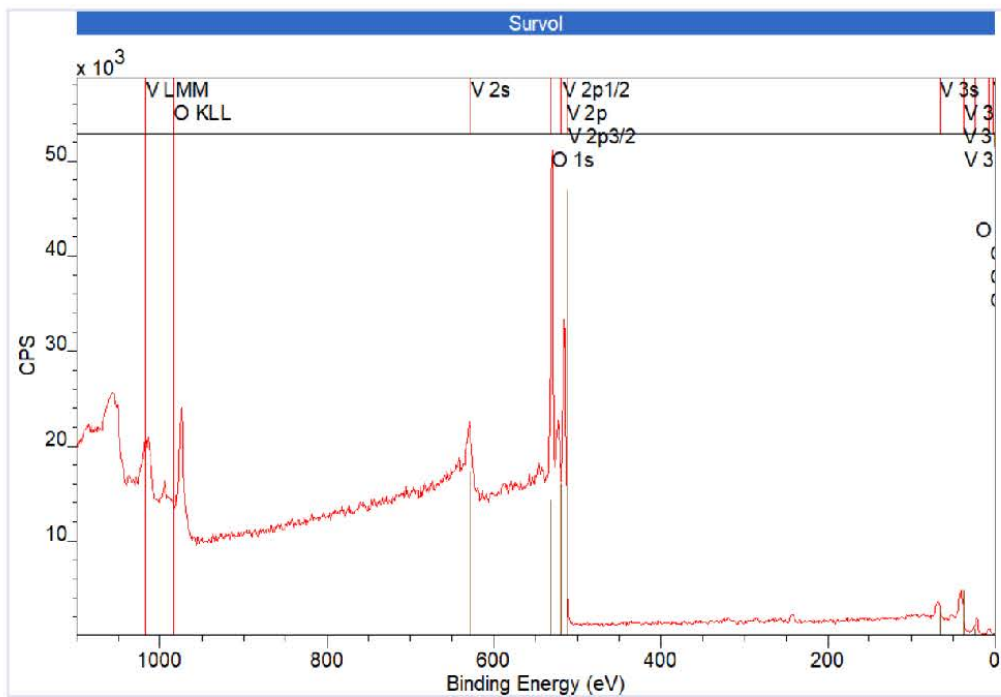


Fig. III-12 : XPS après nettoyage de l'échantillon

Une fois l'analyse qualitative finie on a réalisé une analyse quantitative sur certaines zones du spectre notamment autour des pics de V et O. En survolant les régions que l'on souhaitait, la vitesse des électrons est diminuée afin d'obtenir une meilleure résolution des pics.

### 3.3 - Lithographie par faisceau d'électrons

Avant de réaliser la lithographie par faisceau d'électrons sur les échantillons de VO<sub>2</sub> produits en double faisceau, il faut s'assurer que les motifs dessinés sur ordinateur ressortent correctement une fois la lithographie réalisée. Pour cela une première lithographie par faisceau d'électrons est réalisée sur du VO<sub>2</sub> déposé sur un substrat de Silicium afin de pouvoir voir plus facilement au microscope électronique les dimensions. La dissipation des charges sera plus simple avec un substrat de silicium plutôt qu'avec un substrat de quartz isolant, le contraste sera ainsi de bien meilleure qualité. Le premier dessin servant de test est constitué de ligne de même dimension que les motifs finaux, soit des lignes ayant une largeur de 50, 100, 150 et 200 nm.

Après la lithographie on observe au microscope électronique les dimensions des différents motifs (Figure III-13) on remarque, que les dimensions des motifs ne sont pas tout à fait respectées, il mesure en moyenne 10 nm de plus que sur le dessin. Cela est dû en partie au calibrage en énergie du faisceau qui est à régler en fonction de l'épaisseur de résine. Ce changement de dimension est à prendre en compte lors de la conception du dessin. Pour obtenir les dimensions souhaitées une solution simple est de compenser directement en amont sur le dessin. Par exemple, un cercle dessiné sur ordinateur avec un rayon de 100 nm va ressortir après la lithographie par faisceau d'électrons à 110 nm, le dessin doit donc être de 90 nm afin d'obtenir en sortie de lithographie un rayon plus proche des 100 nm. À noter que le logiciel utilisé pour dessiner les motifs sur ordinateur est AutoCAD.

Un autre test a porté sur le dosage nécessaire afin d'écrire toute la résine en profondeur, les motifs ont été répétés 5 fois en faisant varier la dose (uC/cm<sup>2</sup>). On remarque sur la figure III-13 que pour des diamètres inférieurs à 50 nm, les motifs ne sont pas bien sortis et ne sont pas allés jusqu'au bout de la résine. Ce problème est dû à un dosage trop faible, mais attention un dosage trop important risque de dégrader la dimension en largeur, c'est donc un compromis à trouver. Il a été trouvé que pour une épaisseur de résine de 600 nm, qui est l'épaisseur utilisée pour les échantillons, il est nécessaire d'avoir une dose supérieure à 375 uC/cm<sup>2</sup> pour les dimensions supérieures à 100 nm et une dose de 525 uC/cm<sup>2</sup> pour les dimensions inférieures à 100 nm.

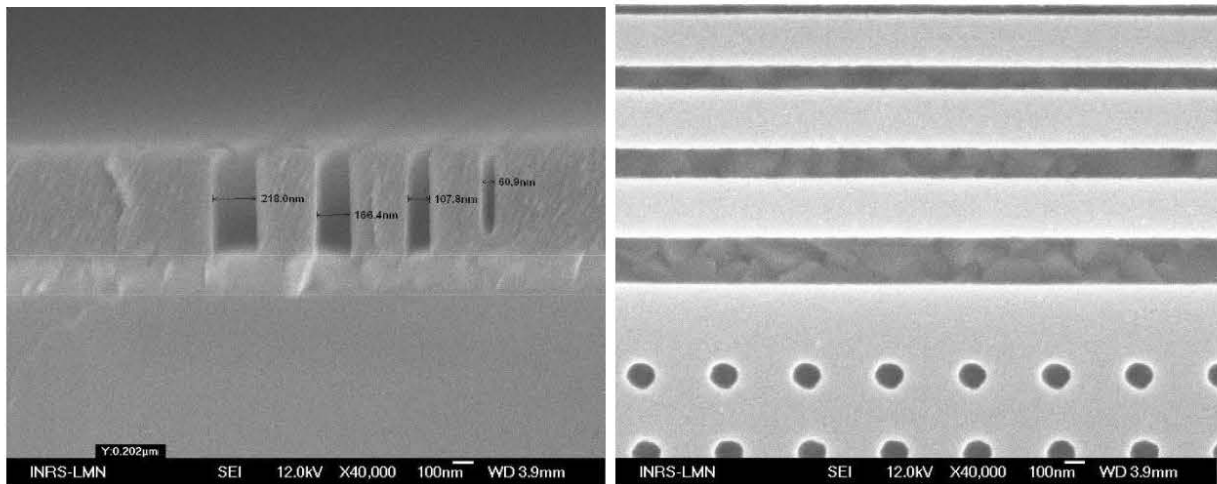


Fig. III-13 : Image au microscope électronique du profilé (A) et de la surface (B) montrant un problème de dosage pour les petits motifs.

#### *Problème rencontré*

Un des problèmes rencontrés fut la dissipation de charge, étant donné que le substrat est en quartz donc isolant et que le  $\text{VO}_2$  à température ambiante possède une phase quasiment isolante, les charges du faisceau d'électrons ne se dissipent pas. Pour remédier à ce problème il a été choisi de déposer sur la couche de résine une fine couche de chrome afin de pouvoir faciliter la conduction des électrons lors de la lithographie par faisceau d'électrons.

Un autre problème rencontré au fil de la production des échantillons fut de bien s'assurer que l'échantillon lors de la lithographie soit bien placé de manière à ce qu'il soit le plus à plat possible, si un écart trop important est présent de l'ordre de 50 micromètres cela peut faire échouer le processus de lithographie. Un échantillon peut ne pas être bien à plat si par exemple des résidus de colle servant à d'autres caractérisations sont restés sur le dos de l'échantillon.

#### *Développement de la résine*

Après l'exposition de l'échantillon par le faisceau à électrons il est nécessaire de réaliser le développement. Le développement est constitué de deux étapes. Premièrement, enlever la couche de chrome qui a été déposée sur la résine pour favoriser la dissipation des charges, pour cela on utilise le *CEP 200* pendant 30s puis il faut rincer à l'eau les échantillons. Ensuite dans un second temps, il faut utiliser le *ZED N50* pendant 2 min puis rincer à l'IPA les échantillons pendant 1 min.

## 3.4 - Gravure du VO<sub>2</sub> par plasma ICP

### 3.4.1 - Introduction à la gravure du VO<sub>2</sub>

Pour la méthode 2 de synthèse des nanoparticules plasmoniques d'or ou d'aluminium, l'un des défis fut de graver le VO<sub>2</sub> de manière efficace, c'est-à-dire avec un profil de gravure droit et uniforme, de manière à ne pas impacter la géométrie des nanoparticules souhaitée et ce de manière reproductible. Deux méthodes différentes de gravure ont été testées. La première méthode est une gravure dite purement physique, seul le bombardement des ions produits par le plasma cause la gravure, dans ce cas c'est l'argon qui joue ce rôle. La deuxième technique est une gravure dite chimique assistée par les ions où en plus de la gravure physique une réaction chimique opère entre le VO<sub>2</sub> et le gaz introduit. Le gaz utilisé est un mélange d'argon (Ar) et de dichlore (Cl<sub>2</sub>). Cette dernière technique a déjà été testée avec succès pour la gravure du VO<sub>2</sub> [70, 71].

Le travail effectué fut dans un premier temps de s'assurer que la gravure ne venait pas modifier les propriétés et la surface du VO<sub>2</sub>. Par la suite une étude paramétrique a été réalisée afin de déterminer les meilleurs paramètres pour la gravure de VO<sub>2</sub>, sachant que l'épaisseur visée de gravure est au maximum de 50 nm, cette valeur correspond à l'ordre de grandeur de l'épaisseur des nanoparticules. Les paramètres qui ont variés sont : la puissance, la proportion des gaz (100%, 75%+25%, 50% + 50%), le temps de gravure, la pression (6 et 15 mTorr). Enfin, les profils des gravures obtenus ont été caractérisés notamment en les observant au microscope électronique à balayage afin de déterminer les meilleurs paramètres de gravure.

### 3.4.2 - Matériels et méthodes

Les gravures de VO<sub>2</sub> ont été réalisées à l'aide d'un réacteur ICP (*Chlorine Etcher, Oxford Instruments PlasmaLab System100*) les échantillons de VO<sub>2</sub> ont été déposés sur un substrat de silicium par la méthode PLD en configuration simple faisceau (*PVD3000*) ou en configuration double faisceau (*IPEX*). Les épaisseurs de VO<sub>2</sub> déposées étaient de 200 nm et la surface des échantillons de 1 cm<sup>2</sup>. Concernant les méthodes de caractérisation des épaisseurs gravées, elles ont été réalisées en combinant des mesures end-pointe et imagerie au microscope électronique. Les différents paramètres expérimentaux utilisés dans la gravure du VO<sub>2</sub> sont résumés dans le tableau II-15 suivant :

Tableau II-2 : Paramètres expérimentaux de gravure pour le cas 1 et 2.

Paramètres	Cas 1 : (100% - Argon)	Cas 2 : (75% Argon + 25% Cl2)
Puissance RF	150 W	150 W
Puissance ICP	200, 600 W	200, 400, 600 W
Pression	15 mTorr	15 mTorr
Température	30°C	30°C
Gaz (proportion)	Argon (100%)	Argon(75%, 50%) + Cl2(25%, 50%)
Taux de gravure	5 nm/min	15 nm/min
Durée de gravure	12 min	3.30 min
Épaisseur de Gravure visée	50 nm	50 nm

### 3.4.3 - Résultat de l'interaction entre la gravure et le VO<sub>2</sub>

Avant de commencer l'étude de la gravure sur VO<sub>2</sub>, il est nécessaire de s'assurer que la gravure au chlore n'altère pas les propriétés du VO<sub>2</sub>. Pour vérifier cela, une caractérisation électrique et XRD avant et après la gravure sont réalisées (Fig. III-14 et III-15). La condition de gravure est la même que celle utilisée pour les échantillons, 50 nm a été gravé durant le processus.

Les mesures après la gravure n'ont pas montré de différence avec les mêmes mesures avant la gravure. Les résultats XRD ont montrés le même pic caractéristique du VO<sub>2</sub>(M) autour de 27.8° avec le même ordre de grandeur. De même avec la mesure 4 pointes, la résistivité électrique montre le même ordre de grandeur de switch avant et après la gravure. Il en va de même concernant la température de transition qui est toujours la même. Le faible écart mesuré à l'XRD après la gravure est dû au changement d'épaisseur du film, étant donné que la gravure a gravé 50 nm de VO<sub>2</sub>. L'écart de mesure observé pour la résistance électrique est quant à lui lié à la mesure 4 pointes, étant une mesure difficilement reproductible à l'identique, sachant que le placement des 4 pointes n'est pas forcément exactement au même endroit avant et après la gravure, ce qui explique les légers écarts observés.

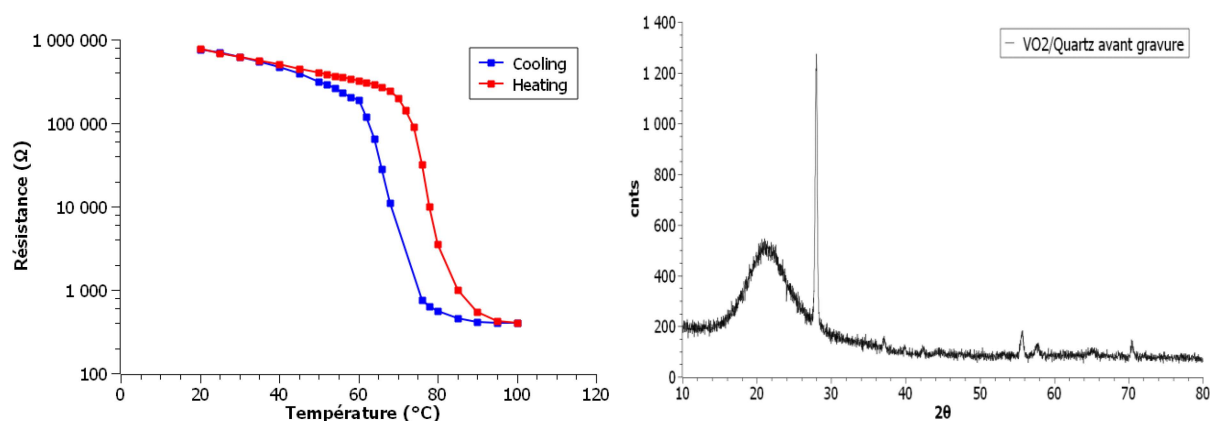


Fig. III-14 : Mesure électrique et XRD avant gravure par Cl<sub>2</sub>/Ar

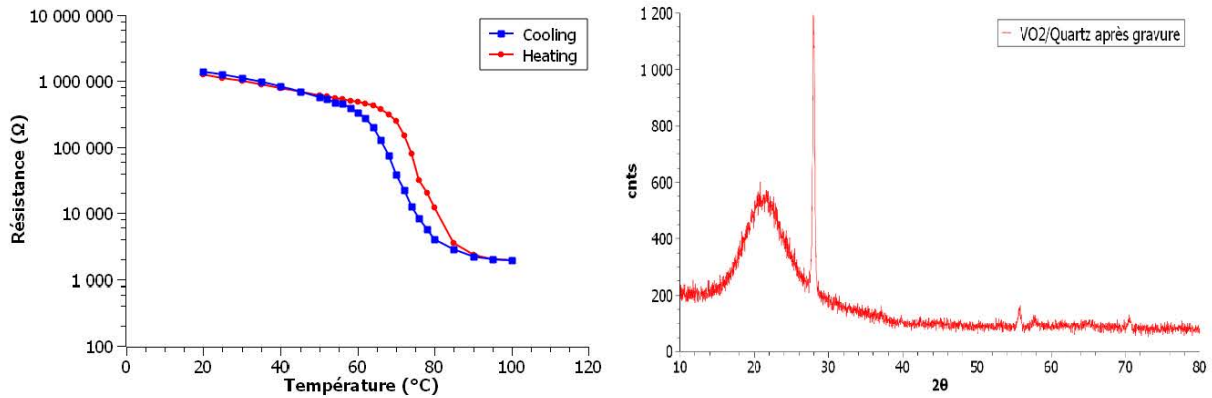


Fig. III-15 : Mesure électrique et XRD après gravure par Cl<sub>2</sub>/Ar

### 3.4.4 - Résultat de la gravure du VO<sub>2</sub> à l'argon

La première méthode testée est celle dite de la gravure « physique ». En effet, seul le bombardement des ions résultant du plasma a un impact sur le matériau gravé. La première partie des séries de tests consiste à effectuer une première gravure du VO<sub>2</sub>, afin de déterminer son taux de gravure. Pour cela on place un échantillon de VO<sub>2</sub> sur silicium à graver puis on observe avec la mesure *endpoint* quand la gravure a fini de graver le VO<sub>2</sub> et commence à atteindre la couche de silicium. Pour le savoir, la dérivée du signal *endpoint* devrait devenir relativement constante, montrant ainsi que la gravure a atteint le silicium (Fig. III-16).

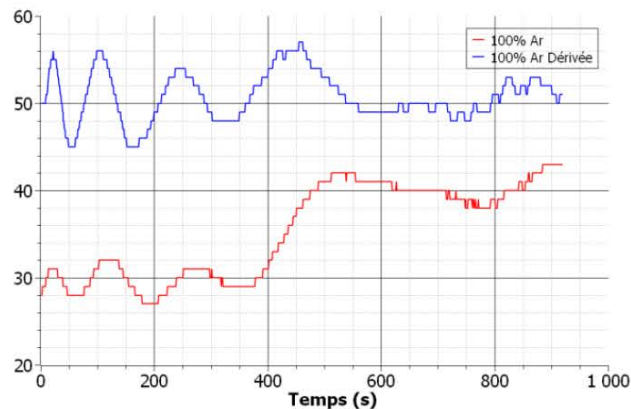


Fig. III-16 : Exemple de signal *endpoint* en gravure physique, le signal devient relativement constant autour des 600s montrant la fin de la couche de VO<sub>2</sub>

Une fois l'ordre de grandeur du taux de gravure déterminé il est nécessaire de vérifier la valeur au microscope électronique. Pour cela on place un échantillon de VO<sub>2</sub> déposé sur silicium dont on connaît précisément l'épaisseur du VO<sub>2</sub> déposé, puis on réalise une gravure partielle à l'aide du taux de gravure déterminé précédemment. Une fois le VO<sub>2</sub> gravé on réalise une coupe de l'échantillon, puis on observe son profil au microscope

électronique et on vérifie que la gravure effectuée correspond au taux de gravure mesuré à l'aide du signal *endpoint*.

Une fois le taux de gravure du  $\text{VO}_2$  connu avec précision, des tests de gravure avec une lithographie UV sont faits avant de réaliser les tests finaux sur lithographie par faisceau d'électrons. Pour cela, on dépose de la résine UV (*G21818*) sur un substrat de silicium avec une fine couche de  $\text{VO}_2$  dessus afin de s'assurer du bon comportement du profil de gravure de la résine. Après ce test on remarque que la gravure a été correctement réalisée (Fig. III-17).

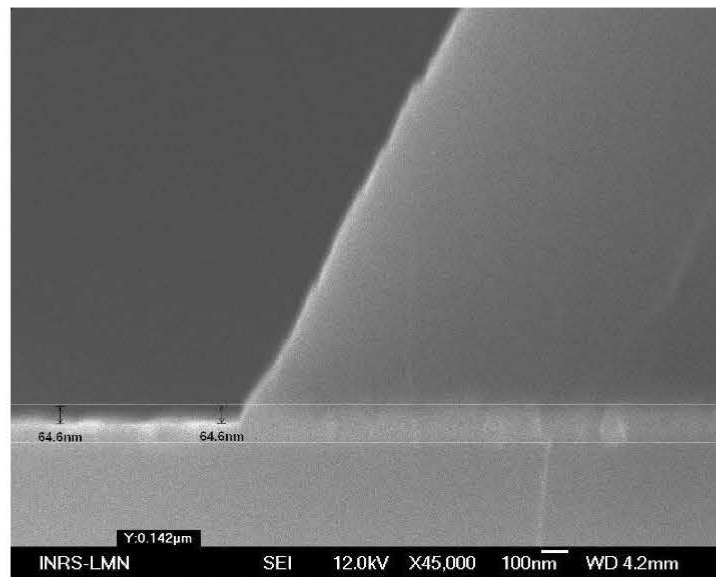


Fig. III-17 : Image SEM du profil après gravure.

Après tous ces tests on réalise la gravure sur des échantillons avec lesquels ont été réalisée une lithographie par faisceau d'électrons. L'épaisseur de résine déposée est de 600 nm. L'épaisseur de résine déposée fut l'un des problèmes rencontrés de par le fait que le taux de gravure de la résine est relativement important. Il est en effet nécessaire de garder une certaine épaisseur de résine après la gravure du  $\text{VO}_2$  pour la réalisation du *lift-off*.

Pour la suite et notamment au moment du *lift-off*, le profil de la résine doit être le plus droit possible afin de pouvoir retirer la résine facilement. Après le processus de gravure on remarque des profils non uniformes au niveau de la résine au microscope électronique (Fig. III-18), ces résultats de profils rendent le *lift off* très difficile à réaliser. C'est pourquoi en conclusion, au vu des mauvais résultats des profils des résines après la gravure physique, la gravure par l'argon a vite été abandonnée au profit de la gravure chimique au chlore qui présente un profil de gravure de la résine bien meilleur.

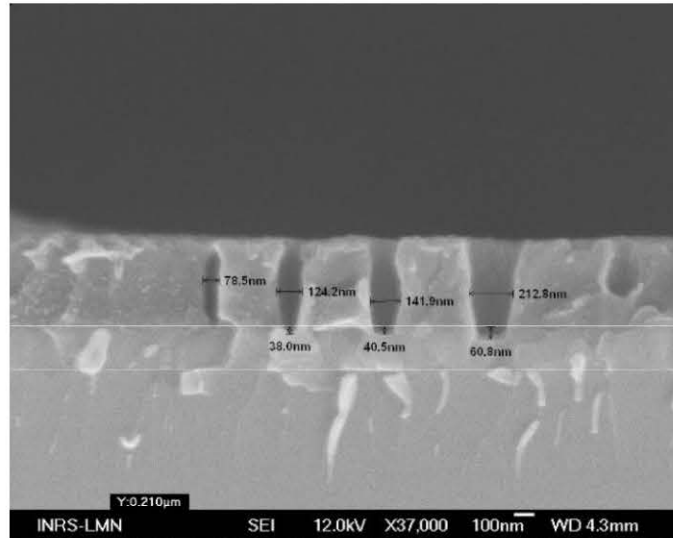


Fig. III-18 : Image du profil de gravure au microscope électronique après gravure, on observe un profil non uniforme.

### 3.4.5 - Résultat de la gravure du VO<sub>2</sub> au chlore

Une autre solution évoquée précédemment pour la gravure du VO<sub>2</sub>, consiste à utiliser la chimie d'interaction entre le chlore et le VO<sub>2</sub>, on réalise la même méthode de test que dans le cas de la gravure physique afin de déterminer dans un premier temps le taux de gravure du VO<sub>2</sub>. Les mesures *endpoint* et SEM ont montré un clair effet de la puissance sur le taux de gravure (Fig. III-19), contrairement à la proportion des gaz introduit qui joue un rôle limité.

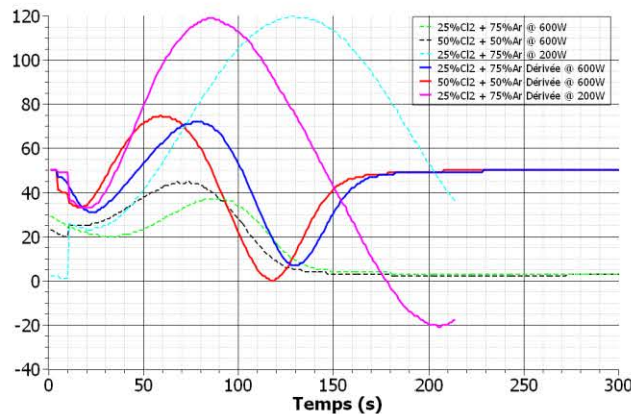


Fig. III-19 : Mesure du signal endpoint durant la gravure au chlore pour des puissances et proportions de gaz différentes.

Une étude paramétrique sur la puissance (fig. III-20 (A)) est réalisée afin de déterminer l'impact de la puissance sur le taux de gravure. Différents échantillons de VO<sub>2</sub> furent gravés avec plusieurs puissances différentes de 200W à 600W. Un autre paramètre qui fut testé est la proportion des gaz, pour ce paramètre deux proportions ont été testées (75% argon + 25% Cl<sub>2</sub> et 50% argon + 50% Cl<sub>2</sub>) voir figure III-17.



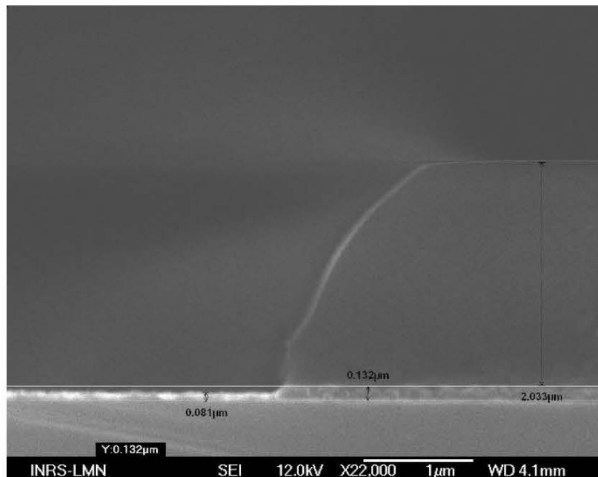
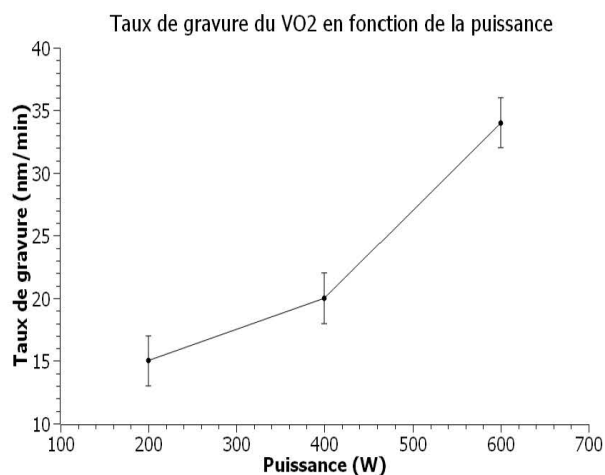


Fig. III-20 : (A) Taux de gravure du  $VO_2$  en fonction de la puissance à pression constante. Taux de gravure calculé à l'aide des mesures SEM et endpoint. (B) Exemple de gravure du  $VO_2$ .

Comme pour le cas de la gravure physique, pour un meilleur contrôle de la gravure et éviter une augmentation de température qui pourrait affecter le  $VO_2$  en modifiant sa phase, la puissance retenue pour la gravure finale est de 200 W. Après avoir déterminé le taux de gravure de la résine et du  $VO_2$  il en a été déduit la sélectivité  $VO_2$ /résine, ce qui a permis de passer sur des tests de gravure sur lithographie par faisceau d'électrons. Les tests de gravure montrent (Fig. III-21) une relative bonne forme de la résine après une certaine épaisseur. La résine en surface autour des motifs montre une gravure de résine en forme inclinée avant de devenir bien droit. Le relatif bon profil de gravure de la résine et du  $VO_2$  fait de la gravure par chlore le candidat retenu pour la méthode 2 de placement des nano-objets.

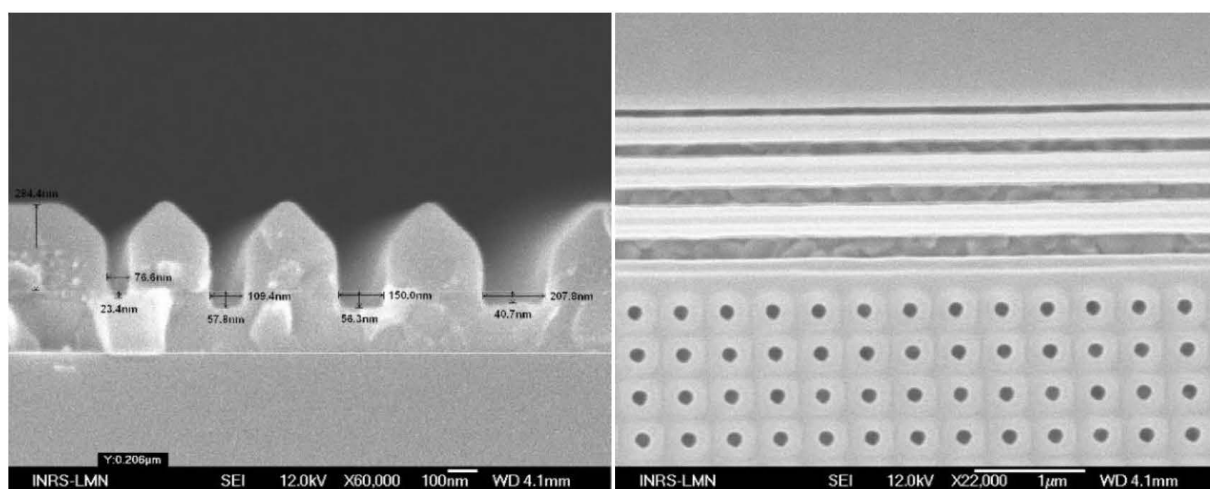


Fig. III-21 : Image du profil au microscope électronique (A) et de la surface (B) après gravure au chlore.

### 3.4.6 - Conclusion et perspective de la gravure du VO<sub>2</sub>

La gravure plasma purement physique a été abandonnée à cause de mauvais profils de gravure au niveau de la résine, ainsi qu'une légère inclinaison de la gravure du VO<sub>2</sub>. L'un des inconvénients de la gravure physique est le temps de gravure relativement long comparé avec la gravure chimique. La solution retenue fut la gravure dite chimique en utilisant le chlore, en effet les profils obtenus sont de meilleures qualités comparés à ceux de la gravure physique. La puissance utilisée fut ramenée à 200 W pour une pression de 15 mTorr avec comme proportion des gaz ; 75% argon et 25% de dichlore. Ces différents paramètres peuvent être optimisés pour permettre une meilleure qualité de profil et notamment les profils de résine. Une fois la gravure effectuée sur les différents échantillons, il ne reste plus qu'à déposer le métal souhaité, dans notre cas l'or ou l'aluminium. Ces dépôts sont faits grâce à l'évaporateur par faisceau d'électrons.

### 3.5 - Évaporateur par faisceau d'électrons

L'évaporateur à faisceau d'électrons permet de déposer toutes sortes de métaux par évaporation dans notre cas les métaux en question sont l'or et l'aluminium mais d'autres métaux peuvent être envisagés temps que leurs longueurs d'onde de résonance restent dans le spectre visible. Lors du dépôt il est nécessaire de pouvoir contrôler précisément l'épaisseur déposée. Pour cela un cristal permet de mesurer précisément (de l'ordre du nanomètre) la couche déposée sur les échantillons. Dans notre cas 40 à 50 nm ont été déposés. Mais avant de déposer l'or il est nécessaire de déposer une fine couche dite « d'accroche ».

#### *Couche d'accroche*

L'or étant un métal qui s'accroche difficilement sur les substrats comme le quartz, il est nécessaire de déposer une fine couche d'un autre matériau afin de rendre plus facile l'accroche de l'or. Cette fine couche de l'ordre de 2 à 5 nm peut être du chrome ou du titane. C'est un problème qui ne se pose pas avec l'aluminium qui lui s'accroche relativement bien sur le quartz. Le chrome ou le titane peut être utilisé comme couche d'accroche. Une fois la couche d'accroche déposée on peut réaliser le dépôt d'or. Une fois le dépôt effectué il reste la dernière opération qui consiste à enlever la résine restante.

#### *Taux de dépôt*

Le taux de dépôt de l'or ou de l'aluminium est un facteur important pour une bonne qualité du métal déposé, il va varier au cours du dépôt. Au début, le taux de dépôt est relativement lent environ 0.1 angström/seconde. Ce faible taux de dépôt permet d'avoir de fines particules permettant une accroche plus facile. Un taux de dépôt plus

rapide peut amener des particules plus grosses voire des « gouttelettes », par conséquent durant les 5 premiers nanomètres déposés le taux de dépôt est relativement lent. Ensuite le taux de dépôt peut être augmenté (généralement l'ordre de grandeur est de 0.5 angström/seconde) puis aux 5 derniers nanomètres à déposer le taux de dépôt est à nouveau diminué (environ 0.1 angström/seconde) cette fois pour avoir une bonne rugosité de surface.

### *Partie du procédé lift-off*

La dernière partie du procédé de fabrication est le *lift-off*, qui consiste à enlever la résine restante de l'échantillon. Pour cela on utilise le ZED-Mac (produit permettant d'enlever la résine électrosensible) dans un bain chauffant à 75°C pendant plusieurs heures. Si les échantillons sont en nombre important, deux bains sont nécessaires. Le premier bain sert à enlever le gros de la résine et le second permet de faire les finitions. Le *lift-off* est une partie importante du procédé. Si les échantillons sont retirés trop tôt de petites particules de résidu du métal déposé de l'ordre du micron peuvent se déposer sur la surface de l'échantillon et une fois séchées seront très difficiles à retirer. Pour un bon *lift-off*, il est recommandé de déposer le matériau à l'évaporateur rapidement car plus le temps passe plus la température augmente. Si la température augmente trop la résine risque de se détériorer et ainsi rendre le *lift-off* difficile. La distance entre la source et le substrat peut être optimisée pour faciliter l'enlèvement de la résine après dépôt.

Après toutes ces étapes, les différents échantillons ont été observés au microscope électronique afin de s'assurer des bonnes dimensions et de la qualité de l'ensemble. Une fois que les dimensions ont été vérifiées et que tout est en ordre, la fabrication en série a été lancée.

### 3.6 – Résultats et discussion

#### 3.6.1 - Méthode 1 : nanoparticules sur VO<sub>2</sub>

La méthode 1 qui consiste à déposer les nanoparticules de forme cylindrique (Fig. III-22) ou des bâtonnets (Fig. III-23) sur du VO<sub>2</sub> était la plus simple à mettre en œuvre. Les résultats obtenus montrent une bonne homogénéité de l'ensemble des nano-objets que ce soit pour l'or ou pour l'aluminium. De plus, les dimensions obtenues sont celles souhaitées.

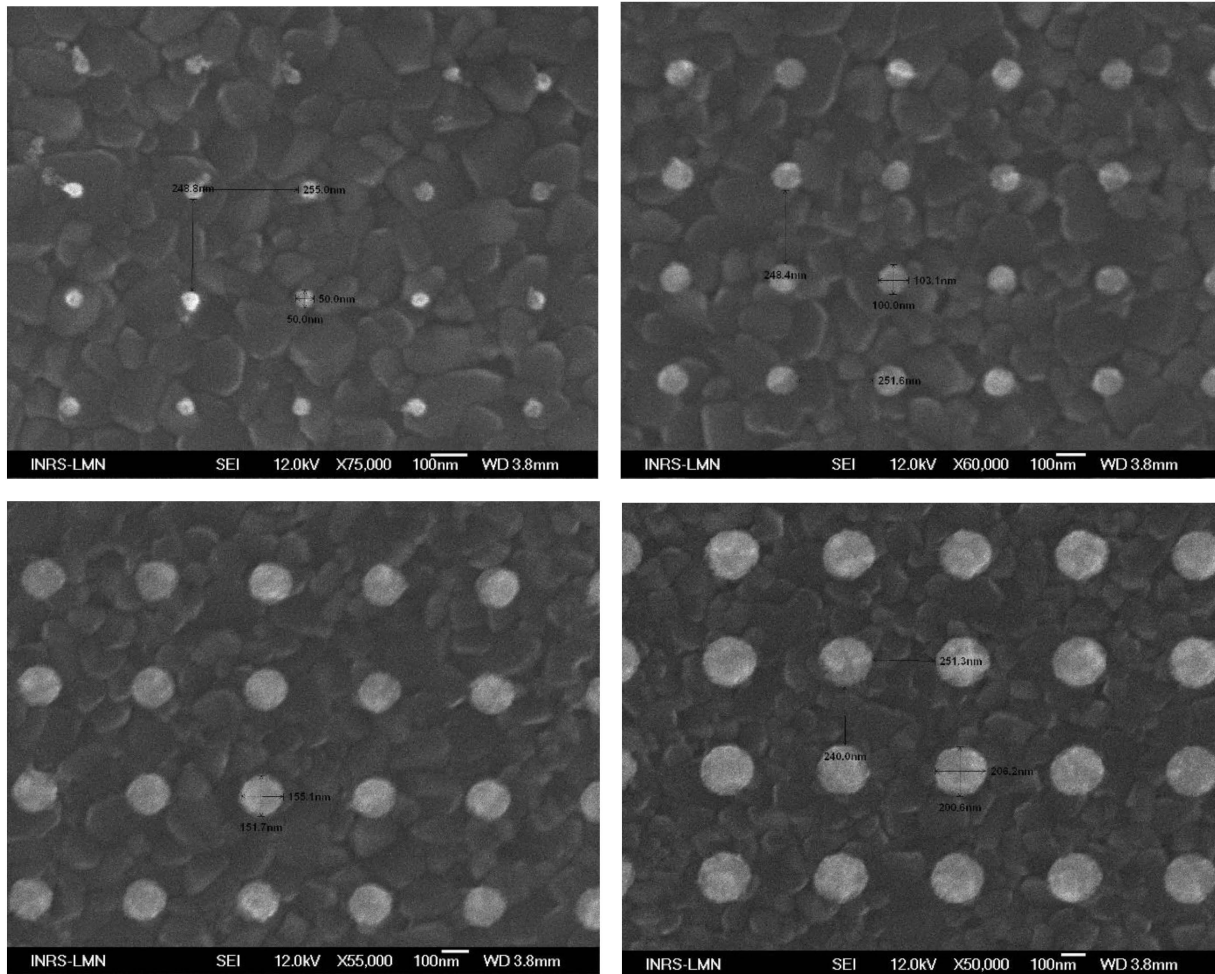


Fig. III-22 : Exemple d'image au microscope électronique en surface des nanoparticules de forme cylindrique sur le VO<sub>2</sub> (méthode 1) pour 4 tailles de motif (50, 100, 150, 200 nm)

Concernant les résultats pour les nanoparticules en forme de bâtonnets, l'un des principaux problèmes est l'homogénéité des formes obtenues, ceci particulièrement pour les petites tailles. Néanmoins les résultats obtenus sont satisfaisants et correspondent aux mêmes résultats que pour les cercles.

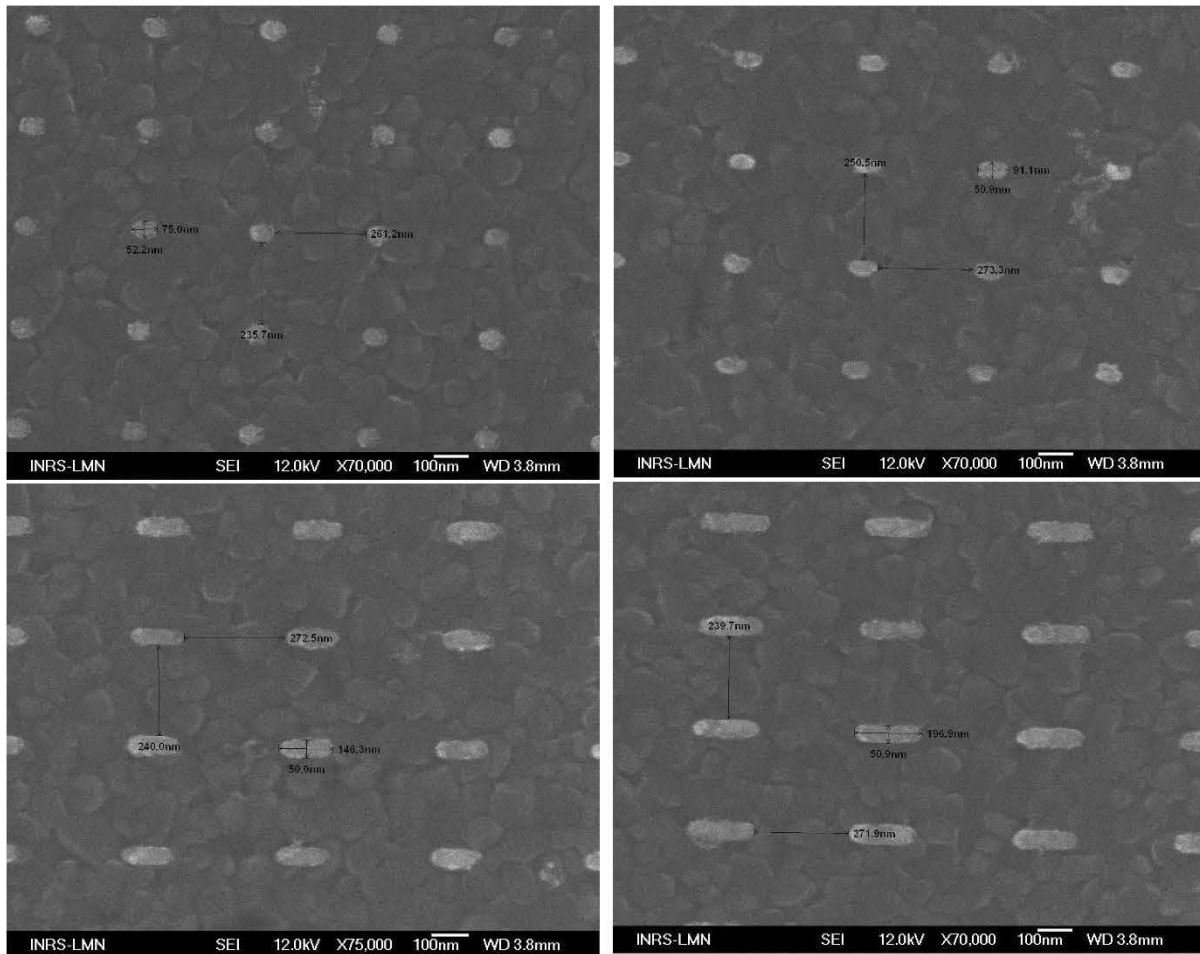


Fig. III-23 : Exemple d'image au microscope électronique en surfaces des nanoparticules d'Or en forme de bâtonnets sur le  $VO_2$  (méthode 1) pour 4 tailles de motifs (75, 100, 150, 200 nm)

#### Résultat concernant l'homogénéité avec la méthode 1

L'homogénéité des formes et du nombre des nanoparticules ainsi que la qualité des échantillons sont importantes car elles jouent un rôle important dans la réponse optique. C'est pour cela qu'il est important de bien inspecter la surface des échantillons produits, pour cela une première inspection au microscope optique permet de déceler les plus gros défauts puis dans un second temps une inspection au microscope électronique (Fig. III-24) permet de vérifier pour les plus petits défauts.

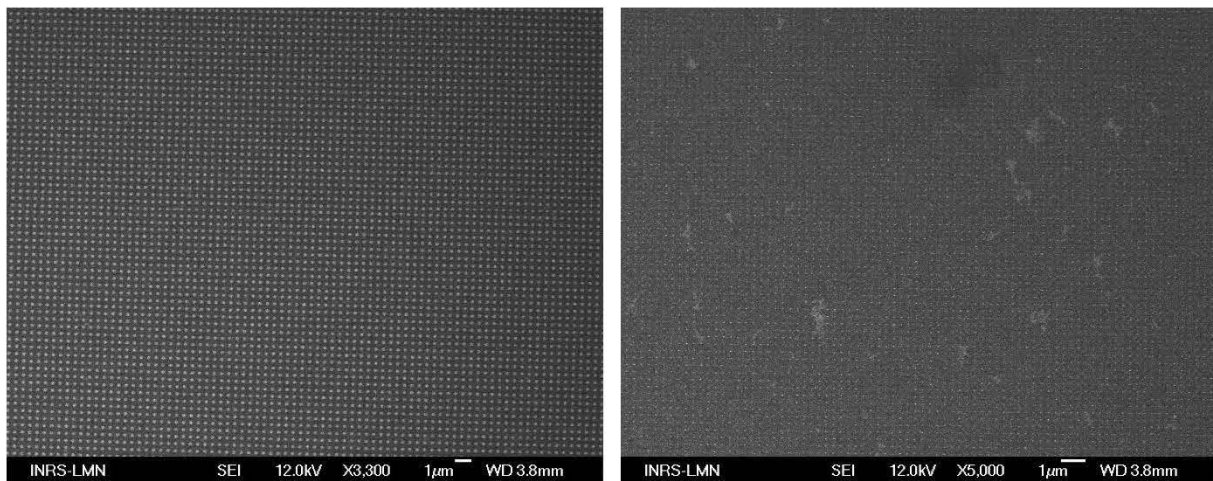


Fig. III-24 : Deux exemples de surface : (A) bonne homogénéité (B) mauvaise homogénéité

De manière générale les résultats obtenus en matière d'homogénéité sont satisfaisants (Fig. III-24 (A)). On remarque que les motifs sont présents sur toute la surface et de façon homogène sans observer de zone où des nanoparticules seraient absentes. Néanmoins, il est arrivé dans de très rare cas (Fig. III-24 (B)) que la surface observée ne soit pas tout à fait homogène avec la présence de zones plus claires. L'une des hypothèses la plus probable expliquant la présence de ces zones peut être un temps de *lift off* trop court ou plus probablement dans cette situation à une saturation en métaux de la solution servant au *lift off*. En effet, à chaque *lift off* les métaux enlevés restent dans la solution et une même solution est utilisée pour plusieurs échantillons. Afin d'éviter ce problème deux bains sont utilisés, un premier servant à enlever le gros de la résine et un second pour les finitions.

### 3.6.2 - Méthode 2 : gravure du VO<sub>2</sub>

La méthode 2 dont le principe repose sur la gravure du VO<sub>2</sub> afin d'obtenir un résultat de résonance plus important a donné de bons résultats (Fig. III-25). Les résultats obtenus sont d'une bonne qualité. Toutefois, il est à noter que l'on observe que les nanoparticules à partir d'une taille de 150 nm ont les bords marqués (Figure III-26). Une explication possible pourrait venir de la forme des profils après gravure au niveau des arêtes en complément du fait que la surface à graver est non uniforme car le VO<sub>2</sub> est composé de grains de taille variable, par conséquent la gravure peut se retrouver non uniforme.

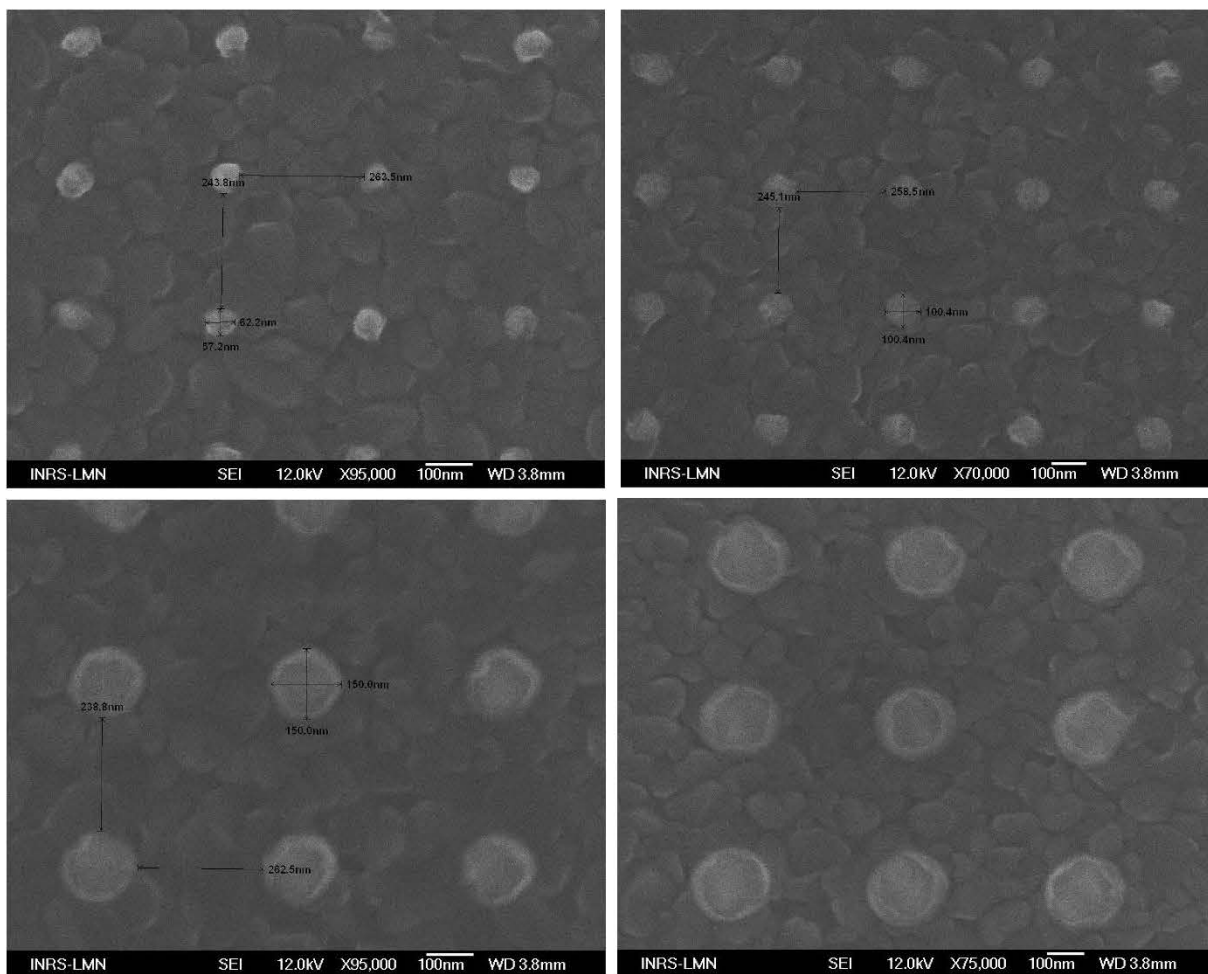


Fig. III-25 : Exemple d'image au microscope électronique en surface des nanoparticules d'Or en forme de cercle sur le VO<sub>2</sub> (méthode 2) pour 4 tailles (50, 100, 150, 200 nm)

Résultats homogénéité de la méthode 2

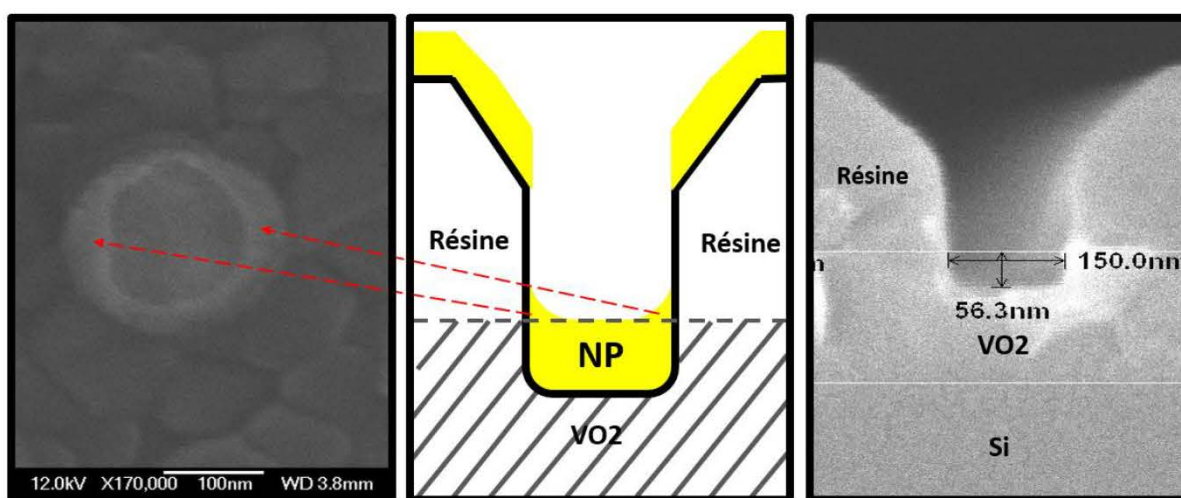


Fig. III-26 : Exemple de la surface (A) et de profil (C) d'une nanoparticule

Les résultats d'homogénéité obtenus lors de la méthode 2 (figure III-27) sont sensiblement les mêmes que pour la méthode 1. Toutefois, il est à noter un meilleur résultat en matière de présence des nanoparticules pour les tailles de 50 nm, sûrement obtenu par le fait que les lithographies qui étaient un peu juste en profondeur dans de rares cas, ont été gravées et donc permettent de bien obtenir tous les motifs.

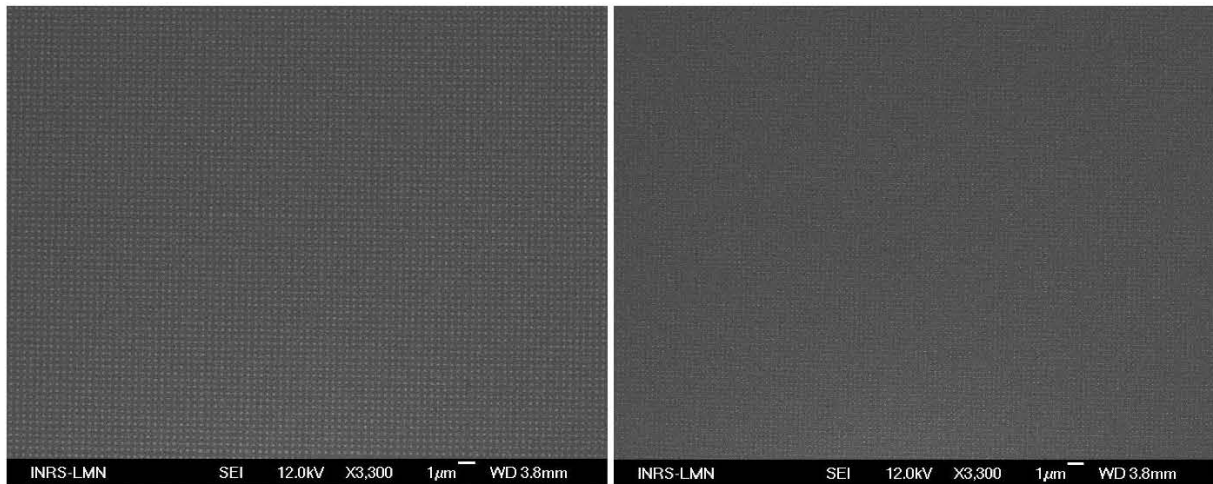


Fig. III-27 : Exemple de l'homogénéité des nanoparticules en surface sur de large région avec la méthode 2 de gravure du  $VO_2$ .

### 3.6.3 - Méthode 3 : recouvrir les nanoparticules avec le $VO_2$

La méthode 3 consistait à d'abord réaliser les nanoparticules sur le substrat de quartz (Fig. III-28) et dans un deuxième temps de réaliser le dépôt de  $VO_2$ . L'un des avantages est d'obtenir un résultat similaire à la méthode 2 mais en se passant de la gravure et de par la même occasion recouvrir les nanoparticules qui permet l'avantage de les protéger, notamment de la phase de mesure de la modulation optique.

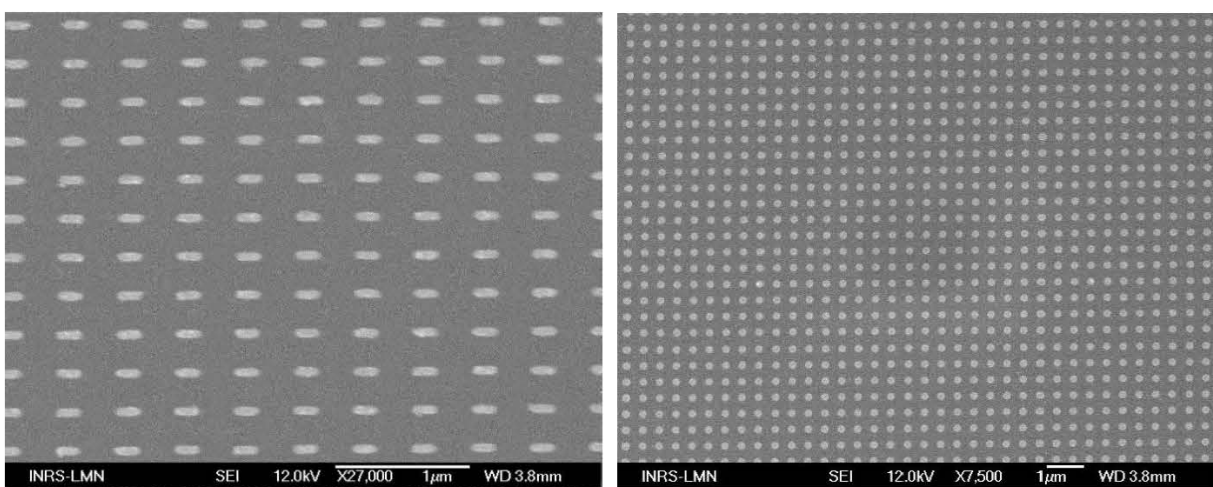


Fig. III-28 : Exemple de Nanoparticule en forme de bâtonnet (A) et circulaire (B) sur quartz avant de déposer le  $VO_2$ .



Cependant l'un des problèmes majeurs de cette technique est le comportement des nanoparticules avec la chaleur nécessaire pour le dépôt du  $\text{VO}_2$ . Le fait de devoir chauffer le substrat avec la présence des nanoparticules d'or ou d'aluminium à une température de plus de  $500^\circ\text{C}$  peut affecter la taille des nano-objets, le comportement de l'or mais plus encore celui de l'aluminium dont la température de fusion est proche des  $660^\circ\text{C}$ , avec comme résultat le changement de forme ou de taille des nano-objets. C'est pourquoi des tests en amont ont été réalisés pour vérifier le comportement des nanoparticules et notamment l'évolution de leurs dimensions. Les tests en question consistent à d'abord caractériser la forme et dimension des nanoparticules d'or et d'aluminium juste après l'étape de l'évaporation. Puis, de chauffer dans les mêmes conditions de dépôt du  $\text{VO}_2$  le substrat de quartz avec les nanoparticules et ce pendant un temps correspondant au temps de dépôt du  $\text{VO}_2$ . Enfin, la forme et les dimensions des nanoparticules sont mesurées afin de vérifier si elles ont été modifiées par la chaleur et si oui de prévoir ce comportement au moment du dimensionnement des nanoparticules dans la partie de la lithographie par faisceau d'électrons.

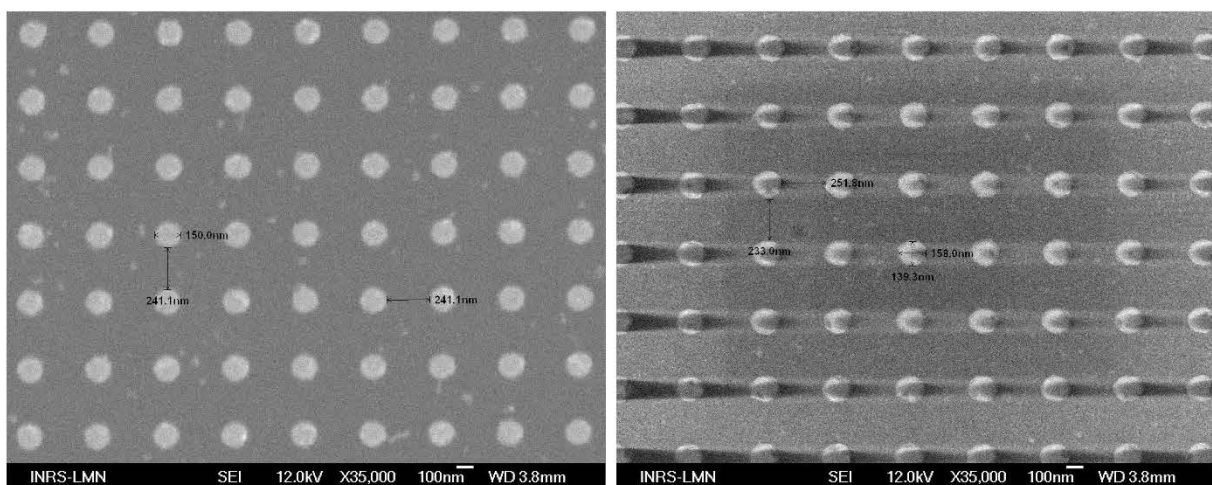


Fig. III-29 : Comparaison avant et après avoir chauffé les nanoparticules

Les résultats de la méthode 3 (Fig. III-30) montrent que les dimensions de 100, 150 et 200 nm ressortent bien au microscope électronique. Pour les tailles plus petites de 50 nm, étant donné qu'elles correspondent à la taille des grains de  $\text{VO}_2$  et étant ensevelies sous une vingtaine de nanomètres, il est donc difficile d'observer leur présence.

#### *Résultats concernant l'homogénéité avec la méthode 3*

L'homogénéité obtenue lors de la méthode 3 (Fig. III-31) est sensiblement la même que pour les méthodes 1 et 2. Les nano-objets apparaissent bien sur l'ensemble des différentes zones.

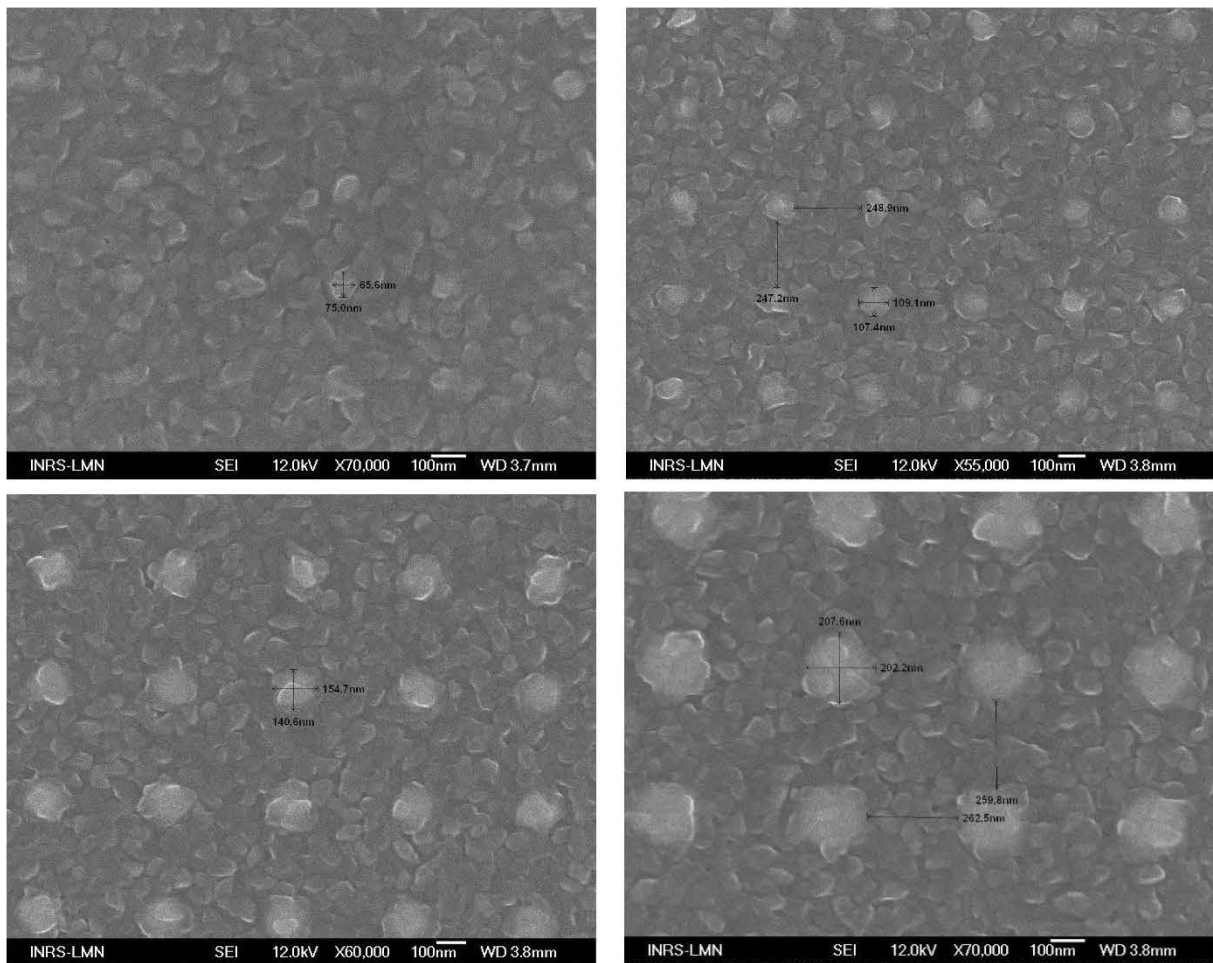


Fig. III-30 : Exemple d'image au microscope électronique en surface des nanoparticules d'Or en forme de cercle sur le  $VO_2$  (méthode 3) pour 4 tailles de motif (50, 100, 150, 200 nm)

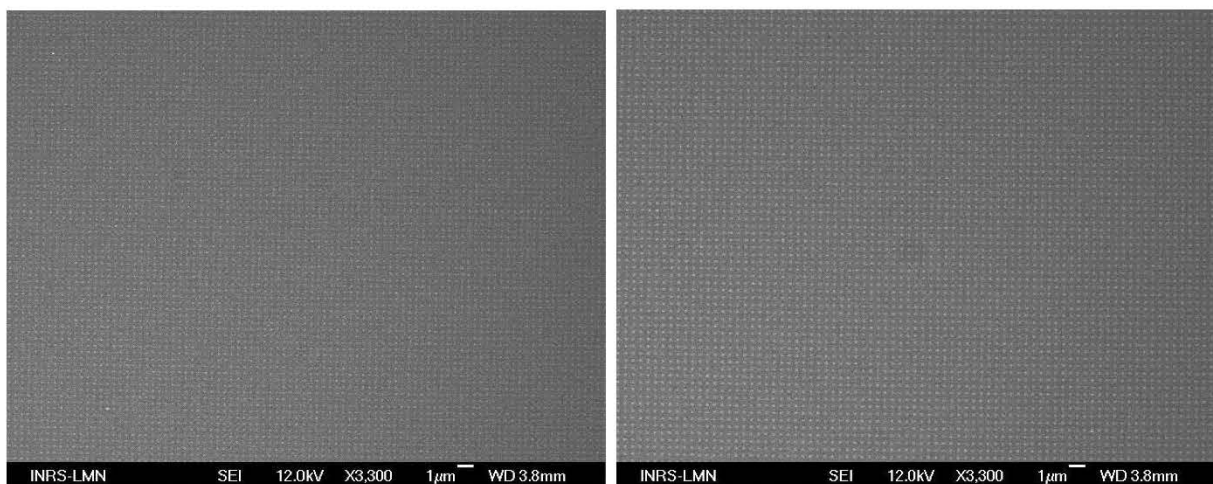
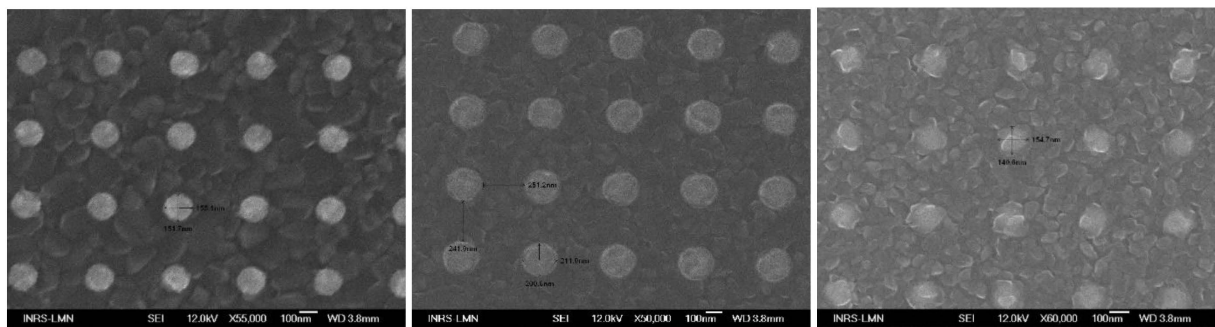


Fig. III-31 : Exemple de l'homogénéité des nanoparticules en surface sur de large région avec la méthode 2 de gravure du  $VO_2$ .

## 3.7 - Conclusion et perspectives de la partie fabrication

### 3.7.1 - Conclusion sur les différentes méthodes mises en œuvre

En résumé de ce chapitre sur le procédé de fabrication des échantillons, deux motifs différents ont été réalisés par lithographie (cercle et bâtonnet) avec chacun deux motifs de 4 dimensions différentes, de 50 à 200 nm pour les cercles et un rapport de 1.5 à 4 pour les bâtonnets (75, 100, 150, 200) dans lesquels soit de l'or soit de l'aluminium ont été déposés. Pour cela trois méthodes de configuration différentes ont été testées (Fig. III-32). La première consiste à déposer les nano-objets sur le VO<sub>2</sub>, la deuxième configuration consiste à graver le VO<sub>2</sub> puis déposer les nano-objets. Enfin, la dernière configuration consiste à d'abord déposer les nano-objets sur le substrat de quartz puis de déposer le VO<sub>2</sub> dans un second temps. Une dernière configuration consiste à simplement déposer des nano-objets sur le substrat de quartz, cette dernière option servira de banc de test à la caractérisation plasmonique.



Configuration 1

Configuration 2

Configuration 3

Fig. III-32 : Les différentes méthodes de placement des nanoparticules sur le VO<sub>2</sub>.

Une comparaison rapide des résultats de fabrication des nanoparticules sur VO<sub>2</sub> avec des résultats obtenus dans la littérature montre une similitude au niveau de la résolution des formes et dimensions. Les résultats obtenus montrent une bonne homogénéité des formes et tailles des nano-objets sur l'ensemble d'une zone, ce qui permet de rendre par la suite les simulations plus en concordance, étant donné que l'on connaît bien la forme et les dimensions des nanoparticules. On remarque également que la méthode de dépôt du VO<sub>2</sub> utilisée dans la littérature est une méthode simple faisceau pouvant faire apparaître les gouttelettes inhérentes à cette technique.

L'une des améliorations notables par rapport à la littérature est le fait d'avoir utilisé la technique de l'ablation laser en double faisceau et non en simple faisceau pour les couches minces de VO<sub>2</sub>. Cette technique a pour conséquence directe d'obtenir un film de VO<sub>2</sub> d'une bien meilleure rugosité avec une taille de grain de VO<sub>2</sub> plus petite (Fig. III-

33) par rapport à une ablation laser en simple faisceau, et de supprimer les « gouttelettes » inhérentes à la PLD simple faisceau.

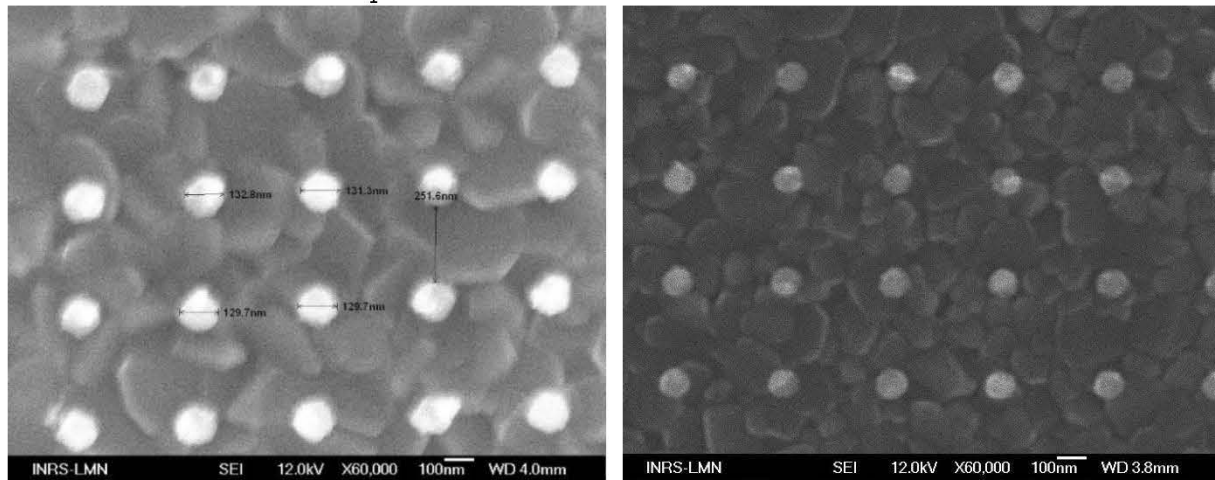


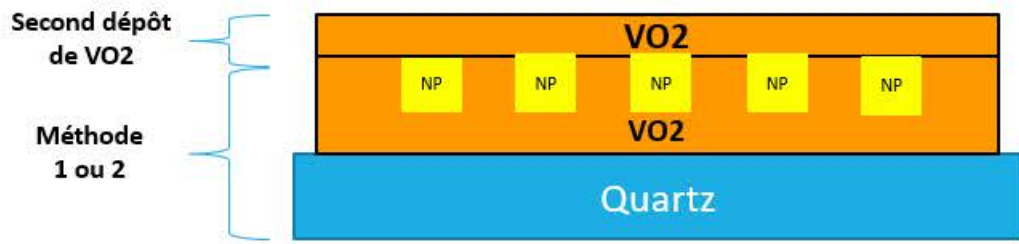
Fig. III-33 : Comparaison entre du  $\text{VO}_2$  simple faisceau (gauche) et double faisceau (droite) pour le même agrandissement.

Une autre nouveauté repose sur la réalisation de nanoparticules dans des trous de  $\text{VO}_2$ , notamment en utilisant un graveur ICP pour graver le  $\text{VO}_2$  afin de déposer par la suite l'or ou aluminium. Enfin, l'utilisation de l'aluminium comme métal pour les nano-objets en résonance plasmon est peu étudiée.

### 3.7.2 - Perspectives et amélioration de la synthèse de matériaux plasmoniques

Une première voie d'amélioration possible concerne la gravure du  $\text{VO}_2$  au niveau des profils. Comme vu précédemment dans la partie sur les résultats, la gravure des motifs n'est pas encore parfaite et une optimisation des paramètres de gravure peut être réalisée. De manière générale une optimisation des paramètres des différents procédés de fabrication peut amener à une meilleure résolution au niveau des dimensions des nanoparticules.

D'autres méthodes de placement des nano-objets peuvent être envisagées à l'avenir comme par exemple une 4e méthode de placement des nanoparticules (figure III-34), qui consiste à entourer entièrement les nano-objets par du  $\text{VO}_2$ . Cette 4e méthode reposerait sur le principe de la première ou deuxième méthode en recouvrant par la suite d'une seconde couche de  $\text{VO}_2$ . À noter que cette méthode devait originellement être testée durant ce projet mais faute de temps cela n'a pu être réalisé. En effet, la mise en œuvre de cette méthode nécessite plus de temps dû au fait du double dépôt de  $\text{VO}_2$  qui n'est pas fait au même moment.



*Fig. III-34 : Exemple de configuration (4) possible*

Pour finir sur les perspectives de la partie fabrication, d'autres changements concernant cette fois les formes et dimensions des nanoparticules peuvent être faites. Par exemple, des triangles ont montré des résultats intéressants dus au fait que cette forme offre plusieurs modes de polarisation, ou encore jouer sur la réponse optique d'autres matériaux que l'or et l'aluminium comme par exemple l'argent [72], le TiN [73], ou encore le  $\text{TiO}_2$  [74, 75].

# ***CHAPITRE 4 : MESURE DE LA RÉPONSE OPTIQUE***

## **4.1 - Introduction**

### *Présentation des expériences servant à l'analyse optique*

Nous avons vu dans le chapitre précédent toute la partie de conception et réalisation des différents échantillons en couplant des NPs plasmonique avec une couche mince de VO<sub>2</sub>. Dans ce chapitre nous nous intéresserons à la réponse optique de ces mêmes NPs en interaction avec le VO<sub>2</sub>, en s'intéressant notamment à l'absorbance résultant de l'effet plasmonique des NPs et à la dynamique de la température de ces mêmes NPs d'un point de vue macroscopique à l'aide d'une caméra infrarouge sous irradiation d'impulsions laser accordée à la longueur d'onde de résonance. Et nous finirons ce chapitre par l'observation de la première transition de phase du VO<sub>2</sub> par conversion photo-thermique à l'aide des NPs.

### *Présentation des différents objectifs de recherche*

Différents objectifs sont attendus dans ce chapitre concernant l'analyse optique des différents échantillons produits. L'un des premiers objectifs est d'étudier la modulation de la longueur d'onde de la LSPR en fonction de la morphologie (forme, dimension et nature) des échantillons mais également en fonction des différentes configurations de placement entre les NPs et le VO<sub>2</sub>. Le deuxième objectif sera d'étudier toujours en fonction de leur morphologie et configuration de placement, l'échauffement macroscopique d'une zone contenant des nanoparticules à la suite d'une excitation induite par un laser femtoseconde accordé à la longueur d'onde de la résonance plasmonique des NPs déterminée à l'aide des mesures d'absorbance précédentes. Le troisième objectif sera de démontrer que l'échauffement mesuré est bien dû à l'effet plasmonique des NPs. Pour cela, on se servira des NPs en forme de nano bâtonnets, leur asymétrie donnant lieu à deux longueurs d'onde de résonance en fonction de la polarisation incidente permet de mettre en évidence que l'échauffement est dû à l'effet plasmonique. À la suite de cet objectif, le but sera de démontrer le lien entre les pics d'absorbance à la longueur d'onde de résonance mesurée et l'échauffement observé. Une fois ces trois objectifs réalisés, l'idée sera de mettre en évidence une transition de phase du VO<sub>2</sub> par photo conversion à l'aide des NPs en venant accorder un laser femtoseconde à la longueur d'onde de résonance de ces mêmes NPs. Enfin, on essaiera de mettre en évidence une transition locale du VO<sub>2</sub> autour des NPs tout en gardant macroscopiquement la température de l'ensemble inférieure à la température de transition du VO<sub>2</sub>.

## 4.2 - Mesure d'absorbance

### 4.2.1 - Description de l'expérience

#### *Présentation de l'expérience*

Pour réaliser ces différentes mesures d'absorbance un montage expérimental (figure IV-1) est développé. Les échantillons sont placés sur un porte-échantillon conçu pour l'expérience, les échantillons ne sont pas suffisamment petits pour être mis dans la chambre du spectromètre. Les mesures sont donc réalisées à l'extérieur de la chambre grâce à deux fibres optiques, une qui envoie la lumière sur l'échantillon et l'autre qui la récupère derrière l'échantillon (figure IV-1). Des lentilles sont utilisées pour focaliser le faisceau de lumière incident. Étant donné qu'un échantillon est constitué de 4 zones distinctes à analyser et que chaque zone fait  $1.5 \text{ mm}^2$ , la difficulté consiste à s'assurer que la tache focale de la lumière incidente en sortie de fibre optique est inférieure à la surface de la zone à analyser afin de ne pas perturber la mesure et ainsi perdre de l'information.

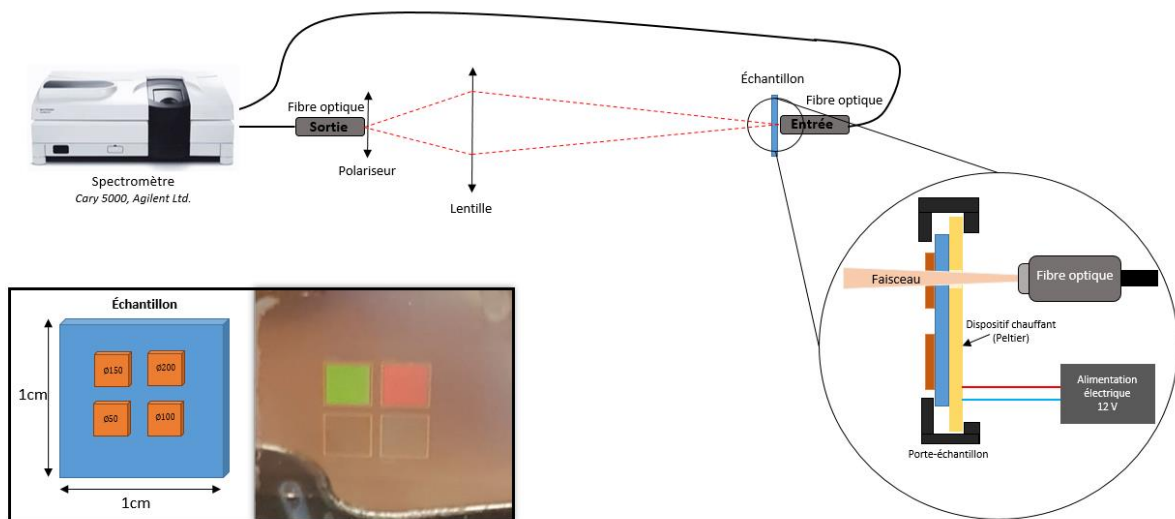


Fig. IV-1 : Schéma de principe de l'expérience pour la mesure de l'absorbance des différents échantillons.

#### *Objectifs des mesures d'absorbance*

L'idée générale de cette partie consiste à réaliser des mesures d'absorbance par spectroscopie sur chacun des différents échantillons afin de mettre en évidence la longueur d'onde de la LSPR et d'étudier la modulation de la longueur d'onde de la LSPR en fonction de la morphologie et de la configuration de placement entre NPs et VO<sub>2</sub>. L'effet plasmon est responsable de deux grands effets, le premier est le phénomène de photoluminescence [76] responsable d'une intensité de lumière plus intense. Le second est une forte absorbance dans la longueur d'onde de résonance de la LSPR [77]. Le fait de

réaliser des spectres d'absorbance permet de mettre en évidence la longueur d'onde de résonance qui correspond au pic d'absorbance mesuré.

#### *Application d'une correction (Baseline)*

Avant chaque prise de mesure il est nécessaire de réaliser une correction (*baseline*) pour s'assurer que l'on mesure bien l'absorbance due à l'effet plasmonique autour des NPs et non l'absorbance du  $\text{VO}_2$  par exemple (Figure IV - 2). L'idée consiste à réaliser une première mesure au niveau d'une zone ne possédant pas de NPs qui servira de correction à appliquer sur les autres mesures effectuées dans les zones contenant les NPs. À noter également que le fait de devoir utiliser des fibres optiques occasionne une saturation autour de 1400 nm due à l'absorbance des ions  $\text{OH}^-$  des fibres optiques utilisées [78]. De plus, le fait d'utiliser des lentilles pour focaliser restreint la plage de longueur d'onde étant donné que la lentille possède une utilisation de 400 nm à 1800 nm. Pour cette raison une deuxième configuration est utilisée en venant directement placer les fibres optiques d'entrée et de sortie sur l'échantillon.

Néanmoins cette configuration n'est possible qu'avec les nanodisques. En effet, les nanobâtonnets nécessitent l'utilisation d'un polariseur pour polariser la lumière blanche incidente. La longueur d'onde de résonance est différente en fonction de la polarisation, cela est dû à leur asymétrie. Par conséquent, l'ajout d'un polariseur rend l'espace entre la fibre optique d'entrée et la fibre optique de sortie trop grand et la dispersion de la lumière sera alors trop importante. Donc pour les nano bâtonnets seule la configuration présentée dans la figure IV-1 est possible.

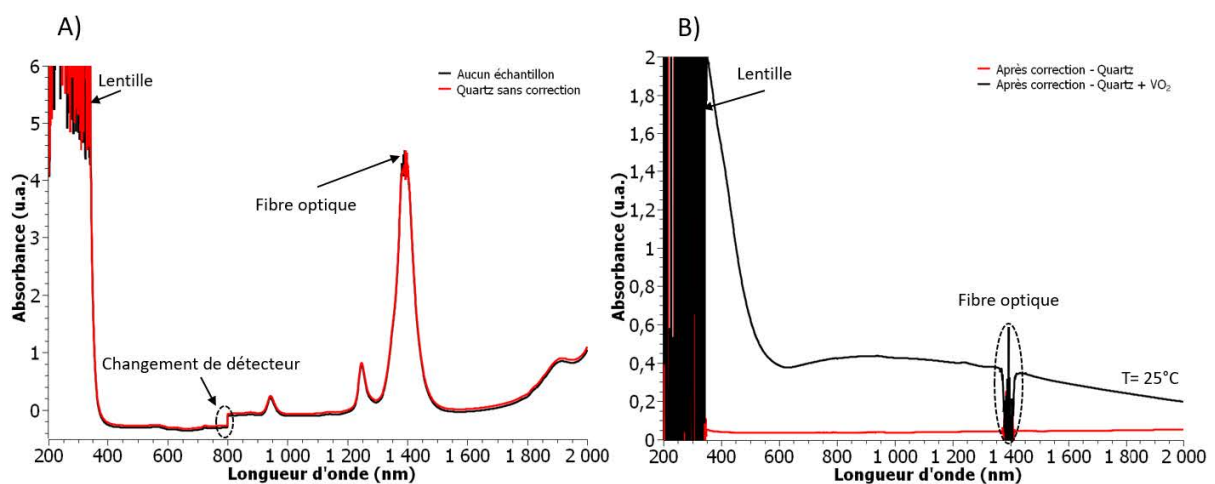


Fig. IV-2 : Spectre d'absorbance du quartz et du  $\text{VO}_2$  avant (A) et après (B) correction

Il est à noter également que la transmittance du  $\text{VO}_2$  dans le proche UV (figure IV-3) rend la mesure d'absorbance difficile malgré l'application d'un correcteur. Cela est



notamment dû à une absorbance très importante du VO<sub>2</sub> à ces longueurs d'onde. De ce fait, les mesures d'absorbance sous 350 nm sont impossibles dans cette expérience.

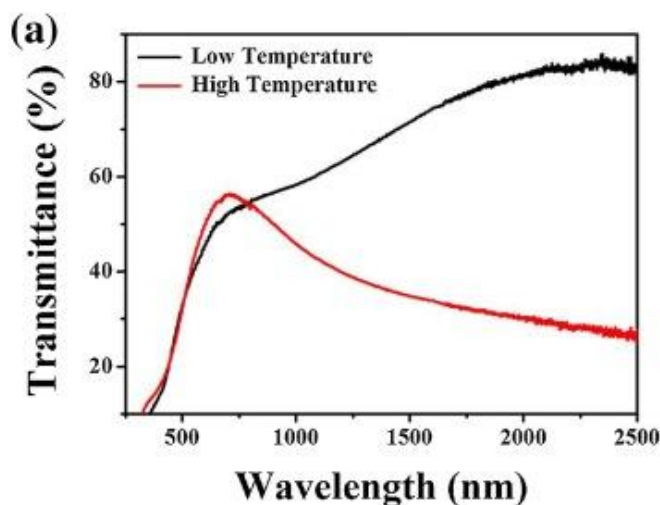


Fig. IV-3 : Transmittance du VO<sub>2</sub> pour deux températures issues de [79].

#### 4.2.2 - Résultat sur quartz

Dans cette partie sont détaillés les résultats obtenus pour la caractérisation d'un point de vue spectroscopie d'absorbance pour les différents échantillons produits sur quartz à savoir les nanodisques et nanobâtonnets d'or et d'aluminium déposés directement sur un substrat de quartz. Ces échantillons serviront de comparaison lors de l'analyse des échantillons avec VO<sub>2</sub>. Les premiers résultats montrés figure IV-4 permettent de déterminer clairement les longueurs d'onde de résonance en fonction de la taille des NPs. On remarque que plus le rapport d'aspect augmente et plus la longueur d'onde de résonance de la LSPR se décale vers l'infrarouge (*redshift*). De plus, on remarque que l'intensité augmente grandement pour les plus grandes tailles de NPs. Cette augmentation d'intensité par rapport aux tailles plus petite peut s'expliquer de deux manières différentes. La première est due au fait que la distance entre deux NP est fixe quelle que soit la taille, par conséquent la proportion d'or par unité de surface est bien plus faible pour les petites tailles de NPs sur l'ensemble de l'échantillon, l'absorbance est donc plus faible pour les petites tailles de NPs. La deuxième raison est due au fait que la section efficace d'absorption est plus importante lorsque le rapport d'aspect augmente. La force d'oscillateur du plasmon augmente lorsque celui-ci se déplace vers le rouge pour un volume de NP fixé dû au découplage de la LSPR avec les transitions interbandes.

Ces deux raisons peuvent alors s'expliquer de manière analytique à l'aide de la formule (Formule I-3) de la section efficace d'absorbance présentée dans le chapitre 1 sur

la plasmonique. On remarque que la section efficace d'absorption est fonction du rayon de la NP donc de la taille mais aussi de la longueur d'onde incidente.

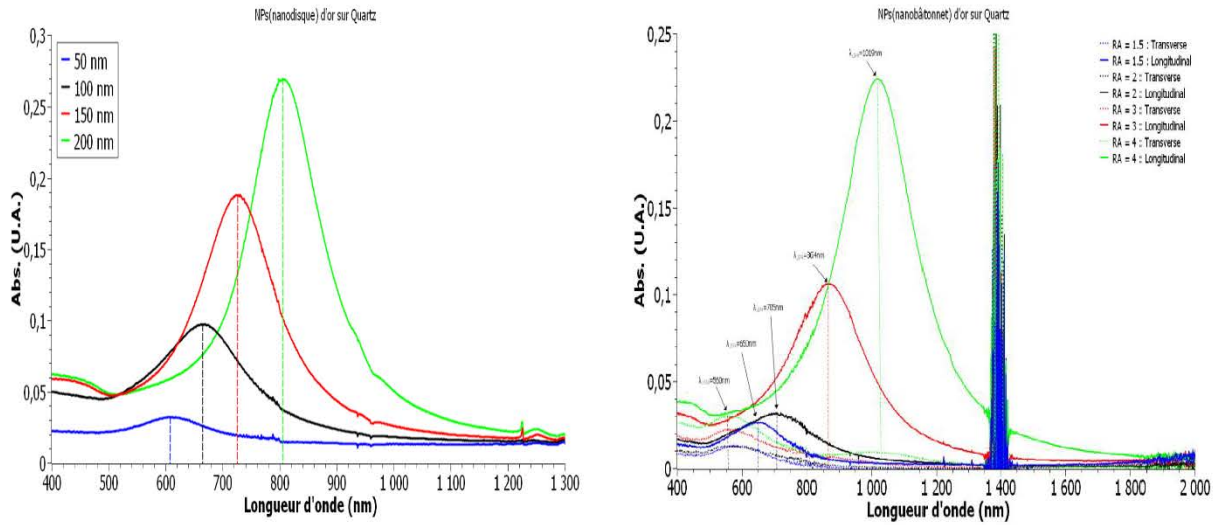


Fig. IV-4 : Exemple de mesure de spectre d'absorption des nanodisques et nanobâtonnets d'or sur quartz

Concernant les résultats pour les nanobâtonnets, ils sont similaires à ceux observés pour les nanodisques. Néanmoins il est à noter que les mesures sur les nanobâtonnets sont réalisées avec deux polarisations différentes (transverse et longitudinale). Cela est dû à l'asymétrie de forme des nanobâtonnets, la longueur d'onde de résonance des nanobâtonnets est fonction de la polarisation incidente. Étant donné que la taille des nanobâtonnets change seulement en longueur (75, 100, 150, 200 nm) et pas en largeur (constante à 50 nm), la longueur d'onde de résonance lorsque la polarisation est transverse change légèrement de position (blue-shift léger) et reste autour des 500 nm (figure IV-4). Les résultats obtenus sont conformes à ce qui était attendu et similaires à ce qui a déjà été fait [80, 81].

Les résultats concernant l'aluminium (figure IV-5) sont moins probants. En effet, ils montrent que les pics de résonance se situeraient dans le proche UV. La présence des pics devrait se situer autour de 300 nm pour les tailles de 50 à 200 nm [82], or on remarque que ce n'est pas le cas, aucun pic n'est visiblement présent. En revanche, une augmentation de l'absorbance en se rapprochant de l'UV est présente et son intensité est fonction de la taille des NPs, plus la taille des NPs augmente et plus l'intensité de l'absorbance augmente. La détection des pics de résonance avec l'aluminium se situe donc dans l'UV, or cela constitue un problème majeur pour leurs détections quand les NPs d'aluminium sont en contact avec le VO<sub>2</sub> qui ne transmet pas dans l'UV.

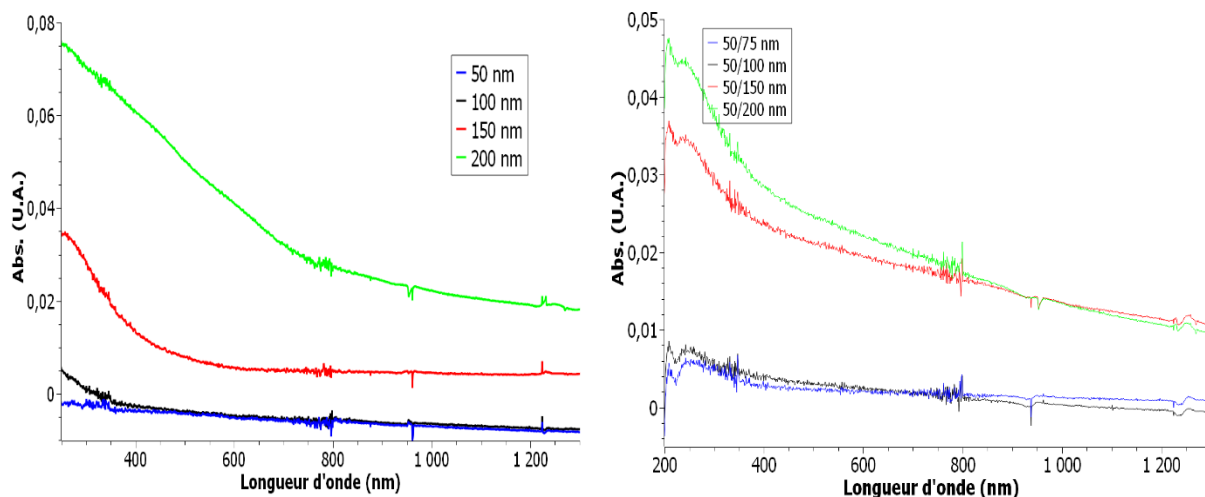


Fig. IV-5 : (A) Spectre d'absorption de NPs (cercle) d'aluminium sur quartz et (B) Spectre d'absorption de NPs (bâtonnet) d'aluminium sur quartz

#### 4.2.3 - Résultat sur VO<sub>2</sub>

Les spectres d'absorbance sur les échantillons de VO<sub>2</sub> présentés figure IV-6 sont relevés de la même manière que sur le quartz. Une correction est effectuée avant chaque mesure sur une zone du VO<sub>2</sub> sans la présence de NP. Ces mesures serviront à déterminer précisément la longueur d'onde de la LSPR afin par la suite d'accorder la longueur d'onde du laser en conséquence lors des mesures de température. Les mesures sont faites pour chaque taille de NP et pour chaque configuration.

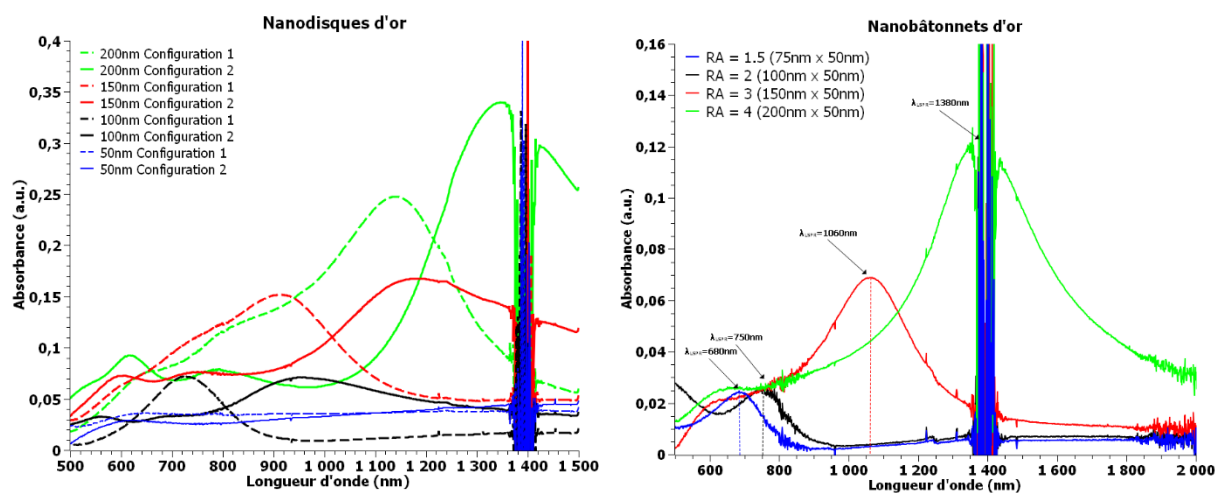


Fig. IV-6 : Exemple de spectre d'absorption pour différentes tailles de NPs (disques) d'or sur VO<sub>2</sub> (configuration 1 et 2) et NPs (bâtonnets) sur or configuration 1

### Étude morphologique (taille et forme)

L'étude de la modulation de la longueur d'onde de résonance des NPs d'or sur VO<sub>2</sub> d'un point de vu morphologique (figure IV-6) montre de la même manière que sur le quartz un décalage des pics de résonance de la LSPR en fonction de la taille des NPs que ce soit pour les nanobâtonnets ou les nanodisques. Ce décalage plus important que sur le quartz s'explique par un indice optique du VO<sub>2</sub> avoisinant les NPs plus important que celui du quartz. De la même manière l'intensité observée sur les spectres d'absorbance augmente en fonction de la taille des NPs et ce pour les mêmes raisons qu'avec le quartz. C'est à dire, une quantité d'or par unité de surface bien plus importante pour les grandes tailles de NPs dû à leur rayon plus important et une longueur d'onde de résonance plus grande à mesure que la taille des NPs augmente se traduisant par une section efficace d'absorption plus importante. Concernant les tailles des nanodisques égales à 50 nm il est difficile de les observer du fait de leurs faibles intensités couplées au fait que la présence du pic doit normalement être située au voisinage des 600 nm. En effet, l'absorption du VO<sub>2</sub> est trop importante en dessous de 600 nm, le VO<sub>2</sub> ne laisse plus suffisamment de lumière traverser l'échantillon, rendant difficile son observation.

La modulation de la longueur d'onde de résonance en fonction de la taille des NPs d'or en surface du VO<sub>2</sub> (configuration 1) a déjà été étudiée par le passé par une autre équipe [83] ce qui permet de comparer nos résultats avec les leurs (figure IV-7). Un exemple avec une taille de NP utilisée relativement proche des nôtres, 212 nm contre 200 nm, on remarque la présence du pic de résonance plus ou moins au même endroit pour les deux cas, confirmant la bonne qualité de nos échantillons. Ces comparaisons de résultat obtenus avec la configuration 1 permettent d'être confiant sur les résultats pour les deux autres configurations.

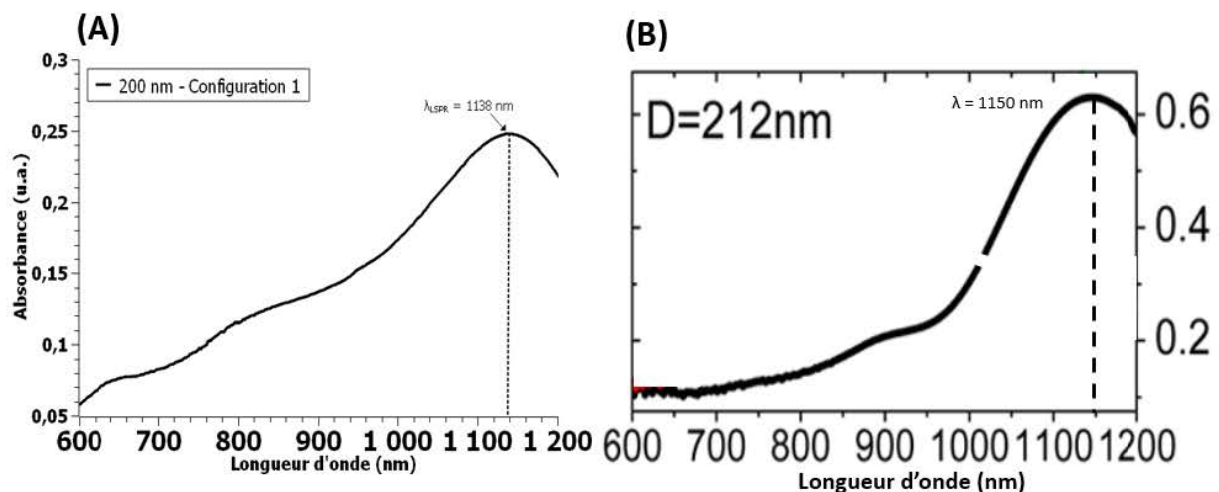


Fig. IV-7 : Comparaison du pic d'absorbance entre (A) nos échantillons avec comme paramètres :  $d = 200 \text{ nm}$ , matériau = or, forme = nanodisque, configuration (1) et (B) résultats issus des échantillons de l'équipe de Hanglum [83] pour des paramètres similaires ( $d = 212 \text{ nm}$ , matériau = or, forme = nanodisque, configuration = 1).

### Étude des différentes configurations de placement entre NPs et VO<sub>2</sub>

L'étude de la modulation de la longueur d'onde de résonance des NPs d'or sur VO<sub>2</sub> d'un point de vue de la configuration de placement entre NPs et VO<sub>2</sub> (figure IV-8) montre un clair décalage du pic de résonance vers l'infrarouge. La résonance plasmon étant fonction de l'indice optique du matériau avoisinant ce comportement était attendu, plus les NPs sont entourées de VO<sub>2</sub> et plus le décalage vers les hautes longueurs d'onde est important. L'interaction entre le VO<sub>2</sub> et les NPs est plus importante avec les configurations (2) et (3) qu'avec la configuration (1). De plus, la configuration (3) n'étant pas en contact avec l'air mais avec le quartz le décalage est plus important qu'avec la configuration (2).

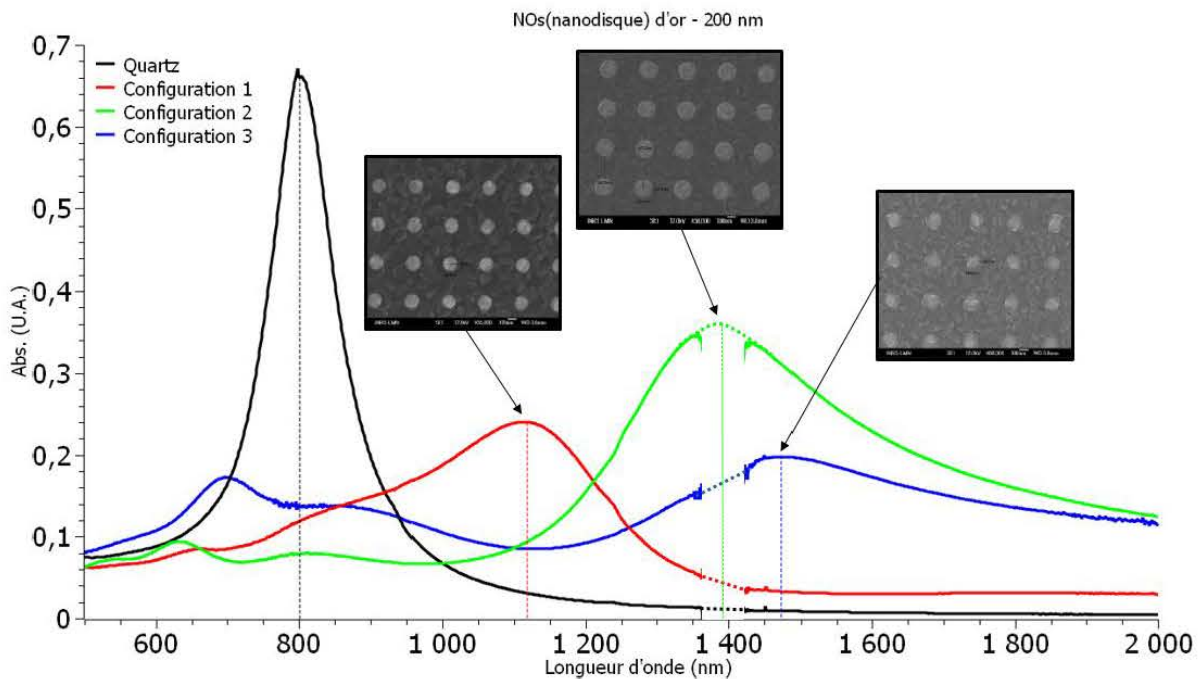


Fig. IV-8 : Modulation du pic de la résonance plasmon en fonction de la configuration d'interaction NPs/VO<sub>2</sub> (quartz, configurations 1, 2 et 3)

### Résultat sur aluminium

Comme sur quartz les résultats obtenus avec l'aluminium (figure IV-9) ne permettent pas de déterminer le pic de résonance des NPs. Les mesures sont compliquées par le fait que le VO<sub>2</sub> dans les faibles longueurs d'onde possède une forte absorption rendant extrêmement difficile la mesure dans le proche UV. De précédents travaux sur l'aluminium plasmonique [84, 85] ont permis de déterminer un pic de résonance autour des 300 nm pour d=200 nm.

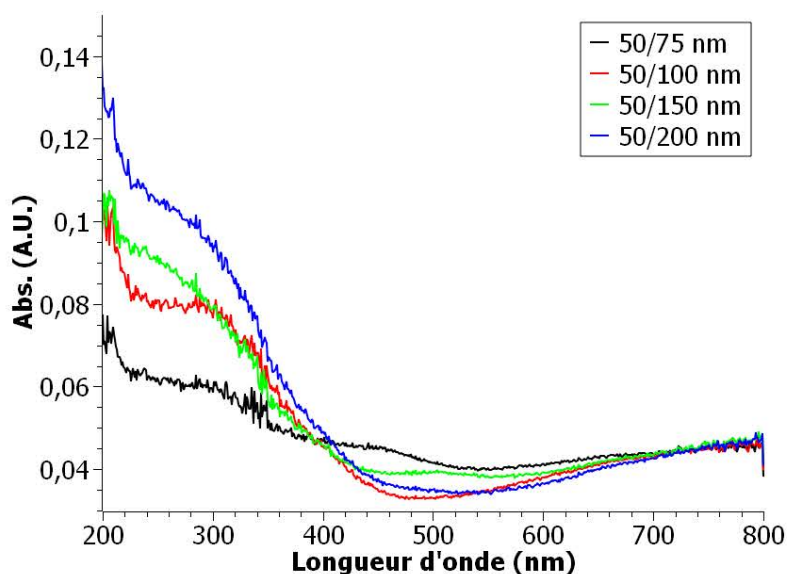


Fig. IV- 9 : Exemple de spectre d'absorbance des NPs (bâtonnet) d'aluminium sur  $VO_2$  (120 nm) en configuration 1

#### 4.2.4 - Conclusion partie absorbance

Pour résumer cette première partie, l'objectif initial était de déterminer le pic de résonance pour chaque échantillon afin de choisir au mieux la longueur d'onde du laser pour la suite des mesures de température. Cette étude spectroscopique en absorbance a permis de montrer une forte modulation de la LSPR (figure IV-8) selon les caractéristiques morphologiques (taille ou forme) des échantillons ainsi qu'en fonction de la configuration de placement entre NPs et  $VO_2$ . Il a été montré une plus forte intensité d'absorbance pour les grandes tailles de NPs. L'effet de la polarisation sur les NP en forme de bâtonnets a été étudié.

Ces mesures ont aussi mis en évidence les difficultés rencontrées pour les NPs d'aluminium dont les pics de résonance se situent proche de l'UV. Or le fait que le  $VO_2$  transmet très difficilement dans le proche UV couplé à la faible intensité pour les petites tailles de NPs rend la détection des pics de résonance de l'aluminium extrêmement difficile. Une des pistes d'amélioration serait un couplage plus fort avec le réseau de nano-objets (optimisation de la distance entre les nano-objets) qui pourrait renforcer l'intensité de la résonance.

## 4.3 - Étude de l'échauffement du VO<sub>2</sub> induit par les NPs

### 4.3.1 - Description de l'expérience

#### *Présentation de l'expérience*

Pour réaliser ces différentes mesures de température un montage expérimental (figure IV-10) est développé. Le principe général de l'expérience consiste à envoyer le faisceau laser pulsé femtoseconde dans un OPA (*amplificateur optique paramétrique*) permettant de moduler la longueur d'onde du faisceau laser. Le faisceau laser une fois sorti de l'OPA vient illuminer une des quatre zones d'un échantillon. Une caméra infrarouge pointant sur la zone illuminée mesure la température. Pour réaliser cette expérience les paramètres suivants sont utilisés : fréquence 60 kHz, puissance 5 W, durée d'une impulsion 224 fs, longueur d'onde initiale du laser 1024 nm et énergie du laser 84  $\mu$ J. L'OPA permet de moduler la longueur d'onde du faisceau laser de sortie de 650 à 940 nm et de 1150 à 2000 nm. Les paramètres de la caméra infrarouge sont donnés dans le chapitre 2. Toutefois il est important de préciser que la température observée par caméra IR dépend de la valeur de l'émissivité, or le réglage de la caméra IR pour l'émissivité est égal à 1. L'émissivité du VO<sub>2</sub> est dynamique en fonction de la température (voir figure IV-18), cela est à prendre en compte durant l'interprétation des mesures. Lorsque le VO<sub>2</sub> est en phase isolante ( $T < 68^\circ\text{C}$ ) l'émissivité est proche de 1 donc la température observée par la camera IR est proche de la température réelle. À l'inverse, lorsque la phase du VO<sub>2</sub> est en phase métallique ( $T > 68^\circ\text{C}$ ) l'émissivité est proche de 0 donc la température observée n'est plus valable. Pour finir, dû au fait que la longueur d'onde du faisceau laser ne peut aller en dessous des 640 nm, la suite de l'étude se concentrera seulement sur les NPs d'or.

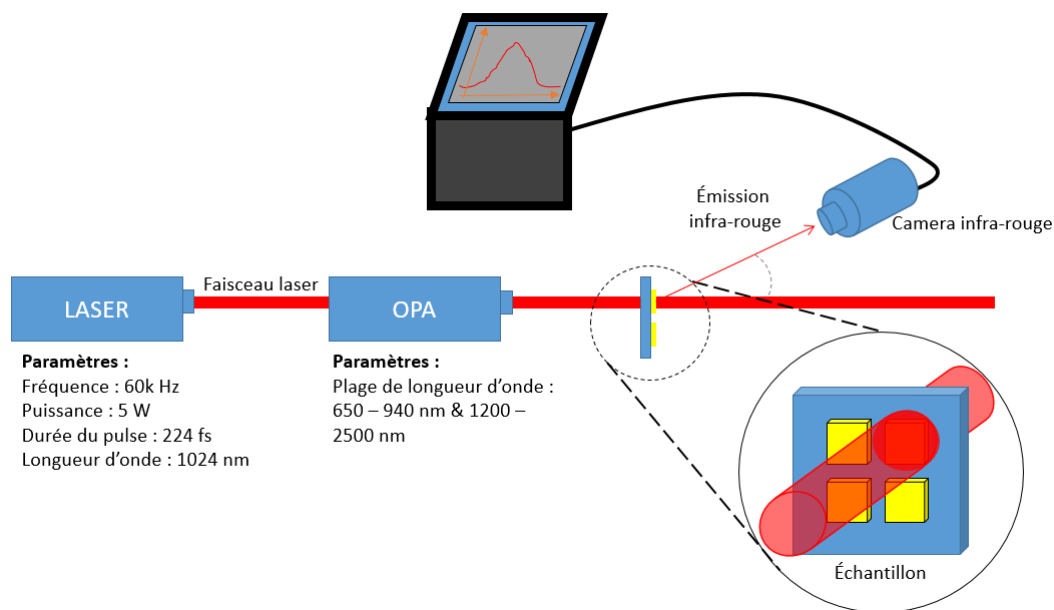


Fig. IV-10 : Schéma de principe de la mise en évidence d'une conversion photothermique.

### Objectifs des mesures d'absorbance

L'idée générale de cette expérience est de mesurer l'échauffement induit par les NPs à l'aide d'une caméra infrarouge. Pour cela, des impulsions laser ultra rapides réglées à la longueur d'onde de résonance des NPs (déterminée dans la partie précédente) sont envoyées soit sur une zone contenant les NPs soit sur une zone de VO<sub>2</sub> vierge de NP. La différence de température entre les deux donne l'échauffement induit par les NPs.

Le premier objectif est d'étudier l'échauffement induit par les NPs en fonction de leur morphologie (taille et forme) ainsi que de leur configuration de placement VO<sub>2</sub>/NP. Cet objectif permet de déterminer quelle configuration permet d'avoir le meilleur échauffement possible. Le deuxième objectif est de mettre en évidence le lien entre absorbance et échauffement. Enfin le dernier objectif est de réaliser et étudier une transition de phase du VO<sub>2</sub> par conversion photothermique à l'aide des NPs.

### 4.3.2 - Résultats : NPs sur quartz

Les premières mesures sont réalisées comme pour la partie sur l'absorbance sur les substrats de quartz afin de mesurer l'échauffement induit des NPs seules sans le VO<sub>2</sub>. Les résultats des nanodisques d'or sur quartz montrent comme attendu que l'échauffement est le plus important à la longueur d'onde de résonance de la LSPR (figure IV-11). On remarque également que le delta T est proportionnel à l'absorbance. L'augmentation de température la plus importante est observée pour les tailles de NPs les plus grandes (200 nm) où la température avoisine les 58°C. Ces premiers résultats sur quartz montrent un lien entre l'absorbance mesurée et l'échauffement observé.

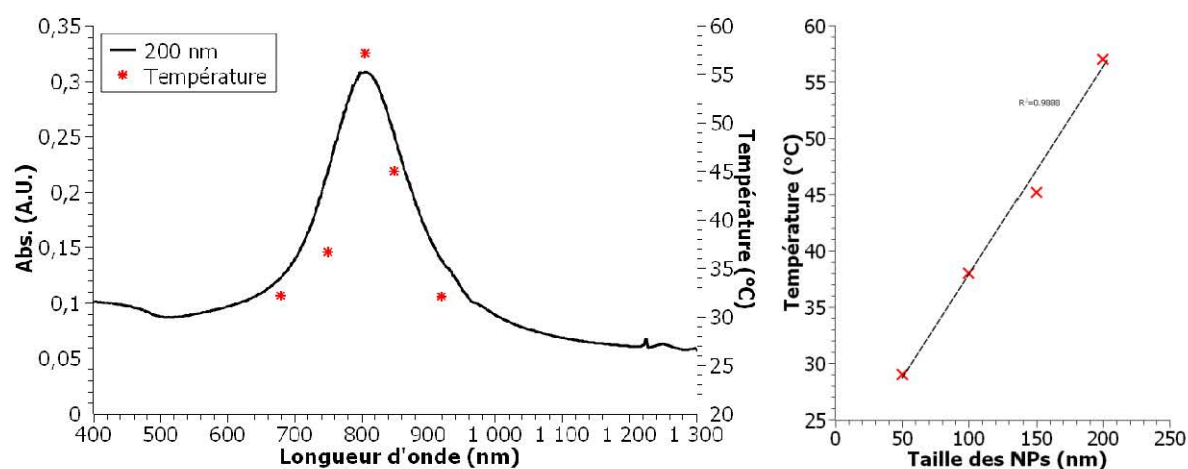


Fig. IV-11 : Lien entre le spectre de LSPR et de l'efficacité de la photo conversion pour des nanodisques d'or d'une taille de 150 nm sur quartz, (b) Température maximum observée en fonction de la taille des nano-objets.



### 4.3.3 - Interaction laser/ $\text{VO}_2$

Avant de réaliser les premières mesures d'échauffement sur  $\text{VO}_2$ , il est important d'étudier l'interaction du laser et du  $\text{VO}_2$  seul sans NPs. En mesurant l'échauffement du  $\text{VO}_2$  induit par le laser à énergie constante à différentes longueurs d'onde (figure IV-12), les résultats montrent clairement une diminution linéaire de l'échauffement observé par la caméra infrarouge lorsque la longueur d'onde augmente. Ces résultats étaient attendus dû au fait que lorsque le  $\text{VO}_2$  est en phase isolante (structure monoclinique) sa transmittance augmente de façon linéaire dans la plage de mesure réalisée soit de 600 nm à 1900 nm. Cela signifie que l'absorbance ou la réflectance du  $\text{VO}_2$  diminue à mesure que la longueur d'onde augmente. Si l'absorbance diminue alors son échauffement aussi.

Puisque nous voulons mesurer l'échauffement induit par l'ajout de NPs et réaliser des comparaisons en fonction de la longueur d'onde, les mesures présentées dans les parties suivantes se feront à un chauffage constant du  $\text{VO}_2$  et non à une énergie constante.

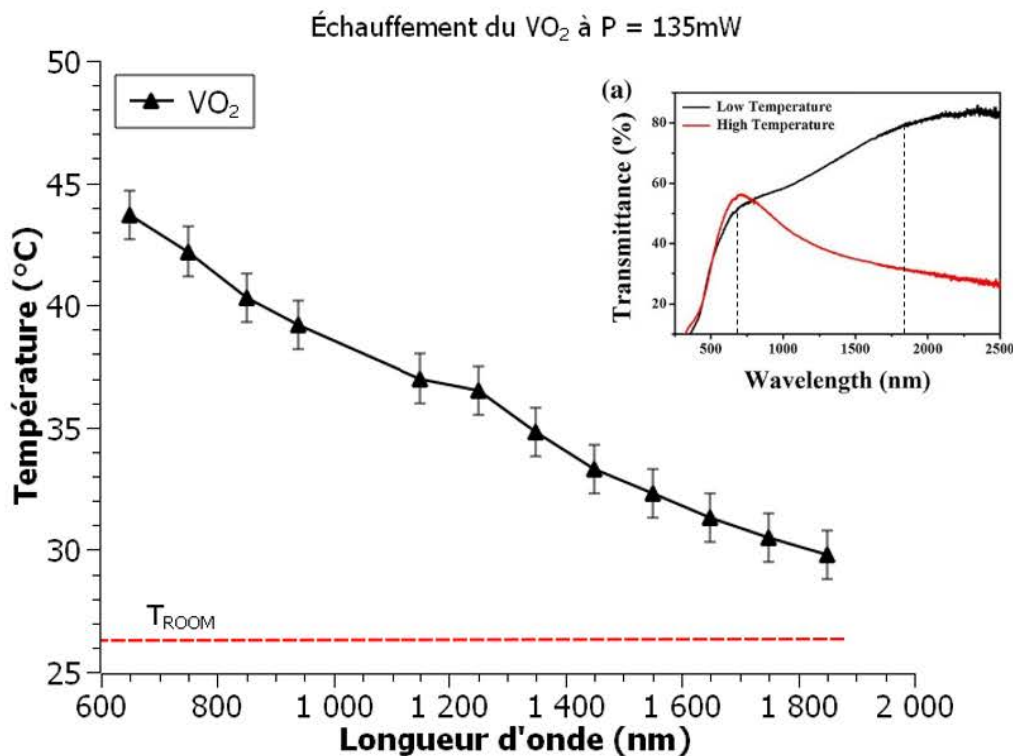


Fig. IV-12 : Échauffement du  $\text{VO}_2$  par le laser à énergie constante en fonction de la longueur d'onde incidente. (a) Transmittance du  $\text{VO}_2$  pour deux températures issues de [79].

### 4.3.4 - Résultat : NPs sur VO<sub>2</sub>

#### Méthode utilisée pour la mesure d'échauffement

La mesure d'échauffement induit par les NPs sur le VO<sub>2</sub> (figure IV-13 (a)) se déroule en deux mesures distinctes où l'on vient illuminer une zone par impulsions laser et mesurer la température par une caméra infrarouge. Les deux mesures sont effectuées avec les mêmes paramètres laser. Une première mesure de la température est réalisée sur du VO<sub>2</sub> ne contenant pas de NPs, mesure servant de référence. La seconde mesure est effectuée dans une zone contenant cette fois les NPs, la fluence et les paramètres laser sont les mêmes qu'à la mesure précédente. La différence entre les deux mesures permet de déterminer l'échauffement induit par les NPs.

Cette méthode peut être ensuite répétée pour différentes longueurs d'onde et différentes énergies du laser incident. La figure IV-13 (b) montre un exemple d'échauffement mesuré pour deux longueurs d'onde différentes. La première courbe (courbe noire) correspond à la longueur d'onde du laser accordée à la longueur d'onde de la résonance des NPs mesurée soit  $\lambda_{laser} = 1300 \text{ nm}$ . La deuxième courbe (courbe rouge) quant à elle correspond à une longueur d'onde arbitraire éloignée de la longueur d'onde de résonance, dans ce cas  $\lambda_{laser} = 750 \text{ nm}$ . On remarque que l'échauffement mesuré des NPs est plus important lorsque le laser est accordé à la longueur d'onde de résonance des NPs.

On remarque également que l'écart de température mesuré entre les deux longueurs d'onde augmente à mesure que l'énergie du laser incident est élevée (représenté en abscisse par la mesure de température du VO<sub>2</sub> sans NPs). Ces premiers résultats permettent de mettre en évidence un premier effet clair de la longueur d'onde de résonance sur l'échauffement.

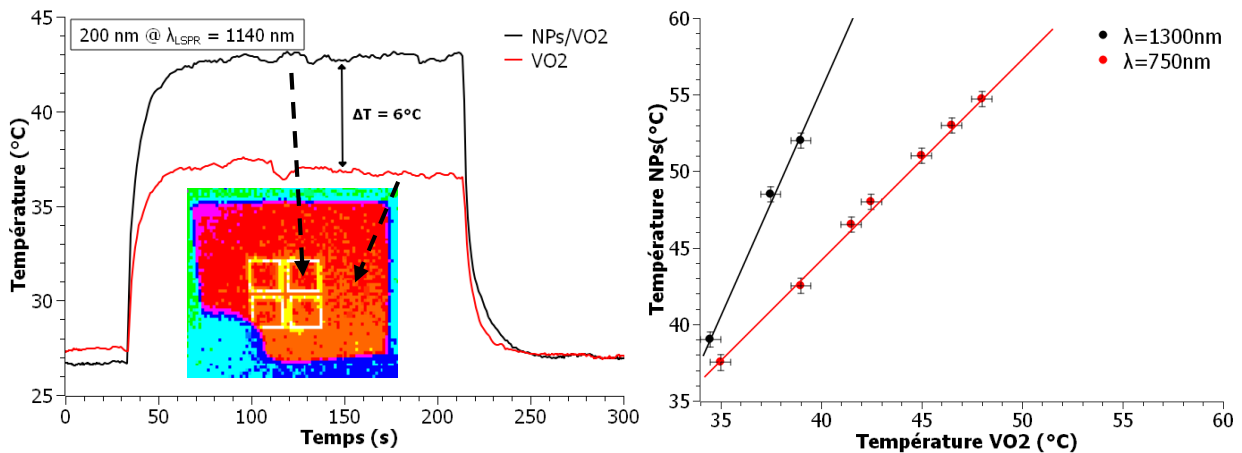


Fig. IV-13 : (a) mesure d'échauffement en fonction du temps sur VO<sub>2</sub> seul (Rouge) et avec NPs (noir). (b) mesure d'échauffement en fonction de différentes énergies pour deux longueurs d'onde différentes.

La mesure d'échauffement est réalisée sur chaque échantillon. On remarque que plus la taille des NPs augmente et plus l'échauffement observé est important (figure IV-14). Deux raisons expliquent ce résultat, la première est due au fait que la quantité d'or par unité de surface est plus importante à mesure que la taille augmente, menant à une augmentation de température globale plus importante. La seconde explication est due au fait que la section efficace d'absorption est plus grande à mesure que la taille des NPs augmente (voir formule I-1), une plus forte absorbance se traduira par un échauffement plus important.

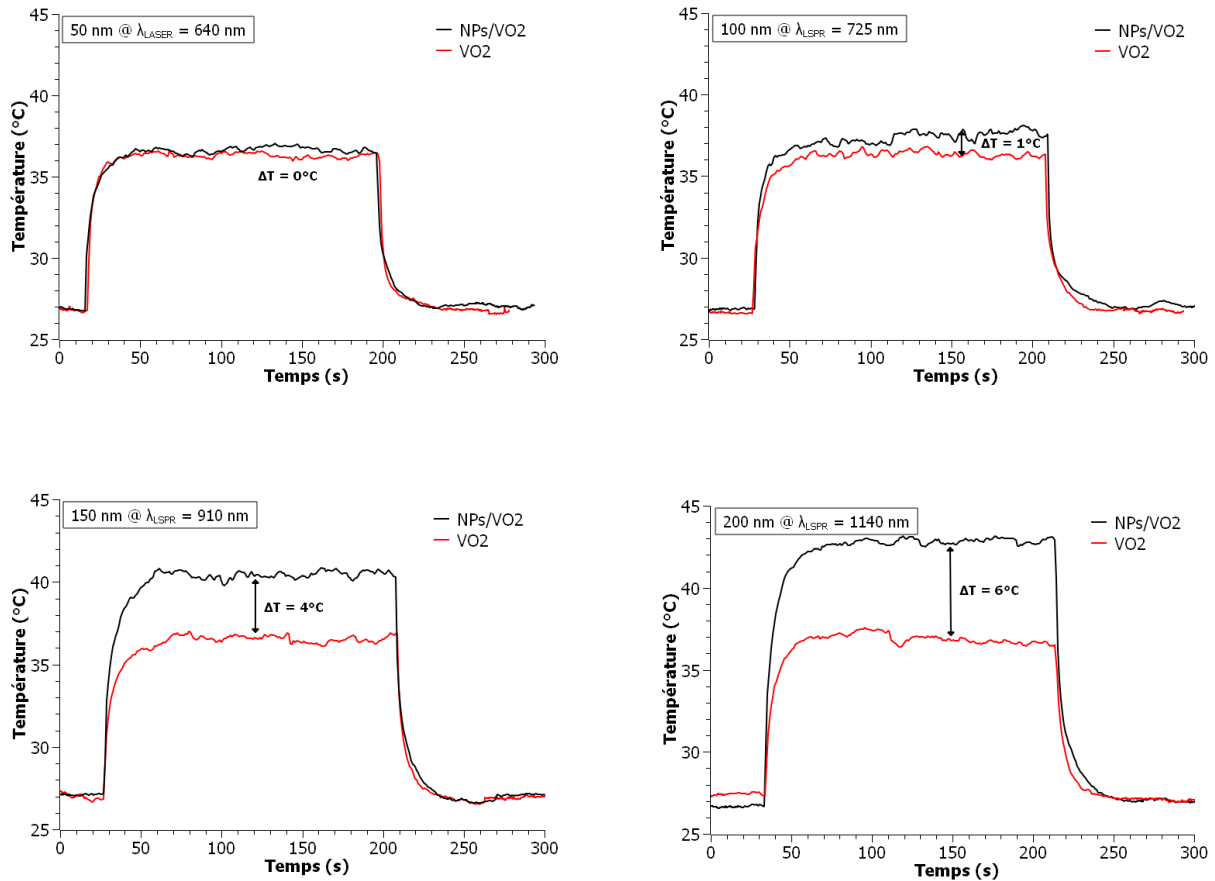


Fig. IV-14 : Exemple d'échauffement pour les 4 tailles de NPs de forme nanodisque en configuration 1

Ces résultats montrent que pour les faibles tailles de NPs 50 nm et 100 nm l'échauffement global mesuré est très faible, respectivement  $\Delta T = 0^\circ\text{C}$  et  $\Delta T = +1^\circ\text{C}$  avec une incertitude calculée de  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . C'est pour cette raison que la suite se concentrera sur les tailles de NPs égales à 150 nm et 200 nm pour pouvoir plus facilement observer les différents effets.

Une fois l'échauffement mesuré pour chaque échantillon on peut réaliser une comparaison entre les différentes configurations et paramètres. Cela permet de déduire que la meilleure configuration d'échauffement est obtenue avec la configuration 2 (fig.

IV-15). Ce résultat est dû au fait que la surface d'interaction entre le VO<sub>2</sub> et les NPs en configuration 2 est plus importante qu'avec la configuration 1. Néanmoins, il est important de garder en tête qu'étant donné que l'épaisseur de la couche de VO<sub>2</sub> dans les deux configurations n'est pas exactement la même sous les NPs dû au fait de la gravure du VO<sub>2</sub> dans le cas de la configuration (2), la comparaison entre les deux configurations est à prendre avec précaution.

Pour finir, concernant la comparaison entre les différents paramètres morphologiques (taille et forme), le meilleur échauffement est obtenu avec les nanobâtonnets avec un rapport d'aspect égal à quatre.

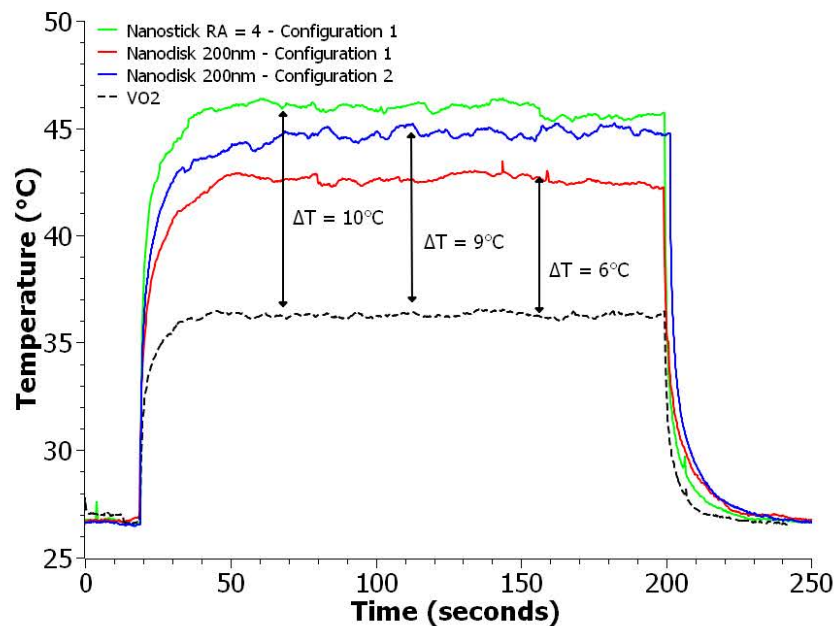


Fig. IV-15 : comparaison à paramètres laser constant de l'échauffement pour différentes configurations avec l'échauffement du VO<sub>2</sub> (pointillés noirs).

#### 4.3.5 - Corrélation entre échauffement et absorbance

Après avoir observé dans la partie précédente un échauffement induit par les NPs à la longueur d'onde de la résonance pour différentes tailles et configurations, cette partie sera consacrée à la réponse aux deux questions fondamentales du projet de recherche posées en introduction, à savoir : peut-on mettre en évidence un potentiel lien entre l'absorbance mesurée par spectroscopie et l'échauffement induit par les NPs observées par caméra infrarouge ? Et deuxièmement, cet échauffement observé est-il bien induit par le plasmon ?

Pour répondre à ces deux questions l'idée est d'utiliser les propriétés des formes asymétriques des nanobâtonnets de rapport d'aspect égal à quatre. En effet, de cette

asymétrie de forme va résulter une longueur d'onde de résonance qui va dépendre de la polarisation de la lumière incidente. L'idée est donc de réaliser des mesures d'absorbance et d'échauffement à plusieurs longueurs d'onde sous deux polarisations différentes, une polarisation transverse parallèle au petit axe des nano bâtonnets et une polarisation longitudinale parallèle à leur grand axe.

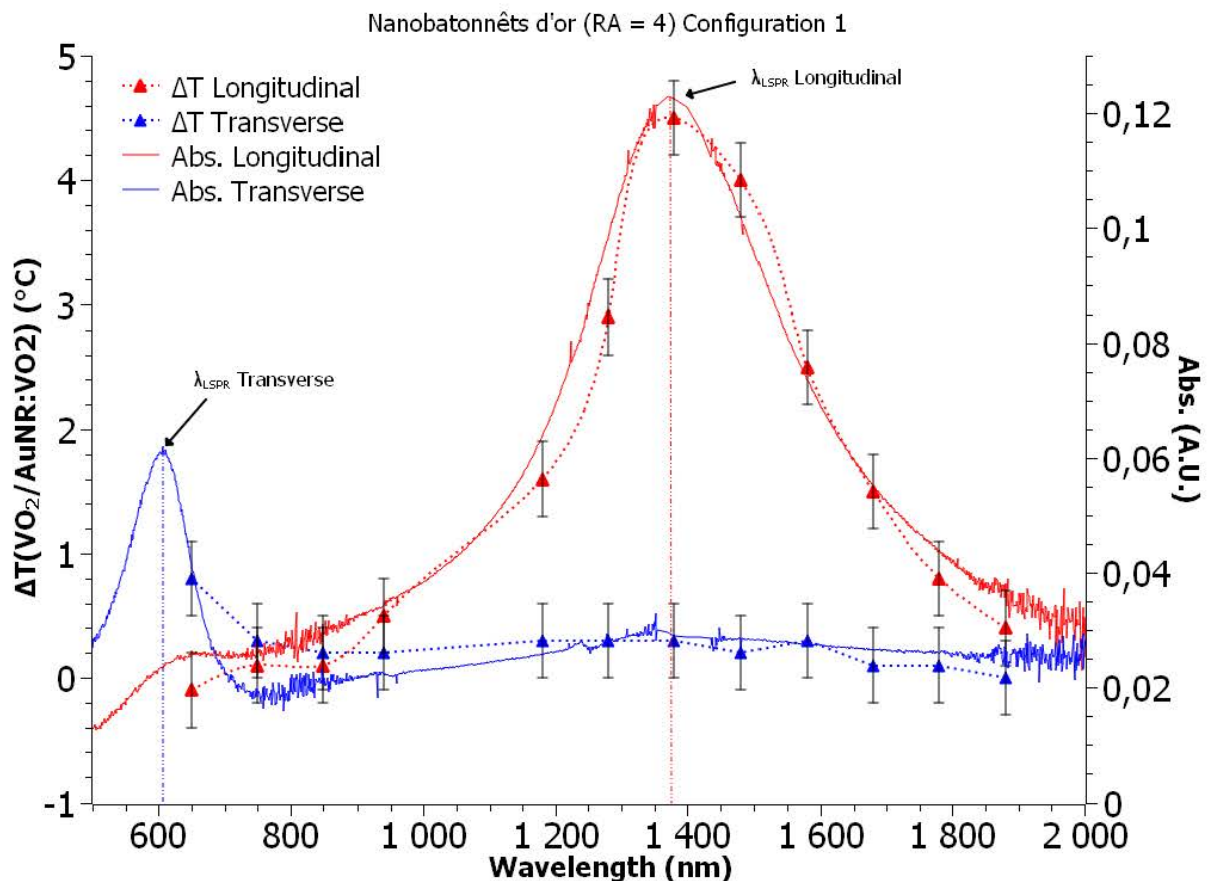


Fig. IV-16 : Mesure d'absorbance et d'échauffement en fonction de la longueur d'onde pour deux polarisations, transverse (bleue) et longitudinale (rouge), démontrant le lien entre absorbance et échauffement et confirmant que l'échauffement observé est bien dû à l'effet plasmonique.

Les résultats obtenus (figure IV-16) montrent une très bonne corrélation entre l'échauffement et l'absorbance. L'échauffement observé suit relativement bien la courbe d'absorbance et ce aussi bien en polarisation longitudinale (courbe rouge) qu'en polarisation transverse (courbe bleue). Ce résultat permet de répondre de manière claire à la première question posée en montrant directement le lien entre absorbance et échauffement. Cette expérience permet aussi de répondre indubitablement à la deuxième question, à savoir que l'échauffement observé est bien dû à l'effet plasmonique. Le fait de changer la polarisation incidente tout en gardant les paramètres laser identiques

permet de jouer un rôle « d'interrupteur » au niveau de l'échauffement, démontrant clairement que la présence de l'or n'est pas seule responsable de l'échauffement. L'échauffement observé est bien dû à l'effet plasmonique des nano-objets. Être à la longueur d'onde de résonance et avoir la bonne l'énergie laser n'est pas suffisante pour induire un échauffement si la polarisation n'est pas la bonne.

#### 4.3.6 - Étude de la transition de phase du VO<sub>2</sub> par conversion photothermique

Après avoir observé dans les parties précédentes un échauffement induit par les NPs et avoir démontré le lien entre absorbance et échauffement, la prochaine étape est de réaliser une première transition de phase du VO<sub>2</sub> par conversion photo-thermique. L'idée est d'illuminer une des quatre zones contenant des NPs par des impulsions laser accordées à la longueur d'onde de résonance à une énergie suffisamment importante pour réaliser la transition de phase mais suffisamment faible pour qu'en l'absence de NPs l'énergie laser ne soit pas suffisante pour induire une transition de phase. Le but des NPs est donc de fournir un « coup de pouce » de température pour induire la transition de phase.

Les résultats de cette première transformation de phase du VO<sub>2</sub> par photo conversion (figure IV-17) montrent une fois le laser allumé un échauffement plus rapide de la zone contenant les NPs (courbe rouge) que la zone-témoin sans NPs (courbe en pointillés noire). Cette augmentation rapide de la température atteint un maximum autour de 59°C correspondant au début de la transition de phase du VO<sub>2</sub>. Ce début de changement de phase du VO<sub>2</sub> amène également des changements de propriétés optiques, notamment son émissivité [86, 87] (voir figure IV-18). Ce changement de l'émissivité du VO<sub>2</sub> se traduit du point de vue de la caméra infrarouge par une diminution apparente de température mais en réalité la température « réelle » continue d'augmenter. Une fois la transition de phase réalisée l'émissivité arrête de diminuer et finit par se stabiliser ; cela correspond au minimum observé autour de 45 secondes. Une fois l'émissivité du VO<sub>2</sub> stabilisée, la température continue d'augmenter pour atteindre sa valeur stationnaire. Il est important de rappeler que la température mesurée par la caméra infrarouge étant calibrée toujours à la même émissivité, la température observée par cette même caméra n'est pas la température « réelle » de l'échantillon. Après un certain temps dans l'état stationnaire le laser est éteint et l'échantillon se refroidit et finit par réaliser une nouvelle transition de phase, mais cette fois en sens inverse (métallique à isolant). Ce premier résultat permet de démontrer la faisabilité d'une transition de phase du VO<sub>2</sub> par conversion photo thermique.

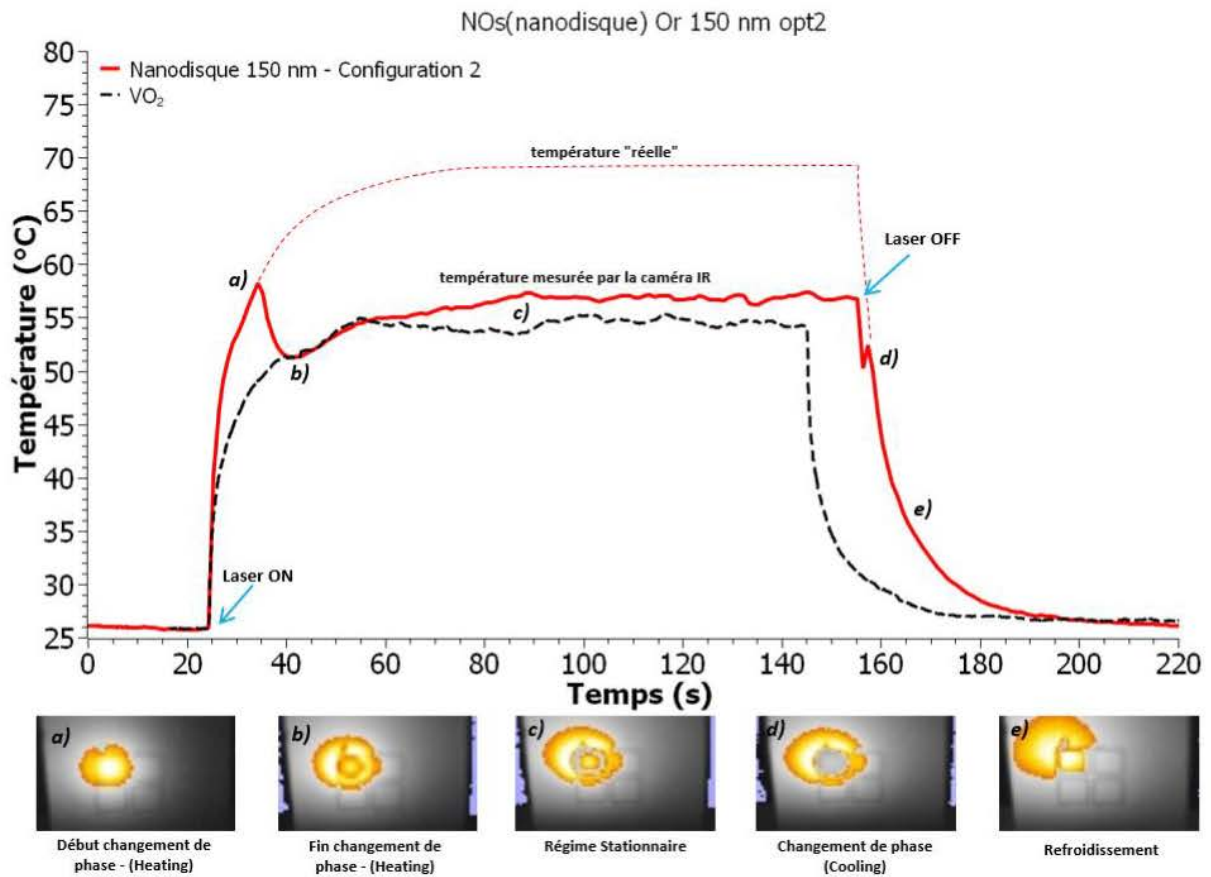


Fig. IV-17 : Chronologie en fonction de la température observée par la caméra IR de la réalisation d'une transition de phase du VO<sub>2</sub> par photo conversion dans les NPs. La frise du bas montre l'image fournie par la caméra IR à différents instants.

Ces premières transitions de phase par photo-conversion ne sont obtenues, pour le moment, que sur des tailles de NPs de 150 et 200 nm et seulement pour les nanodisques. L'un des principaux problèmes pour les autres tailles est que l'énergie du laser incident n'est pas suffisante pour se rapprocher de la température de transition du VO<sub>2</sub>. De plus, il a été montré dans la partie précédente que les petites tailles de NPs (50 nm et 100 nm) ne produisent pas un échauffement suffisant du VO<sub>2</sub> à l'échelle globale. Concernant les nano bâtonnets, le problème est dû au fait que leur longueur d'onde de résonance se situe dans l'infrarouge. L'énergie du laser en sortie d'OPA dans l'infrarouge est grandement diminuée. En conséquence, il est difficile de se rapprocher de la température de transition du VO<sub>2</sub>.

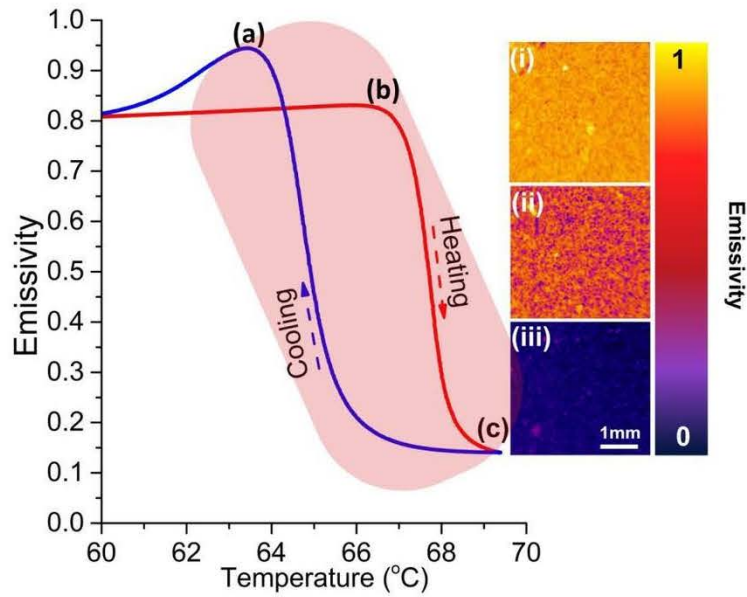


Fig. IV-18 : Émissivité du  $VO_2$  en fonction de la température [88].

Après avoir réussi à induire un changement de phase du  $VO_2$  par photo-conversion à l'aide des NPs de grande taille (150 nm et 200 nm) dans la configuration (2), l'idée est maintenant de faire de même dans la configuration (1) et de comparer les deux configurations (figure IV-19). Les paramètres laser sont réglés de manière à avoir le même échauffement sur le  $VO_2$  seul (courbe bleue) quelle que soit la configuration afin de pouvoir plus facilement réaliser une comparaison des deux configurations.

Il est à noter que l'épaisseur du  $VO_2$  n'est pas exactement la même selon les différentes configurations. Par exemple, dans le cas de la configuration (2) dû à la gravure, l'épaisseur du  $VO_2$  est environ 40 nm plus petite que dans le cas de la configuration (1) sans gravure. Cela nécessite de prendre avec précaution la comparaison entre les différentes configurations. En revanche, on remarque clairement un échauffement plus rapide avec la configuration (2) qui atteint un début de transition plus rapidement qu'avec la première configuration (1). De plus, une fois la transition finie l'augmentation de la température est plus importante avec la configuration (2) démontrant une température réelle maximale plus importante qu'avec la configuration (1).



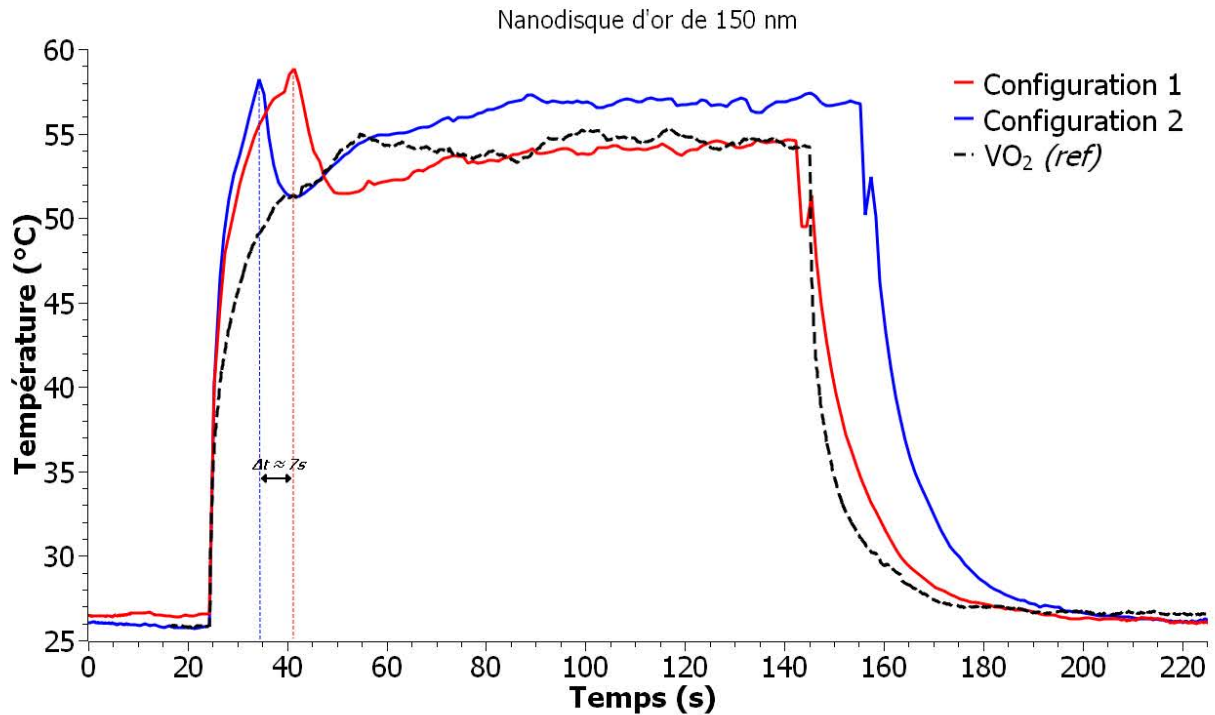


Fig. IV-19 : mesures de température de différentes zones (noir = VO<sub>2</sub>, rouge = NPs configuration 1, bleu = NPs configuration 2) vue par la caméra infrarouge en fonction du temps.

#### Mesure d'absorbance et d'échauffement en fonction de la température

La dernière partie de ce chapitre porte sur l'étude de la possibilité d'observer un changement de phase local du VO<sub>2</sub> autour des NPs tout en gardant une température globale du VO<sub>2</sub> en dessous de sa température de transition. Cet objectif permet aussi d'étudier l'effet de la température sur la longueur d'onde de résonance de la LSPR.

Pour cela, une nouvelle expérience est mise en place (figure IV-20) qui a pour but de réaliser à la fois des mesures d'absorbance et des mesures de température à l'aide de la caméra infrarouge. En venant ensuite augmenter l'énergie laser incidente à chaque mesure la température va alors augmenter.

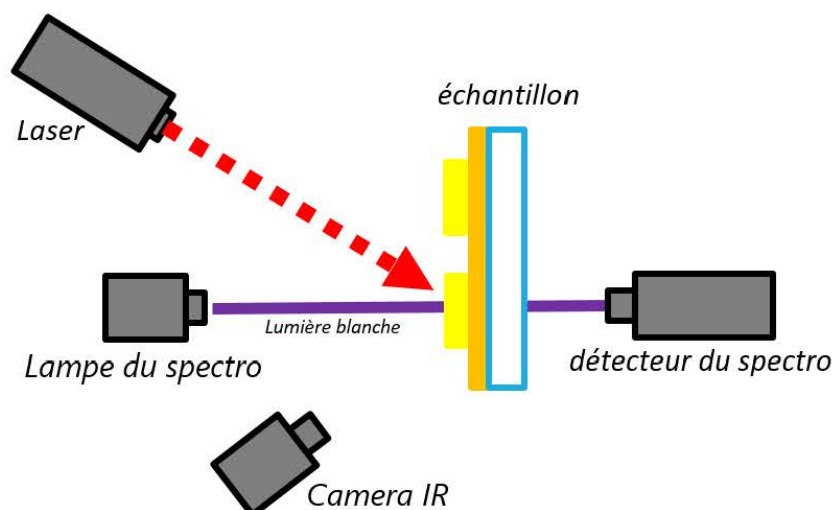


Fig. IV-20 : Schéma de principe de l'expérience permettant de mesurer à la fois l'échauffement et l'absorbance par spectroscopie

Les mesures sont réalisées avec des NPs en forme de nano bâtonnets de taille 200 nm en configuration 2. Les résultats obtenus (figure IV-21) concernant la modulation de la longueur d'onde de résonance de la LSPR en fonction de la température montrent un clair décalage (bleushift) de la longueur d'onde en fonction de la température. Un décalage de près de 40 nm est mesuré entre la température ambiante et le début de transition de phase. Une fois la transition de phase effectuée le  $\text{VO}_2$  se trouve en phase métallique et devient opaque dans le domaine infrarouge rendant la transmittance très faible. Ceci se traduit par une impossibilité de détecter le pic d'absorbance une fois la transition de phase effectuée.

Ce résultat était attendu dans la mesure où des résultats similaires existaient déjà dans la littérature [89]. Les auteurs de cette référence ont montré que ce décalage dû à la température est plus important pour les grandes dimensions de NPs car le contraste diélectrique dans le  $\text{VO}_2$  [90] pendant sa transformation de phase augmente avec la longueur d'onde. Malheureusement dû à des contraintes de temps il n'a pas été possible de le vérifier expérimentalement en réalisant d'autres mesures avec d'autres échantillons.

Le deuxième objectif est d'observer (par mesure d'absorbance) un changement de phase local du  $\text{VO}_2$  autour des NPs tout en gardant une température globale (température vue par la camera IR) du  $\text{VO}_2$  en dessous de sa température de transition. Pour cela, on se place à une température proche de la transition de phase du  $\text{VO}_2$ . L'idée est qu'en faisant l'hypothèse que l'échauffement le plus important se trouve autour des NPs (car on a un gradient de température parce que les NPs sont les sources de chaleur principales, plus efficaces que le  $\text{VO}_2$ ) le changement de phase commencera en premier autour des NPs. Il est alors possible d'imaginer un changement de phase local

du VO<sub>2</sub> autour des NPs tout en gardant macroscopiquement une température globale inférieure à la température de transition du VO<sub>2</sub>.

Les mesures d'absorbance de la figure IV-21 montrent un possible changement de phase local du VO<sub>2</sub> tout en gardant dans le même temps une température vue par la caméra infrarouge inférieure à la température de transition.

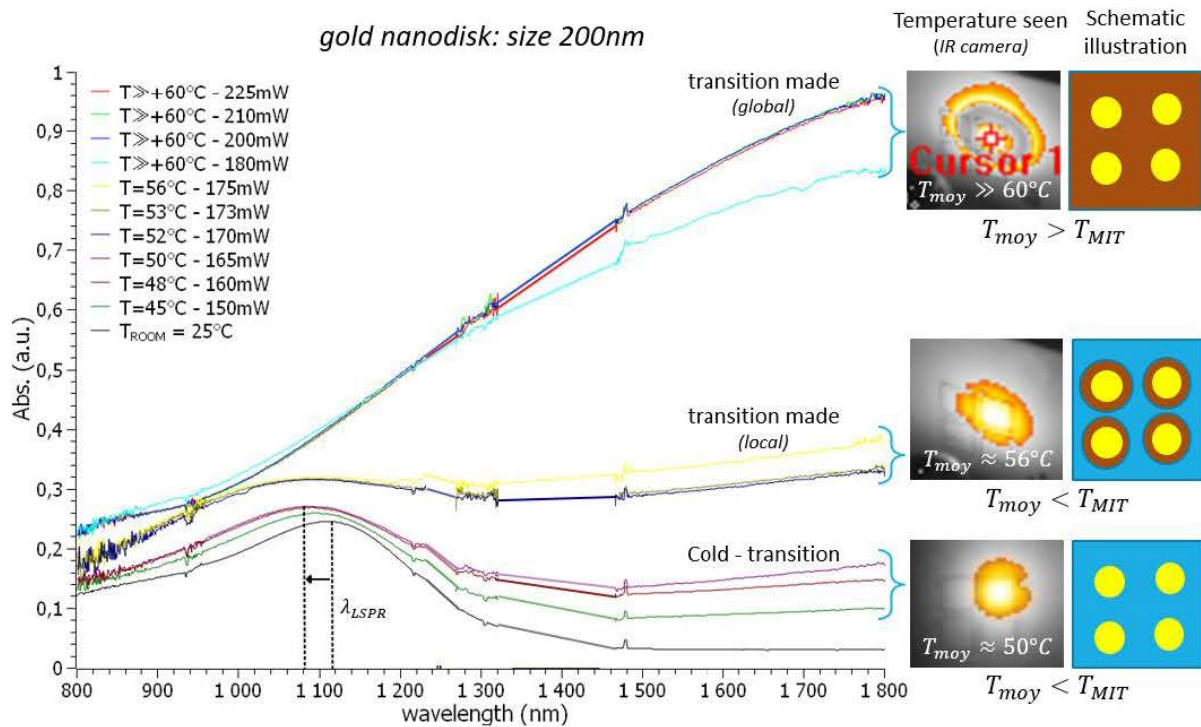


Fig. IV-21 : Mesure d'absorbance pour différentes valeurs d'énergie laser

Néanmoins, ces résultats pourraient être interprétés différemment. La transition du VO<sub>2</sub> n'est pas abrupte à 68°C, les changements de propriétés du VO<sub>2</sub> commencent à des températures inférieures et par conséquent les premiers effets optiques observés pourraient juste correspondre au début du changement de phase du VO<sub>2</sub> sur l'ensemble du VO<sub>2</sub>. Une mesure sur VO<sub>2</sub> seul sans la présence de NPs pourrait contribuer à amener une réponse mais par un souci de temps cette mesure n'a pu être réalisée.

#### 4.3.7 - Conclusion concernant l'échauffement

Dans cette partie sur l'échauffement induit par la présence de NPs il a été démontré qu'une approche globale de la mesure de la température à l'aide d'une caméra infrarouge permettait déjà de mettre en évidence un échauffement photo-induit par les NPs lorsque celles-ci sont illuminées par des impulsions laser accordées à la bonne longueur d'onde. Il a été montré expérimentalement un plus fort échauffement pour les NPs de dimensions supérieures. En venant comparer les mesures d'absorbance et

d'échauffement il a été démontré un lien de corrélation entre les deux permettant également de confirmer l'origine plasmonique de l'échauffement observé.

À la suite de cette étude sur l'échauffement une première transition de phase du  $\text{VO}_2$  par photo-conversion a été réalisée avec la mise en évidence de cette transition de phase par la chute de l'émissivité du  $\text{VO}_2$  mesurée par la caméra infrarouge. Enfin, une première piste de la mise en évidence d'une transition de phase locale du  $\text{VO}_2$  tout en gardant une température macroscopique inférieure à la température de transition a été réalisée.

# *CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES*

Ce travail avait pour but premier de fabriquer et étudier un dispositif hybride aux fonctionnalités photoniques pouvant être contrôlé optiquement, en combinant les propriétés plasmoniques de NPs et les propriétés de thermochromisme de couches minces de VO<sub>2</sub>. L'idée est de se servir des propriétés d'échauffement induit par les NPs sous irradiation par impulsions laser ultracourtes accordées à la longueur d'onde de résonance des NPs pour réaliser un changement de phase du VO<sub>2</sub> par photo-conversion, et plus généralement étudier l'interaction entre les NPs et le VO<sub>2</sub> pour différentes configurations et paramètres.

Pour réaliser cet objectif, il a fallu dans un premier temps concevoir et fabriquer les différents échantillons. Différents paramètres comme le matériau constituant les NPs (or ou aluminium), la forme (nanobâtonnet ou nanodisque) des NPs ou encore leurs dimensions ont été réalisées. De plus, trois différentes configurations originales de placement entre NPs et VO<sub>2</sub> ont été étudiées, grâce à différentes techniques de nanofabrication. Notamment la lithographie par faisceau d'électrons, la synthèse par ablation laser et la gravure par plasma. La première configuration (1) consiste en des NPs synthétisées sur la surface de la couche mince de VO<sub>2</sub>. Dans la seconde (2), il s'agit de NPs insérées dans des trous gravés dans le VO<sub>2</sub>. Enfin, la troisième configuration (3) consiste à d'abord fabriquer les NPs sur un substrat de quartz, l'ensemble étant recouvert par la suite par une couche mince de VO<sub>2</sub>. Ce travail de fabrication réalisé au sein de l'INRS a permis de mettre au point des échantillons de bonne qualité reposant sur une technique fiable et reproductible d'ablation laser en configuration double faisceau pour la synthèse de VO<sub>2</sub>. Cette technique a permis d'obtenir une excellente qualité de surface du VO<sub>2</sub> notamment en termes de rugosité, ce qui est idéal pour des applications plasmoniques.

Dans un second temps, une fois les échantillons fabriqués, l'analyse optique (mesures spectroscopiques et mesures infrarouges) a permis de démontrer une forte modulation de la LSPR vers l'infrarouge et ce à mesure que la taille des NPs augmente quelle que soit la configuration. Les résultats ont aussi fait ressortir la grande difficulté de mettre en évidence les pics d'absorption de l'aluminium. L'ensemble des résultats de l'analyse optique a permis de mettre en évidence un effet clair des NPs sur l'échauffement du VO<sub>2</sub> et ce en fonction de la morphologie ou configuration de placement, et a également permis de mettre en évidence de manière expérimentale le lien entre absorbance et échauffement. Ce même échauffement a permis de réaliser les premières transitions de phase du VO<sub>2</sub> par photo conversion et a permis également de commencer les

investigations sur une mise en évidence d'une transition de phase locale du VO<sub>2</sub> tout en gardant une température macroscopique inférieure à la température de transition.

Ces premiers résultats permettent d'entrevoir de futures perspectives, notamment pour la fabrication en réalisant du dopage de VO<sub>2</sub> afin de venir abaisser sa température de transition, permettant ainsi d'induire une transition de phase plus simplement et à moindre coût énergétique. Toujours dans la partie fabrication une amélioration du procédé de gravure par plasma, du VO<sub>2</sub> notamment en terme de profil de gravure, est à réaliser afin de limiter à l'avenir d'éventuels défauts de surface après gravure.

Concernant l'analyse optique, des mesures pompe-sonde pour déterminer la dynamique des échanges d'énergie à des petites échelles d'espace et de temps permettra une étude plus poussée de l'interaction entre le VO<sub>2</sub> et les NPs durant la transition de phase du VO<sub>2</sub>. Enfin, en parallèle des mesures expérimentales, une modélisation du champ proche autour des nano-objets permettrait de comprendre le rôle joué par la densité photonique locale, exaltée par le mode plasmon, sur la transition de phase locale du VO<sub>2</sub>.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Xue Hou. *Nano-objets photo-activés pour le ciblage cellulaire et l'hyperthermie*. Thèse de doctorat de l'Université Paris Saclay, 2019.
- [2] Abadeer, Nardine S., and Catherine J. Murphy. « *Recent progress in cancer thermal therapy using gold nanoparticles.* » *The Journal of Physical Chemistry C* 120.9 (2016): 4691-4716.
- [3] Alexandra Gellé, Tony Jin, Luis de la Garza, Gareth D. Price, Lucas V. Besteiro, and Audrey Moores. « *Applications of Plasmon-Enhanced Nanocatalysis to Organic Transformations* ». *Chemical Reviews* 2020 120 (2), 986-1041
- [4] Prashant K. Jain, Xiaohua Huang, Ivan H. El-Sayed, and Mostafa A. El-Sayed, *Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine*, *Accounts of Chemical Research* 2008 41 (12), 1578-1586
- [5] Dang Yuan Lei, Kannatassen Appavoo, Yannick Sonnefraud, Richard F. Haglund, Jr., and Stefan A. Maier, "Single-particle plasmon resonance spectroscopy of phase transition in vanadium dioxide," *Opt. Lett.* 35, 3988-3990 (2010)
- [6] Lei et al. - 2015 - *Optically-Triggered Nanoscale Memory Effect in a Hybrid Plasmonic-Phase Changing Nanostructure* - *ACS Photonics*. 2015 2 (9), 1306-1313
- [7] Jager et al. - 2017 - *Tracking the insulator-to-metal phase transition in VO<sub>2</sub> with few-femtosecond extreme UV transient absorption spectre*. *PNAS* 5 Septembre, 2017 114 (36) 9558-9563
- [8] F. Morin, *Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature*, *Phys. Rev. Lett.* 3, 34 (1959)
- [9] J.-Y. Luo, W.-J. Cui, P. He, and Y.-Y. Xia. *Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte*. *Nature Chemistry*, 2010 Sep;2(9) : 760-5
- [10] Guofeng R., Ruibo Z., Zhaoyang F. « *VO<sub>2</sub> nanoparticles on edge oriented graphene foam for high rate lithium ion batteries and supercapacitors* », *Applied Surface Science* 441 (2018) 466-473
- [11] Z. Chen, Y. Gao, L. Kang, J. Du, Z. Zhang, H. Luo, H. Miao, and G. Tan. *VO<sub>2</sub>-based double-layered films for smart windows: Optical design, all-solution preparation and improved properties*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011. N°9 - 2677-2684

- [12] C. Batista, R. M. Ribeiro, and V. Teixeira. *Synthesis and characterization of VO<sub>2</sub>-based thermochromic thin films for energy-efficient windows*. *Nanoscale Research Letters* 2011 - 6(1): 301
- [13] M. F. Becker, A. B. Buckman, and R. M. Walscr. *Femtosecond laser excitation of the semiconductormetal phase transition in VO<sub>2</sub>*. *Applied Physics Letters*, 1994.
- [14] A. Cavalleri, C. Tóth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, and J. C. Kieffer. *Femtosecond Structural Dynamics in VO<sub>2</sub> during an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition*. *Physical Review Letters*, 2001.
- [15] B.-G. Chae, H.-T. Kim, D.-H. Youn, and K.-Y. Kang. *Abrupt metal insulator transition observed in VO<sub>2</sub> thin films induced by a switching voltage pulse*. *Physica B*, 2005.
- [16] J. Cao, Y. Gu, W. Fan, L. Q. Chen, D. F. Ogletree, K. Chen, N. Tamura, M. Kunz, C. Barrett, J. Seidel, and J. Wu. *Extended Mapping and Exploration of the Vanadium Dioxide Stress-Temperature Phase Diagram*. *Nano Letters*, 2010.
- [17] M. Marezio, M. McWhan, "Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in Cr-Doped VO<sub>2</sub>", *Phys. Rev. B*, Vol. 5 (1972) p. 2541-2551
- [18] Y. Gu, J. Cao, J. Wu, L.-Q. Chen, "Thermodynamics of strained vanadium dioxide single crystals", *J. Appl. Phys.* Vol. 108 (2010) p. 083517.
- [19] V. Eyert, "*The metal-insulator transitions of VO<sub>2</sub>: A band theoretical approach*", *annalen der physic*, Vol. 11 (2002) Issue 9. p. 650-704
- [20] N. F. Mott, "The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals", *Proc. Phys. Soc. Sect. A*. Vol. 62 (1949) p. 416.
- [21] A. Zylbersztejn and N. F. Mott. *Metal-insulator transition in vanadium dioxide*. *Physical Review B*, 1975.
- [22] Elizabeth E. Chain, "Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin films," *Appl. Opt.* 30, 2782-2787 (1991)
- [23] Granqvist, Claes. (2016). *Electrochromics and Thermochromics: Towards a New Paradigm for Energy Efficient Buildings*. *Materials Today: Proceedings*. 3. S2-S11. 10.1016/j.matpr.2016.01.002.
- [24] M. Soltani and M. Chaker, *Effects of Ti W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition*, *Appl. Phys. Lett.* 85, 1958 (2004)



- [25] David Thompson. Michael faraday's recognition of ruby gold : the birth of modern nanotechnology. *Gold Bull*, 40(4) :267–269, December 2007.
- [26] Timo Mappes, Norbert Jahr, Andrea Csaki, Nadine Vogler, Jürgen Popp, and Wolfgang Fritzsche. « *The invention of immersion ultramicroscopy in 1912—the birth of nanotechnology?* » *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51(45) :11208–11212, November 2012.
- [27] Maxwell-Garnett, « *Colours in metal glasses and in metallic films* », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London.*, vol. A203, 1904, p. 385-420.
- [28] Mie G., « *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen* », *Annalen der Physik*, vol. 330, 1908, p. 377-445.
- [29] Bohren C. et Huffman D., « *Adsorption and Scattering of light by small particles* ». Wiley, 1998.
- [30] J. Homola, *Surface Plasmon Resonance Based Sensors* (Springer, 2006).
- [31] E. Kretschmann, « *Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light* », *Z. Naturforsch.*, 1968, p. 2135-2136
- [32] Bo Liedberg, Claes Nylander et Ingemar Lunström, « *Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing* », *Sensors and Actuators*, vol. 4, janvier 1983, p. 299 304
- [33] Timothee Labouret. *Irradiation laser ultrabrève de nanobâtonnets d'or individuels en milieu aqueux : photo-génération de phénomènes d'intérêt biomédical*. Thèse de doctorat de l'Université Paris Saclay, 2016.
- [34] Audrey Sanchot. *Propriétés optiques de nanostructures plasmoniques auto-assemblées : vers la plasmonique moléculaire*. INSA de Toulouse ; Ecole Doctorale Sciences de la Matière de Toulouse (SDM), 2011.
- [35] S. BAKHTI, *Étude théorique des résonances plasmon de nanostructures métalliques et leur inscription lithographique par Microscopie à Force Atomique*. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2014.
- [36] Zhang, T., Lu, G., Shen, H. et al. *Photoluminescence of a single complex plasmonic nanoparticle*. *Sci Rep* 4, 3867 (2014).
- [37] Louis, Catherine et Pluchery, Olivier, *Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology*, second edition, Chap 3, New Jersey : World Scientific, 2017
- [38] Sylvain Held. « *Photonique et plasmonique appliquées à la détection biomoléculaire* ». *Optique [physics.optics]*. Université Paris Sud-ParisXI, 2010.

- [39] Van de Hulst, H.C. (1981) Light scattering by small particles. Dover Publications, Inc., New York.
- [40] Christophe COUTANT, Synthèse, assemblage et caractérisation de matériaux plasmoniques pour une application aux métamatériaux, Thèse de Université de Bordeaux, 2014
- [41] Swinehart, D. F. (1962). The Beer-Lambert law. *Journal of Chemical Education*, 39(7), 333.
- [42] Louis, Catherine et Pluchery, Olivier, *Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology, second edition, New Jersey : World Scientific, 2017*
- [43] Louis, Catherine et Pluchery, Olivier, *Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology, second edition, New Jersey : World Scientific, 2017, Chap 3.*
- [44] Louis, Catherine et Pluchery Olivier, *Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology, second edition, New Jersey : World Scientific, 2017, Chap 4.*
- [45] Li, Yiye, et al. "Localized electric field of plasmonic nanoplatform enhanced photodynamic tumor therapy." *ACS Nano* 8.11 (2014): 11529-11542
- [46] McGahan et al. - 2013 - *Switchable plasmon-induced transparency in gold nanoarrays on vanadium dioxide film* - *Journal of Vacuum Science*
- [47] Lei et al. - 2010 - *Single-particle plasmon resonance spectroscopy of phase transition in vanadium dioxide* - *Optics Letters*
- [48] Lei et al. - 2015 - *Optically-Triggered Nanoscale Memory Effect in a Hybrid Plasmonic-Phase Changing Nanostructure* - *ACS Photonics*
- [49] Yi et al. - 2014 - *Dual-functional sensor based on switchable plasmonic structure of VO<sub>2</sub> nano-crystal films and Ag nanoparticles*
- [50] Rini M, Cavalleri A, Schoenlein R W, Lopez R, Feldman L C, Haglund R F, Boatner L A and Haynes T E. «*Ultrafast optical switching of terahertz metamaterials fabricated on ErAs/GaAs nanoisland superlattices*». 2005 *Opt. Lett.* 30 558–60.
- [51] Ferrara et al. - *Plasmon-enhanced low-intensity laser switching of goldvanadium dioxide nanocomposites* - *Applied Physics Letters*, *Appl. Phys. Lett.* 98, 241112 (2011)
- [52] Suh et al. - 2008 - *Modulation of the gold particle-plasmon resonance by the metal-semiconductor transition of vanadium dioxide*, *Opt.* 10 055202

- [53] Matteo Rini, Andrea Cavalleri, Robert W. Schoenlein, René López, Leonard C. Feldman, Richard F. Haglund, Lynn A. Boatner, and Tony E. Haynes, "*Photoinduced phase transition in VO<sub>2</sub> nanocrystals: ultrafast control of surface-plasmon resonance*," Opt. Lett. 30, 558-560 (2005)
- [54] A. Lalis et al, *Quantifying the Efficiency of Plasmonic Materials for Near-Field Enhancement and Photothermal Conversion*, The Journal of Physical Chemistry C 2015 119 (45), 25518-25528
- [55] Peter R. Wiecha et al, *Local field enhancement and thermoplasmonics in multimodal aluminum structures*, Physical review B 96, 035440 (2017)
- [56] Lei et al. - 2015 - *Optically-Triggered Nanoscale Memory Effect in a Hybrid Plasmonic-Phase Changing Nanostructure* - ACS Photonics 2015 2 (9), 1306-1313
- [57] J. Y. Suh et al, *Modulation of the gold particle-plasmon resonance by the metal-semiconductor transition of vanadium dioxide*, 2008 J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 10 055202
- [58] D. W. Ferrara, J. Nag, E. MacQuarrie, K. Appavoo, and R. F. Haglund Jr. "*Far-field coupling in arrays of gold and gold::vanadium dioxide nanodimers*", Proc. SPIE 7394, Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties VII, 73942Q (2 September 2009);
- [59] H. M. Smith and A. F. Turner. *Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser. Applied Optics*, 1965.
- [60] Mark Borek, F. Qian, V. Nagabushnam, and R. K. Singh, *Pulsed laser deposition of oriented VO<sub>2</sub> thin films on R-cut sapphire substrates*, Appl. Phys. Lett. 63, 3288 (1993)
- [61] V. Craciun, D. Craciun, J. Perriere, I. W. Boyd, « *Droplet formation during extended time pulsed laser deposition of Laser thin layers* », J.Appl. Phys.85, 3310 (1999)
- [62] Emond N. « *synthèse et caractérisation de couches minces de VO<sub>2</sub> et de wv1-xo2 pour des applications dans les domaines infrarouge et térahertz* » Thèse. Québec, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Doctorat en sciences de l'énergie et des matériaux, 306 p.
- [63] Chap. 1. Robert Eason. Pulsed Laser Deposition of thin films. Wiley, 2007.
- [64] J. W. Coburn, and Harold F. Winters « *Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching*» *Journal of Applied Physics* 50, 3189 (1979)

- [65] F. M. Smits «Measurement of sheet resistivities with the four-point probe» October 15, 1957
- [66] Uhlir, A., Jr., *The potential of infinite systems of sources and numerical solutions of problems in semiconductor engineering*, B.S.T.J., 34, Jan., 1955, p. 105
- [67] R. García, R. Pérez, *Dynamic atomic force microscopy methods*, Surf. Sci. Rep. 47, 197 (2002)
- [68] Lei et al. - 2015 - *Optically-Triggered Nanoscale Memory Effect in a Hybrid Plasmonic-Phase Changing Nanostructure* - ACS Photonics
- [69] F. Morin, *Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature*, Phys. Rev. Lett. 3, 34 (1959)
- [70] Barbillon, Grégory & Hamouda, Frédéric & Canva, Michael & Bartenlian, Bernard. (2009). *Nanoparticules d'or fabriquées par lithographie par nanoimpression assistée UV et appliquées à la biodétection plasmonique.*
- [71] Yong-Hyun Ham et al, *Etching Characteristics of VO<sub>2</sub> Thin Films Using Inductively Coupled Cl<sub>2</sub>/Ar Plasma*, 2009 Jpn. J. Appl. Phys. 48 08HD04
- [72] Jun Gou et al, *Study on Reactive Ion Etching of Vanadium Oxide Thin Film by Taguchi Method*, Advanced Materials Research Vol. 909 (2014) pp 91-94
- [73] Luchao Du, Akihiro Furube, Kazuhiro Yamamoto, Kohjiro Hara, Ryuzi Katoh, and M. Tachiya, «*Plasmon-Induced Charge Separation and Recombination Dynamics in Gold–TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Systems: Dependence on TiO<sub>2</sub> Particle Size*» *The Journal of Physical Chemistry C* 2009 113 (16), 6454-6462
- [74] Constantinos Moularas, Yiannis Georgiou, Katarzyna Adamska, and Yiannis Deligiannakis «*Thermoplasmonic Heat Generation Efficiency by Nonmonodisperse Core–Shell Ag<sub>0</sub>@SiO<sub>2</sub> Nanoparticle Ensemble*» *The Journal of Physical Chemistry C* 2019 123 (36), 22499-22510
- [75] HAO, Qi, LI, Wan, XU, Huiyan, et al. VO<sub>2</sub>/TiN plasmonic thermochromic smart coatings for room-temperature applications. *Advanced materials*, 2018, vol. 30, no 10, p. 1705421.
- [76] Lu, Liu, et al. «*Localized surface plasmon resonance enhanced photoluminescence of CdSe QDs in PMMA matrix on silver colloids with different shapes.*» *Thin Solid Films* 518.12 (2010): 3250-3254.

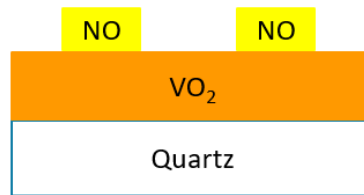
- [77] Arnob, Md Masud Parvez, et al. "Laser rapid thermal annealing enables tunable plasmonics in nanoporous gold nanoparticles." *Nanoscale* 6.21 (2014): 12470-12475.
- [78] Humbach, Oliver, et al. « *Analysis of OH absorption bands in synthetic silica.* » *Journal of non-crystalline solids* 203 (1996): 19-26.
- [79] Granqvist, Claes. (2016). *Electrochromics and Thermochromics: Towards a New Paradigm for Energy Efficient Buildings. Materials Today: Proceedings.* 3. S2-S11. 10.1016/j.matpr.2016.01.002.
- [80] Ferrara, D. W., et al. «*Plasmon-enhanced low-intensity laser switching of gold:: vanadium dioxide nanocomposites.*» *Applied Physics Letters* 98.24 (2011): 241112.
- [81] Lei, Dang Yuan, et al. «*Optically-triggered nanoscale memory effect in a hybrid plasmonic-phase changing nanostructure.*» *ACS photonics* 2.9 (2015): 1306-1313.
- [82] Ekinici, Y., H. H. Solak, and Jörg F. Löffler. « *Plasmon resonances of aluminum nanoparticles and nanorods.* » *Journal of Applied Physics* 104.8 (2008): 083107.
- [83] Lei, Dang Yuan, et al. «*Optically-triggered nanoscale memory effect in a hybrid plasmonic-phase changing nanostructure.*» *ACS Photonics* 2.9 (2015): 1306-1313.
- [84] Zoric, Igor, et al. « *Gold, platinum, and aluminum nanodisk plasmons: material independence, subradiance, and damping mechanisms.* » *ACS Nano* 5.4 (2011): 2535-2546.
- [85] Knight, Mark W., et al. «*Aluminum for plasmonics.*» *ACS Nano* 8.1 (2014): 834-840.
- [86] Benkahoul, M., et al. «*Thermochromic VO<sub>2</sub> film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications.*» *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95.12 (2011): 3504-3508.
- [87] Voti, R. Li, et al. "Optimization of thermochromic VO<sub>2</sub> based structures with tunable thermal emissivity." *Journal of Applied Physics* 112.3 (2012): 034305.
- [88] Channam Venkat Sunil Kumar, Francis Maury and Naoufal Bahlawane, «*Vanadium Oxide as a Key Constituent in Reconfigurable Metamaterials*»
- [89] Lei et al. - 2015 - Optically-Triggered Nanoscale Memory Effect in a Hybrid Plasmonic-Phase Changing Nanostructure - ACS Photonics
- [90] Verleur, H. W.; Barker, A. S.; Berglund, C. N. Optical properties of VO<sub>2</sub> between 0.25 and 5 eV. *Phys. Rev.* 1968, 172, 788.

## ANNEXE I : Tableau résumant les échantillons produits

Les différentes options	Nombre	Épaisseur de VO2
Méthode 1 (NPs sur VO2)	<b>14 VO2</b>	
<b>OR</b>	3 VO2(cercle)	120nm X2 + 250nm X1
	2 VO2 (bâtonnet)	120nm X2
<b>Aluminium</b>	3 VO2(cercle)	120nm X2 + 250nm X1
	2 VO2 (bâtonnet)	120nm X2
Méthode 2 (gravure VO2)	<b>7 VO2</b>	
<b>OR</b>	3 VO2(cercle)	120nm X2 + 50 nm X1
	2 VO2 (bâtonnet)	120nm X1 + 60nm X1
<b>Aluminium</b>	3 VO2(cercle)	120nm X1 + 50 nm X2
	2 VO2 (bâtonnet)	120nm X1 + 60nm X1
Méthode 3 (NPs sur Quartz puis recouvrir de VO2)	<b>10 quartz</b>	
<b>OR</b>	2 cercle	60 nm
	2 bâtonnet	60 nm
<b>Aluminium</b>	2 cercle	60 nm
	2 bâtonnet	60 nm
Méthode 4 (NPs sur Quartz)	<b>9 quartz</b>	
<b>OR</b>	2 cercle	X
	2 bâtonnet	X
<b>Aluminium</b>	2 cercle	X
	2 bâtonnet	X
Nombre total d'échantillons	<b>31 VO2, 9 quartz</b>	<b>31 VO2</b>
Nombre total de zones (1.5 mm2)	<b>160 zones</b>	

## ANNEXE 2 : Procédés utilisés pour l'élaboration des échantillons

### RECETTES – CONFIGURATION 1 (NOs - VO<sub>2</sub>)



#### I - Nettoyages des échantillons de Quartz (1 cm × 1 cm)

- Acétone 5 min avec ultrason (notamment pour enlever la résine de protection pour la découpe)
- IPA 5 min avec ultrason
- Rinçage EDI
- Nanostrip, 20 min
- Rinçage EDI à une température de 40-45 °C pendant 5 min
- Rinçage EDI et séchage avec l'Azote -> s'il reste des traces recommencer étape (1) à (3) !

#### II - Dépôt VO<sub>2</sub> – IPEX double faisceau

- Paramètres :
  - Nombre de pulses = 100 000
  - Temps de dépôt : 1 h
  - Pression et Gaz : 8 mTorr O<sub>2</sub> + 32 mTorr Ar
  - Fluence laser : 3 J/cm<sup>2</sup>
  - Fréquence : 30 Hz
  - Température du Substrat : 510 °C
  - Température de consigne : 645 °C

#### III - Caractérisation du VO<sub>2</sub> (s'assurer de la bonne qualité du VO<sub>2</sub> déposé !)

- Mesure 4 pointes
- Mesure XRD

#### IV – Spin-Coating de la résine - (Partie réalisée par Amine)

- Epaisseur de la résine : 600 nm
- Mesure d'ellipsométrie pour vérifier l'épaisseur de la résine

#### V - Lithographie e-beam – (partie réalisée par Boris)

- 4 zones de 2 mm × 2 mm – Pour chaque zone la taille des NPs change (50, 100, 150, 200)
- 2 motifs (Cercle et Bâtonnet)

#### VI - Développement

- CEP 200 pendant 30s
- ZED N50 pendant 2 min
- IPA 1 min

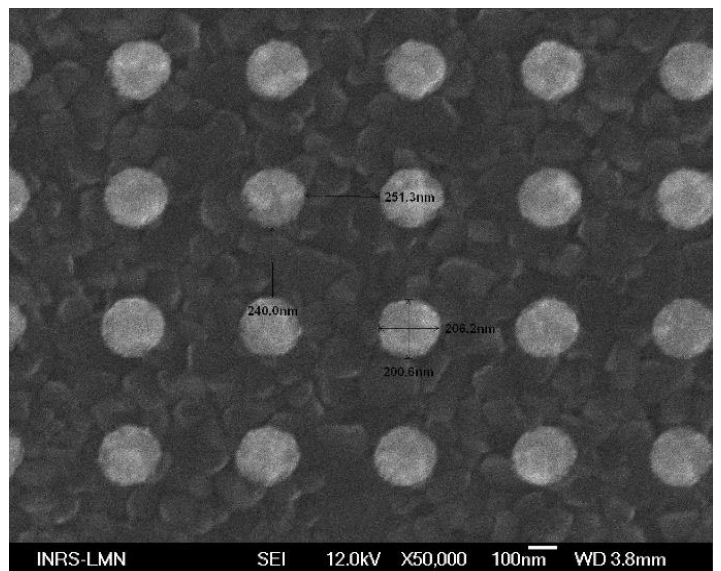
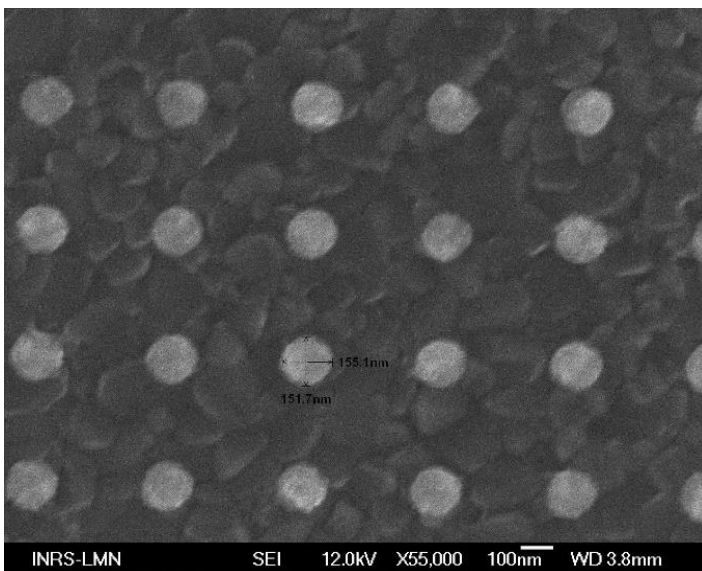
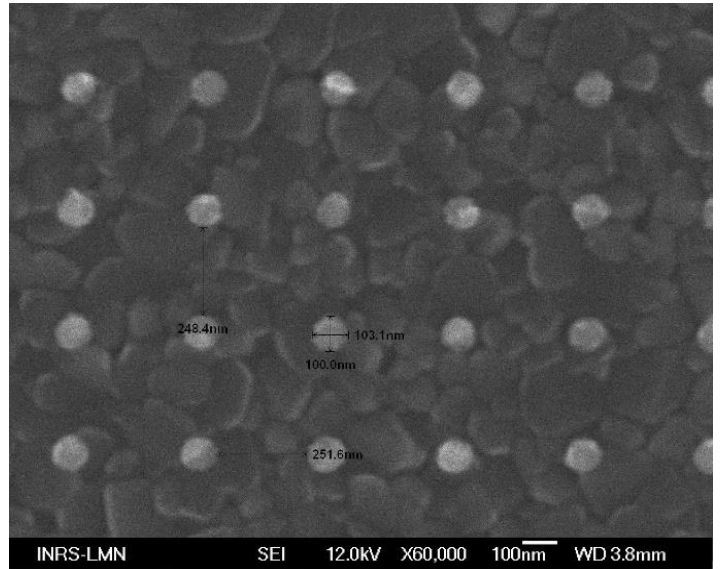
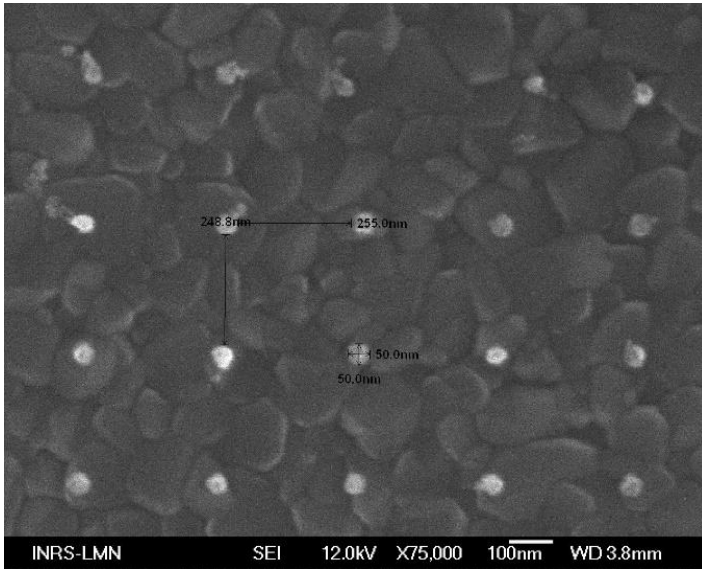
#### VII - Évaporateur

- 4 nm Chrome
  - 0.1 angström/seconde
- 40 nm Gold or Aluminum
  - 0.1 angström/seconde les 5 premiers et 5 derniers nanomètres (meilleur accroche et meilleur rugosité de surface)
  - Ne pas rester trop longtemps (la température abime la résine)

### VIII – Lift-off

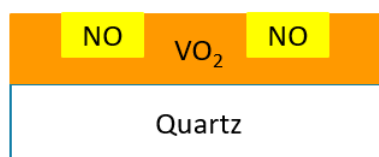
- Placer les échantillons dans du ZED-Mac et placer l'ensemble dans un bain chauffant autour des 75°C
- Au bout de 30 min, “souffler” sur les échantillons à l’aide d’une pipette puis placer les échantillons dans un second bain de ZED-Mac
- Attendre 1 h, puis sécher et regarder au microscope optique d’éventuelles traces. S’il reste des traces, recommencer.

### IX - Résultats SEM :





## RECETTES – CONFIGURATION 2 (NOs - VO<sub>2</sub> - Etching)



### I - Nettoyage des échantillons de Quartz (1 cm × 1 cm)

- Acétone 5 min avec ultrason (notamment pour enlever la résine de protection pour la découpe)
- IPA 5 min avec ultrason
- Rinçage EDI
- Nanostrip, 20 min
- Rinçage EDI à une température de 40-45 °C pendant 5 min
- Rinçage EDI et séchage avec l'Azote -> s'il reste des traces recommencer étape (1) à (3) !

### II - Dépôt VO<sub>2</sub> – IPEX double faisceau

- Paramètres :
  - Nombre de pulses = 100 000
  - Temps de dépôt : 1 h
  - Pression et Gaz : 8 mTorr O<sub>2</sub> + 32 mTorr Ar
  - Fluence laser : 3 J/cm<sup>2</sup>
  - Fréquence : 30 Hz
  - Température du Substrat : 510 °C
  - Température de consigne : 645 °C

### III - Caractérisation du VO<sub>2</sub> (s'assurer de la bonne qualité du VO<sub>2</sub> déposé !)

- Mesure 4 pointes
- Mesure XRD

### IV – Spin-Coating de la résine - (Partie réalisée par Amine)

- Epaisseur de la résine : 600 nm
- Mesure d'ellipsométrie pour vérifier l'épaisseur de la résine

### V - Lithographie e-beam – (partie réalisée par Boris)

- 4 zones de 2 mm × 2 mm – Pour chaque zone la taille des NPs change (50, 100, 150, 200)
- 2 motifs (Cercle et Bâtonnet)

### VI - Développement

- CEP 200 pendant 30s
- ZED N50 pendant 2 min
- IPA 1 min

### VII – Gravure du VO<sub>2</sub>

Puissance RF	150 W
Puissance ICP	200 W
Pression	15 mTorr
Température	30 °C
Gaz (proportion)	Argon(75%, 50%) + Cl <sub>2</sub> (25%, 50%)
Taux de gravure	15 nm/min
Durée de gravure	3.30 min
Epaisseur de Gravure visée	50 nm

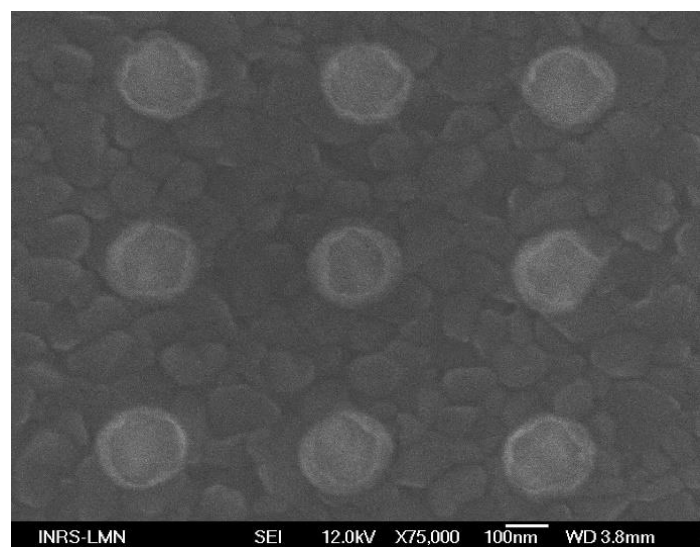
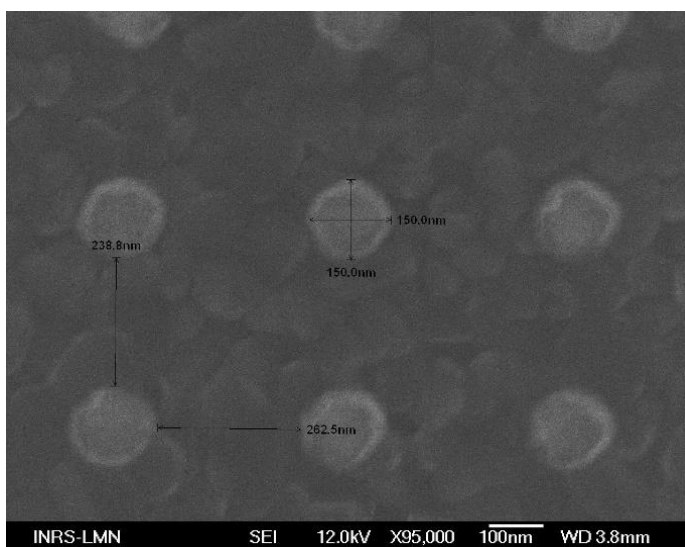
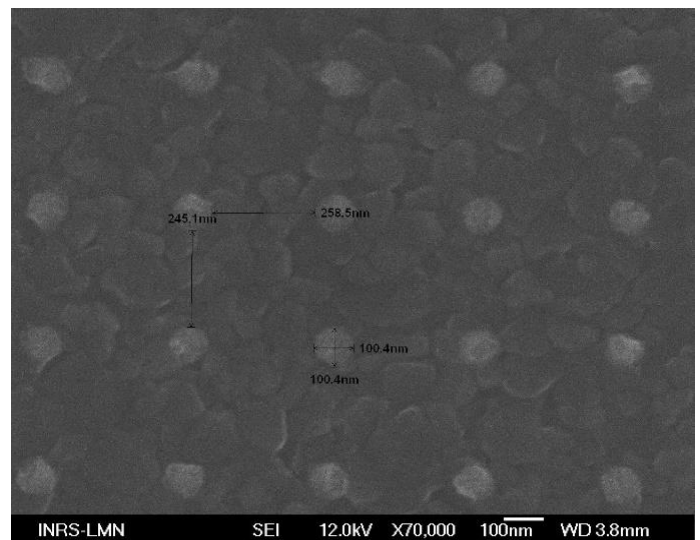
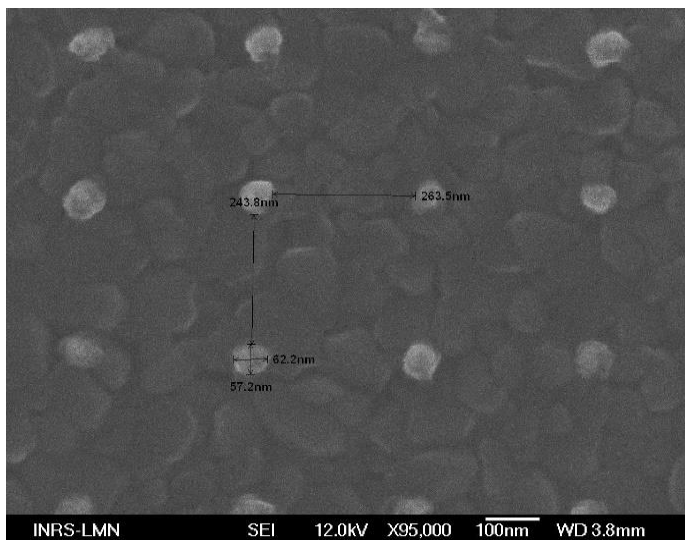
### VIII - Évaporateur

- 4 nm Chrome
  - 0.1 angström/seconde
- 40 nm Gold or Aluminum
  - 0.1 angström/seconde les 5 premiers et 5 derniers nanomètres (meilleur accroche et meilleur rugosité de surface)
  - Ne pas rester trop longtemps (la température abime la résine)

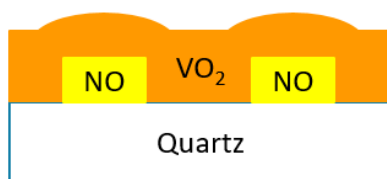
### IX – Lift-off

- Placer les échantillons dans du ZED-Mac et placer l'ensemble dans un bain chauffant autour des 75 °C
- Au bout de 30 min, "souffler" sur les échantillons à l'aide d'une pipette puis placer les échantillons dans un second bain de ZED-Mac
- Attendre 1 h, puis sécher et regarder au microscope optique d'éventuelles traces. S'il reste des traces, recommencer.

### X - Résultats SEM :



## RECETTES – CONFIGURATION 3 (NOs - VO<sub>2</sub> – Ensevelie)



### I - Nettoyage des échantillons de Quartz (1 cm × 1 cm)

- Acétone 5 min avec ultrason (notamment pour enlever la résine de protection pour la découpe)
- IPA 5 min avec ultrason
- Rinçage EDI
- Nanostrip, 20 min
- Rinçage EDI à une température de 40-45 °C pendant 5 min
- Rinçage EDI et séchage avec l'Azote -» s'il reste des traces recommencer étape 1) à 3) !

### II – Spin-Coating de la résine - (Partie réalisée par Amine)

- Epaisseur de la résine : 600nm
- Mesure d'ellipsométrie pour vérifier l'épaisseur de la résine

### III - Lithographie e-beam – (partie réalisée par Boris)

- 4 zones de 2 mm × 2 mm – Pour chaque zone la taille des NPs change (50, 100, 150, 200)
- 2 motifs (Cercle et Bâtonnet)

### IV - Développement

- CEP 200 pendant 30s
- ZED N50 pendant 2 min
- IPA 1 min

### V - Évaporateur

- 4 nm Chrome
  - 0.1 angström/seconde
- 40 nm Gold or Aluminum
  - 0.1 angström/seconde les 5 premiers et 5 derniers nanomètres (meilleur accroche et meilleur rugosité de surface)
  - Ne pas rester trop longtemps (la température abime la résine)

### VI – Lift-off

- Placer les échantillons dans du ZED-Mac et placer l'ensemble dans un bain chauffant autour des 75 °C
- Au bout de 30 min, "souffler" sur les échantillons à l'aide d'une pipette puis placer les échantillons dans un second bain de ZED-Mac
- Attendre 1 h, puis sécher et regarder au microscope optique d'éventuelles traces. S'il y reste des traces, recommencer.

### VII - Dépôt VO<sub>2</sub> – IPEX double faisceau

- Paramètres :
  - Nombre de pulses = 100 000
  - Temps de dépôt : 1 h
  - Pression et Gaz : 8 mTorr O<sub>2</sub> + 32 mTorr Ar
  - Fluence laser : 3 J/cm<sup>2</sup>
  - Fréquence : 30 Hz
  - Température du Substrat : 510 °C
  - Température de consigne : 645 °C

VIII - Résultats SEM :

