



HAL
open science

Nanoantennes rectifiantes pour la conversion de lumière en électricité

Clément Reynaud

► **To cite this version:**

Clément Reynaud. Nanoantennes rectifiantes pour la conversion de lumière en électricité. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Aix-Marseille Université (AMU), 2019. Français. NNT : . tel-02556627

HAL Id: tel-02556627

<https://hal.science/tel-02556627v1>

Submitted on 28 Apr 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ
École Doctorale n° 353 - Sciences pour l'Ingénieur
Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur

Discipline : Physique

soutenue le

8 Juillet 2019

par

Clément Reynaud

Nanoantennes rectifiantes pour la conversion de lumière en électricité

Directeur de thèse : **Pr. Jean-Jacques Simon**

Co-Encadrant de thèse : **Dr. David Duché**

Jury

Dr. Antoine Moreau	Université Clermont-Auvergne	Rapporteur
Pr. Dominique Vuillaume	Institut d'Électronique, de Micro- Électronique et de Nanotechnologies	Rapporteur
Pr. Raphaël Clerc	Institut d'Optique Graduate School	Examinateur
Pr. Ludovic Escoubas	Université Aix-Marseille	Examinateur
Pr. Isabelle Ledoux	École Normale Supérieure Cachan	Examinatrice
Dr. David Duché	Université Aix-Marseille	Co-Encadrant de Thèse
Pr. Jean-Jacques Simon	Université Aix-Marseille	Directeur de Thèse

Il n'y a pas d'homme si sage qu'il soit, qui n'ait à telle époque de sa jeunesse prononcé des paroles, ou même mené une vie, dont le souvenir ne lui soit désagréable et qu'il souhaiterait être aboli. Mais il ne doit pas absolument le regretter, parce qu'il ne peut être assuré d'être devenu un sage, dans la mesure où cela est possible, que s'il a passé par toutes les incarnations ridicules ou odieuses qui doivent précéder cette dernière incarnation-là. Je sais qu'il y a des jeunes gens, fils et petit-fils d'hommes distingués, à qui leurs précepteurs ont enseigné la noblesse de l'esprit et l'élégance morale dès le collège. Ils n'ont peut-être rien à retrancher de leur vie, ils pourraient publier et signer tout ce qu'ils ont dit, mais ce sont de pauvres esprits, descendants sans force de doctrinaires, et de qui la sagesse est négative et stérile. On ne reçoit pas la sagesse, il faut la découvrir soi-même après un trajet que personne ne peut faire pour nous, ne peut nous épargner, car elle est un point de vue sur les choses. Les vies que vous admirez, les attitudes que vous trouvez nobles n'ont pas été disposées par le père de famille ou par le précepteur, elles ont été précédées de débuts bien différents, ayant été influencées par ce qui régnait autour d'elles de mal ou de banalité. Elles représentent un combat et une victoire. Je comprends que l'image de ce que nous avons été dans une période première ne soit plus reconnaissable et soit en tous cas déplaisante. Elle ne doit pas être reniée pourtant, car elle est un témoignage que nous avons vraiment vécu, que c'est selon les lois de la vie et de l'esprit que nous avons, des éléments communs de la vie, de la vie des ateliers, des coteries artistiques s'il s'agit d'un peintre, extrait quelque chose qui les dépasse.

Marcel Proust, *A l'ombre des jeunes filles en fleur*

Remerciements

En 2016, j'ai eu la chance d'être conseillé dans ma recherche de thèse par Raphaël Clerc, professeur à l'Institut d'Optique de Saint-Etienne. Merci Raphaël de m'avoir transmis ce sujet qui m'a immédiatement enthousiasmé, merci également pour les nombreuses conversations et les nombreux conseils tout au long de ma thèse.

Au cours des trois années qui ont suivi, j'ai bénéficié d'un soutien scientifique, moral, financier et logistique sans faille de la part de mon encadrement. Mes initiatives ont systématiquement été prises au sérieux et j'ai été encouragé à élargir le domaine des collaborations qui existaient autour de mon sujet de recherche. Mes candidatures aux conférences, aux écoles d'été, à l'échange doctoral étaient non seulement approuvées mais également chaleureusement encouragées. Pour tout cela je souhaite témoigner ma gratitude envers David Duché, Jean-Jacques Simon et Ludovic Escoubas. Merci à vous pour votre confiance et pour la place que vous accordez à l'humain dans votre travail.

En parallèle de mon activité de recherche, j'ai pu enseigner à l'IUT d'Aix-Marseille au département de Mesures Physiques. Ce fut une expérience très riche pour laquelle je remercie chaleureusement mes collègues enseignants et enseignants chercheurs de l'IUT ; en particulier je remercie Benjamin Dutruch, Alexi Bouchet et Jean-Jacques Simon pour leur aide au quotidien.

Si j'ai pris autant de plaisir à me rendre au laboratoire tous les matins, c'est aussi grâce aux collègues de l'équipe Opto-PV de l'IM2NP que j'ai pu côtoyer. Je salue tout particulièrement Carmen et Judikaël pour les centaines d'heures cumulées de conversations à la pause déjeuner, Yves pour sa bonne humeur et ses innombrables compétences et Damien pour son support sur l'évaporateur. Toujours au sein de l'IM2NP, à quelques volées de marches de notre équipe se trouvait Laurent Nony, qui m'a appris tout ce que je sais de la microscopie à force atomique et qui a eu une influence tout aussi notable sur ma culture musicale.

Puisque le parcours du chercheur est bien loin d'être solitaire, j'ai ici l'opportunité de remercier les collaborateurs scientifiques de Marseille qui ont permis à ce travail de s'enrichir significativement : Chrystelle Lebouin, Frédéric Dumur et Didier Gïgmes.

Il serait un peu facile et gnangnan de tenter ici la métaphore de la recherche et du voyage mais c'est pourtant bel et bien ce que j'ai pu vivre à plusieurs reprises grâce à ce travail. Merci à l'équipe de Christian Nijhuis de l'Université de Singapour de m'avoir accueilli et d'avoir partagé leur savoir faire à l'état de l'art de la discipline. Merci tout particulièrement à Jorge Trasobares de m'avoir accompagné dans mon travail pendant ce mois à Singapour. Merci également à Cécile Gourgon et son équipe du LTM de Grenoble pour leurs invitations répétées et leur expertise en nanofabrication. Enfin, merci à Philippe Lang et à son aide précieuse pour les caractérisations XPS.

A la fois collègues et amis, les autres doctorants, post-doctorants, ingénieurs et stagiaires que j'ai pu rencontrer à Marseille ont rendu ces trois années bien agréables. Jérôme, Jean-Benoit, Thomas, Drisse, Olivier, Damien, Vikas, Florent, Esteban, Miriam, Olga, Kekeli, Romain, merci à vous ! Je garde également un excellent souvenir du travail fait avec Antoine Nasser lors de son stage dans l'équipe. Reste maintenant à adresser des remerciements tout particuliers à Nominoë et François, compagnons de bureau et co-éleveurs d'une plante verte qui a su s'épanouir jour après jour et qui fait aujourd'hui la fierté de tout un laboratoire. François, ce fut une longue route commune, je dois beaucoup à ton indéfectible bonne humeur, à ta générosité et à ton amitié. Courage pour ta rédaction et je suis convaincu qu'il y aura quelques bons épisodes de Marseille saison 4.

Enfin, cette période importante a été largement facilitée par la présence de ma famille, toujours présente pour répondre aux doutes, prodiguer des encouragements inconditionnels et m'accueillir en pension complète pendant la rédaction. Les amis, évidemment, ont fait de Marseille une aventure humaine, merci tout particulièrement à nouveau à François, à Eurielle, Mathilde, Elise, Amaury, Margot et Kirua. Les amis d'ailleurs aussi, qui, pour reprendre les mots d'Alain Badiou, se battent volontier contre la séparation : Simon et Lou, Gabriel, Gaspard, Guillaume, Arthur, Thomas (merci encore pour ta présence à la soutenance), Rémi, Nicolas, Jonas et Agathe, Margot, Lylie, ...

Production Scientifique

Articles parus dans des revues à comité de lecture

C. A. Reynaud, D. Duché, C. M. Ruiz, U. Palanchoke, L. Patrone, J. Le Rouzo, S. Labau, N. Frolet, C. Gourgon, C. Alfonso, A. Charai, C. Lebouin, J-J. Simon et L. Escoubas, "*Toward a nanoimprinted nanoantenna to perform optical rectification through molecular diodes*", **Journal of Nanoparticle Research**, **2017**, 19, 394

C. A. Reynaud, D. Duché, J. Le Rouzo, F. Pourcin, O. Margeat, J. Ackermann, A. Nasser, L. Nony, G. Berginc, C. A. Nijhuis, L. Escoubas et J-J. Simon "*Enhancing Reproducibility and Nonlocal Effects in Film-Coupled Nanoantennas*", **Advanced Optical Materials**, **2018**, 6, 23

F. Pourcin, C. A. Reynaud, M. Carlberg, J. Le Rouzo, D. Duché, J-J. Simon, L. Escoubas, R-M. Sauvage, G. Berginc, O. Margeat et J. Ackermann "*Plasmonic nanocomposites based on silver nanocube-polymer blends displaying Nearly Perfect Absorption in the UV region*", **Langmuir**, **2018**, 35, 6

L. Escoubas, M. Carlberg, J. Le Rouzo, F. Pourcin, J. Ackermann, O. Margeat, C. A. Reynaud, D. Duche, J-J. Simon, R-M. Sauvage et G. Berginc "*Design and realization of light absorbers using plasmonic nanoparticles*", **Progress in Quantum Electronics**, 63

Communications Orales

C. A. Reynaud, D. Duché, J. Le Rouzo, Sébastien Labau, Marie Panabière, C. Gourgon, F. Pourcin, O. Margeat, J.Ackermann, L. Escoubas et J-J. Simon, "*High efficiency, low cost solar cells based on a hybrid organic/metal rectenna technology*", **Photovoltaic Technical Conference, Marseille (France)**, **2016**

C. A. Reynaud, D. Duché, U. Palanchoke, F-X. Dang, L. Patrone, J. Le Rouzo, C. Gourgon, A. Charai, C. Alfonso, C.Lebouin, L. Escoubas et J-J. Simon, "*Collection and conversion of light into electricity using rectenna technology*", **NanoTech, Washington (USA)**, **2017**

C. A. Reynaud, D. Duché, J. Le Rouzo, Sébastien Labau, Marie Panabière, C. Gourgon, F. Pourcin, O. Margeat, J.Ackermann, L. Escoubas et J-J. Simon "*Design and Realisation of Organic-Metallic Rectenna Solar Cells*", **Journées Nationales du Photovoltaïque, Dourdan (France)**, **2017**.

C. A. Reynaud, D. Duché, J. Le Rouzo, Sébastien Labau, Marie Panabière, C. Gourgon, F. Pourcin, O. Margeat, J.Ackermann, L. Escoubas et J-J. Simon "*Convertir l'énergie solaire en électricité via des nanoantennes rectifiantes*", **Congrès National de la Recherche en IUT, Aix-en-Provence (France)**, **2018**

C. A. Reynaud, D. Duché, F. Pourcin, O. Margeat, J. Ackermann, D. Brunel, F. Dumur, D. Gigmes, C. Lebouin, R-M. Sauvage, G. Berginc, J-J. Simon and L. Escoubas "*Ferrocene-based molecular diodes integrated in plasmonic nanocavities via click chemistry*", **ElecMol, 9th International Conference on Molecular Electronics, Paris (France), 2018**

C. A. Reynaud, D. Duché, E. Sanchez-Adaime, F. Pourcin, O. Margeat, J. Ackermann, D. Brunel, F. Dumur, D. Gigmes, C. Lebouin, J-J. Simon and L. Escoubas "*Molecular spacers in nanocube patch antennas for enhanced gap plasmon reproducibility and observation of nonlocal effects*", **SPIE Photonics West, San-Francisco (USA), 2019**

C. A. Reynaud, D. Duché, F. Pourcin, O. Margeat, J. Ackermann, D. Brunel, F. Dumur, D. Gigmes, V. Jangid, C. Lebouin, R-M. Sauvage, G. Berginc, J-J. Simon and L. Escoubas "*A Platform for Light Rectification Investigation based on Plasmonic Patch Antennas and a Custom Molecular Rectifier*", **International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapour, 2019**

Posters

C. A. Reynaud, D. Duché, J. Le Rouzo, C. Gourgon, Sébastien Labau, Marie Pannebière, F. Pourcin, O. Margeat, J. Ackermann, L. Escoubas, J-J. Simon, "*Harvesting light energy with optical rectennas*", **Summer School On Plasmonics 4, Porquerolles (France), 2017**

Actes de médiation scientifique

Participation à la **Nuit Européenne des chercheurs (éditions 2017 et 2018)** sur un atelier de speedsearching (série d'entretiens de 8 minutes de discussion avec un public restreint pour échanger autour de mon sujet de thèse) et d'un parcours immersif sur le thème de l'infiniment petit.

Participation au concours **Ma Thèse en 180 secondes** et qualification à la finale régionale le 23 mars 2018. Lien vidéo disponible : <https://vimeo.com/302054968>.

Participation à l'évènement **Pint of Science** le 21 mai 2019 par une mini-conférence de 20 minutes sur un état des lieux des énergies renouvelables et des nouveaux concepts de production d'énergie solaire.

Symboles et acronymes

Grandeurs physiques

μ	perméabilité magnétique
n_{eff}	indice effectif dans une cavité résonante
λ	longueur d'onde
ρ	densité de charges
j	densité de courant
χ	susceptibilité électrique
ε	permittivité diélectrique
ε_0	permittivité du vide
c	vitesse de la lumière
ω_p	pulsation plasma
k_0	nombre d'onde dans le vide
β	paramètre phénoménologique de non-localité
δ	épaisseur d'une cavité résonante
Φ	déphasage de l'onde au bord de la cavité
W	largeur d'une cavité résonante
A	potentiel vecteur
B	vecteur induction magnétique
D	vecteur induction électrique
E	vecteur champ électrique
H	vecteur champ magnétique
M	vecteur magnétisation
P	vecteur polarisation

Acronymes

8DT	1,8-Octanedithiol
16DT	1,16-Hexadecanedithiol
ADN	Acide désoxyribonucléique
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i>
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
EG	Ethylène Glycol
EGaIn	Eutectique Gallium-Indium
EM	Electro-Magnétique
FDTD	<i>Finite Difference Time Domain</i>
DFD	<i>Finite Difference Frequency Domain</i>
FWHM	<i>Full width at half maximum</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>

IRENA	<i>International Renewable Energy Agency</i>
LPM	Libre Parcours moyen
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MIM	Métal-Isolant-Métal
MIIM	Métal-Isolant-Isolant-Métal
NIL	<i>Nano-imprint lithography</i>
PDMS	Poly(Dimethylsiloxane)
PML	<i>Perfect Matching Layer</i>
PMMA	Poly(Méthyl Méthacrylate)
PV	Photovoltaïque
PVP	Polyvinylpyrrolidone
REN	<i>Renewable Energy Policy Network</i>
RMS	<i>Root Mean Square</i>
SAM	<i>Self Assembled Monolayer</i>
SPP	<i>Surface Plasmon Polariton</i>
TE	Transverse Electrique
TEM	<i>Transmission electron microscope</i>
TM	Transverse Magnétique
UV	Ultraviolet
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

Table des matières

Introduction	15
I Une antenne pour produire de l'électricité	17
1 Contexte et motivations	19
1.1 État des lieux de la production photovoltaïque mondiale	20
1.2 Innovations et besoins sur le marché des photodétecteurs	24
2 La rectification lumineuse : historique et verrous technologiques	25
2.1 Démonstration dans le domaine des micro-ondes	26
2.2 Défis technologiques liés à la mise à l'échelle dans le visible	28
3 État de l'art	29
3.1 Nano-antennes optiques	29
3.2 Diodes opérationnelles aux THz	34
3.3 Réalisations d'antennes rectifiantes dans les domaines visible et IR	38
II Étude optique : modélisation et simulation d'un réseau de nano-antennes colloïdales à patch	41
4 Éléments de plasmonique appliqués aux nanoantennes à patch	43
4.1 Maxwell et l'interaction lumière-matière	44
4.2 Couplage d'une onde à l'interface diélectrique/métal : le plasmon de surface	46
4.3 Non-localité	50
4.4 Proposition de conception d'une nanoantenne à patch	54
5 Modélisation du phénomène de résonance dans des nanocavités	57
5.1 Modélisation en deux dimensions	58
5.2 Modélisation en trois dimensions	61
6 Simulations par différences finies	67
6.1 Finite Difference Time Domain (FDTD)	67
6.2 Maillage et précautions d'emploi	69
7 Les modèles à l'épreuve de la simulation FDTD	71
7.1 Simulation en deux dimensions	71
7.2 Simulation en trois dimensions	75

III	Réalisations expérimentales et caractérisations optiques	79
8	Nanomatériaux : risques et précautions	81
8.1	Description d'un nanomatériau et sources d'exposition	82
8.2	Risques sanitaires et mesures de précaution	83
8.3	Ce que dit la loi française et européenne	84
9	Protocoles et méthodes expérimentales	87
9.1	Synthèse de nanocubes en argent	87
9.2	Contrôle de la planéité d'un substrat : la méthode de <i>template-stripping</i>	90
9.3	Fabrication de monocouches moléculaires auto-assemblées	92
9.4	Dépôt de nanocubes en solution colloïdale	94
9.5	Durées incompressibles pour l'organisation d'un plan d'expérience	96
10	Caractérisations optiques et morphologiques	97
10.1	Étude qualitative de l'accroche de nanocubes sur un substrat métallique	98
10.2	Étude quantitative de l'influence d'une SAM sur les résonances plasmoniques de cavité	99
10.3	Optimisation de l'interaction SAM/nanocubes	103
11	Cas particulier d'un réseau périodique	107
11.1	Périodicité et plasmon de surface, approche théorique	107
11.2	Réalisation d'un réseau de nanocubes périodique <i>via</i> un procédé de nanoimprint	110
IV	Auto-assemblage orienté d'une diode moléculaire à double ancrage thiolé	115
12	Stratégie de synthèse et d'assemblage	117
12.1	Nécessité d'un assemblage orienté pour garantir la rectification du courant	117
12.2	Fonctionnalisation par <i>click-chemistry</i> et voie de synthèse	119
13	Caractérisations électrochimiques	121
13.1	Principe de la voltamétrie cyclique	121
13.2	Caractérisations d'assemblages moléculaires	122
14	Caractérisations électroniques	125
14.1	Montage de caractérisation courant-tension par pointe EGaIn	126
14.2	Caractérisations courant-tension statistiques d'assemblages moléculaires	129
V	Conclusions générales	133
	Annexes	138
A	Codes	141
A.1	Modélisation optique 2D	141
A.2	Modélisation optique 3D	146
B	Caractérisations XPS	147
C	Spectroscopie de masse	149

Introduction

Contexte scientifique et déroulement de la thèse

Ma thèse a fait l'objet d'un contrat doctoral de trois ans financé par le Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation français *via* l'Université d'Aix-Marseille. Dans ce cadre, j'ai également pu mener une mission de monitorat qui m'a permis d'enseigner 64 heures par an au département Mesures Physiques de l'IUT de Marseille. Cette thèse est la première à avoir été menée sur le thème des nano-antennes rectifiantes au sein de l'équipe Opto-PV de l'IM2NP. Elle fait cependant suite à un travail mené pendant un an par Ujwol Palanchoke (alors en post-doctorat dans l'équipe) sur l'optimisation et la réalisation d'antennes rectifiantes à patch fonctionnant dans l'infrarouge à 1.5 μm . Cette étude a conduit à une demande de brevet européen (EP17306695).

L'objectif de mon travail était à la fois de mieux comprendre les phénomènes photoniques en jeu dans les nano-antennes et d'explorer la possibilité d'y intégrer des éléments organiques auto-assemblés pour parvenir à dépasser le verrou technologique de la rectification de courant à haute fréquence. Il s'agit donc d'un sujet multidisciplinaire qui mêle photonique et électronique moléculaire. Les compétences développées sont aussi bien théoriques (modélisation et simulation) qu'expérimentales (réalisation d'échantillons par assemblage de molécules et manipulation de nanoparticules puis caractérisations électriques et optiques).

Pour mener à bien les différents aspects de ce projet, je me suis appuyé sur des collaborations scientifiques précédemment existantes ou spécifiquement mises en place à cette occasion :

- Laboratoire des Techniques de la Microélectronique (LTM), Grenoble :
Réalisations par nanoimprint de matrices périodiques en polymère plastique pour former des réseaux de nanoparticules.
- Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille (CINaM), Marseille :
Fabrication de nanocubes d'argent avec faible dispersion de taille et optimisation de la rinçabilité de leur surfactant.
- Matériaux Divisés, Interfaces, Réactivité, Electrochimie (MADIREL), Marseille :
Voltammétrie cyclique sur des monocouches auto-assemblées (SAM) de molécules.
- Institut de Chimie Radicalaire (ICR), Marseille :
synthèse d'une diode moléculaire à double ancrage thiolé pour le greffage orienté sur une électrode métallique.
- National University of Singapore (NUS), Equipe du Pr. Nijhuis, Singapour :
Expertise en fabrication et caractérisation de SAMs.

Enfin, dans le cadre de cette thèse, j'ai eu l'occasion à deux reprises d'encadrer des stagiaires : Romain Kubica (IUT Mesures Physiques de Marseille, niveau L2, 3 mois de stage) sur le montage et le

test d'un banc de caractérisation électrique de SAM et Antoine Nasser (ENSTA Palaiseau, niveau M1, 4 mois de stage) sur l'utilisation d'un microscope à force atomique (AFM) pour étudier la rugosité de substrats d'or et explorer les possibilités de mesures électriques par AFM conducteur.

Ces deux dernières années, l'équipe en lien avec ce projet s'est étoffée. Elle rassemble aujourd'hui quatre autres doctorants de l'écosystème cité ci-avant : Damien Brunel (ICR), Vikas Jangid (MADIREL), Marc Grosman (IM2NP) et Esteban Sanchez-Adaime (IM2NP).

Organisation du manuscrit

La première partie vise à donner une idée globale des raisons qui motivent l'étude des antennes rectifiantes dans le domaine optique ainsi que des exemples marquants de la littérature récente qui ont modélisé ou réalisé ce type de dispositif. Cet état de l'art permettra également de mettre en évidence les plus gros défis qui restent à relever pour parvenir à des échantillons pleinement fonctionnels. Il servira de socle pour situer nos résultats dans le contexte scientifique actuel des différentes communautés dans lesquelles notre travail s'inscrit.

Dans la deuxième partie, je présente une étude théorique qui repart des équations de Maxwell afin d'identifier les phénomènes en jeu dans les nano-antennes aux fréquences du visible, avant de présenter la structure photonique retenue en conséquence. En particulier, un traitement du phénomène de non-localité sera introduit pour permettre une comparaison avec des approches locales dans le cas des très minces cavités de nos échantillons. Les modèles 2D et 3D qui en découlent seront décrits et confrontés à des simulations par éléments finis.

Les résultats expérimentaux de caractérisation optique des échantillons et le détail des procédés de fabrication utilisés dans la thèse sont détaillés dans la troisième partie. Un chapitre est consacré aux risques liés à l'utilisation des nanoparticules, sujet sur lequel nous avons encore peu de recul et qui suscite toujours des interrogations.

Enfin la dernière partie s'intéresse à l'intégration de diodes moléculaires à l'intérieur de nos antennes, depuis le choix de leur architecture jusqu'à leur caractérisation électrique et électrochimique en passant par leur synthèse.

En clôture du manuscrit, une conclusion générale résume les principaux résultats originaux obtenus pour les mettre en perspective et suggérer des pistes prometteuses pour la recherche dans ce domaine.

Partie I

Une antenne pour produire de l'électricité

Contexte et motivations

Sommaire

1.1	État des lieux de la production photovoltaïque mondiale	20
	Part de l'électricité et des énergies renouvelables dans le mix énergétique mondial	20
	Part et provenance du photovoltaïque dans l'électricité mondiale	21
	Coût de l'énergie solaire	22
1.2	Innovations et besoins sur le marché des photodétecteurs	24

La conversion de lumière en électricité est principalement liée à deux domaines d'application : la production d'énergie et la photodétection. Ces deux applications reposent sur les mêmes principes physiques de conversion photon-électron mais diffèrent sur les technologies mises en jeu selon qu'elles sont optimisées pour fournir de grandes puissances électriques sur de larges surfaces avec une sensibilité négligeable (cas de la production d'énergie) ou de faibles puissances électriques sur des petites surfaces avec une grande sensibilité (cas des photodétecteurs).

Comme expliqué en introduction, ma thèse s'est déroulée au sein de l'équipe Opto-PV de l'IM2NP. L'expertise de mon environnement scientifique y était plus axée sur les technologies photovoltaïques (PV) que sur les performances des capteurs optiques. Pour cette raison, la motivation centrale à l'étude de la physique de la conversion photon-électron provenait surtout de problématiques liées à la production d'énergie. Ceci explique que ce chapitre présente majoritairement le contexte du solaire photovoltaïque pour poser un cadre qui permette la mise en perspective des résultats qui seront plus tard introduits dans ce manuscrit. Néanmoins des problématiques propres aux capteurs optiques seront également évoquées avant de développer en détails au chapitre suivant en quoi la rectification lumineuse présente un intérêt pour leur résolution.

Les informations et données de ce chapitre sont une synthèse de documents qui présentent les chiffres les plus récents à notre disposition. En particulier, les rapports 2018 du REN21 (Renewable Energy Policy Network) [1], de l'IRENA (International Renewable Energy Agency) [2] et de l'IEA (International Energy Agency) [3] offrent un état des lieux détaillé du mix énergétique mondial et des coûts de l'énergie solaire tels qu'ils étaient fin 2017. D'autres références seront introduites au fil du texte pour appuyer des informations plus spécifiques.

1.1 État des lieux de la production photovoltaïque mondiale

Les indicateurs de consommation ou de production d'énergie sont nombreux. Il est donc utile de rappeler quelques définitions nécessaires à la bonne compréhension des rapports internationaux sur l'énergie. Notons que les définitions ci-dessous concernent la production ou la consommation d'énergie toutes sources confondues, sans distinction entre renouvelable et fossile.

- *Demande d'énergie primaire totale* : la somme de toutes les ressources nécessaires à la production d'énergie, incluant l'énergie nécessaire à la production d'énergie elle-même. Cette valeur représente l'énergie brute avant transformation et sans prendre en compte le rendement des systèmes qui l'utilisent.
- *Énergie finale consommée* : part de la demande d'énergie primaire totale qui est utilisée par les consommateurs. Contient l'énergie nécessaire à la production d'énergie. C'est en somme l'énergie qui est mise sur le marché sous forme brute ou transformée à laquelle on retranche les pertes liées à l'acheminement. Elle ne prend pas non plus en compte le rendement des systèmes qui utilisent l'énergie en bout de chaîne.
- *Énergie finale consommée utile* : énergie finale consommée multipliée par le rendement des systèmes qui l'utilisent. Cette valeur profite à l'électricité puisque le rendement des systèmes électriques est globalement meilleur que celui des moteurs à explosion.

Part de l'électricité et des énergies renouvelables dans le mix énergétique mondial

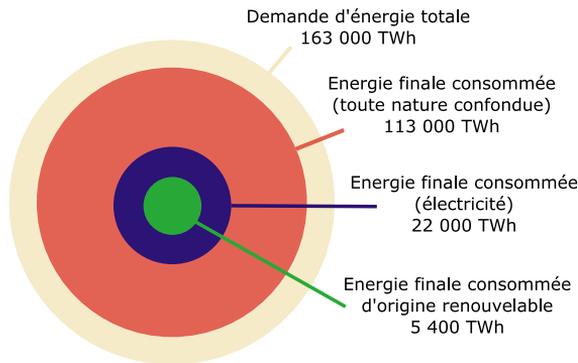


Figure 1.1 – Estimation de la part d'énergies renouvelables dans la production électrique mondiale en 2017. Réalisée à partir des références [1] et [3].

L'énergie que nous consommons est de plus en plus d'origine électrique : la part de l'électricité dans l'énergie finale consommée est passée de 15 à 19 % entre 2000 et 2017. Le total de l'énergie électrique finale consommée s'élevait alors fin 2017 à 22 000 TeraWatttheures (TWh), contre 113 000 TWh pour l'énergie finale consommée et 163 000 TWh pour la demande totale d'énergie primaire toutes énergies confondues. Le delta de 50 000 TWh entre consommation finale totale et demande totale correspond d'une part à l'énergie produite sans but d'être vendue, c'est à dire à l'investissement énergétique nécessaire pour produire de l'énergie, et d'autre part à l'énergie vendue dans le but d'être transformée, par exemple le pétrole ou le charbon vendu aux centrales électriques. Cet écart se creuse notamment à mesure que le rendement des forages pétroliers s'amenuise et qu'il faut investir plus de barils de pétrole pour la même quantité de barils extraite. Toujours en 2017, les énergies renouvelables représentaient 24,7 % de la consommation finale d'électricité. La figure 1.1 a été réalisée à partir des données des rapports de l'IEA [3] et du REN21 [1] et représente à l'échelle les parts de l'électricité totale et renouvelable vis-à-vis de la demande d'énergie totale et de l'énergie finale consommée.

Remarque 1 : que l'on considère la production d'électricité ou la consommation finale d'électricité, la part de renouvelable est sensiblement la même (26,5 % contre 24,7 %).

Remarque 2 : les moteurs électriques ayant des rendements supérieurs aux moteurs à explosion, les 19 % de part d'électricité dans l'énergie finale consommée deviennent 27 % si l'on considère l'énergie finale consommée utile.

Part et provenance du photovoltaïque dans l'électricité mondiale

L'année 2017 a globalement été une année record en ce qui concerne les énergies renouvelables, avec 178 GigaWatt (GW) installés dans le monde, portant à 26,5 % la part des énergies renouvelables dans le mix de production électrique mondial (voir figure 1.2). Parmi ces 178 nouveaux GW installés, 55 % (98 GW) proviennent du PV ce qui en fait l'énergie renouvelable la plus installée en 2017. Parmi ces 98 GW de PV installés, 50% l'ont été par la Chine seule, et 84 % par l'ensemble des cinq pays suivants : Chine, États-Unis, Inde, Japon et Turquie (figure 1.3). Il est intéressant de comparer ce classement avec une autre figure de mérite : la capacité installée rapportée au nombre d'habitants. Selon ce critère, les cinq pays qui ont installé le plus de PV en 2017 sont l'Allemagne, le Japon, la Belgique, l'Italie et l'Australie.

Estimated Renewable Energy Share of Global Electricity Production, End-2017

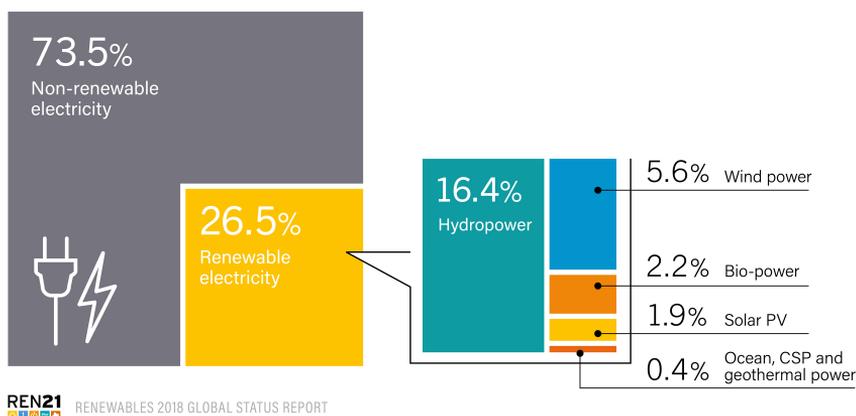


Figure 1.2 – Estimation de la part d'énergies renouvelables dans la production électrique mondiale en 2017. Extraite de [1].

La forte progression de la part du PV est attribuée à une compétitivité accrue de cette technologie, poussée par la demande croissante d'énergie des pays émergents et la prise de conscience de la nécessité d'une production électrique moins polluante. Ce gain de compétitivité a également eu pour conséquence de fragiliser certains industriels qui ne pouvaient plus suivre les réductions de marges que s'imposaient leurs concurrents. Par exemple, les fabricants Suniva (États-Unis), SolarWorld (Allemagne) et ETSolar (Chine) étaient tous trois en cessation de paiement fin 2017. Pour pallier ces difficultés, de nombreux fabricants ont fusionné pour augmenter leur résilience aux fluctuations du marché (par exemple, NSP, Gintech et SolarTech, tous trois chinois). Cette situation a également provoqué une défiance vis-à-vis de la qualité des panneaux solaires produits et l'augmentation des services d'assurance sur le contrôle qualité des modules [4]. En termes de localisation de la production, l'Asie produisait 90 % des modules vendus en 2017 contre 6 % pour l'Europe et 2 % pour les États-Unis. Cette hégémonie a provoqué une série de mesures anti-dumping de la part des pays européens et des États-Unis dans le but de protéger leur part de production. Malgré ces mesures protectionnistes, l'activité européenne et américaine dans le domaine du photovoltaïque reste dominée par la recherche et le développement de projet d'installation de centrales.

Solar PV Global Capacity, by Country or Region, 2007-2017

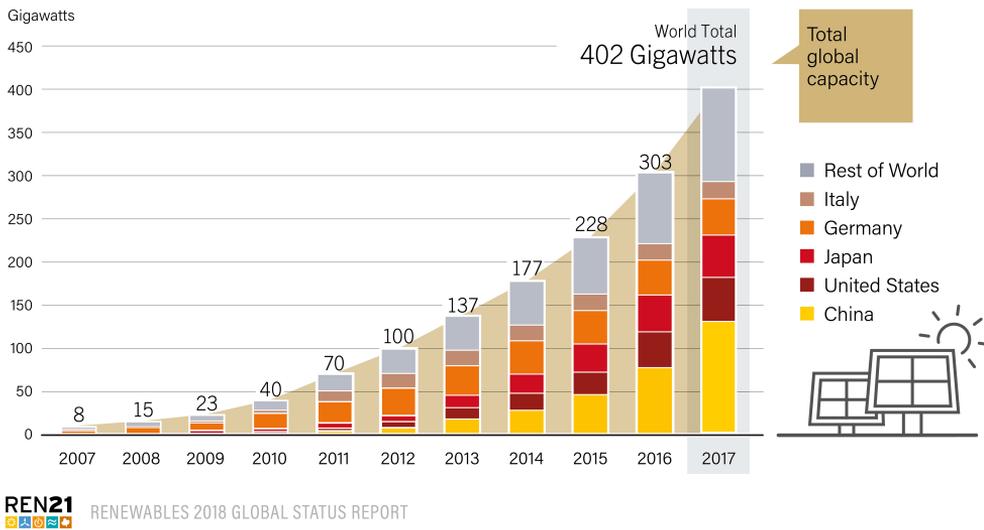


Figure 1.3 – Évolution des capacités de production PV ajoutées par pays entre 2007 et 2017. Extrait de [3].

Coût de l'énergie solaire

La figure de mérite critique qui dicte la progression de la part d'énergie solaire dans le mix énergétique global est son coût, le plus souvent exprimé en dollar par watt (\$/W) de puissance installée ou en dollar par kiloWattheure (\$/kWh) d'énergie produite. Ces prix correspondent au coût de l'électricité nivelé (en anglais, *levelised cost of electricity*, abrégé LCOE) qui est le ratio des coûts totaux au cours de la durée de vie d'une technologie (installation, entretien, exploitation...) par les bénéfices tirés de sa production électrique, le tout sans prendre en compte d'éventuelles aides financières ou subventions. Ce dernier aspect est crucial car l'évolution du mix énergétique est fortement influencée par des décisions politiques qui peuvent fluctuer brusquement. Il convient donc d'employer une figure de mérite qui permette de comparer différentes technologies de la manière la plus indépendante possible vis à vis du contexte politique.

La figure 1.4 présente l'évolution du coût des énergies renouvelables entre 2010 et 2017. On peut également y lire la taille des installations auxquelles ces coûts sont liés. Dans le cas du solaire photovoltaïque, on observe une augmentation du nombre d'installations d'une capacité de puissance supérieure à 300 MW entre 2010 et 2017. La fourchette globale de prix est passée de [0,12 ; 0,4] \$/kWh à [0,05 ; 0,3] \$/kWh en sept ans avec une moyenne qui a chuté de 0,36 \$/kWh à 0,1 \$/kWh. Si le solaire PV est toujours moins rentable que l'énergie hydraulique, la biomasse, la géothermie et l'éolien terrestre, il est devenu économiquement compétitif par rapport aux énergies fossiles. De plus le solaire PV constitue la technologie sur laquelle la marge de progression est la plus forte car les autres solutions reposent sur des systèmes de turbines qui sont déjà fortement optimisés, tandis que les rendements des panneaux PV sont en constante progression. Cette tendance se vérifie bien sur la figure 1.4 lorsqu'on regarde la pente des valeurs moyennes des coûts de production des différentes énergies : les pentes liées aux technologies solaires sont les plus importantes, tandis que la géothermie et l'hydraulique ont notamment perdu en compétitivité.

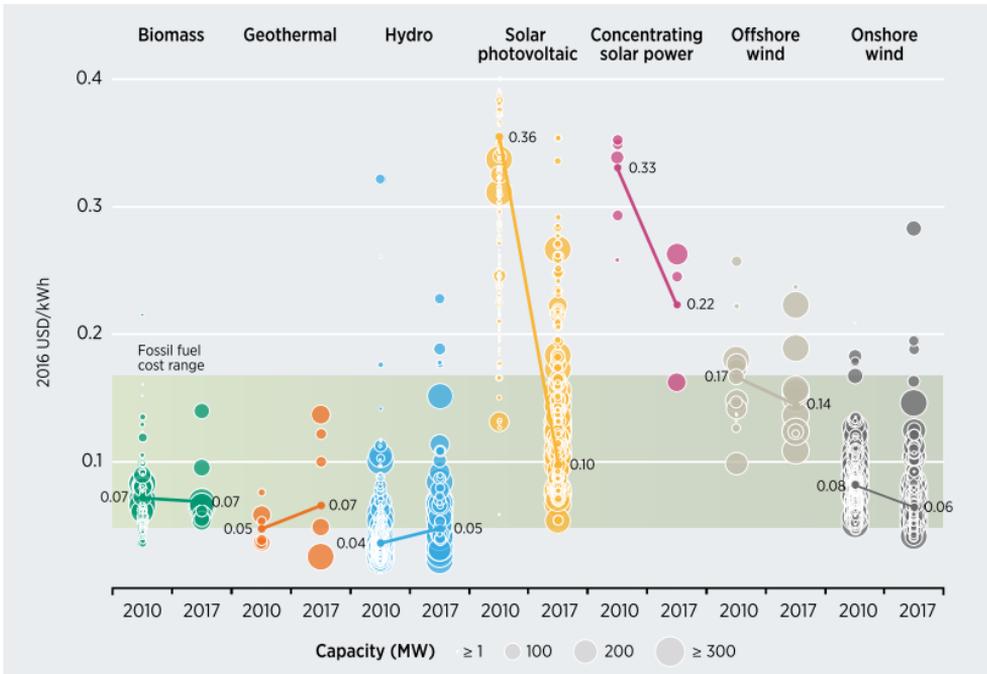


Figure 1.4 – Évolution des coûts des énergies renouvelables entre 2010 et 2017, en dollars américains constants de 2016. Extraite de [2].

Le premier facteur qui explique la hausse de compétitivité du PV est l'innovation technologique. La généralisation des cellules solaires dites *Passivated Emitter and Rear Cell* (PERC) a permis une hausse de rendement tout en limitant les coûts additionnels de production [5]. L'industrie prévoit une production de masse de modules PV en silicium cristallin avec des efficacités entre 19,8 et 25 % d'ici 2024, contre 18,8-23,5 % actuellement. Du côté de l'industrialisation, l'adoption de la découpe au fil diamanté a permis une réduction des pertes de matière lors de la découpe des *wafers* de silicium. Ces améliorations de la filière silicium cristallin ont même eu l'effet de réduire la diversité des technologies PV sur le marché, ce qui est particulièrement visible sur la part de modules PV couches minces qui a chuté de 16 % à 5 % entre 2008 et 2017 [6].

Au-delà de l'influence du coût des modules eux-mêmes, il est également important d'étudier les coûts annexes qui représentent aujourd'hui souvent les deux tiers du prix de l'énergie PV. Ces coûts proviennent de l'installation, des câbles, du raccordement au réseau, de la conception des installations ou encore de leur inspection. La figure 1.5 détaille le prix du kW installé dans les principaux pays producteurs d'énergie PV. Ces chiffres ne sont pas des coûts nivelés comme sur la figure 1.4 mais des coûts dits *utility-scale* qui permettent d'observer cette fois l'influence des politiques sur l'énergie PV à travers le monde. Comme la production des modules s'est concentrée en Asie, le coût du module est assez homogène dans tous les pays. En revanche, les coûts annexes sont répartis très différemment en fonction de la situation économique de chaque pays. Les coûts relatifs au financement des projets jouent en particulier un grand rôle dans la différenciation du prix final du PV car ce sont eux qui sont les plus liés aux décisions politiques des gouvernements. Les mesures incitatives et les taux d'emprunts spécifiques aux installations renouvelables sont donc des leviers puissants pour la réduction du prix de l'énergie solaire et pour l'accélération de son développement.

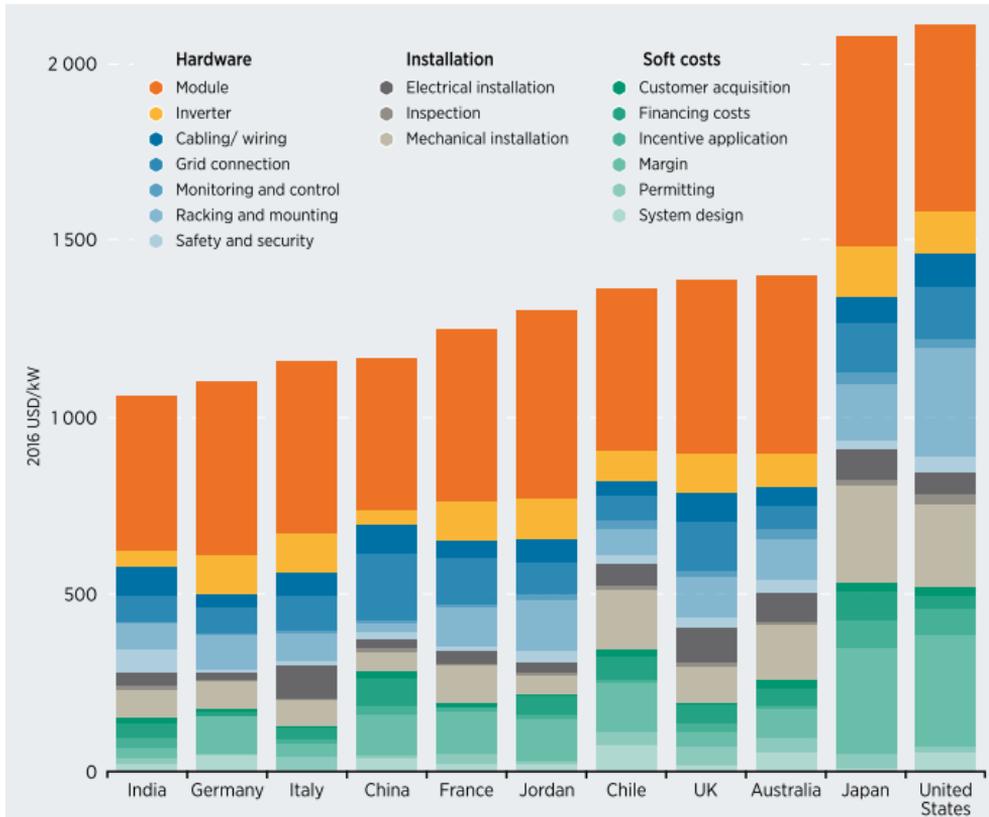


Figure 1.5 – Détail du coût des modules PV en fonction des pays (données 2017). Adaptée de [2].

1.2 Innovations et besoins sur le marché des photodétecteurs

Les semi-conducteurs utilisés dans les panneaux solaires se retrouvent également en photodétection. On ne cherche alors plus à produire de la puissance électrique mais à détecter un faible courant même sous un faible éclairage. L'usage du silicium pour les applications photovoltaïques se justifie bien dans le cas du spectre solaire dont 80 % de l'énergie se situe dans la bande spectrale absorbée au-delà du gap du matériau. En photodétection toutefois, certaines applications (vision nocturne, spectroscopie et imagerie infrarouge) nécessitent de bonnes performances dans le domaine infrarouge, ce qui est accessible grâce à des semi-conducteurs à plus faibles gaps tels que le germanium ou l'InGaAs (Indium Gallium Arsenic). Le lien entre bande spectrale détectée et gap des matériaux utilisés est un lourd inconvénient des photodétecteurs semi-conducteurs. Cette contrainte impose de procéder à une ingénierie des matériaux pour obtenir le gap désiré et ceci implique souvent d'utiliser des matériaux rares, toxiques et coûteux. Pour gagner en flexibilité sur le gap tout en réduisant la quantité de matériaux rares à utiliser, un effort particulier a été fait sur les photodétecteurs à quantum dots (QD) [7]. Malgré des résultats prometteurs, cette technologie peine encore à obtenir des efficacités quantiques comparables aux photodétecteurs classiques à température ambiante [8]. Il y a donc un besoin de technologie de rupture dans le domaine des photodétecteurs infrarouges pour parvenir à des dispositifs stables et peu coûteux dont la bande spectrale de détection serait plus facilement ajustable [9]. Nous verrons donc au chapitre suivant comment le concept d'antenne rectifiante est à même de fournir un cadre favorable à l'émergence de ces nouveaux dispositifs.

La rectification lumineuse : historique et verrous technologiques

Sommaire

2.1	Démonstration dans le domaine des micro-ondes	26
2.2	Défis technologiques liés à la mise à l'échelle dans le visible	28

De manière très générale, en électronique, l'opération de rectification consiste à convertir une grandeur alternative en grandeur continue. On rectifie par exemple une tension alternative en tension continue ou un courant alternatif en courant continu.

La rectification lumineuse consiste à rectifier le courant alternatif induit par la lumière dans un matériau conducteur. Ce courant alternatif induit est la conséquence de l'oscillation des électrons dans le matériau illuminé. Compte tenu du régime de fréquence des ondes électromagnétiques (EM) dans le visible, les fréquences attendues sont de l'ordre de la centaine de THz. Le fonctionnement d'une antenne rectifiante est illustré par la figure 2.1. L'élément responsable de la conversion du courant alternatif en courant continu y est symbolisé par une diode associée à un filtre passe bas qui permet d'obtenir un courant continu qui peut ensuite être utilisé par une charge telle qu'un moteur ou une batterie. On identifie deux étapes cruciales dans ce processus. La première est optique : on souhaite absorber un rayonnement électromagnétique pour que son oscillation mette en mouvement les charges

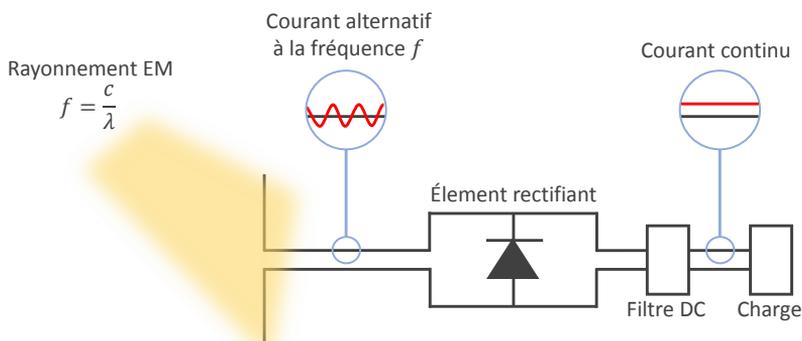


Figure 2.1 – Schéma de principe électrique d'une antenne rectifiante

libres d'un métal. La seconde est électronique : on souhaite rectifier cette oscillation grâce à un circuit dont le dimensionnement est dicté par les fréquences des ondes électromagnétiques incidentes. Dans un tel dispositif, l'absorption de la lumière ne dépend plus du gap d'un matériau semi-conducteur, mais de la dimension de l'antenne métallique exposée au rayonnement.

2.1 Démonstration dans le domaine des micro-ondes

La première démonstration du fonctionnement d'un système d'antennes rectifiantes remonte au début des années soixante. L'entreprise d'électronique Raytheon Company (Massachusetts, États-Unis) souhaitait alors proposer à l'armée américaine un dispositif de transmission d'énergie à distance qui permette d'alimenter une plateforme en vol stationnaire grâce à une source micro-onde pour des applications de surveillance [10]. C'est dans ce cadre qu'en 1963 le professeur William Brown développa la première antenne rectifiante, rapidement suivie en 1964 par un assemblage de 28 antennes rectifiantes qui permettant de rectifier suffisamment de puissance pour alimenter un petit hélicoptère (photographies figure 2.2). Le projet ne fut finalement pas financé par l'armée américaine mais fut le point de départ d'autres concepts de transmission d'énergie micro-onde. Un de ces concepts fait bien écho à la problématique de production d'énergie solaire puisque la collaboration de William Brown avec Peter Glaser aboutit en 1968 à un brevet qui décrivait un système de satellite en orbite géostationnaire équipé de panneaux photovoltaïques dont l'énergie produite serait ensuite envoyée depuis l'espace sous forme de micro-ondes avant d'être absorbée et reconvertie en électricité sur terre [11].

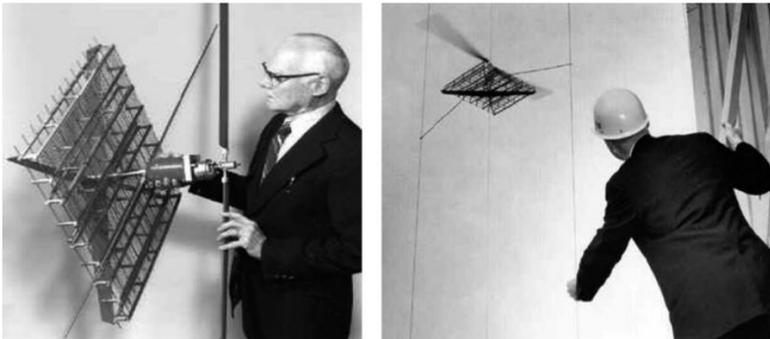


Figure 2.2 – L'hélicoptère à antennes rectifiantes conçu par William Brown en 1964. Extrait de [12].

Suite aux résultats prometteurs obtenus sur la rectification des micro-ondes, le professeur Bailey de l'université de Floride proposa en 1972 une mise à l'échelle de ce concept vers les longueurs d'ondes du visible [13]. Bailey proposait l'utilisation d'antennes coniques associées à un élément rectifiant suffisamment rapide pour fonctionner aux fréquences optiques. Cette association était alors qualifiée de *solar rectenna* pour antenne rectifiante solaire. Bailey restait cependant très prudent dans ses descriptions car la fabrication reproductible d'antennes à l'échelle de la centaine de nanomètres n'était à l'époque pas encore maîtrisée. De même, l'élément rectifiant restait «*yet to be invented*» [13]. À cette époque, l'état de l'art des cellules photovoltaïques se situait autour 13 % de rendement. L'article de Shockley et Queisser [14] qui fait aujourd'hui autorité quant au rendement théorique limite des cellules PV mono-jonction ne faisait alors pas encore consensus (moins de 30 citations dix ans après sa publication en 1971, date de publication de l'article de Bailey). Le rendement supérieur à 50 % annoncé par Bailey pour la technologie des antennes rectifiantes solaires à cette époque est donné sans aucune justification, calcul ou comparaison avec d'autres technologies de production d'énergie solaire. Plusieurs calculs ont été à ce jour publiés pour définir l'efficacité maximale d'une cellule à antennes rectifiantes solaires qui serait dotée d'une seule géométrie d'antenne et d'un élément rectifiant idéal.

Malgré ces efforts il n’y a pas encore de consensus dans la communauté sur cette question, notamment car le modèle à adopter pour la modélisation du phénomène de rectification aux fréquences optiques fait débat [15]. Pour donner une image globale des performances de rectification d’ondes EM rapportées dans la littérature, la figure 2.3 compile les résultats les plus marquants de ces quarante dernières années. Le rendement des antennes rectifiantes est défini de manière similaire au PV comme :

$$\eta = \frac{P_{\text{incidente}}}{P_{\text{rectifiée}}} \quad (2.1)$$

où $P_{\text{incidente}}$ et $P_{\text{rectifiée}}$ sont respectivement les puissances du rayonnement EM incident sur le réseau d’antennes et la puissance électrique produite en sortie du circuit de rectification. Lorsqu’on se penche sur les records de rendement en fonction de la fréquence des ondes rectifiées, on s’aperçoit que cette technologie obtenait des rendements supérieurs à 80 % dès le milieu des années soixante-dix. On comprend alors ce qui motive les efforts de mise à l’échelle vers les fréquences plus élevées : si ces rendements sont préservés lorsque le système est miniaturisé, on pourrait obtenir une technologie de récupération d’énergie thermique ou solaire plus efficace que ce que permet d’envisager une cellule solaire mono-jonction idéale. A mesure que les technologies de micro et nano-fabrication ont progressé, des antennes rectifiantes fonctionnant dans des gammes de fréquences proches du THz ont été démontrées avec des rendements de l’ordre de 40 à 50 %. En revanche il n’a pas encore été fait démonstration d’antennes rectifiantes au delà du THz avec des rendements supérieurs à 1 %. Si les performances des antennes rectifiantes sont séduisantes dans le domaine micro-onde, il est important de noter que la lumière du soleil est une onde EM de nature bien différente. Elle est en effet non polarisée, incohérente et répartie sur une bande spectrale de plusieurs centaines de nanomètres de largeur. D’un point de vue théorique, la mise à l’échelle depuis les micro-ondes vers le spectre solaire n’a donc rien d’immédiat.

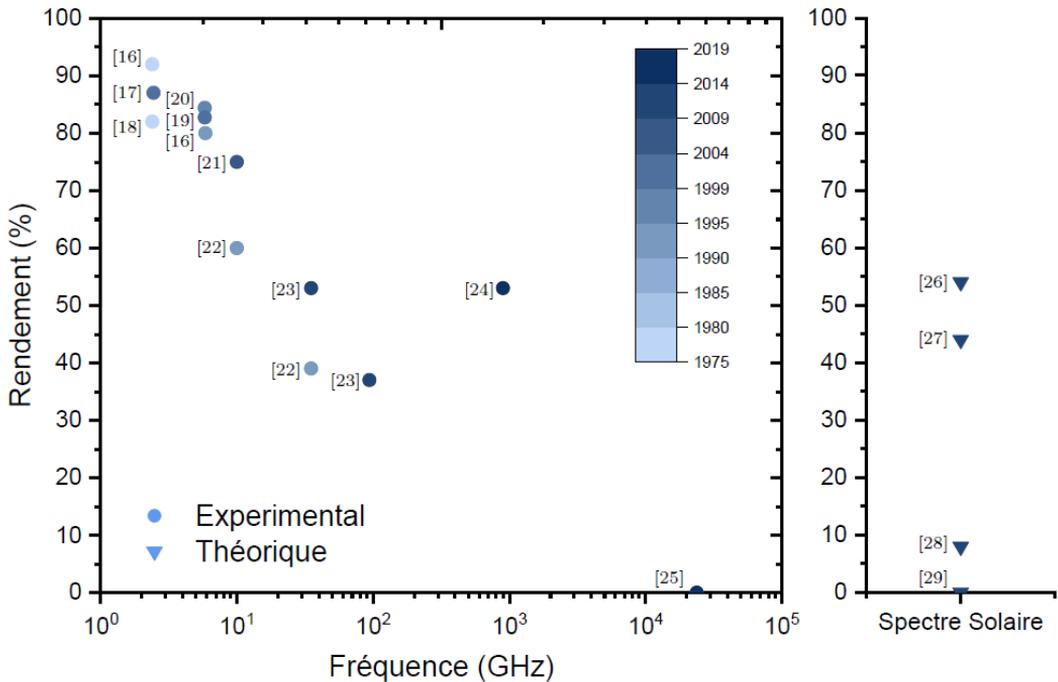


Figure 2.3 – (gauche) Inventaire des dispositifs d’antennes rectifiantes les plus performants de la littérature en fonction de leur fréquence de rectification. (droite) Inventaire des calculs d’efficacité limite des antennes rectifiantes dans le cas du spectre solaire.

2.2 Défis technologiques liés à la mise à l'échelle dans le visible

Si les démonstrations expérimentales dans le proche infrarouge ([2000 ; 800 nm] i.e. [145 ; 375 THz]) et le visible ([800 ; 400 nm] i.e. [375 ; 750 THz]) tiennent encore de la preuve de concept, plusieurs études ont présenté des calculs qui cherchent à établir une limite de rendement des antennes rectifiantes pour le spectre solaire (voir figure 2.3). Suivant qu'elles considèrent des antennes et des éléments rectifiants idéaux [27], des données partiellement issues de simulations [26] ou des performances de composants existants [29], les rendements limites trouvés sont en fort désaccord. Ces importantes disparités proviennent également des hypothèses choisies pour la géométrie des antennes et la nature des éléments rectifiants. Par exemple Joshi *et al.* [27] envisagent des diodes de type métal-isolant-métal (MIM) idéales quand Mashaal *et al.* [28] prennent en compte des contraintes supplémentaires sur la polarisation de l'antenne et la technologie de rectification, ou que Briones *et al.* [29] considèrent des diodes MIM réelles à l'état de l'art de leur époque en 2013.

De ces études ressortent deux verrous technologiques importants :

- **La réalisation reproductible d'antennes à l'échelle nanométrique.** Idéalement ces antennes doivent être insensibles à la polarisation et à l'angle d'incidence ainsi que permettre l'absorption du rayonnement sur la gamme [400 ; 1300 nm] où se situe l'essentiel de l'énergie du spectre solaire
- **La mise au point d'un élément rectifiant opérationnel dans le régime des THz.** La vitesse à laquelle des charges peuvent transiter dans un composant électronique est déterminée par le produit de sa capacitance et de sa résistance. Plus cette constante de temps RC est faible, plus le composant aura une fréquence de coupure élevée [30].

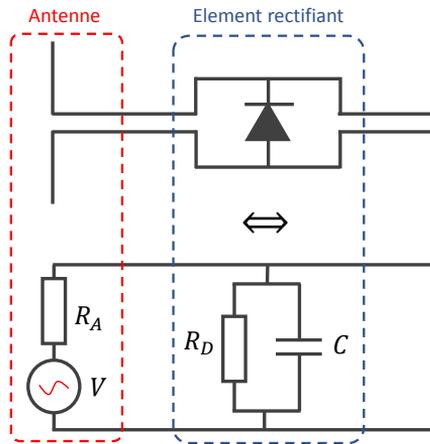


Figure 2.4 – Equivalence des schémas de principe électriques d'une antenne rectifiante

A ces deux contraintes vient s'ajouter une troisième liée au couplage d'une antenne et d'un élément rectifiant. Pour que le transfert d'énergie puisse être optimal entre ces deux composants, il est nécessaire que leurs impédances soient proches. La condition d'un produit RC faible pour l'élément rectifiant conduit directement à la nécessité d'une résistance faible pour l'antenne. Avec les notations choisies sur le schéma de la figure 2.4, la situation idéale d'accord d'impédance correspond au cas où $R_A = R_D$. Ce dernier critère est une problématique de dispositif qui doit être gardée à l'esprit. Dans cette thèse, je me suis essentiellement concentré sur la résolution des deux verrous cités plus avant. Le chapitre suivant présente une revue de littérature centrée sur ces deux problématiques et leur mise en œuvre expérimentale.

État de l'art

Sommaire

3.1	Nano-antennes optiques	29
	Antennes <i>bow-tie</i> et Yagi-Uda	30
	Antennes patch fabriquées par lithographie	31
	Antennes patch à partir de solutions colloïdales	31
3.2	Diodes opérationnelles aux THz	34
	Diodes métal-isolant-métal	34
	Diodes géométriques	36
	Diodes moléculaires	36
3.3	Réalisations d'antennes rectifiantes dans les domaines visible et IR	38

Le but de ce chapitre est de présenter un état de l'art spécifique aux deux verrous technologiques introduits au chapitre précédent : la conception d'une antenne optique et la conception d'un élément rectifiant opérationnel aux fréquences supérieures à la centaine de THz. Nous utiliserons par la suite indifféremment les dénominations *élément rectifiant* et *diode* car si les éléments rectifiants aux hautes fréquences sont bien différents des diodes classiques à base de semi-conducteurs, l'effet de rectification recherché est le même. Aussi gagnerons-nous en concision et en clarté vis-à-vis de la communauté de la micro et nano-électronique en employant le terme de diode.

3.1 Nano-antennes optiques

La première démonstration d'une antenne optique remonte à 1989 quand Fisher et Pohl mesurèrent la lumière diffusée par une particule sphérique de diamètre inférieur à 100 nm en polystyrène recouverte d'or [31]. Par la suite, de nombreuses conceptions ont été proposées pour des applications comme la détection de molécules [32], l'imagerie à des échelles inférieures à la limite de diffraction [33] ou l'absorption lumineuse [34]. Ces applications reposent sur la capacité de ces antennes à confiner spatialement le champ EM incident dans des dimensions nanométriques, ce qui résulte en une amplification de champ EM de l'ordre de 2 à 3 ordres de grandeur sur l'amplitude et donc de 4 à 9 ordres de grandeur sur l'intensité du champ [35]. Ce confinement est rendu possible par le comportement des métaux aux fréquences optiques. En effet, il s'agit d'un régime pour lequel l'approximation du métal parfait tombe en défaut : l'onde EM pénètre dans le métal et y met en mouvement les électrons de conduction. Ce comportement unique des métaux aux fréquences optiques est à l'origine d'effets plasmoniques qui

mènent à des résonances de champ EM à la surface des métaux (plasmons de surface), à l'intérieur de nanoparticules métalliques (plasmons de volume) ou à l'intérieur de cavités métalliques (plasmons de cavité). En fonction de la géométrie adoptée, on peut ainsi optimiser un de ces effets et concevoir des antennes opérationnelles aux longueurs d'ondes du visible.

Antennes *bow-tie* et Yagi-Uda

D'abord proposées en 1997 [36], les antennes de type bow-tie conçues pour les fréquences optiques ont par la suite été largement étudiées pour l'imagerie en champ proche [37] ou pour la détection de molécules [38]. Leur forme en nœud papillon (voir figure 3.1a) permet d'obtenir des amplifications de champ EM entre deux et trois ordres de grandeur entre les deux pointes de chaque antenne comme le montre la simulation de la figure 3.1b. Grâce aux procédés de lithographie actuels, il est possible de réaliser des matrices d'antennes avec une bonne reproductibilité. Si ces substrats sont immergés dans une solution de molécules photosensibles puis éclairés, le fort champ EM généré entre les pointes des antennes permet d'amplifier la réponse optique des molécules étudiées.

Un autre exemple de géométrie d'antenne opérationnelle aux fréquences optiques est la géométrie dite Yagi-Uda. Il s'agit d'une géométrie très répandue dans le domaine des radio fréquences et nous l'observons quotidiennement sur les antennes que nous qualifions d'antennes râteaux qui sont utilisées pour les réceptions d'ondes radio. Ces antennes sont constituées de plusieurs tiges métalliques disposées en parallèle qui sont conçues pour agir comme récepteurs, réflecteurs ou éléments directeurs pour l'onde incidente (voir figure 3.2a). La mise à l'échelle nanométrique des antennes Yagi-Uda fait elle aussi appel à des technologies de lithographie pour parvenir à réaliser des tiges métalliques parallèles dont la taille

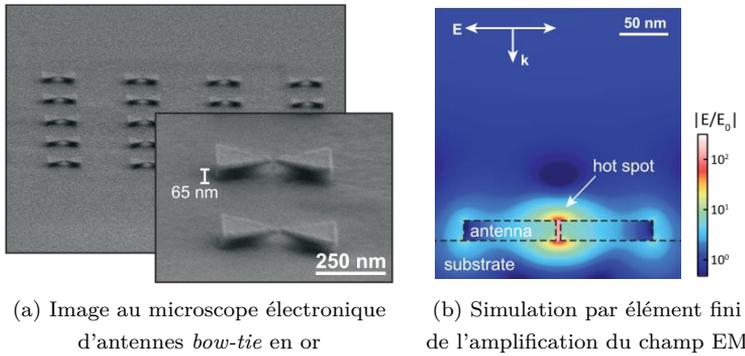


Figure 3.1 – Exemple d'antenne *bow-tie*. Extrait de [38]

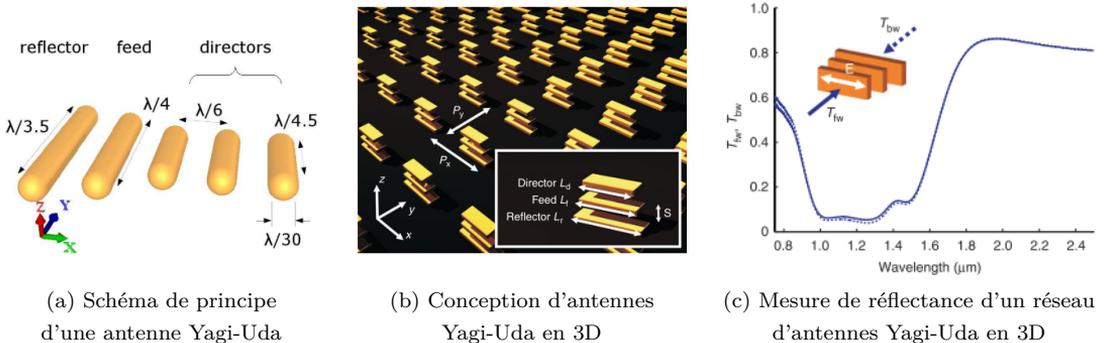


Figure 3.2 – Extrait de [39] et [40].

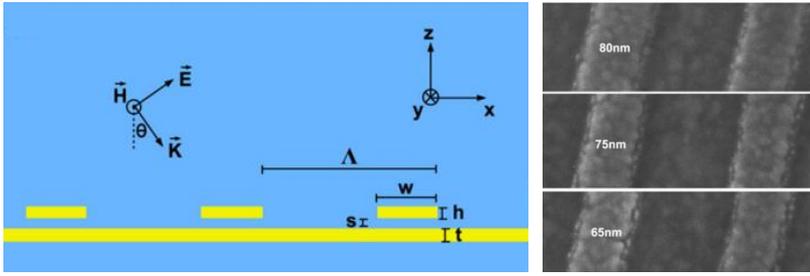
est du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde du visible ou de l'infrarouge. Des variantes de cette conception existent, comme le montre la figure 3.2b où les éléments de l'antenne Yagi-Uda sont disposés en trois dimensions (3D) pour améliorer sa directivité. Un exemple de mesure de réflectance d'un de ces réseaux d'antennes en 3D est montré sur la figure 3.2c où l'on peut observer une absorption large bande entre 1 et 1,5 μm .

Antennes patch fabriquées par lithographie

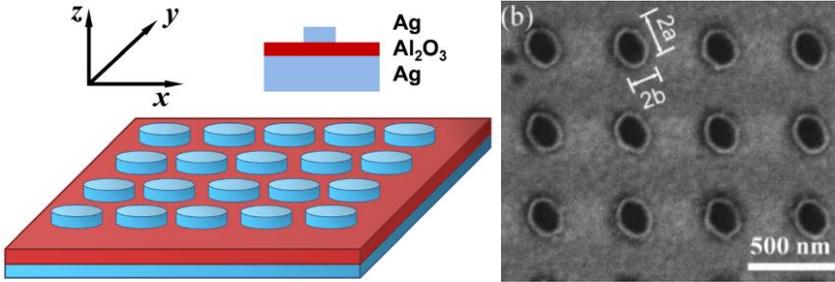
Toujours basées sur l'idée de mise à l'échelle d'antennes éprouvées dans les radio fréquences et les micro-ondes, les antennes patch permettent d'atteindre une absorption du rayonnement visible et infrarouge lorsqu'elles sont réalisées en réseau par lithographie. Le principe de ces antennes est de créer une cavité isolante entre deux plaques métalliques, un peu à la manière d'un condensateur plan. La périodicité du réseau permet alors d'exciter des modes de cavité entre les deux plaques conductrices, ce qui mène rapidement à l'absorption du rayonnement incident dans les parties métalliques. La dimension des plaques conductrices ainsi que la distance qui les sépare sont directement liées aux longueurs d'onde de résonance de la structure et donc aux longueurs d'onde d'absorption du réseau d'antennes. Plusieurs conceptions existent : les sillons (figure 3.3a) dont la géométrie est isotrope dans une direction du réseau, et les géométries de type disque, ellipse ou rectangle (figure 3.3b) qui offrent un degré de liberté supplémentaire car le choix de deux dimensions différentes dans le cas des rectangles et des ellipses permet de travailler avec différentes longueurs d'ondes de résonances. Un autre intérêt d'utiliser des géométries 2D comme les disques, les ellipses ou les rectangles est que les échantillons deviennent moins sensibles à la polarisation. En effet, dans le cas de l'incidence normale, un échantillon d'antenne patch en forme de disque est inchangé par rotation par rapport à l'axe du vecteur d'onde incident et interagit donc indifféremment avec la lumière polarisée ou non-polarisée. À l'inverse, un échantillon de sillons comme celui de la figure 3.3a induit une forte sélectivité vis-à-vis de la polarisation de l'onde incidente du fait de l'orientation des sillons. Un exemple de ce qui peut être réalisé avec des antennes patch circulaires est présenté figure 3.4 où l'on peut voir à la fois des simulations de modes résonants dans la cavité isolante et leur conséquence sur le spectre de réflectance du réseau de ces patches. On remarque que la configuration de la simulation figure 3.4c conduit à un décalage des pics d'absorption vers l'infrarouge par rapport à la configuration de la figure 3.4b. Ceci est dû au diamètre du disque qui constitue l'antenne (150 nm pour la figure c) contre 100 figure b)) : lorsque la cavité s'élargit, les modes qui s'y établissent correspondent à des longueurs d'ondes plus grandes, à la manière d'une cavité Fabry-Perot. Cet effet sera largement observé et expliqué en détail dans la suite de ce manuscrit.

Antennes patch à partir de solutions colloïdales

Les principaux inconvénients des antennes patch réalisées par lithographie sont leur coût élevé dû à l'investissement important en machinerie et à la lenteur du procédé qui limite la taille des échantillons à quelques millimètres, voire quelques microns. Si ces procédés permettent un haut degré de précision dans la réalisation des structures et donc la fabrication d'échantillons idéaux pour l'étude des phénomènes physiques en jeu, il est difficile d'imaginer une fabrication à large échelle sur des surfaces supérieures au centimètre. Une façon de s'affranchir des contraintes de ces procédés de salle blanche comme la lithographie ou la gravure électronique est de passer par l'utilisation de nanoparticules. Les nanoparticules métalliques peuvent être synthétisées en très grand nombre en quelques heures en voie liquide et, une fois déposées sur des substrats métalliques recouverts d'une couche mince d'un matériau isolant, elles peuvent être utilisées comme patch, à l'instar des plaques métalliques présentées au paragraphe précédent. Ces structures sont qualifiées d'antennes patch colloïdales. Tout comme les précédents types d'antennes hautes fréquences présentés dans ce chapitre, elles ont été principalement étudiées pour des applications de détection de molécules [44][45] ou d'absorption optique sélective [46][47].



(a) Antennes patch de type sillon



(b) Antennes patch elliptique

Figure 3.3 – Extrait de [41], [42] et [43].

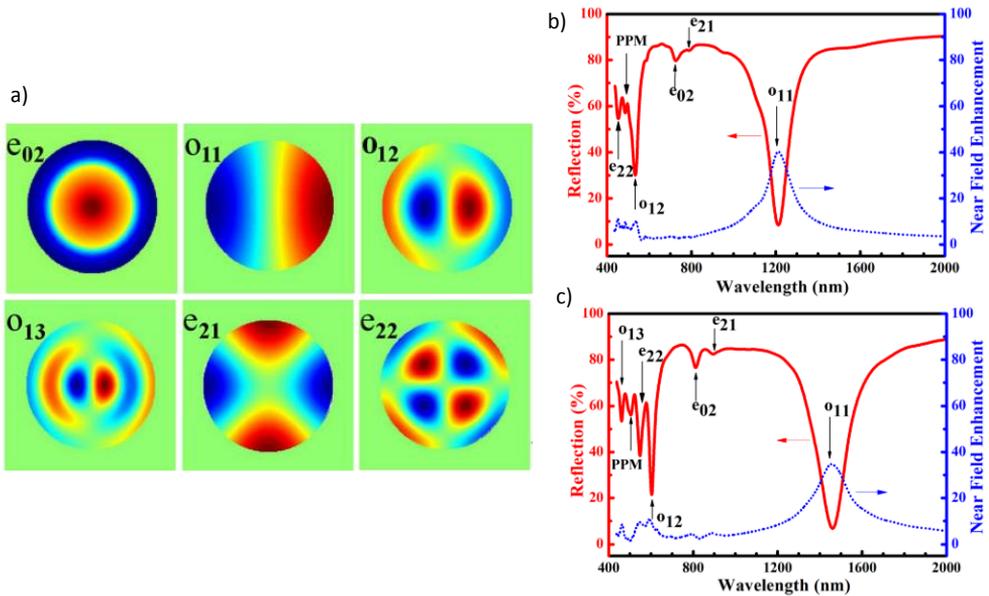


Figure 3.4 – a) simulation de l'allure des modes du champ EM présents dans la cavité aux différentes longueurs d'ondes de résonance. Simulation de réflectance et d'amplification de champ électrique dans les cavités pour des réseaux de période 500 nm d'antennes patch circulaires de diamètre 100 nm (b) et 150 nm (c). Extrait de [43].

L'approche la plus courante consiste à déposer des nanocubes métalliques sur une couche diélectrique de quelques nanomètres qui recouvre un substrat métallique. La synthèse de nanocubes en voie liquide permet d'obtenir des particules entre 30 et 120 nm de côté. Ces petites tailles sont un avantage pour atteindre des modes de cavité aux longueurs d'ondes du visible. Il est en effet difficile d'atteindre des résolutions de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres avec des outils de lithographie courants en laboratoire. Sur la figure 3.5a on peut voir un exemple de simulation optique de l'amplification du champ électrique dans une cavité diélectrique de 5 nm d'épaisseur délimitée par un nanocube en argent et un substrat en or. La combinaison de l'épaisseur de la cavité et de la taille du nanocube détermine la position de la résonance du mode fondamental du champ EM dans la cavité qui a lieu dans cet exemple à 645 nm (figure 3.5c).

La couche mince diélectrique peut être déposée par un procédé de *dip-coating* (immersion contrôlée du substrat dans une solution de la matière à déposer puis séchage) [48] mais elle peut également être créée à partir de méthodes d'auto-assemblage moléculaire. Lin *et al.* [47] ont par exemple montré pouvoir assembler des nanoparticules sur des substrats métalliques ou même sur d'autres nanoparticules grâce à la complémentarité de deux brins d'ADN. Cet exemple est décrit sur la figure 3.6 où l'on peut voir sur le schéma que les nanocubes sont d'abord fonctionnalisés avec un brin d'ADN avant d'être introduits dans une matrice trouée en résine (ici, en poly(méthyl méthacrylate), PMMA) dont les cavités ont été préalablement fonctionnalisées avec un brin d'ADN complémentaire à celui qui recouvre les cubes. Les deux types de brins d'ADN s'assemblent alors, ce qui assure le greffage des nanoparticules. Le rôle de la matrice en résine est d'assurer la périodicité du réseau nanoparticulaire. Elle est par la suite retirée dans un bain d'acétone. Sur la figure 3.6 on peut admirer l'efficacité de cette méthode qui permet des assemblages très complexes et donc des propriétés d'absorption optiques très spécifiques. Ces études constituent des démonstrations de ce qu'il est possible de réaliser grâce à des procédés simples et peu coûteux comme la synthèse de nanoparticules et l'autoassemblage ou le *dip-coating*.

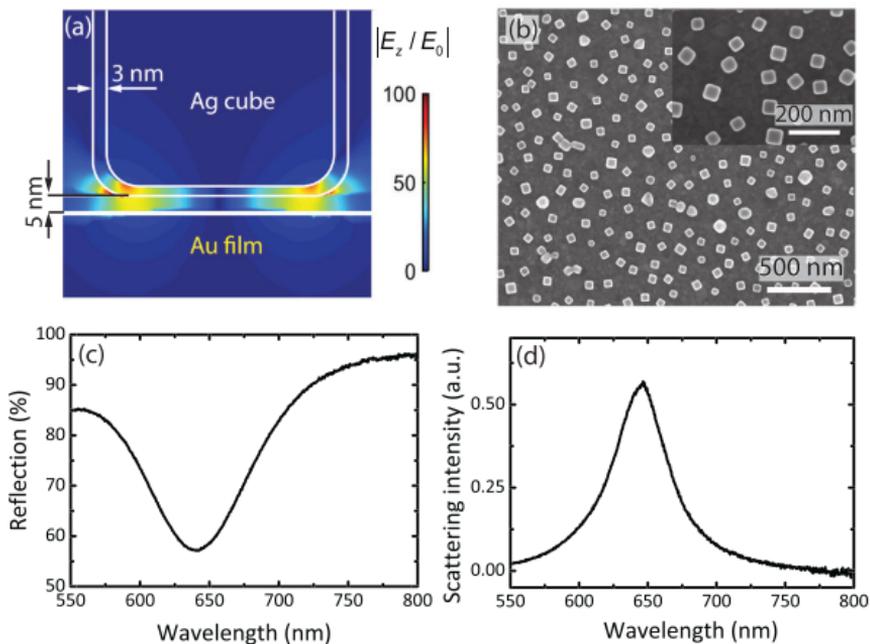
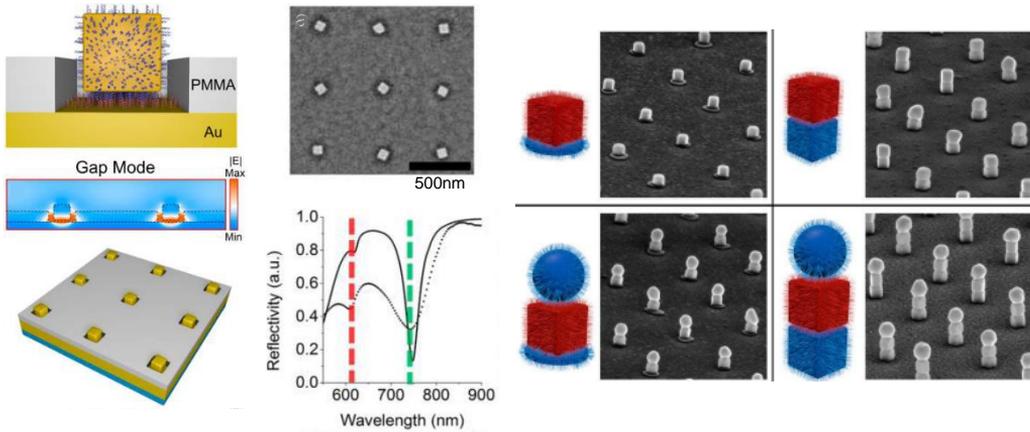


Figure 3.5 – a) simulation de l'allure du mode fondamental du champ EM présent dans la cavité. b) image en microscopie électronique d'un échantillon d'antennes patch à nanocubes (c) réflectance de l'échantillon d) diffusion de l'échantillon. Extrait de [48].



(a) Assemblage de nanocubes et caractérisations optiques

(b) Assemblage de plusieurs nanoparticules

Figure 3.6 – Réseaux périodiques de nanocubes greffés *via* des brins d'ADN complémentaires. Extrait de [47] et [46]

3.2 Diodes opérationnelles aux THz

L'oscillation électronique induite dans l'antenne par l'onde EM incidente a lieu pour une fréquence de l'ordre de la centaine de THz. Au niveau industriel, la conception qui permet d'obtenir les fréquences de travail (ou fréquences de coupures) les plus élevées est la conception de type Schottky (contact métal-semiconducteur). En laboratoire, cette même conception permet d'obtenir des fréquences de coupures dans le domaine des GHz [49][50] avec des records proches du THz [51]. Pour les besoins de la rectification lumineuse, nous voyons donc qu'il est indispensable d'explorer des méthodes qui ne sont pas encore au stade industriel afin d'obtenir des diodes opérationnelles dans les régimes de fréquences de l'infrarouge et du visible.

Diodes métal-isolant-métal

Le mécanisme de transport de charge le plus rapide connu à ce jour est l'effet tunnel quantique. Dans un matériau, lorsqu'une charge électrique fait face à une barrière de potentiel (par exemple lorsqu'un métal est en contact avec un milieu isolant) les lois de la mécanique quantique prévoient que cette charge ait une probabilité de traverser cette barrière de potentiel. Cette probabilité est décrite par une fonction qui dépend de l'épaisseur de la barrière isolante à traverser : plus la barrière est mince, plus la probabilité de passage augmente. Ce principe est utilisé pour réaliser des diodes dites métal-isolant-métal (MIM). Sur la figure 3.7 le diagramme de potentiel d'une telle diode est représenté. Si une barrière isolante est prise entre deux métaux qui possèdent des travaux de sortie différents, la barrière de potentiel de la jonction MIM est asymétrique lorsqu'aucune tension n'est appliquée entre les deux métaux. Maintenant si on applique une tension aux bornes de la jonction, la barrière est déformée de sorte que l'épaisseur vue par une charge électrique d'un côté de la barrière puisse être amincie ou épaissie en fonction du signe de la tension appliquée. Une barrière amincie augmente la probabilité de passage et un courant plus fort circule dans la jonction. Lorsqu'on effectue un balayage de tension aux bornes d'une jonction MIM, on obtient alors une courbe caractéristique de diode. Pour que le courant qui circule à travers la barrière soit significatif, l'épaisseur de la barrière ne doit pas excéder quelques nanomètres. De même, plus la différence de potentiel sera importante entre les deux métaux, plus l'asymétrie de la jonction sera exacerbée et plus la caractéristique de diode sera non-linéaire avec une faible tension de seuil.

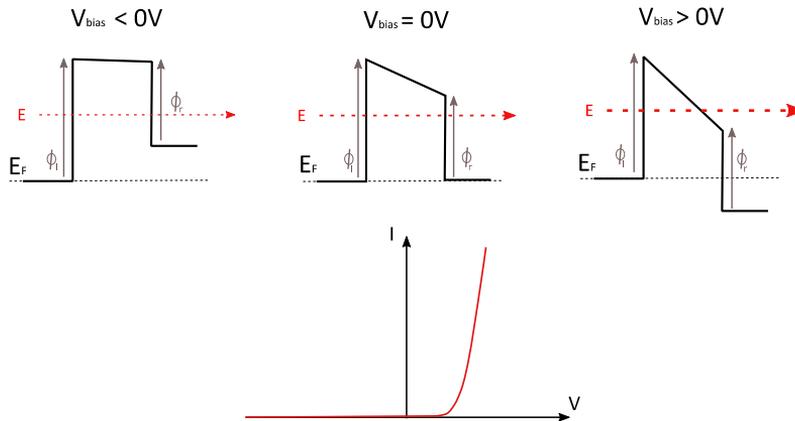
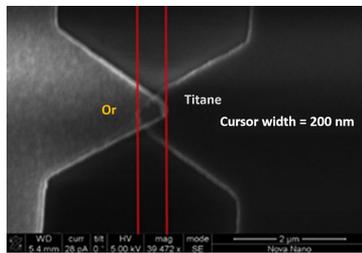
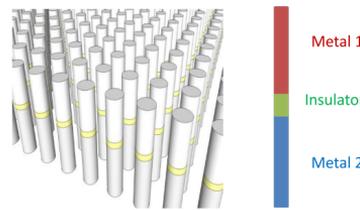


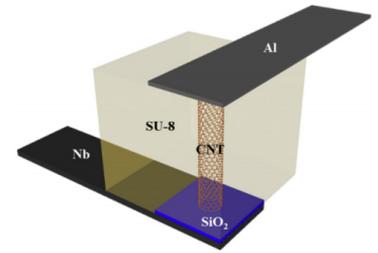
Figure 3.7 – Diagramme de potentiel illustratif d'une diode MIM



(a) Image au microscope électronique d'une antenne MIM



(b) Concept de jonction MIM en nanofils



(b) Jonction MIM avec un nanotube de graphène

Figure 3.8 – Exemples de conceptions de diodes MIM. Extraits de [25] [52] et [53]

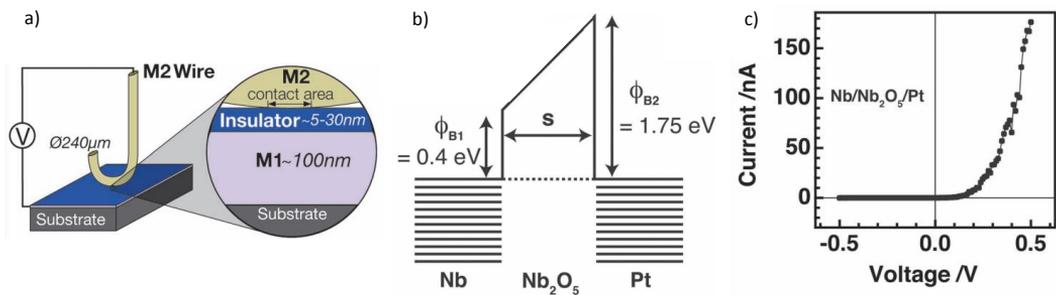


Figure 3.9 – a) Schéma d'une diode MIM à point de contact. b) Diagramme de potentiel associé. c) Mesure courant-tension de la diode en tension continue.

Ce principe est celui qui est le plus souvent employé pour tenter de fabriquer des antennes rectifiantes optiques car il offre l'avantage de permettre la réalisation simultanée de l'antenne métallique et de la jonction MIM comme dans l'étude de Jayaswal *et al.* dont un extrait est reproduit figure 3.8a. Dans cette étude, une antenne de forme *bow-tie* avec une branche en or et une branche en titane est utilisée pour absorber le rayonnement incident. Les deux branches de l'antenne sont séparées par 1.5 nm d'oxyde d'aluminium isolant. D'autres concepts ont été proposés comme le réseau de nanofils [52] de la figure 3.8b ou l'utilisation de nanotubes de carbone [54][53] (figure 3.8c). Ces concepts cherchent à réduire la surface de la jonction MIM pour réduire la constante de temps RC associée à la diode

[54]. Notons que de l'ingénierie des couches minces peut être faite pour améliorer les performances des diodes MIM ; par exemple, en ajoutant un deuxième isolant dans la jonction on peut optimiser la forme de la barrière et jouer sur des phénomènes de résonance des fonctions d'onde des charges qui traversent [10]. Ces jonctions sont alors appelées jonctions MIIM. Enfin, un autre concept est illustré par le travail de Periasamy *et al.* [55] dont une partie des figures est reproduite dans la figure 3.9. L'originalité de ce type de jonction MIM est de réduire au maximum la surface de la diode en utilisant seulement la mise en contact d'un fil métallique sur un oxyde de niobium. Il s'agit là d'une expérience plutôt destinée à étudier les phénomènes physiques en jeu dans le cas extrême d'une très faible surface de contact, sans prétendre parvenir à des échantillons reproductibles à une large échelle.

Diodes géométriques

Une alternative possible aux jonctions MIM pour la rectification à haute fréquence est l'utilisation de diodes géométriques. Le principe est alors de fabriquer une sorte d'entonnoir à électrons comme représenté sur la figure 3.10a. Si l'ouverture entre les deux régions de la diode est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen (LPM) d'un électron dans le matériau utilisé ($LPM = 10 - 30$ nm dans les métaux [56]) les charges ont une probabilité plus forte de la franchir dans le sens du biseau. Dans l'étude dont est extraite la figure 3.10, Zhu *et al.* [57] utilisent du graphène pour la fabrication de la diode géométrique car le LPM des électrons y est plus grand que dans les métaux, ce qui permet d'obtenir de meilleures performances pour une taille d'ouverture donnée.

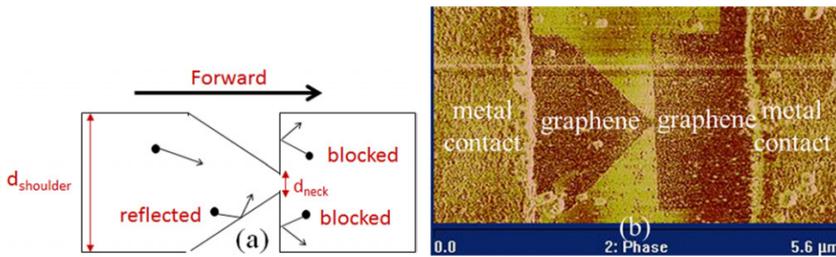


Figure 3.10 – a) Schéma de principe d'une diode géométrique. b) Image AFM d'une diode géométrique en graphène

Diodes moléculaires

Le dernier exemple de diodes prometteuses pour les opérations aux THz que nous donnerons dans ce chapitre est celui des diodes moléculaires. L'intérêt pour l'électronique moléculaire réside dans la promesse d'une miniaturisation ultime des composants électroniques, puisque des opérations de base comme des fonctions logiques pourraient être effectuées par des assemblages de molécules dont la taille est de l'ordre du nanomètre. Quant à l'idée d'une molécule qui agirait comme une diode, elle remonte à 1974 lorsque Aviram et Ratner proposèrent une molécule constituée d'une partie accepteuse et d'une autre donneuse d'électrons qui fonctionnerait de manière similaire à une jonction PN classique à l'échelle moléculaire [58]. Aujourd'hui, la littérature fait état de nombreuses molécules aux propriétés rectifiantes et nous nous intéresserons tout particulièrement à l'une d'entre elles : la molécule de ferrocényl-alcanethiol. Cette molécule est une chaîne carbonée (chaîne alkyle) qui contient un groupe ferrocène $Fe(C_5H_5)_2$ et se termine par une fonction -thiol SH (voir figure 3.11). Les raisons de notre intérêt pour cette molécule sont triples. Tout d'abord il s'agit de la molécule qui a atteint le plus fort ratio de rectification [59], défini comme le ratio des densités de courants mesurées à $\pm 1V$, soit $R = \frac{|J(-1V)|}{|J(1V)|}$. Cette figure de mérite permet de quantifier la capacité d'une diode à laisser passer le courant sous une polarisation donnée tout en ayant un faible courant de fuite dans le sens de polarisation opposé. Ensuite, les molécules de ferrocényl-alcanethiol ont été utilisées pour démontrer

des opérations de rectification jusqu'à 17 GHz [60]. Cette valeur autorise à conjecturer des performances à des fréquences supérieures car l'étude de Trasobares *et al.* [60] était seulement limitée par la fréquence maximale atteignable par le microscope interférométrique à micro-onde nécessaire à ces caractérisations. Enfin, les molécules de ferrocényl-alkanethiol peuvent s'auto-assembler sur des substrats recouverts de métaux nobles. Cette propriété provient du groupe fonctionnel -thiol présent en bout de chaîne et qui s'adsorbe à la surface des métaux en relâchant un proton H^+ pour créer une liaison covalente soufre-métal. Lorsque ces molécules en solution sont mises en contact avec un échantillon métallique, il se forme alors en l'espace de quelques heures une monocouche auto-assemblée (SAM pour *self-assembled monolayer*) dans laquelle les molécules se dressent côte à côte comme montré sur les figures 3.11a, b et c. La combinaison de ces trois aspects fait de ce type de molécule un candidat séduisant pour parvenir à une démonstration convaincante de rectification lumineuse.

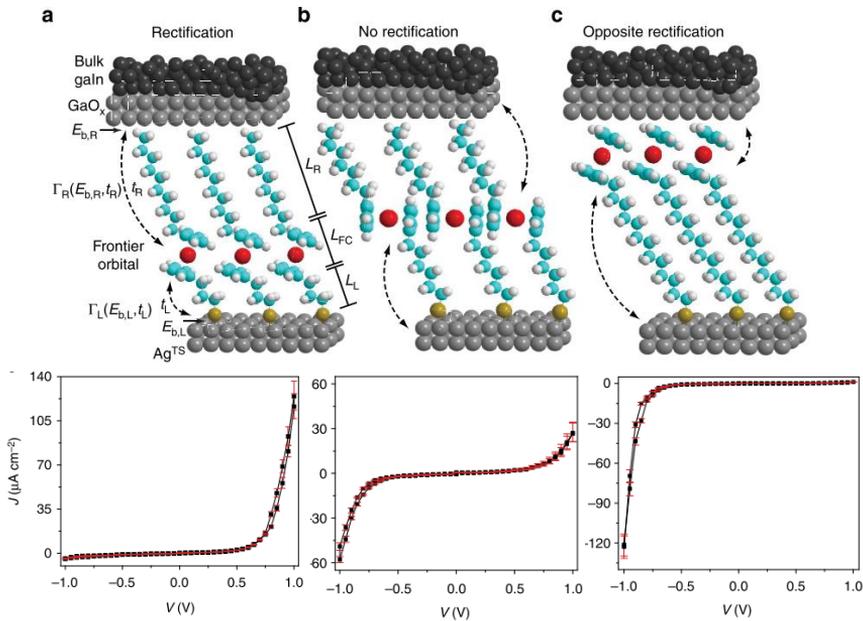


Figure 3.11 – Schéma de SAM de ferrocényl-alkanethiol en fonction de la position du groupe fonctionnel ferrocène et caractéristiques courant-tension associées. a) Ferrocène en bas de la SAM b) Ferrocène au milieu de la SAM c) Ferrocène en haut de la SAM

La figure 3.11 est extraite d'une étude de l'équipe du Pr. Nijhuis de l'université de Singapour [61] qui a étudié en détail de nombreuses variantes de molécules de ferrocényl-alkanethiol. On peut y voir trois types de ferrocényl-alkanethiol différents, tous auto-assemblés en SAM sur une surface métallique (dans le cas du schéma, de l'argent) et contactés par une électrode métallique à leur sommet (dans le cas du schéma, de l'eutectique Gallium-Indium, noté EGaIn par la suite). En comparant la position du groupe ferrocène dans la chaîne alkyle avec les caractéristiques courant-tension de chaque type de SAM, on s'aperçoit qu'elle est en lien avec la direction de la rectification obtenue. L'observation expérimentale des propriétés rectifiantes de ces molécules permet de proposer le mécanisme de transport de charge présenté sur la figure 3.12 [62]. Cette figure décrit le cas de la molécule de la figure 3.11c avec l'électrode M1 à la masse et l'électrode supérieure M2 polarisée :

- à tension positive, l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) du ferrocène couplée à l'électrode métallique supérieure (M2 sur le schéma) se situe en-dessous du réservoir de charges de cette électrode et les charges ne peuvent donc que traverser la barrière isolante (la chaîne alkyle de la molécule) par effet tunnel depuis le substrat (M1) jusqu'à l'électrode supérieure.

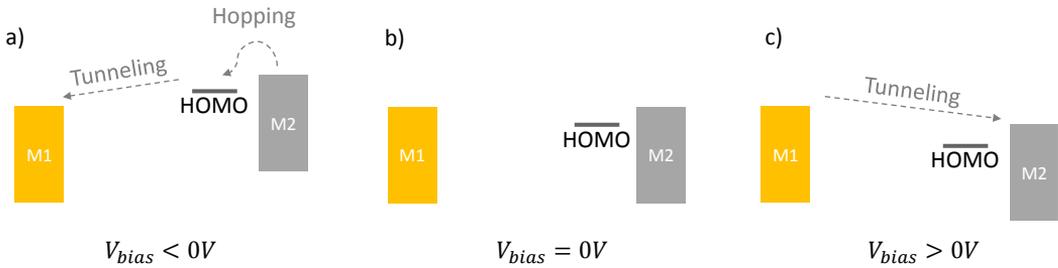


Figure 3.12 – Diagrammes de potentiel d’une jonction métal-molécule-métal dans le cas d’une molécule de ferrocényl-alcanethiol comme celle de la figure 3.11c à tension négative (a), nulle (b) et positive (c).

- à tension nulle, les niveaux des deux réservoirs de charges M1 et M2 sont alignés, le courant net entre les deux électrodes est nul.
- à tension négative, la HOMO du ferrocène pénètre dans la fenêtre d’énergie entre le haut des réservoirs M1 et M2, ce qui permet aux charges de M2 de transiter par elle par un phénomène appelé *hopping* avant d’avoir une distance plus faible à traverser par effet tunnel jusqu’à M1. Le courant net est donc plus important qu’à tension négative.

Une étude détaillée de l’utilisation et des performances électroniques de ce type de molécules sera présentée dans la partie IV. Nous verrons également au chapitre 10 comment elles peuvent avoir un rôle mécanique dans l’architecture d’un réseau de nano-antennes à patch opérationnelles aux longueurs d’ondes du visible et du proche infrarouge.

3.3 Réalisations d’antennes rectifiantes dans les domaines visible et IR

Au-delà des travaux qui ont étudié indépendamment les diodes à hautes fréquences ou les antennes aux longueurs d’ondes du visible, un certain nombre d’articles se sont penchés sur l’assemblage de ces deux éléments pour réaliser des antennes rectifiantes opérationnelles dans le visible et l’infrarouge afin de mesurer un photocourant issu de la rectification lumineuse. Ces démonstrations expérimentales sont répertoriées dans le tableau 3.1 et nous nous pencherons plus en détail sur les trois d’entre elles qui apparaissent figure 3.13.

Les deux premières (schémas figure 3.13 a)b) et c)d)) adoptent une conception similaire : deux pièces conductrices de taille nanométrique sont lithographiées à quelques nanomètres d’écart et séparées

Longueur d’onde	Puissance incidente (W/m ²)	Rendement mesuré (%)	Référence
632 / 1400 / 1500 nm			Lin1996 [63]
785 nm	2, 2 10 ⁸		Ward2010 [64]
685 nm	6, 5 10 ⁹		Arielly2011 [65]
810 nm	8, 3 10 ⁸ / 2, 9 10 ⁹		Stolz2014 [66]
7 μm	300	10 ⁻²	Davids2015 [67]
532 / 1064 nm / AM1.5	260 / 920 / 1000	10 ⁻⁵	Sharma2015 [68]
785 nm	6 - 91	8, 7 10 ⁻⁵	Piltan2017 [69]
10.6 μm	3 10 ⁴	1, 75 10 ⁻¹²	Jayaswal2018 [25]

Tableau 3.1 – Inventaire des réalisations expérimentales d’antennes rectifiantes dans le visible et le proche infrarouge. Les slashes indiquent différentes conditions expérimentales, les cases sont laissées vides lorsque l’information n’apparaît pas dans la publication.

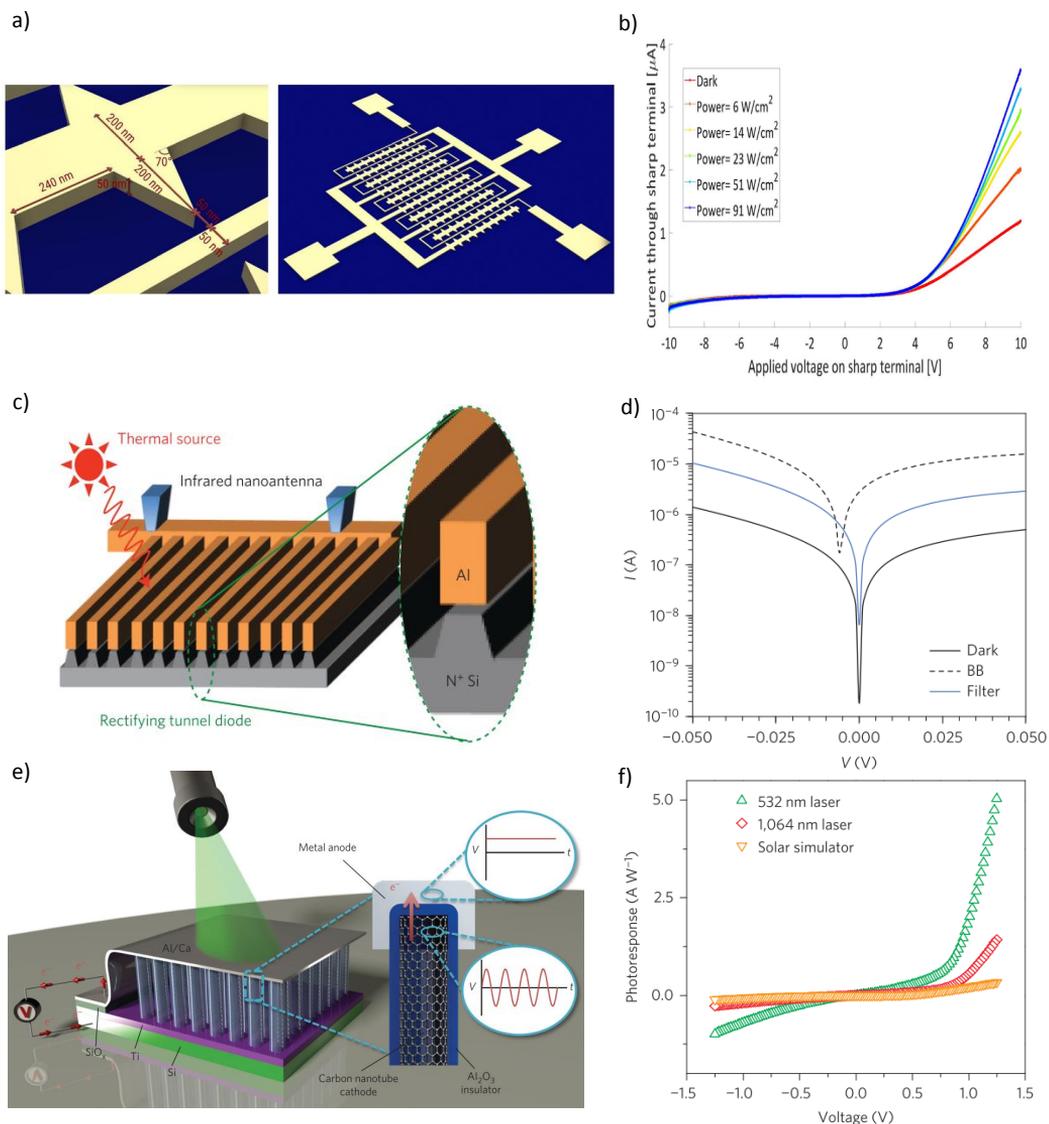


Figure 3.13 – Schémas et caractéristiques courant-tension sous éclaircissement des antennes rectifiantes étudiées dans [69] (a) et b)), [67] (c) et d)) et [68] (e) et f))

par de l'air, ce qui produit une jonction métal-isolant-métal où peut s'établir un champ EM amplifié lorsque l'échantillon est placé sous éclaircissement. La différence entre ces deux conceptions se situe au niveau de la rectification : Piltan *et al.* (schéma a)) utilisent un effet géométrique grâce à une pointe métallique qui assure l'asymétrie tandis ce que Davids *et al.* utilisent une jonction où la rectification provient de la différence de travaux de sortie des deux métaux. En somme, l'asymétrie nécessaire à la rectification est géométrique pour le premier alors qu'elle est électronique pour le deuxième.

Enfin, la conception de Sharma *et al.* (figure 3.13 e) et f)) combine un réseau de nanotubes de carbone servant d'antennes avec une rectification par jonction MIM. Cette jonction MIM est créée par dépôt successif d'un isolant (Al_2O_3) et d'un conducteur (calcium ou aluminium) au sommet de la forêt de nanotubes. L'atout de cette méthode est de permettre la création de jonctions MIM dont la surface n'excède pas le diamètre des nanotubes qui est estimé entre 8 et 10 nm. Grâce à cette

faible surface les auteurs attendent une fréquence de coupure compatible avec les deux rayonnements laser testés expérimentalement : 532 nm et 1064 nm. En regard des schémas des structures de ces trois études apparaissent leurs caractéristiques courant-tension sous différentes conditions d'éclairement. On remarquera également que les rendements mesurés expérimentalement dans ces études restent bien inférieurs au pourcent. Il s'agit là de preuves de concept qui demandent à être optimisées. Dans cette perspective les auteurs fournissent systématiquement des pistes pour y parvenir. En particulier les exemples des schémas a) et c) ont l'avantage de pouvoir être fabriqués avec une grande précision par lithographie mais sont limités par le temps et le coût de fabrication liés à cette méthode ainsi que par la résolution qui empêche d'atteindre les dimensions nanométriques nécessaires aux diodes hautes fréquences. A l'inverse, le travail de Sharma *et al.* permet d'atteindre de telles dimensions mais la croissance de nanotubes de carbone doit encore être perfectionnée pour obtenir un réseau bien ordonné et favoriser l'amplification du champ EM dans la structure.

On voit donc à travers ces exemples de la littérature que les enjeux liés à la réalisation d'antennes rectifiantes opérationnelles dans le visible et l'infrarouge reviennent à réussir à coupler des antennes aux dimensions nanométriques et réalisables de manière reproductible avec des diodes qui autorisent le transport de charges aux fréquences de l'ordre de la centaine de THz. Si l'état de l'art nous montre que ces deux éléments sont indépendamment en passe d'être maîtrisés en laboratoire, les dispositifs qui les assemblent qui ont été proposés jusqu'ici ne sont pas parvenus à des performances qui puissent être comparées avec les technologies photovoltaïques actuelles. Dans la suite de ce travail nous nous efforcerons donc de sélectionner le compromis le plus prometteur pour satisfaire les conditions évoquées plus haut. Au regard de l'état de l'art exposé dans ce chapitre, notre intérêt se porte tout particulièrement sur l'association d'antennes à nanopatch colloïdales associées à des diodes moléculaires. La partie suivante traitera donc de la modélisation de ces antennes et des méthodes de fabrication à mettre en œuvre pour leur associer des molécules qui seront dans un premier temps simplement isolantes (sans effet de rectification). Enfin la partie IV traitera de la chimie et des caractérisations électriques nécessaires à l'obtention d'une molécule qui puisse être non seulement associée à des antennes patch colloïdales mais également fournir la structure électronique adaptée à l'effet rectificateur recherché.

Partie II

Étude optique : modélisation et simulation d'un réseau de nano-antennes colloïdales à patch

Éléments de plasmonique appliqués aux nanoantennes à patch

Sommaire

4.1	Maxwell et l'interaction lumière-matière	44
	Présentation des équations de Maxwell macroscopiques dans la matière	44
	Propagation du champ électromagnétique dans la matière	45
	Modéliser la permittivité diélectrique	45
4.2	Couplage d'une onde à l'interface diélectrique/métal : le plasmon de surface	46
	Cas d'une simple interface	46
	Cas d'un système asymétrique à trois couches : vers la cavité optique	49
4.3	Non-localité	50
	Traitement hydrodynamique de la non-localité	50
	Une nouvelle équation d'onde non-locale	51
	De nouvelles relations de dispersion non-locales	52
4.4	Proposition de conception d'une nanoantenne à patch	54

Le but de ce chapitre est tout d'abord de rappeler les principaux résultats qui forment les bases théoriques de la branche de l'électromagnétisme qu'est la plasmonique. Les deux premières parties sont essentiellement une synthèse d'ouvrages de référence sur le sujet comme ceux de Stefan Maier [70], de Lukas Novotny et Bert Hecht [71], de Feynman [72] ou du cours donné par François Marquier en 1ère année de l'Institut d'Optique sur la base du manuscrit de Jean-Jacques Greffet [73]. La troisième partie est une formulation du phénomène de non-localité qui se produit lorsqu'une onde se propage dans des cavités où le confinement devient très fort (typiquement dans une cavité plus mince que 5 nm). Elle se base essentiellement sur la description donnée par Moreau *et al.* [74] et sur les calculs de Scalora *et al.* [75]. L'implémentation de la non-localité dans le modèle optique présenté au chapitre 3 se base sur les valeurs ellipsoïdiques données par Rakic *et al.* [76]. Enfin la dernière partie présente la structure photonique retenue pour cette étude et détaille les raisons pour lesquelles cette architecture répond aux exigences d'une nanoantenne rectifiante, autant sur le plan optique qu'électrique.

4.1 Maxwell et l'interaction lumière-matière

Si l'on peut aller jusqu'à considérer que l'étude des champs électromagnétiques remonte au Moyen Âge avec l'observation de matériaux aimantés, les premiers travaux formalisés mathématiquement apparaissent plutôt à la Renaissance. Jusqu'à la fin du XVIII^e siècle, ce domaine est fragmenté en plusieurs disciplines : l'électrostatique, l'induction, le magnétisme... C'est en 1865 que l'écossais James Clerk Maxwell réalise une synthèse des résultats obtenus par ses prédécesseurs sous la forme de vingt équations différentielles qu'il réduira par la suite à huit en 1873. Les équations de Maxwell que nous connaissons aujourd'hui ont pris leur forme moderne après que l'anglais Oliver Heaviside est parvenu à les réduire de huit à quatre en adoptant une écriture vectorielle.

Présentation des équations de Maxwell macroscopiques dans la matière

Le jeu d'équations qui nous intéresse ici est celui qui s'applique aux ondes électromagnétiques dans la matière. L'approche est macroscopique et la matière contient une grande quantité de charges qu'il faut prendre en compte. En toute rigueur, il convient donc de préciser que les densités de charges ρ et les courants \mathbf{j} seront par la suite considérés comme des quantités moyennées sur de petits volumes. Ces charges et les courants qui résultent de leur déplacement sont également distingués en deux catégories. Sur ce point, les formalismes diffèrent. Par exemple, Stephan Maier [70] les qualifie d'*interne* ou d'*externe* selon qu'elles réagissent à une excitation ou qu'elles en sont la cause. Richard Feynman, dans son cours [72], préfère parler de charges de *polarisation* et des "*autres*". Enfin, on parle également de charges *liées* ou *libres* pour différencier les charges liées à un noyau d'atome de celles qui peuvent librement se déplacer au sein d'une matrice atomique. C'est cette approche qui sera adoptée dans ce mémoire. Les quatre équations de Maxwell macroscopiques dans la matière s'écrivent alors :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{libre} \quad (4.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (4.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (4.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}_{libre} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (4.4)$$

Le vecteur induction électrique \mathbf{D} , simple commodité d'écriture, contient l'information sur la polarisabilité du matériau *via* le vecteur polarisation \mathbf{P} qui a la nature d'un moment dipolaire volumique :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)\mathbf{E} = \varepsilon_0\chi\mathbf{E} \quad (4.5)$$

où ε_0 est la permittivité du vide et ε la permittivité du matériau, aussi appelée constante diélectrique sur laquelle nous reviendrons plus tard du fait de son importance dans les phénomènes plasmoniques. On peut montrer que $-\nabla \cdot \mathbf{P} = \rho_{liées}$ ce qui signifie que la divergence du vecteur \mathbf{P} correspond à la densité volumique de charges de polarisation créée par le champ \mathbf{E} . On peut donc écrire l'équation 4.1 une fois que l'on a introduit :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (4.6)$$

De manière symétrique, l'induction magnétique \mathbf{B} s'exprime comme la somme du champ magnétique \mathbf{H} et du vecteur magnétisation \mathbf{M} :

$$\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H} + \mathbf{M} \quad (4.7)$$

Les relations 4.6 et 4.7 sont appelées relations constitutives. Dans le cas des matériaux linéaires, isotropes et non magnétiques, elles deviennent :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} \quad \text{et} \quad \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (4.8)$$

Il est intéressant de noter qu'à l'époque de Maxwell, la cause du magnétisme était encore mal identifiée et la densité de courant incomplète. \mathbf{D} et \mathbf{H} étaient alors des termes qui permettaient de traiter certaines situations sans considérer précisément les mécanismes en jeu dans la matière.

Propagation du champ électromagnétique dans la matière

Sans faire de distinction entre charges libres et liées, la combinaison des équations 4.3, 4.4 et 4.8 mène à l'équation d'onde qui décrit la propagation du champ dans la matière :

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (4.9)$$

qui elle-même, si l'on considère des solutions ayant des dépendances temporelles harmoniques (*i.e.* $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$) mène à l'équation de Helmholtz :

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k_0^2 \varepsilon \mathbf{E} = 0. \quad (4.10)$$

Remarque 1 : Notons qu'une équation similaire existe pour le champ \mathbf{H} et qu'elle servira de point de départ à des calculs en polarisation transverse magnétique (TM) où seule la composante H_y est à exprimer pour déduire le reste des champs du système.

Remarque 2 : la dépendance temporelle harmonique $e^{-i\omega t}$ sera par la suite omise dans les calculs pour des raisons de lisibilité.

Modéliser la permittivité diélectrique

Décrire le comportement des charges dans un matériau conducteur revient à réussir à exprimer sa permittivité diélectrique avec un bon accord vis à vis de mesures expérimentales ellipsométriques. Pour obtenir cette permittivité - ou fonction diélectrique - le déplacement des charges dans les matériaux conducteurs ou les diélectriques est généralement décrit avec l'hypothèse que chaque électron de conduction est indépendant de la présence des autres électrons de son environnement proche. Ainsi le modèle de Drude décrit le courant comme un flux de charges perturbé uniquement par les collisions avec les ions massifs du matériau. Son application est limitée aux fréquences inférieures à la fréquence plasma $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}}$ (n la densité électronique dans le matériau, e la charge élémentaire, m la masse de l'électron) où le métal est considéré comme un conducteur parfait qui absorbe complètement les ondes électromagnétiques. Pour les métaux nobles, cette description tombe en défaut dans les fréquences du visible et la modélisation de la constante diélectrique doit en conséquence prendre en compte d'autres effets. Pour cela le modèle de Drude-Lorentz ajoute au modèle de Drude la contribution des électrons élastiquement liés au noyau. Les charges liées au noyau sont alors décrites par un terme d'oscillateur dans leur équation de mouvement. Dans les années 1990, Brendel et Bormann [77] proposèrent une version améliorée du modèle de Drude-Lorentz pour des solides amorphes dans l'infrarouge lointain en calculant le terme d'oscillateur comme une somme infinie où des paramètres d'ajustement sont déterminés pour chaque matériau. Rakic *et al.*, montrèrent que ce modèle pouvait également s'appliquer pour des métaux, dans l'infrarouge comme aux longueurs d'ondes du visible.

En résumé, la permittivité diélectrique peut s'exprimer comme :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{libre}} + \varepsilon_{\text{lié}} \quad (4.11)$$

où ε_{libre} correspond à la description du modèle de Drude sous la forme :

$$\varepsilon_{libre} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (4.12)$$

où γ est appelée constante d'atténuation. Elle est définie à partir de $\gamma = 1/\tau$ avec τ le temps de relaxation des électrons dans le matériau, directement relié au libre parcours moyen des charges dans le réseau ionique. Quant à $\varepsilon_{lié}$, elle peut prendre la forme simple d'un modèle de Lorentz à un oscillateur ou celle plus complexe d'un modèle de Brendel-Boreman avec une somme d'oscillateurs de Lorentz [76].

4.2 Couplage d'une onde à l'interface diélectrique/métal : le plasmon de surface

Cas d'une simple interface



Figure 4.1 – Interface entre un diélectrique et un métal

Nous cherchons des solutions de l'équation de Helmholtz (4.10) qui se propagent à l'interface entre un métal et un diélectrique, comme décrit par la Figure.4.1. Ces ondes se propagent donc dans la direction x avec un vecteur d'onde k_x , si bien que le champ \mathbf{E} peut s'écrire $\mathbf{E}(x, y, z) = \mathbf{E}(z)e^{ik_x x}$ et que (4.10) devient :

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - k_x^2) \mathbf{E} = 0. \quad (4.13)$$

On montrerait de manière symétrique qu'une équation similaire est vérifiée pour le champ \mathbf{H} :

$$\frac{\partial^2 \mathbf{H}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - k_x^2) \mathbf{H} = 0. \quad (4.14)$$

Intéressons-nous tout d'abord à des ondes polarisées transverse magnétique (TM). Le champ \mathbf{H} n'a alors qu'une composante selon y , se propage selon x et s'écrit comme une solution de l'équation de Helmholtz (4.14) :

pour $z > 0$

$$H_y = A e^{ik_x x} e^{-k_{z,d} z} \quad (4.15)$$

où $k_{z,d}$ est la projection du vecteur d'onde normal à l'interface dans le diélectrique et assure le confinement à l'interface par une décroissance exponentielle du champ dans la direction z .

Les relations

$$E_x = \frac{1}{i\omega\varepsilon_0\varepsilon} \partial_z H_y \quad \text{et} \quad E_z = -\frac{1}{i\omega\varepsilon_0\varepsilon} \partial_x H_y \quad (4.16)$$

permettent de déduire les expressions des deux composantes du champ électrique correspondant :

$$E_x = iA \frac{k_{z,d}}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_d} e^{ik_x x} e^{-k_{z,d} z} \quad \text{et} \quad E_z = -A \frac{k_x}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_d} e^{ik_x x} e^{-k_{z,d} z} \quad (4.17)$$

et un raisonnement analogue dans le métal donnera :

pour $z < 0$

$$H_y = B e^{ik_x x} e^{k_{z,m} z} \quad (4.18)$$

$$E_x = -iB \frac{k_{z,m}}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_m} e^{ik_x x} e^{k_{z,m} z} \quad (4.19)$$

$$E_z = -B \frac{k_x}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_m} e^{ik_x x} e^{k_{z,m} z} \quad (4.20)$$

où $k_{z,m}$ est la projection du vecteur d'onde normal à l'interface dans le métal.

La continuité à l'interface des composantes tangentielles de \mathbf{E} et \mathbf{H} impose les deux relations suivantes :

$$A = B \quad \text{et} \quad \frac{k_{z,d}}{k_{z,m}} = -\frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_m}. \quad (4.21)$$

Remarquons maintenant que la conservation du vecteur d'onde parallèle à l'interface mène aux écritures de vecteurs d'ondes ci dessous :

$$k_{z,d}^2 = k_x^2 - k_0^2 \varepsilon_d \quad (4.22)$$

$$k_{z,m}^2 = k_x^2 - k_0^2 \varepsilon_m. \quad (4.23)$$

La combinaison de 4.21 et de 4.22 permet d'écrire la relation de dispersion à l'interface diélectrique/métal. Nous obtenons ainsi une loi qui impose une pulsation donnée à tout vecteur d'onde qui peut se propager à la surface du métal en fonction des propriétés des matériaux décrites par leurs permittivités :

$$k_x = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}}. \quad (4.24)$$

L'existence d'un k_x compatible avec la propagation d'une onde à l'interface (i.e. k_x réel) suppose que $\varepsilon_d \varepsilon_m$ et $\varepsilon_d + \varepsilon_m$ aient le même signe, ce qui est bien satisfait par une interface isolant/métal car $\Re(\varepsilon_d)$ et $\Re(\varepsilon_m)$ y sont de signes opposés avec une partie réelle $\Re(\varepsilon_m)$ négative typiquement supérieure à celle des diélectriques. En réalité la nature complexe de ε_m introduira une partie complexe dans l'expression de k_x qui déterminera la longueur de propagation du plasmon de surface.

Une analyse en tout point symétrique pour des ondes polarisées transverse électrique (TE) aurait mené à une condition différente de celle énoncée en 4.21 :

$$A(k_{z,d} + k_{z,m}) = 0. \quad (4.25)$$

Comme par définition $\Re(k_{z,d}) > 0$ et $\Re(k_{z,m}) > 0$, cette condition ne peut être satisfaite que si $A = B = 0$, ce qui suppose l'absence d'onde guidée à la surface. Il n'y a donc pas de couplage de plasmon de surface à partir d'une onde excitatrice polarisée TE.

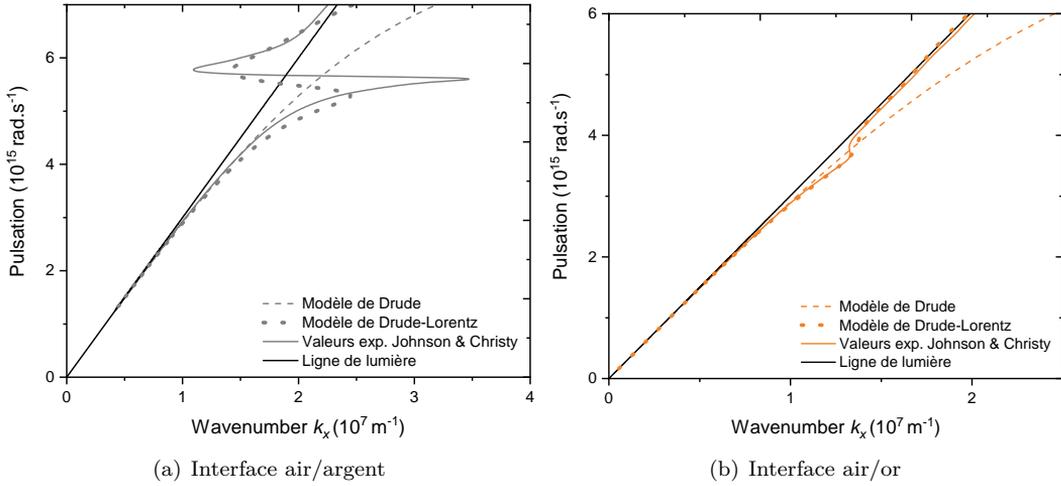


Figure 4.2 – Relations de dispersion à des interface air/métal. Comparaison entre le modèle de Drude, de Drude-Lorentz et des données expérimentales

La figure 4.2 présente les relations de dispersion de deux interfaces air/métal dans le cas de l'argent et de l'or. On y remarque un fort désaccord entre les courbes tracées à partir des valeurs de ϵ_m déterminées par le modèle de Drude et celles pour lesquelles ϵ_m a été tiré des données expérimentales de Johnson et Christy [78] via $\epsilon_m = n_m^2$ où n_m est l'indice optique du métal. Cet écart apparaît pour les fréquences auxquelles le métal ne peut plus être considéré comme parfait. Le modèle de Drude-Lorentz permet un meilleur accord car il ajoute la contribution des électrons liés. Cette contribution est parfois qualifiée d' "effet intrabande" car les électrons ont accès à plusieurs niveaux d'énergie autour des noyaux atomiques qui mènent à plusieurs résonances possibles. Ces résonances sont ici prises en compte par une somme d'oscillateurs de Lorentz [76] qui permet d'affiner la précision du modèle au prix d'un modèle plus riche en paramètres d'ajustement. Il est intéressant de remarquer que même le simple modèle de Drude contient un paramètre ajusté à partir de données expérimentales : la constante d'atténuation γ . Pour ce modèle, les vecteurs d'ondes k_x atteignent une valeur maximale pour une fréquence ω_{sp} appelée fréquence plasmon. Dans le cas d'une interface diélectrique/métal idéal sans perte, cette fréquence est égale à $\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{1+\epsilon_d}$ et se situe dans l'ultraviolet pour l'or comme pour l'argent.

Remarque 3 : par la suite, dans les modélisations, nous utiliserons des valeurs de permittivités obtenues par interpolation des valeurs de Johnson et Christy pour l'argent et l'or.

L'observation de ces courbes mène à un autre constat fondamental : les relations de dispersion sont asymptotiques à la ligne de lumière $k_x = n \sin(\theta) \frac{\omega}{c}$ qui représente la composante tangentielle des vecteurs libres de se propager dans le vide en provenance du diélectrique d'indice optique n avec un angle d'incidence θ par rapport à la normale z . Il n'y a donc pas de couplage possible pour une onde incidente sur une surface métallique plane. Le couplage de plasmons de surface doit donc se faire *via* l'augmentation de la composante tangentielle du vecteur d'onde incident de telle sorte que la ligne de lumière coupe la relation de dispersion pour une fréquence donnée. Cette opération est classiquement réalisée soit par adaptation d'indice optique grâce à des prismes (méthodes de Kretschmann ou Otto) soit par diffraction du vecteur d'onde incident grâce à un réseau périodique sur la surface métallique.

Enfin on peut faire une remarque sur le confinement du plasmon à la surface du métal : les équations montrent que le champ subit une atténuation d'un facteur $e^{-|k_z||z|}$ dans la direction z normale à l'interface. L'équation 4.22 permet de relier les différentes composantes du vecteur d'onde du plasmon de surface selon $k_z^2 = k_x^2 - k_0^2 \varepsilon$. On observe ainsi que l'augmentation de la composante longitudinale k_x qui se produit à l'approche de la pulsation plasmon ω_{sp} correspond directement à une augmentation de la composante k_z dans le terme $e^{-|k_z||z|}$, ce qui mène à un confinement du champ électrique accru à l'interface.

Cas d'un système asymétrique à trois couches : vers la cavité optique

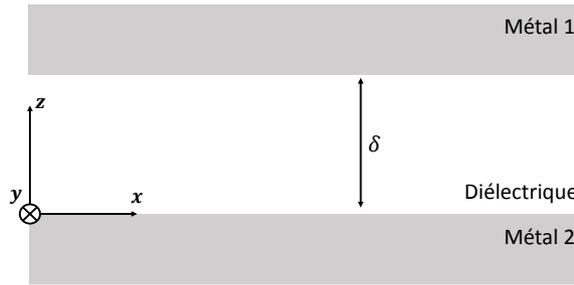


Figure 4.3 – Cas d'un espaceur diélectrique entre deux métaux

Dans le cas d'un système à trois couches, le même raisonnement peut être mené en écrivant cette fois les champs dans les trois milieux de permittivité ε_{m_1} , ε_d et ε_{m_2} . L'application des relations de continuité des composantes tangentielles de \mathbf{E} et \mathbf{H} aux deux interfaces en $z = 0$ et $z = \delta$ permet d'écrire [70] :

$$e^{-2k_{z,d}\delta} = \left(\frac{k_{z,d}/\varepsilon_d + k_{z,m_1}/\varepsilon_{m_1}}{k_{z,d}/\varepsilon_d - k_{z,m_1}/\varepsilon_{m_1}} \right) \left(\frac{k_{z,d}/\varepsilon_d + k_{z,m_2}/\varepsilon_{m_2}}{k_{z,d}/\varepsilon_d - k_{z,m_2}/\varepsilon_{m_2}} \right). \quad (4.26)$$

Dans le cas particulier d'un système symétrique (*i.e.* les deux métaux sont les mêmes) cette relation peut être simplifiée et scindée en deux termes qui représentent des modes pairs et impairs. On remarque de plus que lorsque δ devient grand devant $1/k_{z,d}$ (typiquement, lorsque $\delta \sim 100 \text{ nm}$), le terme de gauche tend vers zéro et on retrouve les deux équations de dispersion découplées pour des systèmes à une interface métal/diélectrique sous la même forme que celle présentée dans l'équation 4.21.

Comme illustré par la figure 4.4, lorsque l'épaisseur de diélectrique diminue, la relation de dispersion du système à trois couches s'écarte vers les grands vecteurs d'ondes. Cet aspect est particulièrement intéressant car il permet d'obtenir des confinements forts même à des fréquences inférieures à la pulsation plasmon ω_{sp} . En effet, pour des couches de diélectrique de quelques nanomètres, le vecteur d'onde k_x obtenu dans les fréquences du proche infrarouge est plus élevé que celles qu'il est possible d'atteindre avec une simple interface métal/diélectrique à des pulsations proches de ω_{sp} . Cette propriété sera exploitée au chapitre prochain pour modéliser la résonance dans des cavités de quelques nanomètres d'épaisseur en remontant à l'indice effectif de propagation du plasmon.

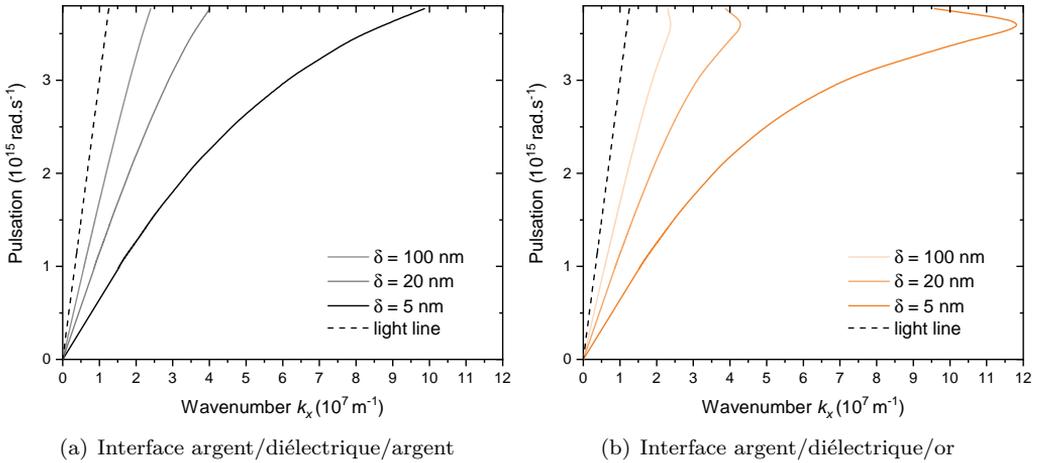


Figure 4.4 – Relations de dispersion à des interfaces métal/diélectrique($n = 1.47$)/métal. Comparaison entre différentes épaisseurs δ de diélectrique. Code correspondant disponible en Annexe A.1

4.3 Non-localité

Il a été évoqué plus haut que les modélisations de la constante diélectrique ignorent généralement les interactions entre les électrons. Cette approche, qualifiée de *locale*, mène à de bonnes corrélations avec l'expérience tant que les confinements des ondes électromagnétiques ne sont pas trop importants. Dans le cas de cavités optiques qui confinent les ondes entre deux métaux séparés de moins de 5 nm , il a été montré que cette description tombe en défaut [74]. Il faut alors modifier le modèle de la constante diélectrique pour prendre en compte des effets qualifiés de *non-locaux* et retrouver un bon accord théorie-expérience.

Traitement hydrodynamique de la non-localité

Plusieurs prises en compte de la non-localité existent. Celle que nous suivons considère que ce phénomène est largement dominé par la non-localité des électrons libres, tandis que la contribution des électrons liés est traitée comme purement locale.

Si l'on sépare les contributions des polarisations en deux composantes libres et liées, telles que

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{libre} + \mathbf{P}_{lié} \quad (4.27)$$

alors la contribution des charges liées, considérée comme locale, pourra s'écrire de manière usuelle comme

$$\mathbf{P}_{lié} = \epsilon_0 \chi_{lié} \mathbf{E} \quad (4.28)$$

tandis que la contribution des charges libres doit être exprimée via un formalisme qui puisse prendre en compte des effets non locaux, c'est à dire qui puisse prendre en compte la dépendance spatiale de \mathbf{P}_{libre} en plus de sa dépendance temporelle comme c'est seulement le cas dans un modèle de plasma d'électrons tel que le modèle de Drude.

Pour cela, une solution consiste à remplacer le modèle balistique du principe fondamental de la dynamique appliqué aux électrons, par un modèle hydrodynamique. Cela revient à passer d'une vision Lagrangienne (on suit la trajectoire de chaque électron) à une vision Eulerienne (en chaque point de l'espace on peut suivre l'allure du champ des vitesses des différents électrons) du déplacement des

charges. En particulier, \mathbf{P}_{libre} devient maintenant une fonction de l'espace et du temps. Dans le but d'arriver à une description du mouvement des charges libres dans un contexte non-local, on applique alors l'équation d'Euler au champ des vitesses des électrons et on obtient :

$$m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \gamma m^* \mathbf{v} = e\mathbf{E} + \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} - \frac{\nabla p}{n} \quad (4.29)$$

où m^* est la masse effective de l'électron, e est la charge de l'électron et le terme $\frac{\nabla p}{n}$ correspond à la pression du gaz d'électron. On remarque que le terme $\gamma m^* \mathbf{v}$, où γ est un facteur d'atténuation, ne provient pas de l'équation d'Euler mais a été ajouté pour prendre en compte les collisions des électrons avec les atomes.

En séparant les dépendances spatiales et temporelles de la dérivée totale du champ de vitesse, l'équation 4.29 devient

$$m^* \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + m^* (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} + \gamma m^* \mathbf{v} = e\mathbf{E} + \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} - \frac{\nabla p}{n} \quad (4.30)$$

En introduisant \mathbf{J}_{libre} comme étant $\mathbf{J} = nev$ et \mathbf{P}_{libre} comme étant $\dot{\mathbf{P}} = \mathbf{J}$, en admettant que $-e \frac{\nabla p}{m^*} \approx \frac{5}{3} \frac{E_F}{m^*} \nabla(\nabla \cdot \mathbf{P}_{libre})$ et en négligeant tous les termes non linéaires [75] on montre que \mathbf{P}_{libre} peut être relié au champ \mathbf{E} par la relation suivante :

$$-\beta^2 \nabla(\nabla \cdot \mathbf{P}_{libre}) + \dot{\mathbf{P}}_{libre} + \gamma \dot{\mathbf{P}}_{libre} = \epsilon_0 \omega_p^2 \mathbf{E} \quad (4.31)$$

où ω_p est la fréquence plasma et β le paramètre phénoménologique de non-localité qui s'exprime comme $\beta = \sqrt{\frac{5}{3} \frac{E_F}{m^*}}$.

D'autre part, comme on peut exprimer le vecteur induction électrique comme $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}_{lié} + \mathbf{P}_{libre}$, l'annulation de sa divergence qui découle des équations de Maxwell mène à

$$\nabla \cdot \mathbf{P}_{libre} = -\epsilon_0 (1 + \chi_{lié}) \nabla \cdot \mathbf{E} \quad (4.32)$$

qui, combiné à l'équation 4.31 permet d'exprimer directement \mathbf{P}_{libre} et fonction du champ \mathbf{E}

$$\mathbf{P}_{libre} = -\epsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} (\mathbf{E} - (1 + \chi_{lié}) \frac{\beta^2}{\omega_p^2} \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E})) \quad (4.33)$$

Dans cette expression, le terme de gauche contient la description locale qui correspond au modèle de Drude, tandis que le terme de droite introduit les effets non-locaux. Selon la littérature, le terme β offre un bon accord théorie-expérience dans le cas de métaux comme l'or et l'argent pour une valeur de $\beta = 1.27 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ [79]. $\chi_{lié}$ quant à lui peut être déterminé via un modèle de Lorentz ou de Brendel-Boreman comme évoqué plus haut.

Une nouvelle équation d'onde non-locale

Comme décrit précédemment, lorsque la non-localité est prise en compte, le vecteur polarisation \mathbf{P} a une écriture plus élaborée, décrite par la somme de (4.28) et (4.33). Les équations de Maxwell (4.3) et (4.4) doivent donc être réécrites :

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu_0 \mathbf{H} \quad (4.34)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -i\omega(\epsilon_0(1 + \chi_{lié})\mathbf{E} + \mathbf{P}_{libre}) \quad (4.35)$$

$$= -i\omega\epsilon_0\epsilon(\mathbf{E} - \alpha\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E})) \quad (4.36)$$

avec ε la permittivité relative du métal qui comprend les contributions des électrons liés et non liés tel que $\varepsilon = 1 + \chi_{lié} + \chi_{libre}$. Ici il est à nouveau intéressant de noter qu'il sera possible de choisir des valeurs expérimentales de ε ou de s'orienter au contraire vers une modélisation de type Drude + Brendel Boreman. Le terme *modélisation* a également ses limites dans ce cas précis, du fait que le modèle de Brendel Boreman est implémenté grâce à des valeurs empiriques optimisées pour obtenir le meilleur accord possible avec des valeurs expérimentales.

D'autre part, le paramètre α s'exprime comme :

$$\alpha = \frac{\chi_{libre}(1 + \chi_{lié})}{\varepsilon} \frac{\beta^2}{\omega_p^2} \quad (4.37)$$

Dans ces conditions, on montre [74] qu'en plus de la solution habituelle qui satisfait (4.9), un autre type de solutions satisfait une nouvelle équation d'onde :

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \frac{1}{\alpha} \mathbf{E} = \nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{\alpha} \mathbf{E} = 0 \quad (4.38)$$

Les solutions de cette équation sont des ondes longitudinales qui correspondent aux plasmons de bulks, *i.e.* aux oscillations des charges libres considérées comme non-locales.

De nouvelles relations de dispersion non-locales

Pour obtenir une relation de dispersion qui s'appuie sur cette nouvelle équation d'onde non-locale, nous pouvons suivre un raisonnement en tout point similaire au cas local jusqu'à l'équation 4.20. Néanmoins, il convient d'ajouter un terme qui représente les solutions de l'équation (4.38). Dans le métal, avec l'expression de E_x présentée équation 4.19, (4.38) devient :

$$\partial_z^2 E_x = \left(k_x^2 + \frac{1}{\alpha}\right) E_x. \quad (4.39)$$

Ici, la forme des solutions va dépendre de la nature réelle ou complexe ainsi que du signe du terme $(k_x^2 + \frac{1}{\alpha})$. L'expression de α donnée en (4.37) fait intervenir des quantités complexes. Dans un métal, la constante de propagation k_x est elle aussi complexe. De manière très générale, les solutions de (4.39) peuvent alors s'écrire :

$$E_x = (C e^{\kappa_l z} + D e^{-\kappa_l z}) e^{i k_x x} \quad (4.40)$$

$$= (C e^{\kappa_l' z + i \kappa_l'' z} + D e^{-\kappa_l' z - \kappa_l'' z}) e^{i k_x x} \quad (4.41)$$

avec $\kappa_l^2 = k_x^2 + \frac{1}{\alpha} = k_x^2 + \frac{\omega_p^2}{\beta^2} \left(\frac{1}{\chi_{libre}} + \frac{1}{1 + \chi_{lié}} \right)$.

Quel que soit le signe de κ_l' , l'un des deux membres de l'expression de E_x ainsi obtenu diverge, si bien que si l'on admet que $\kappa_l' > 0$, la contribution des plasmons de bulk peut s'écrire :

$$E_x = C e^{\kappa_l z} e^{i k_x x}. \quad (4.42)$$

E_z est ensuite déduit via la relation $E_z = \frac{1}{i k_x} \partial_z E_x$ et les relations (4.19) et (4.20) deviennent :

$$E_x = -i B \frac{k_{z,m}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_m} e^{i k_x x} e^{k_{z,m} z} + C e^{\kappa_l z} e^{i k_x x} \quad (4.43)$$

$$E_z = -B \frac{k_x}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_m} e^{i k_x x} e^{k_{z,m} z} + \frac{\kappa_l}{i k_x} C e^{\kappa_l z} e^{i k_x x}. \quad (4.44)$$

Une fois l'expression des champs déterminée dans les deux parties de notre système, appliquons les relations de continuité à l'interface pour H_y et E_x . La continuité de H_y donne directement :

$$A = B. \quad (4.45)$$

Celle de E_x donne :

$$iA \frac{k_{z,d}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_d} e^{ik_x x} = -iA \frac{k_{z,m}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_m} e^{ik_x x} + C e^{ik_x x} \quad (4.46)$$

$$iA \frac{k_{z,d}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_d} = -iA \frac{k_{z,m}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_m} + C. \quad (4.47)$$

Ici, à l'inverse du cas local, l'introduction du terme de plasmon de bulk (4.42) empêche la résolution du système. Une condition aux limites supplémentaire est donc nécessaire. Plusieurs approches sont adoptées dans la littérature, nous nous en tiendrons ici à celle choisie par Moreau *et al.* [74] qui considère la composante normale du vecteur polarisation libre \mathbf{P}_{f_z} comme nulle à l'interface. Cette hypothèse est justifiée par le fait que les électrons ne peuvent quitter le métal et que les courants normaux ainsi que la polarisation normale doivent donc s'annuler à l'interface. A partir de la relation (4.35), cette condition est immédiatement traduite par :

$$-\frac{1}{i\omega} \partial_x H_y = \varepsilon_0 (1 + \chi_{lié}) E_z \quad (4.48)$$

qui, avec les expressions de H_y et E_z établies précédemment, devient

$$-\frac{k_x}{\omega} A e^{ik_x x} = \varepsilon_0 (1 + \chi_{lié}) \left(-A \frac{k_x}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_m} e^{ik_x x} + \frac{\kappa_l}{ik_x} C e^{ik_x x} \right) \quad (4.49)$$

$$-\frac{Ak_x}{\omega} = \varepsilon_0 (1 + \chi_{lié}) \left(-\frac{Ak_x}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_m} + \frac{\kappa_l}{ik_x} C \right) \quad (4.50)$$

$$C = \frac{iAk_x^2}{\omega \varepsilon_0 \kappa_l} \left(\frac{1}{\varepsilon_m} - \frac{1}{1 + \chi_{lié}} \right) \quad (4.51)$$

$$C = \frac{Ai}{\omega \varepsilon_0} \Omega \quad (4.52)$$

avec $\Omega = \frac{k_x^2}{\kappa_l} \left(\frac{1}{\varepsilon_m} - \frac{1}{1 + \chi_{lié}} \right)$.

Il suit que (4.46) devient :

$$iA \frac{k_{z,d}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_d} = -iA \frac{k_{z,m}}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_m} + \frac{Ai}{\omega \varepsilon_0} \Omega \quad (4.53)$$

$$\frac{k_{z,d}}{\varepsilon_d} = -\frac{k_{z,m}}{\varepsilon_m} + \Omega \quad (4.54)$$

où l'on reconnaît la relation de dispersion non-locale :

$$\frac{k_{z,d}}{\varepsilon_d} + \frac{k_{z,m}}{\varepsilon_m} = \Omega. \quad (4.55)$$

Le terme Ω contient ainsi tous les aspects non locaux du système et peut facilement être implémenté pour comparaison avec un algorithme entièrement local.

4.4 Proposition de conception d'une nanoantenne à patch

Les éléments théoriques rappelés jusqu'ici ont permis d'identifier les paramètres qui permettent la conception d'un dispositif photonique adapté à notre étude. Le but est d'obtenir une structure qui permette non seulement d'absorber la lumière visible et infrarouge, mais également de la confiner pour que son énergie provoque une oscillation collective d'électrons. Cette oscillation, assimilée à un courant alternatif, devra ensuite être rectifiée. Comme mentionné dans la Partie 1, les solutions les plus prometteuses pour parvenir à une rectification aux fréquences optiques mettent en jeu des transports de charge extrêmement rapides comme l'effet tunnel ou le transport moléculaire. L'effet tunnel rectifiant peut être contrôlé en jouant sur les travaux de sortie de deux métaux séparés par un mince isolant, tandis que le transport moléculaire rectifiant est mis en oeuvre dans des mono-couches moléculaires connectées de part et d'autre par des conducteurs. Dans les deux cas, nous arrivons à la conclusion que le champ électrique confiné par la structure photonique doit être localisé entre deux électrodes, dans un matériau isolant où pourra être introduit l'effet rectifiant.

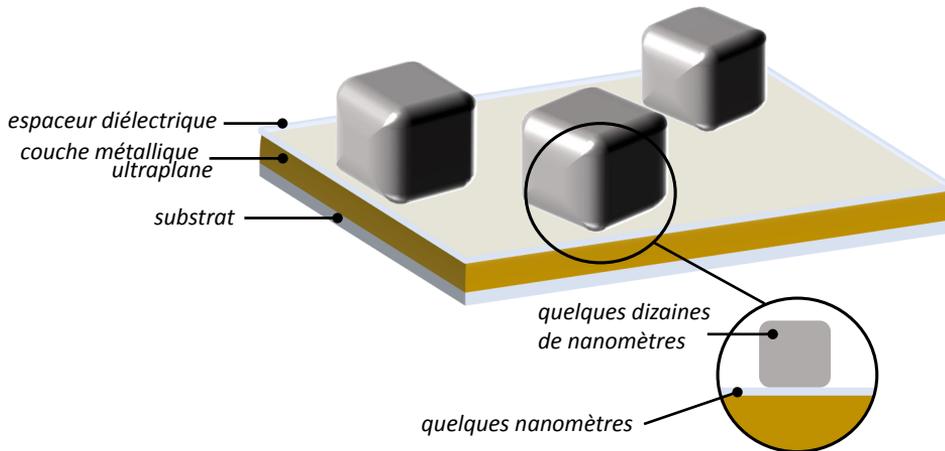


Figure 4.5 – Schéma du dispositif de nanoantennes à patch étudié

L'étude du couplage des ondes dans les systèmes métal/diélectrique/métal précédemment menée a montré que cette configuration permettait d'obtenir de forts confinements aux fréquences du visible et de l'infrarouge. La réalisation de telles structures est bien contrôlée par des procédés classiques de salle blanche [41] qui font appel à l'*atomic layer deposition* (ALD) pour le dépôt d'une couche diélectrique isolante de quelques nanomètres ainsi qu'à la lithographie pour créer le réseau métallique nécessaire au couplage de l'onde à l'intérieur de la nanocavité. Comme expliqué dans la Partie 1, il existe néanmoins des méthodes moins coûteuses pour réaliser des nanocavités, telle que l'utilisation de solutions de nanoparticules colloïdales déposées par voie liquide sur un substrat métallique recouvert d'une mince couche isolante. Cette approche est illustrée figure 4.5 ; elle est celle retenue pour cette étude car elle offre les avantages suivants :

- la taille des nanoparticules utilisées détermine directement la fréquence de la résonance plasmon qui a lieu à l'intérieur de la cavité par un effet Fabry-Perot [80]. Grâce à des synthèses de nanoparticules sélectives en taille, nous pouvons donc créer des échantillons pour étudier des résonances à des fréquences bien précises. A l'inverse, c'est également un avantage pour créer

des échantillons à large bande d'absorption en utilisant différentes tailles de nanoparticules sur un même échantillon.

- dans cette structure, l'espaceur diélectrique peut être constitué d'une monocouche de molécules, ce qui satisfait la condition d'inclusion d'un élément rectifiant entre deux électrodes.
- cette géométrie permet également un accès direct aux deux électrodes que sont la couche métallique ultraplaine et l'ensemble de nanoparticules. Comme schématisé sur la figure 4.6, il sera alors possible de procéder à des mesures électriques locales sous obscurité et sous illumination grâce à un microscope à force atomique conductif (c-AFM).
- le peu de matériel nécessaire à cette fabrication permet la réalisation d'un grand nombre d'échantillons. C'est donc une solution compatible avec des phases d'optimisation et des tests de reproductibilité.

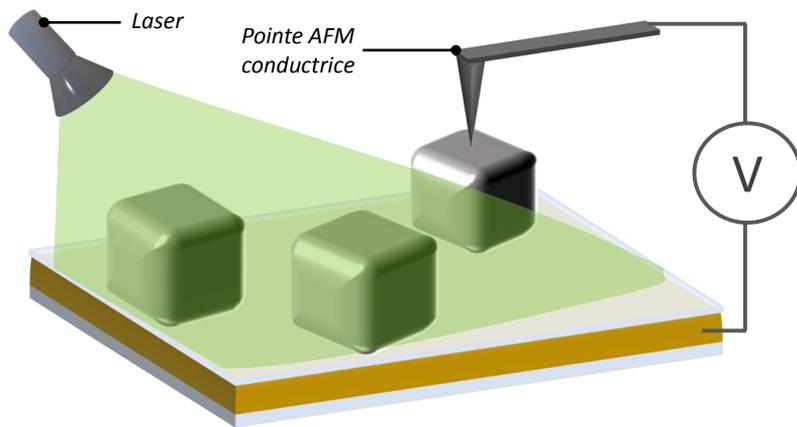


Figure 4.6 – Schéma d'un contact électrique local sous éclairage monochromatique

Modélisation du phénomène de résonance dans des nanocavités

Sommaire

5.1	Modélisation en deux dimensions	58
	L'indice effectif	58
	Calcul de la fréquence de résonance : analogie avec un résonateur de Fabry-Pérot	59
	Clarification sur la nomenclature des modes sur \mathbf{E} et \mathbf{H}	61
5.2	Modélisation en trois dimensions	61
	Des modes 0, 1, 2.. aux modes 01, 11, 12...	61
	Allure théorique des modes	62

Sur les bases du chapitre précédent, les pages suivantes visent à établir des modèles capables de décrire les résonances de plasmons de cavité qui apparaissent dans la structure présentée à la section 4.4. Il s'agit en particulier de calculer la fréquence de résonance d'une cavité pour une géométrie et des matériaux donnés ainsi que de retrouver les allures de champs électriques et magnétiques qui apparaissent à l'interface des métaux et des espaceurs diélectriques. Dans un premier temps, je détaillerai un modèle en deux dimensions qui permet la description de la structure plasmonique simplifiée et un bon accord avec des simulations numériques. Pour pouvoir aller vers l'interprétation de données expérimentales, il sera ensuite nécessaire de développer un modèle en trois dimensions qui implique des considérations interférométriques sensibles à la polarisation. Plusieurs travaux ont été conduits sur la modélisation de nanoantennes à patch [81][82][83]. Certains aspects de ce chapitre s'en inspirent mais l'essentiel des modèles présentés ici est original et montre qu'une approche optique proche d'un formalisme classique de résonateur de Fabry-Pérot combiné aux éléments de plasmonique tirés du Chapitre 4 permet de déduire la plus grande partie des informations sur la position des résonances des plasmons de cavité dans notre structure.

5.1 Modélisation en deux dimensions

Reprenons l'écriture de la relation de dispersion d'un système asymétrique à trois couches (équation 4.26). Cette équation a été résolue au chapitre précédent pour tracer la relation entre les vecteurs d'ondes longitudinaux k_x et leurs fréquences. Il était en particulier observable que la réduction de la taille de la cavité menait à une augmentation de la partie réelle des k_x pour une fréquence donnée.

Remarque : la résolution de l'équation de dispersion dans le cas d'un système à trois couches est faite numériquement. A défaut de pouvoir isoler l'inconnue k_x contenue dans les termes $k_z = \sqrt{k_x^2 + k_0^2 \varepsilon}$, je minimise la quantité $e^{-2k_{z,d} \delta} \left(\frac{k_{z,d}/\varepsilon_d + k_{z,m_1}/\varepsilon_{m_1}}{k_{z,d}/\varepsilon_d - k_{z,m_1}/\varepsilon_{m_1}} \right) - \left(\frac{k_{z,d}/\varepsilon_d + k_{z,m_2}/\varepsilon_{m_2}}{k_{z,d}/\varepsilon_d - k_{z,m_2}/\varepsilon_{m_2}} \right)$ pour chaque fréquence et pour une épaisseur de cavité a fixe. Cette minimisation est menée *via* un algorithme de Newton qui prend pour valeur de départ k_{x_0} une valeur numérique de k_x choisie comme proche de celles connues pour les interfaces simples (voir figure 4.2). La valeur de départ de l'algorithme est ensuite modifiée à chaque étape du calcul : si l'épaisseur de la cavité est fixe et que l'on progresse dans les valeurs de fréquences étudiées, k_{x_0} prend la valeur de la solution de la fréquence précédente ; si l'on est arrivé à la fin des valeurs de fréquences étudiées et que l'épaisseur de la cavité a changé, k_{x_0} prend la valeur de la solution de l'épaisseur précédente à la même fréquence. Cette méthode a plusieurs avantages :

- d'un point de vue physique, le calcul numérique part d'une valeur k_{x_0} qui a un sens, car lorsque l'épaisseur a est grande, on retrouve les solutions d'une relation de dispersion à une interface
- d'un point de vue algorithmique, elle permet d'obtenir une bonne continuité et d'éviter que l'algorithme ne diverge, en particulier lorsque les épaisseurs de cavités s'approchent du nanomètre et que les solutions k_x atteignent des grandes valeurs

Le détail du code écrit en Python est donné dans l'annexe A.1.

L'indice effectif

Une fois le vecteur d'onde longitudinal k_x obtenu, on peut remonter à la valeur de l'indice effectif dans la cavité par :

$$n_{eff} = k_x / k_0 \quad (5.1)$$

Cet indice n_{eff} diffère de l'indice optique n_d intrinsèque du matériau diélectrique présent dans la cavité. Aux basses fréquences, la partie réelle de n_{eff} tend vers celle de n_d , mais à l'approche de la fréquence caractéristique du plasmon de surface ω_{sp} introduite dans la section 4.2, n_{eff} augmente significativement. Plus précisément, cet effet est illustré pour quatre situations différentes dans la figure 5.1 où l'on peut voir l'effet de l'épaisseur de la cavité ainsi que l'influence des matériaux choisis.

Aux fréquences optiques, la pulsation ω_{sp} de l'or étant plus élevée que celle de l'argent, il y a une différence non négligeable entre un empilement argent/diélectrique/argent et un empilement or/diélectrique/argent. Il est donc important de résoudre la relation de dispersion asymétrique pour prendre en compte cette spécificité aux longueurs d'ondes visibles plutôt que de simplifier l'équation 4.26 en une relation de dispersion symétrique. Sans surprise, l'amplification des vecteurs d'onde longitudinaux k_x consécutive à la réduction de l'épaisseur de la cavité se retrouve également dans les valeurs de l'indice effectif. Que ce soit par l'observation des relations de dispersion ou par celle de l'indice effectif, nous pouvons constater que la dépendance exponentielle à l'épaisseur de cavité est à l'origine de la grande sensibilité des dispositifs de résonateurs plasmoniques tels que les antennes à patch. En effet cette amplification de vecteurs d'onde k_x (ou cette amplification d'indice effectif) sera directement liée à la longueur d'onde de résonance du système.

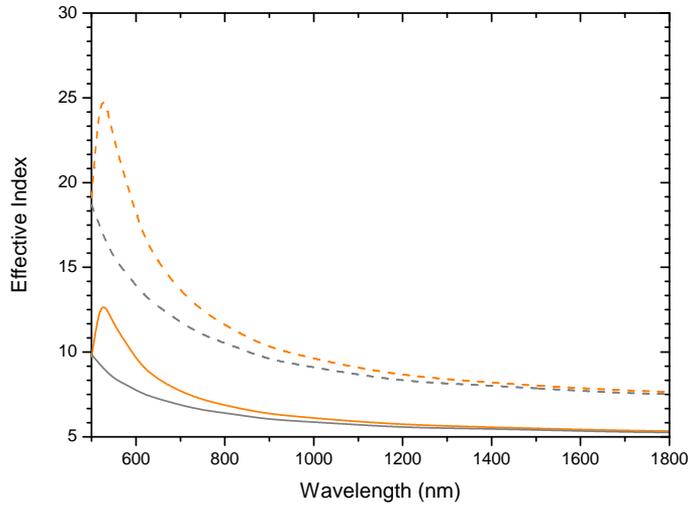


Figure 5.1 – Evolution de l'indice effectif dans une couche diélectrique d'épaisseur $a = 4$ nm (lignes continues), $a = 2$ nm (lignes pointillées) entre une couche d'or et d'argent (lignes orange) et deux couches d'argent (lignes grises). Le code correspondant est disponible en Annexe A.1

Calcul de la fréquence de résonance : analogie avec un résonateur de Fabry-Pérot

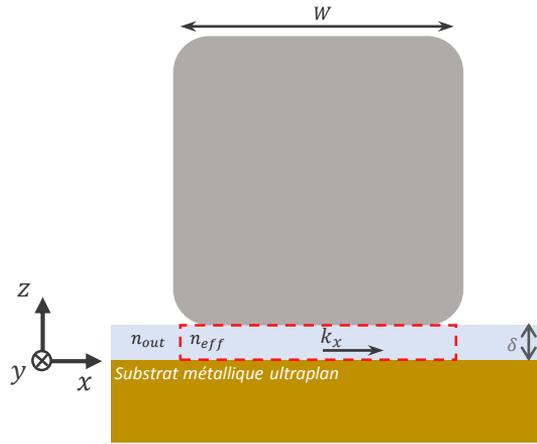


Figure 5.2 – Schéma de la géométrie considérée pour le modèle en deux dimensions

Si la relation de dispersion calculée précédemment décrit bien la propagation d'un plasmon à l'intérieur de nos cavités d'antennes à patch, cette modélisation est en l'état insuffisante pour rendre compte du phénomène de résonance qui s'y produit. En effet, il n'y a pour l'heure aucune prise en compte de la contrainte imposée par la taille de l'antenne. Puisque nous considérons une onde qui s'établit à l'intérieur d'une cavité de dimension finie, nous pouvons décrire le phénomène de résonance comme étant l'accord d'un nombre entier de longueur d'onde avec la taille de la cavité. Cette approche revient à considérer que la zone de diélectrique située sous l'antenne est assimilable à une cavité Fabry-Pérot (figure 5.2) dont nous pouvons calculer les modes propres. Ce raisonnement se formalise mathématiquement par l'écriture d'une condition de résonance telle que :

$$m\lambda_{res} = 2Wn_{eff}(\lambda_{res}) + 2\Phi(\lambda_{res}) \quad (5.2)$$

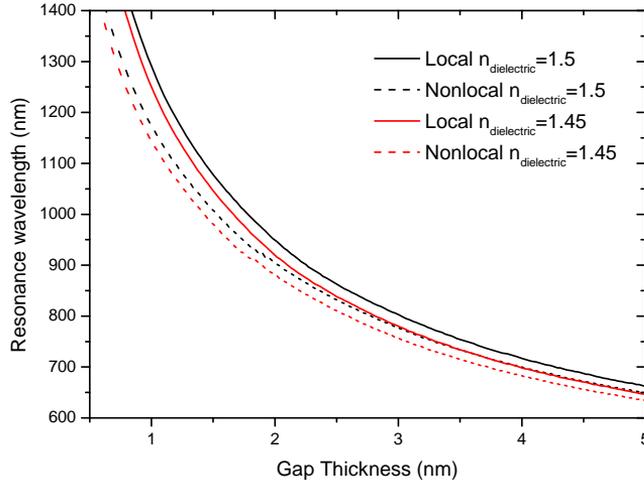


Figure 5.3 – Evolution de la longueur d’onde de résonance du mode fondamental d’une cavité formée par un nanocube d’argent de 46 nm sur un substrat en or. Le code correspondant est disponible en Annexe A.1

avec W la largeur de la cavité, m un entier et Φ un terme de phase qui prend en compte le déphasage de l’onde lorsqu’elle rebondit aux extrémités de la cavité. En se basant sur les coefficients de réflexion de Fresnel, Φ peut être calculé comme [84]:

$$\Phi = \delta/k_0, \quad \delta = \arg \left(\frac{n_{eff} - n_{out}}{n_{eff} + n_{out}} \right) \quad (5.3)$$

où n_{out} est l’indice de réfraction du milieu extérieur à la cavité, soit $n_{out} = n_d$ avec nos notations. Dans notre cas, l’indice de réfraction d’une SAM de chaîne alkyle est souvent mesurée entre 1.45 et 1.5 [85]. A nouveau, l’équation 5.2 doit être résolue numériquement pour en extraire la valeur de λ_{res} qui satisfait l’égalité. Pour $m = 1$ - c’est à dire pour le mode fondamental - la figure 5.3 montre l’influence de l’indice de réfraction du matériau diélectrique choisi ainsi que l’influence des phénomènes non-locaux sur la longueur d’onde de résonance de la cavité. Plus la cavité est étroite et plus l’effet non-local sera important. Il en découle directement un décalage de la résonance vers le bleu en comparaison avec le cas de figure local.

Les longueurs d’ondes de résonances atteintes pour des épaisseurs de cavité de l’ordre de 1 à 2 nm confirment ce qui avait été annoncé au chapitre précédent : l’utilisation de minces cavités permet une amplification de l’indice effectif et par suite du vecteur d’onde des modes optiques qui s’y établissent. Les longueurs d’onde de résonance solutions de l’équation 5.2 deviennent donc de plus en plus grandes.

En résumé, pour une taille de nanocube et une épaisseur de cavité fixée, ainsi qu’en prenant en compte les trois matériaux utilisés dans la jonction métal/isolant/métal formée par le cube, le diélectrique et le substrat, ce modèle permet le calcul de la longueur d’onde de résonance des modes qui s’établissent dans la cavité située sous le cube. La résolution numérique des équations 4.26 et 5.2 permet de qualifier ce modèle de *semi-analytique*. Il offre tout d’abord un avantage pratique : en donnant une valeur pour la position de la résonance, il permet de cerner une zone d’intérêt réduite en vue de simulations par éléments finis. Par exemple, la simulation FDTD (Finite Difference Time Domain) en trois dimensions peut maintenant être utilisée avec un balayage en longueur d’onde fin autour de la résonance et plus grossier dans les autres régions. Cette approche permet une importante réduction du temps de simulation. Au delà de cette considération pratique, c’est également un bon éclairage sur la physique de l’interaction lumière/matière dans notre structure.

Clarification sur la nomenclature des modes sur \mathbf{E} et \mathbf{H}

Avant de poursuivre vers la généralisation de la description des modes en trois dimensions, arrêtons-nous sur la discrimination des différents ordres de résonance. Du fait des conditions aux limites imposées sur les frontières de la cavité (elles seront détaillées dans la section suivante), les champs électriques et magnétiques stationnaires qui peuvent s'y établir sont déphasés. Ceci peut prêter à confusion quant à l'appellation des différents modes, selon que l'on repère le mode fondamental par son unique ventre dans la direction y du champ magnétique [81], ou par son unique noeud dans la direction z du champ électrique [86]. Par cohérence avec le formalisme adopté jusqu'ici et par la suite sur les ordres m et n dans les équations de conditions de résonances, nous adopterons la nomenclature décrite sur la figure 5.4 : un mode d'ordre p dans une direction donnée contient p noeuds sur le champ électrique ou p ventres sur le champ magnétique.

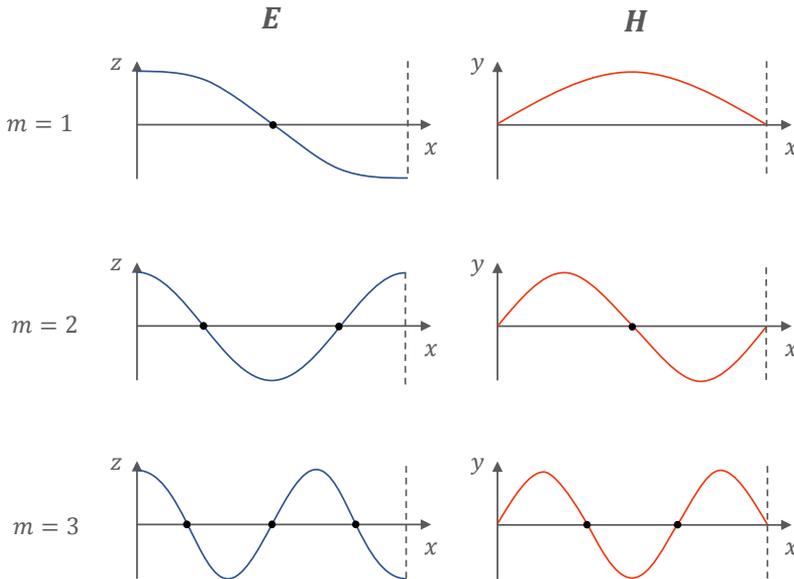


Figure 5.4 – Nomenclature des modes sur \mathbf{E} et \mathbf{H} dans une cavité résonante

5.2 Modélisation en trois dimensions

Pour aller plus loin dans la compréhension du phénomène de résonance et pour permettre une interprétation plus fine de données expérimentales il est nécessaire d'étoffer le modèle précédent pour prendre en compte une cavité finie dans deux directions. En effet le modèle dit *en deux dimensions* introduit dans la section précédente considère que l'onde qui s'établit dans la cavité n'est contrainte que dans une direction, comme le montre la formule 5.2. Pour décrire plus spécifiquement notre structure où les résonances s'établissent sous des nanocubes, il convient de rajouter une dimension supplémentaire pour contraindre les valeurs des vecteurs d'ondes capables de mener à une résonance.

Des modes 0, 1, 2.. aux modes 01, 11, 12...

L'équation 4.26 relie chaque vecteur longitudinal k_x capable de se propager dans la cavité dans la direction x à une fréquence donnée. Au paragraphe précédent nous avons montré qu'il est possible

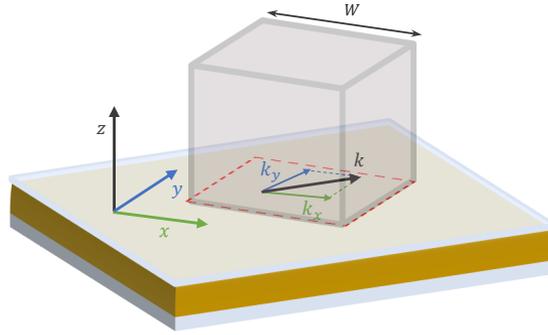


Figure 5.5 – Schéma de la géométrie considérée pour le modèle en trois dimensions

d'utiliser cette information pour remonter aux résonances qui ont lieu à l'intérieur du milieu diélectrique. Pour autant cette description est jusqu'ici équivalente à considérer un système invariant dans la direction y (par exemple, un ensemble de *nanopoutres*). Pour rendre compte de la géométrie finie en x et y des nanocubes que nous utilisons, il est nécessaire d'ajouter une seconde contrainte d'espace sur les vecteurs d'ondes obtenus *via* la résolution de la relation de dispersion. Pour ajouter cette information au modèle, on peut remarquer qu'un vecteur d'onde longitudinal k peut se décomposer en deux composantes x et y tel que $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$. La géométrie de la cavité étant contrainte par la taille moyenne W de chaque nanocube, il existe deux conditions de résonance dans les directions x et y qui peuvent s'écrire :

$$k_x = \frac{m\pi}{W} - \frac{2\Phi\pi}{W\lambda_{res}} \quad \text{et} \quad k_y = \frac{n\pi}{W} - \frac{2\Phi\pi}{W\lambda_{res}} \quad (5.4)$$

où m et n sont deux entiers et où le terme qui contient le déphasage Φ intervient pour prendre en compte la double réflexion de l'onde aux bords de la cavité de manière parfaitement équivalente à la description donnée en équation 5.2. Il est ensuite possible de contraindre les vecteurs d'onde k en écrivant :

$$k = \sqrt{\left(\frac{m\pi}{W} - \frac{2\Phi\pi}{W\lambda_{res}}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{W} - \frac{2\Phi\pi}{W\lambda_{res}}\right)^2}. \quad (5.5)$$

En fixant un couple d'entiers (m, n) , on fixe également k qui permet de remonter directement à la fréquence de résonance de la cavité grâce à la relation de dispersion. Avec $\varepsilon_1 = n_1^2 = 1.5^2$, en considérant toujours l'or et l'argent pour les métaux de la jonction et avec un taille de cube $W = 48$ nm, la figure 5.6 montre les longueurs d'ondes de résonance en fonction de l'épaisseur de la cavité pour les quatre premiers modes qui sont maintenant appelés modes 01, 11, 12, et 20. On observe alors toujours le décalage vers le bleu pour les calculs locaux par rapport aux calculs non-locaux.

Allure théorique des modes

Dans ce chapitre, j'ai déjà évoqué les différents modes qui peuvent s'établir dans la cavité en fonction de sa géométrie. En particulier j'ai présenté des modèles qui permettent d'estimer la longueur d'onde de résonance des antennes patchs dans le régime de fort couplage qui a lieu pour les cavités de quelques nanomètres d'épaisseur. Cette donnée fréquentielle ne nous renseigne en revanche pas sur la distribution spatiale de ces modes de cavité. Pour obtenir cette information je présente dans ce paragraphe un calcul qui contient des hypothèses volontairement simplificatrices car nous cherchons une cartographie qualitative des modes de cavité pour pouvoir raisonner ensuite sur leur comportement interférentiel lié à la polarisation. Ces calculs ont été développés avec l'aide de Marc Grosman à partir de l'approche présentée par Constantine Balanis [87].

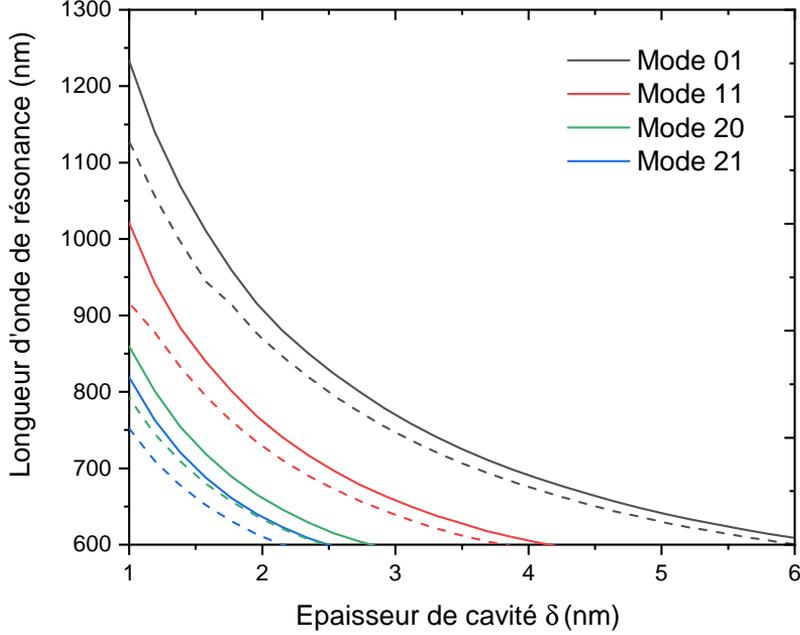


Figure 5.6 – Evolution de la longueur d’onde de résonance d’une cavité formée par un nanocube d’argent de 46 nm sur un substrat en or pour un calcul en trois dimensions local (traits pleins) et avec prise en compte des effets non-locaux (pointillés). Le code correspondant est disponible en Annexe A.2

De manière parfaitement générale, nous cherchons les solutions de l’équation de Helmholtz sans source en deux dimensions dans la cavité. Une approche efficace pour traiter ce problème consiste à utiliser le potentiel vecteur \mathbf{A} défini par :

$$\mathbf{E} = -\nabla V - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (5.6)$$

Toutes les composantes des champs \mathbf{E} et \mathbf{H} peuvent s’exprimer en fonction du potentiel vecteur \mathbf{A} . Résoudre l’équation de Helmholtz appliquée à \mathbf{A} dans le cas particulier d’une polarisation π donnée permet alors d’obtenir les écritures de $\mathbf{E}_{x,y,z}(A_\pi)$ et $\mathbf{H}_{x,y,z}(A_\pi)$ [87]. Reste à déterminer quelle polarisation convient pour les modes recherchés. Pour répondre à cette question, il est généralement admis [88] que l’épaisseur de cavité diélectrique est suffisamment faible pour que les variations de champs dans la direction de la hauteur z soient négligeables. De plus, cette faible épaisseur rend également négligeable l’inclinaison du champ aux bords de la cavité que l’on pourrait s’attendre à observer sur les bords d’une capacité plane, ce qui impose un champ électrique normal à l’interface. Sur ces arguments physiques, la seule polarisation d’intérêt est une polarisation transverse magnétique pour laquelle le champ \mathbf{H} est transverse à la direction z (TM_z) avec nos conventions d’orientation (voir figure 5.5).

Les relations liant $\mathbf{E}_{x,y,z}$ et $\mathbf{H}_{x,y,z}$ avec le potentiel vecteur dans la direction de polarisation choisie \mathbf{A}_z s’écrivent :

$$E_x = -j \frac{1}{\omega \mu \epsilon} \frac{\partial^2 A_z}{\partial x \partial z} \quad E_y = -j \frac{1}{\omega \mu \epsilon} \frac{\partial^2 A_z}{\partial y \partial z} \quad E_z = -j \frac{1}{\omega \mu \epsilon} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \beta^2 \right) A_z \quad (5.7)$$

et

$$H_x = \frac{1}{\mu} \frac{\partial A_z}{\partial y} \quad H_y = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial A_z}{\partial x} \quad H_z = 0 \quad (5.8)$$

où \mathbf{A}_z s'écrit comme solution de l'équation de Helmholtz par séparation de variables :

$$A_z = (A_1 \cos(k_x x) + B_1 \sin(k_x x))(A_2 \cos(k_y y) + B_2 \sin(k_y y))(A_3 \cos(k_z z) + B_3 \sin(k_z z)) \quad (5.9)$$

Jusqu'ici les hypothèses concernent seulement l'absence de courants dans la cavité (l'équation de Helmholtz est résolue sans terme de source) et la polarisation des modes recherchés. Pour aller plus loin dans le calcul, nous négligerons les pertes radiatives et ohmiques. Ceci constitue une hypothèse forte vis à vis du comportement réel mais simplifie considérablement l'étude sans pour autant modifier les propriétés de symétries des modes qui nous intéressent ici. Les pertes peuvent ensuite être ajoutées dans un second temps en suivant une approche perturbative [86]. L'absence de pertes dans les parties métalliques de la cavité revient à appliquer les conditions de bords dites de *conducteur électrique parfait* (souvent abrégées PEC en anglais) qui permet d'amener l'annulation de la composante tangentielle du champ \mathbf{E} aux interfaces $z = 0$ et $z = \delta$. De manière symétrique sur le champ magnétique \mathbf{H} nous prendrons une hypothèse de *conducteur magnétique parfait* (PMC) sur les tranches de la cavité, ce qui impose également l'annulation de la composante tangentielle de \mathbf{H} sur les tranches. Ces hypothèses peuvent être résumées comme suit :

$$\mathbf{E}_x = 0 \quad \text{et} \quad \mathbf{E}_y = 0 \quad \text{si} \quad z = \{0, \delta\} \quad (5.10)$$

et

$$\mathbf{H}_x = 0 \quad \text{si} \quad x = \{0, W\} \quad \text{et} \quad \mathbf{H}_y = 0 \quad \text{si} \quad y = \{0, W\} \quad (5.11)$$

En appliquant ces conditions aux équations 5.7 et 5.8 avec l'expression de A_z donnée en 5.9, il vient que

$$B_1 = 0 \quad B_2 = 0 \quad B_3 = 0 \quad (5.12)$$

et

$$k_x = \frac{m\pi}{W} \quad k_y = \frac{n\pi}{W} \quad k_z = \frac{p\pi}{\delta} \quad (5.13)$$

L'écriture de A_z donné en 5.9 devient alors :

$$A_z = A \cos\left(\frac{m\pi}{W}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{W}y\right) \cos(k_{zmn}z) \quad (5.14)$$

où $\frac{p\pi}{\delta}$ a été remplacé par un vecteur d'onde k_{zmn} toujours selon l'hypothèse que l'épaisseur δ est suffisamment petite pour prévenir l'apparition de modes dans la hauteur z [86]. En réinjectant 5.14 dans les relations 5.7 et 5.8 et en utilisant l'expression de la relation de dispersion dans les trois dimensions $k_{zmn}^2 + \left(\frac{m\pi}{W}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{W}\right)^2 = \frac{\omega_{mn}^2}{c^2}$ nous obtenons :

$$E_z = E_0 \cos(k_{zmn}z) \cos\left(\frac{m\pi}{W}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{W}y\right) \quad (5.15)$$

$$E_y = E_0 \frac{W k_{xmn}}{\pi} \frac{n^2}{m^2 + n^2} \sin(k_{zmn}z) \sin\left(\frac{m\pi}{W}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{W}y\right) \quad (5.16)$$

$$E_x = E_0 \frac{W k_{xmn}}{\pi} \frac{m^2}{m^2 + n^2} \sin(k_{zmn}z) \sin\left(\frac{m\pi}{W}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{W}y\right) \quad (5.17)$$

$$H_z = 0 \quad (5.18)$$

$$H_y = -j\omega_{mn} E_0 \frac{W k_{xmn}}{\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} c \pi} \frac{n^2}{m^2 + n^2} \cos(k_{zmn}z) \cos\left(\frac{m\pi}{W}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{W}y\right) \quad (5.19)$$

$$H_x = -j\omega_{mn} E_0 \frac{W k_{xmn}}{\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} c \pi} \frac{m^2}{m^2 + n^2} \cos(k_{zmn} z) \sin\left(\frac{m\pi}{W} x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{W} y\right) \quad (5.20)$$

où E_0 est une constante égale à $-j \frac{1}{\varepsilon_\mu} \frac{\pi^2}{W^2} (m^2 + n^2) A$ introduite pour des commodités d'écriture. Les éléments véritablement intéressants dans l'exploitation de ce calcul sont les produits de fonctions trigonométriques associées aux ordres (m, n) des modes étudiés. On peut dès lors tracer l'allure des champs \mathbf{E} et \mathbf{H} dans la cavité pour chaque mode possible. Notre étude se restreint ici aux modes d'ordres suffisamment faibles pour pouvoir être observés en simulation ou expérimentalement, mais il n'y a théoriquement pas de limite aux valeurs entières que peuvent prendre m et n .

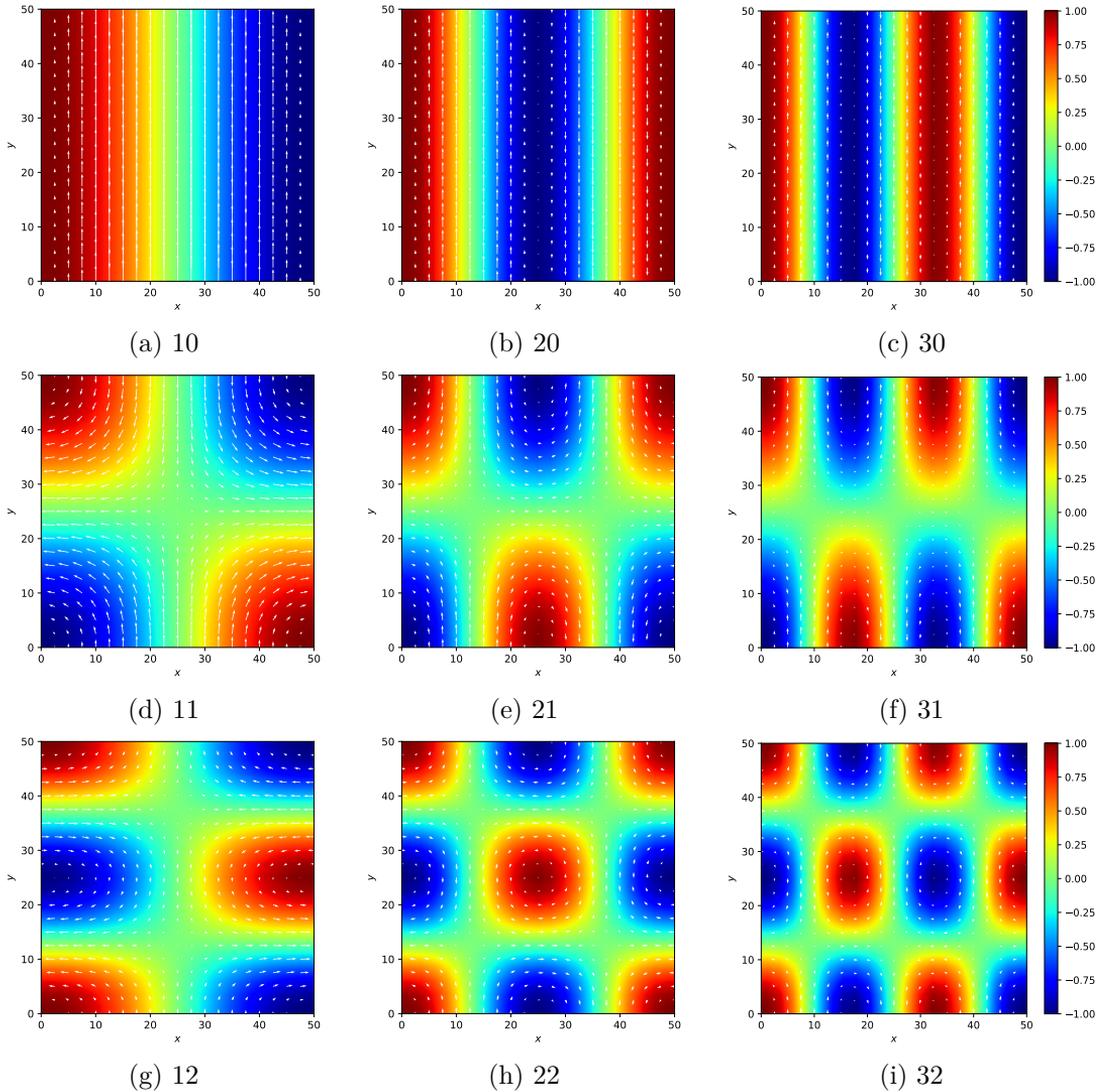


Figure 5.7 – Allure des champs \mathbf{E}_z (échelle de couleur) et \mathbf{H} (flèches blanches) des modes couplés dans la cavité composée d'un matériau diélectrique entre un nanocube et un substrat métallique.

La figure 5.7 présente les modes qui peuvent s'établir dans la cavité selon les équations 5.15 à 5.20. Jusqu'ici, ces modes ont été calculés indépendamment de la polarisation de l'onde excitatrice. Tous peuvent être excités si l'on maîtrise la polarisation et l'angle d'incidence de l'éclairage. En revanche, pour une polarisation et un angle d'incidence donné, certains modes n'existeront pas. La littérature offre plusieurs exemples de ces observations, mais l'analyse se cantonne souvent au simple constat du lien qui existe entre polarisation, angle d'incidence et motif du mode excité sans fournir d'interprétation physique à cette sélectivité [42][43]. Une explication détaillée de ce phénomène est en revanche donnée par Todorov en 2010 [89] et repose sur le couplage entre le motif du mode excité qui génère un dipôle net et la polarisation du champ incident. En effet, si l'on regarde les cartographies du champ électrique de la figure 5.7, on comprend que les ondes stationnaires qui s'établissent dans la cavité vont générer des déplacements de charges électriques dans les métaux, aussi bien dans le nanocube que dans le substrat. Ces déplacements de charges créent alors des dipôles. Si le dipôle net du motif d'un mode est non nul, il peut alors être couplé au champ incident si celui-ci est orienté dans la même direction que celle du dipôle net. Cette condition induit directement des règles de sélection sur les symétries des modes.

Pour illustrer ce propos, prenons l'exemple d'une onde plane en incidence normale. Il est ici impossible de définir une polarisation TE ou TM du fait que les vecteurs \mathbf{E} et \mathbf{H} sont tous deux parallèles à la surface. Mais cette polarisation, appelée TEM, peut être appliquée avec \mathbf{E} orienté selon l'axe x (appelée ici arbitrairement TEM_x et représentée figure 5.8) ou selon l'axe y (TEM_y). Considérons alors le cas TEM_x . Tous les modes du type impair/nul, tels que les modes 10, 30 et 50 présenteront des dipôles nets orientés selon l'axe x et pourront donc être couplés avec le champ \mathbf{E} incident. Dans les cas des modes nul/impair (non représentés figure 5.7), tels que les modes 01, 03 et 05, le dipôle net est orthogonal à l'orientation du champ incident et le mode ne peut pas être excité. Enfin, dans tous les autres cas, le dipôle net est simplement nul et le mode disparaît (cas du mode 11, 12, 22, 31, 32, 33, etc...).

Si toutefois l'onde excitatrice arrive en incidence oblique, elle induira des motifs de champ dissymétriques sous le cube : les zones de champ fort s'élargiront d'un côté du cube et se réduiront de l'autre. Cette cassure de symétrie aura pour conséquence de favoriser l'apparition de dipôles nets non nuls et de permettre l'existence d'un nombre plus important de modes par rapport au cas de l'incidence normale.

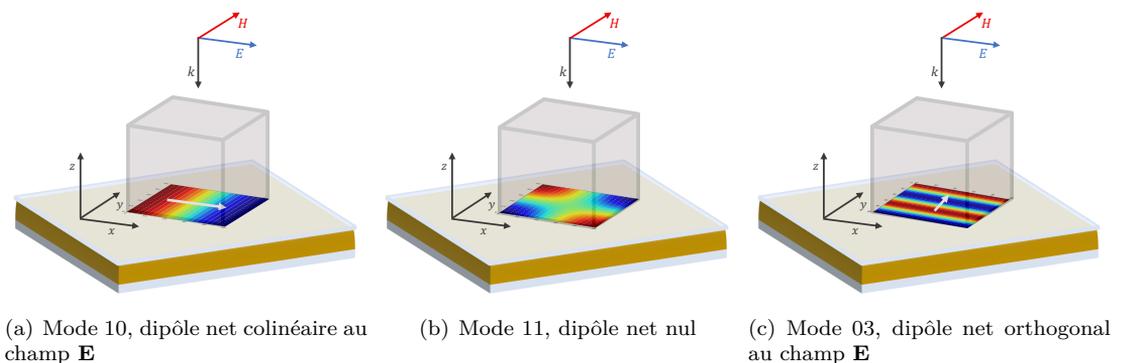


Figure 5.8 – Trois cas de figure pour la sélectivité des modes en fonction de l'orientation du dipôle net (flèche blanche) induit par le motif du champ \mathbf{E}

Simulations par différences finies

Sommaire

6.1	Finite Difference Time Domain (FDTD)	67
	Domaine temporel	67
	Domaine Fréquentiel	68
6.2	Maillage et précautions d'emploi	69

La simulation par différences finies est un outil puissant pour optimiser des structures photoniques. Elle offre des méthodes efficaces de résolution des équations de Maxwell en chaque point d'un maillage qui reconstruit la géométrie étudiée. Il est dès lors possible d'être créatif dans la recherche de structures photoniques performantes et ce à moindre coût si ce n'est celui correspondant au temps de calcul.

Si séduisante que soit la simulation, elle n'en demeure pas moins un outil purement numérique. Il convient donc d'utiliser ses possibilités en gardant à l'esprit les limites physiques imposées par la matière et plus généralement par les procédés de fabrication qui existent à l'heure actuelle. Pour ce faire, il est utile de s'arrêter sur le détail des équations résolues par ces méthodes et d'avoir un aperçu grossier de leur implémentation. Plusieurs types de simulations existent ; elles ont chacune leurs spécificités en termes d'approximations calculatoires ou d'algorithme. Le but de ce chapitre est de donner une présentation des méthodes qui permettent respectivement de visualiser l'évolution temporelle et fréquentielle du champ électromagnétique, ainsi que de donner des détails sur leurs précautions d'emploi.

6.1 Finite Difference Time Domain (FDTD)

Domaine temporel

La simulation FDTD - ou simulation par Différences Finies dans le Domaine Temporel en français - s'intéresse à l'évolution du champ dans le temps. Elle réalise littéralement des *films* du champ. C'est donc une méthode particulièrement adaptée aux phénomènes transitoires. Elle offre en outre une visualisation très pertinente des phénomènes électromagnétiques car notre perception temporelle nous est généralement bien plus intuitive que notre perception fréquentielle.

Intéressons-nous aux deux équations de Maxwell qui concernent le rotationnel du champ :

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \iff \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = -\frac{1}{\mu} \nabla \times \mathbf{E} \quad (6.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -\varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \iff \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -\frac{1}{\varepsilon} \nabla \times \mathbf{H} \quad (6.2)$$

La dépendance temporelle contenue dans les dérivées partielles peut être approximée par les écritures suivantes :

$$\frac{\mathbf{H}(t + \Delta t) - \mathbf{H}(t)}{\Delta t} = -\frac{1}{\mu} \nabla \times \mathbf{E} \quad (6.3)$$

$$\frac{\mathbf{E}(t + \Delta t) - \mathbf{E}(t)}{\Delta t} = -\frac{1}{\varepsilon} \nabla \times \mathbf{H} \quad (6.4)$$

où Δt est pris suffisamment petit pour respecter le critère de Courant qui relie l'incrément temporel minimal à la taille d'une cellule du maillage [90] selon :

$$\Delta t < \frac{1}{c\sqrt{1/\Delta x^2 + 1/\Delta y^2 + 1/\Delta z^2}} \quad (6.5)$$

A partir des relations 6.3 et 6.4 - appelées *équations de mise à jour* - et connaissant le champ à l'instant t , on peut déduire les champs \mathbf{E} et \mathbf{H} à l'instant $t + \Delta t$ via les rotationnels des champs \mathbf{H} et \mathbf{E} respectivement comme suit :

$$\mathbf{H}(t + \Delta t) = \mathbf{H}(t) - \frac{\Delta t}{\mu} \nabla \times \mathbf{E} \quad (6.6)$$

$$\mathbf{E}(t + \Delta t) = \mathbf{E}(t) - \frac{\Delta t}{\varepsilon} \nabla \times \mathbf{H} \quad (6.7)$$

Une fois la source, la géométrie de la structure et les conditions aux limites définies, chaque image du champ est calculée itérativement à partir de la précédente par mise à jour du champ \mathbf{E} via le champ \mathbf{H} précédent, puis du champ \mathbf{H} par le nouveau champ \mathbf{E} , etc...

Domaine Fréquentiel

Si l'on s'intéresse maintenant à la réponse spectrale d'une structure, il est préférable de se placer dans le domaine fréquentiel. A partir des valeurs de champs calculées en FDTD, la transformée de Fourier permet cette traduction. On obtient ainsi, pour une fréquence d'excitation ω donnée, l'allure de la distribution du champ EM dans la géométrie choisie, telle qu'elle le serait si la source était non plus une impulsion, mais une excitation continue de fréquence ω . Cette approche permet en particulier d'observer l'allure des modes qui peuvent exister dans les structures photoniques et d'avoir accès à leur amplitudes.

Attention : il ne faut pas confondre un passage dans le domaine fréquentiel à partir de données calculées en FDTD, avec la simulation FDFD (Finite Difference Frequency Domain) qui se base sur un algorithme différent.

6.2 Maillage et précautions d'emploi

Les structures simulées par éléments finis doivent être approximée par un maillage à l'intérieur duquel chaque cellule contient un milieu homogène. En FDTD le maillage choisi est celui de Yee [91], dont la Figure 6.1 présente une maille en dimension trois. Cette géométrie a pour avantage de satisfaire les conditions aux limites pour les champs \mathbf{E} et \mathbf{H} aux interfaces entre les cellules. Les composantes longitudinales de \mathbf{E} et normales de \mathbf{H} y seront en effet nulles.

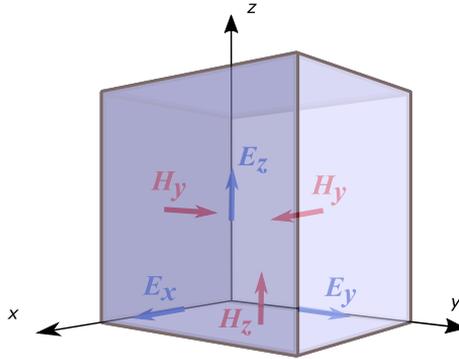


Figure 6.1 – Représentation 3D d'une cellule du maillage de Yee

Plus le maillage sera fin, plus la structure simulée sera bien définie et plus la simulation donnera des résultats stables et précis. Mais on aperçoit ici une des limitations de la FDTD : la maille de Yee étant cubique, cette méthode est mal adaptée à la simulation de petits objets arrondis. S'il est possible de réduire la taille du maillage pour obtenir une meilleure approximation de la géométrie étudiée, ceci se fera au prix d'une forte augmentation de temps de calcul, en particulier pour une simulation 3D où le nombre de mailles augmentera de manière cubique. Un compromis doit alors être trouvé pour optimiser le ratio précision/rapidité.

Pour illustration, considérons la simulation 2D d'une nanocavité faite d'un nanocube d'argent maintenu au dessus d'un plan en or. Sur le schéma de la Figure 6.2, le maillage est représenté en rouge et les dimensions sont telles que $c = 60$ nm, $\delta = 2$ nm et $p = 300$ nm. Les conditions aux limites sont choisies périodiques en x et PML (Perfect Matching Layer) en y i.e. les ondes qui atteignent les limites dans la direction y sont totalement absorbées.

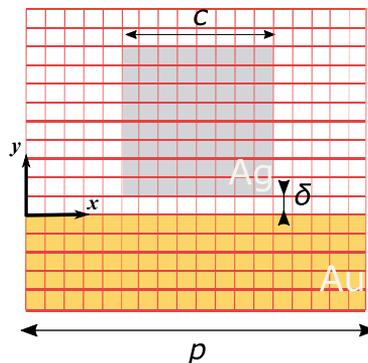


Figure 6.2 – Schéma d'une nanocavité simulée en FDTD 2D

Cette structure a la spécificité d'offrir à la fois une importante absorption dans le domaine visible et un fort confinement dans les cavités créées entre les deux métaux. Comparons alors Figure 6.3 les courbes de réflectances obtenues pour différentes tailles de maillages entre 1 nm et 0.1 nm

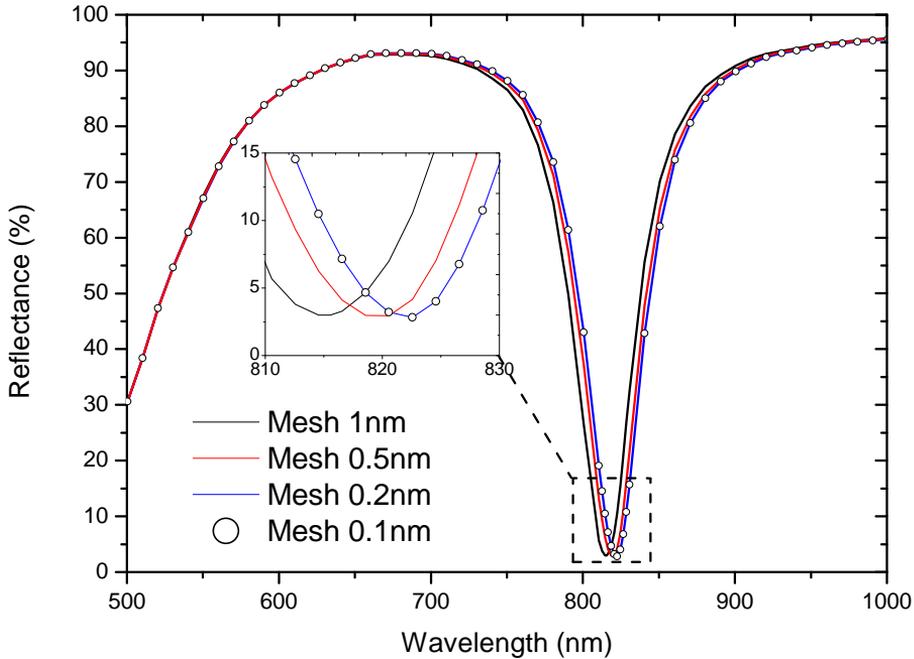


Figure 6.3 – Réflectances du réseau de nanocavités pour différentes tailles de maillage

A la fréquence de résonance, les maillages de 1, 0.5 et 0.2 nm donnent tous des courbes respectivement décalées vers l'infrarouge. Ce décalage atteint 8 nm entre les maillages 1 nm et 0.2 nm. Ce n'est qu'en passant à un maillage de 0.1 nm que les courbes se superposent. Le maillage 0.2 nm est alors suffisant pour assurer la convergence de la simulation. Il serait possible de tester des maillages compris entre 0.5 et 0.2 nm mais nous devons prendre en compte que nous simulons une structure avec une cavité de 2 nm d'épaisseur : nous devons donc garder un paramètre de maille qui soit un multiple de cette valeur sans quoi nous ne simulerons pas la géométrie voulue. Seule la maille 0.4 nm pourrait donc potentiellement convenir si elle conduit également à la convergence des résultats. Cette étape est essentielle pour toute simulation car elle permet de trouver le plus grand maillage pour lequel les résultats ne dépendent plus de l'augmentation de la résolution de la grille de Yee.

Les modèles à l'épreuve de la simulation FDTD

Sommaire

7.1	Simulation en deux dimensions	71
7.2	Simulation en trois dimensions	75

Au chapitre 5 j'ai présenté l'approche théorique retenue pour modéliser les résonances dans les cavités créées par les antennes patchs colloïdales. L'objectif de ce chapitre est de fournir une première validation de cette approche en comparant les résultats obtenus avec l'outil de simulation par éléments finis introduit au chapitre 6. Une seconde validation des modèles sera apportée plus tard avec la présentation des résultats expérimentaux.

7.1 Simulation en deux dimensions

La robustesse du modèle théorique en deux dimensions doit être éprouvée par sa résilience aux variations de ses trois degrés de liberté : les matériaux qui composent la cavité, son épaisseur et sa largeur. Pour ce faire, huit simulations différentes ont été menées. Les quatre premières concernent un couple nanocube en argent / substrat en or, les quatre suivantes un couple nanocube en argent / substrat en argent. Dans chaque catégorie, deux tailles de nanocube (50 et 60 nm) ainsi que deux épaisseurs de cavité (1 et 2 nm) ont été étudiées. Avec les conventions d'orientation de la figure 5.2, les détails de la simulation sont les suivants :

- conditions périodiques aux frontières dans la direction x , période choisie à 200nm suffisamment courte pour ne pas introduire de plasmon de surface sur la plage de longueur d'onde étudiée (500 – 1500 nm)
- *perfect matching layer* aux frontières dans la direction z
- indices optiques de l'or et de l'argent : Johnson & Christy [78]
- onde plane en incidence normale

Remarque : dans le cas de l'incidence oblique, les conditions périodiques en x sont modifiées en conditions de Bloch pour prendre en compte la différence de phase entre les deux extrémités de la maille élémentaire.

Les résultats sont compilés dans les figures 7.2 et 7.3. Les figures 7.2(a) et 7.3(a) nous permettent de vérifier l'influence des paramètres géométriques de la cavité : les positions des résonances sont décalées vers l'infrarouge à mesure que la taille du nanocube augmente et que celle de la cavité diminue. Le premier effet est directement lié à la physique du résonateur Fabry-Pérot : un cube plus large offre une cavité plus grande et les ondes qui peuvent s'y établir le font en conséquence pour des longueurs d'ondes plus longues. Le second effet est lié à la relation de dispersion du système métal/diélectrique/métal : l'équation 4.26 et la figure 4.4 montrent le lien entre la réduction de l'épaisseur de la cavité et l'augmentation de l'indice effectif vu par l'onde qui s'y établit. Comme discuté précédemment, les indices effectifs forts permettent d'obtenir des résonances à des fréquences plus basses que les fréquences plasmons habituelles pour les métaux nobles.

Les figures 7.2(b) et 7.3(b) présentent quant à elles les résultats du modèle en deux dimensions introduit chapitre 5.1 comparés avec les simulations FDTD. L'accord entre le modèle et les simulations est quantifié par un écart type $\sigma = 15,6$ nm calculé sur l'ensemble des 21 résonances observées sur la plage de fréquence étudiée.

Pour confirmer la correcte nomenclature des modes simulés et modélisés, l'amplitude E_z du champ électrique dans la cavité est présentée figure 7.1 pour le cas d'un cube en argent de 60 nm sur un substrat d'argent avec une épaisseur de cavité $\delta = 1$ nm (voir réflectance correspondante figure 7.3 (a)). Le contour du cube dans cette vue transverse (x, z) est surligné par des pointillés blancs. On peut également remarquer sur ces images que l'amplitude maximale du champ est bien située dans la cavité et qu'elle décroît à mesure que l'ordre du mode augmente, jusqu'à être dominée par la résonance de plasmon de volume (LSP) visible sur les coins du cube pour le mode 7.

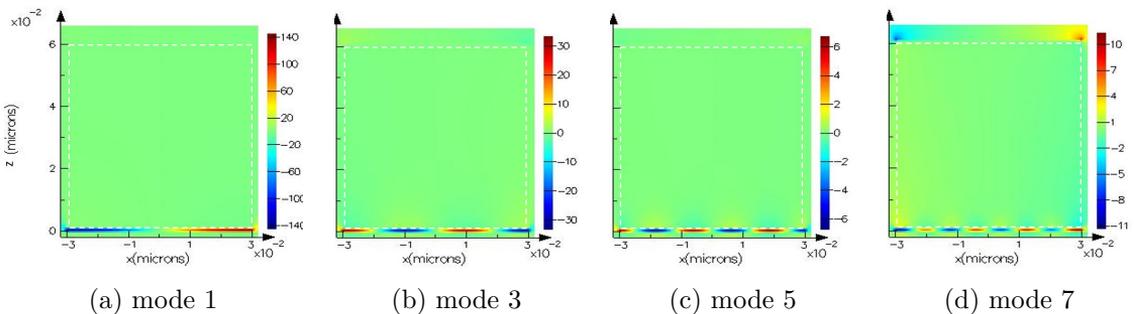
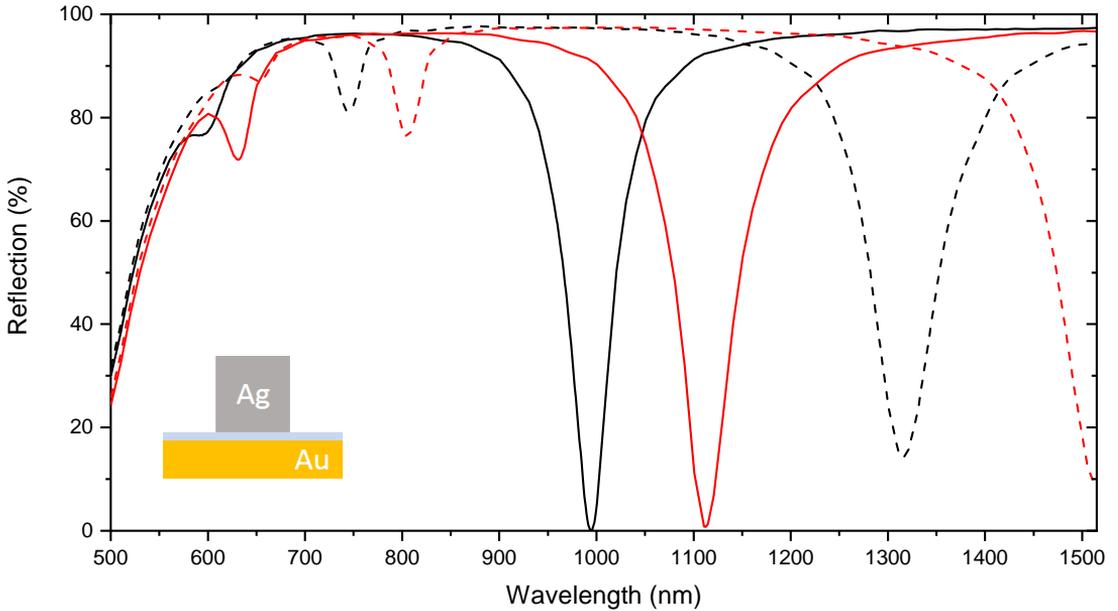
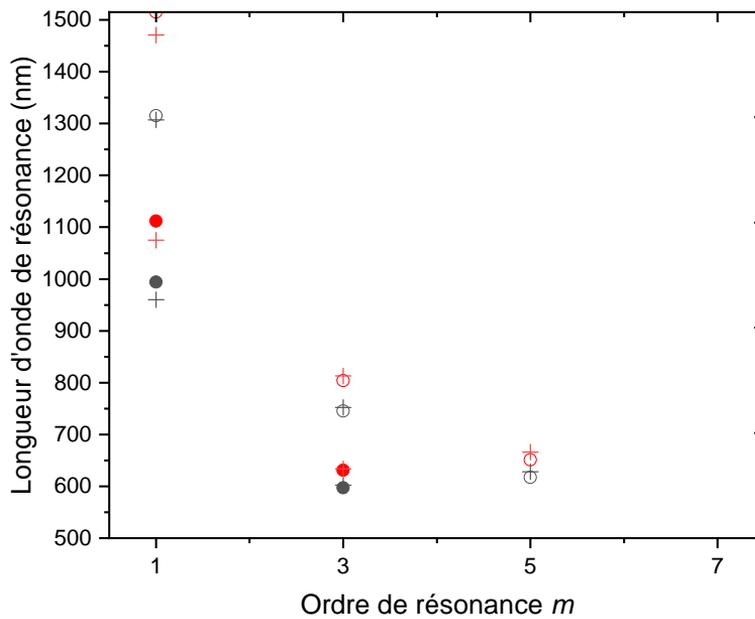


Figure 7.1 – E_z simulé en 2D dans la cavité pour le cas de l'incidence normale.

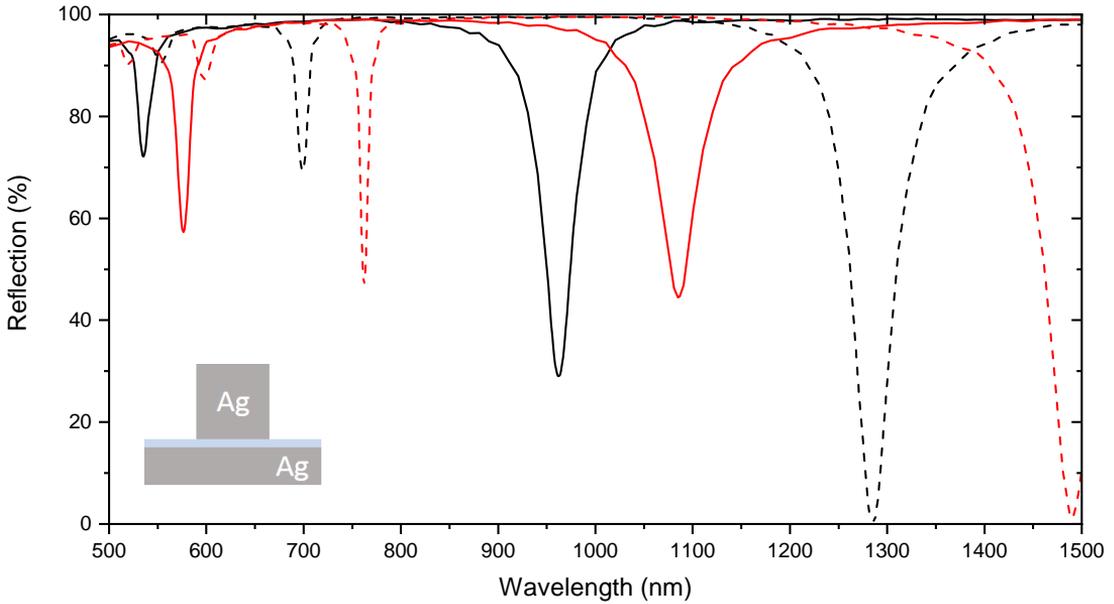


(a) Nanocube d'argent et substrat d'or

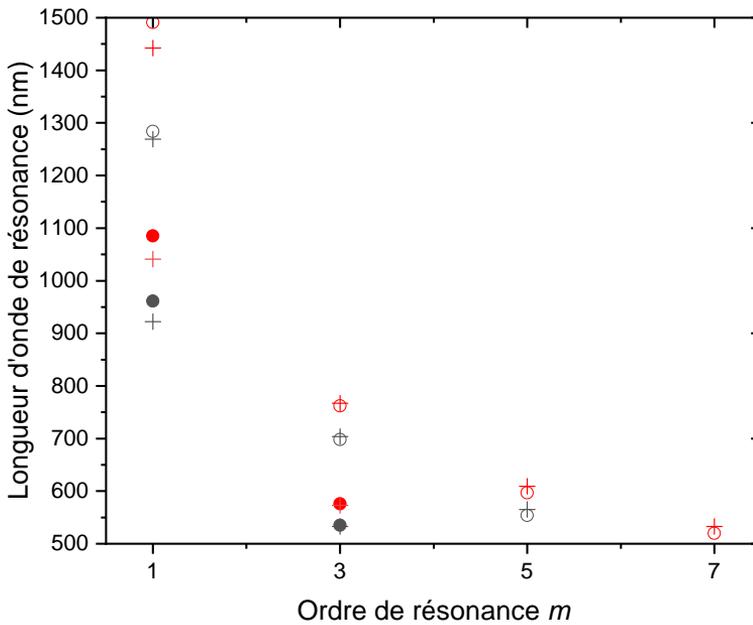


(b) Accord théorie/expérience pour les résonances de la figure (a)

Figure 7.2 – (a) Simulation FDTD 2D d'une nanocavité créée par un nanocube d'argent sur un espaceur diélectrique ($n = 1.46$) déposé sur un substrat d'or. $W = 60$ nm (lignes rouges), $W = 50$ nm (lignes noires) $a = 2$ nm (traits continus), $a = 1$ nm (pointillés). (b) Comparaison des longueurs d'ondes de résonances simulées (cercles) et calculées avec le modèle en deux dimensions (croix) en fonction de l'ordre de la résonance. $W = 60$ nm (rouge), $W = 50$ nm (noir) $a = 2$ nm (cercles pleins), $a = 1$ nm (cercles vides)



(a) Nanocube d'argent et substrat d'argent



(b) Accord théorie/expérience pour les raisonnances de la figure (a)

Figure 7.3 – (a) Simulation FDTD 2D d'une nanocavité créée par un nanocube d'argent sur un espaceur diélectrique ($n = 1.46$) déposé sur un substrat d'argent. $w = 60$ nm (lignes rouges), $W = 50$ nm (lignes noires) $a = 2$ nm (traits continus), $a = 1$ nm (pointillés). (b) Comparaison des longueurs d'ondes de résonances simulées (cercles) et calculées avec le modèle en deux dimensions (croix) en fonction de l'ordre de la résonance. $w = 60$ nm (rouge), $W = 50$ nm (noir) $a = 2$ nm (cercles pleins), $a = 1$ nm (cercles vides)

7.2 Simulation en trois dimensions

L'étude en trois dimensions a été restreinte à deux cas ($W = 50 \text{ nm}$, $\delta = 1 \text{ et } 2 \text{ nm}$) en raison du temps de calcul substantiel nécessaire à la simulation de ces structures. Comme précédemment expliqué d'un point de vue théorique dans la section 5.2, le passage en trois dimensions permet l'apparition de nouveaux modes qui suivent des règles de sélection liées à l'accord entre la polarisation de l'onde incidente et à l'orientation du dipôle net qui résulte du déplacement des charges induit par le motif de champ électrique dans la cavité. En particulier il est visible sur les figures 7.5a et c que le mode 12 apparaît sur les courbes de réflectance simulées en 3D (à 800 nm pour la configuration argent/argent, 830 nm pour or/argent) alors qu'il était invisible sur les simulations 2D. La nomenclature de ce mode est également confirmée sur les cartographies de champ EM dans la cavité présentées figure 7.4. Une remarque importante doit être faite sur l'apparition de ce mode car l'argument théorique avancé à la fin du chapitre 5 justifiait l'impossibilité de l'obtenir en incidence normale. L'argument du couplage entre le champ EM incident et le dipôle créé par le motif du champ EM dans la cavité semble donc tomber en défaut dans le cas précis de ce mode 12. Une explication possible de l'apparition de ce mode serait un artefact numérique dans le calcul FDTD qui donnerait lieu à une répartition de champ EM légèrement différente de celles calculées théoriquement sur la figure 5.7 et la cassure de la symétrie compromettrait ainsi l'annulation du dipôle net qui aurait du en résulter. Cependant cette hypothèse n'explique pas pourquoi ce phénomène se produirait uniquement et systématiquement pour le mode 12 et non pour les autres combinaisons d'ordres qui pourraient être visibles dans la fenêtre de longueur d'onde étudiée (par exemple les modes 11, 31, 32...).

On remarque également un décalage dans les fréquences de résonances des différents modes entre les simulations 2D et 3D. Ce décalage est attribué au degré de liberté supplémentaire sur la diffraction du vecteur d'onde incident lorsque la simulation est menée en 3D. Néanmoins le modèle prédit à nouveau la position des résonances avec une précision raisonnable quantifiée par un écart type de $\sigma = 21 \text{ nm}$ calculé sur l'ensemble des sept résonances observées sur la plage de fréquence étudiée. On remarque également que cette statistique sur la précision est fortement impactée par la moins bonne performance du modèle dans l'infrarouge qui donne des écarts plus importants sur la prédiction des modes 10. En revanche la précision est très satisfaisante sur les nouveaux modes 12 qui apparaissent en trois dimensions. Enfin nous pouvons noter que les nanocubes ont ici été simulés avec des bords tranchants et non arrondis comme ils le sont en réalité. Cette approche a pour avantage de simplifier le maillage (ce qui réduit le temps de calcul) et de fournir une visualisation plus nette des modes dans la cavité. L'influence des coins arrondis des cubes aura un impact sur la taille effective de la cavité mais cet impact sera moindre que dans le cas des résonances de plasmon de volume (LSP) où la morphologie des coins est directement liée à la fréquence de résonance des nanocubes [92]. Du fait de cet arrondi, il faudra donc s'attendre à ce que les résultats expérimentaux soient en meilleur accord avec des modélisations qui prennent comme entrée des tailles de cubes inférieures de quelques nanomètres au diamètre moyen mesuré par microscopie à transmission.

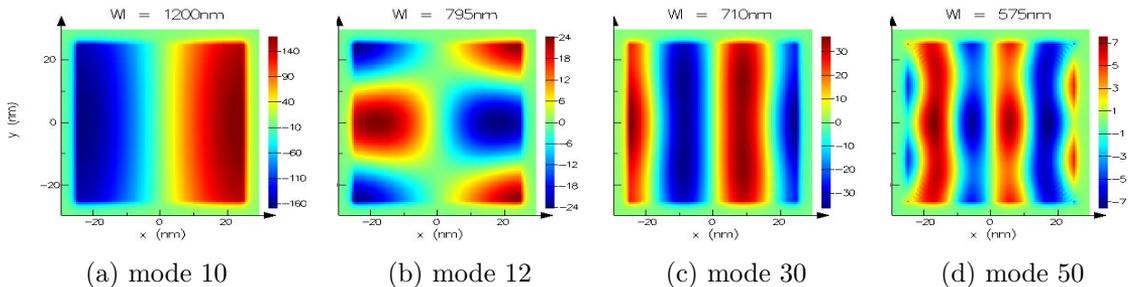


Figure 7.4 – E_z simulé en 3D dans la cavité pour le cas de l'incidence normale.

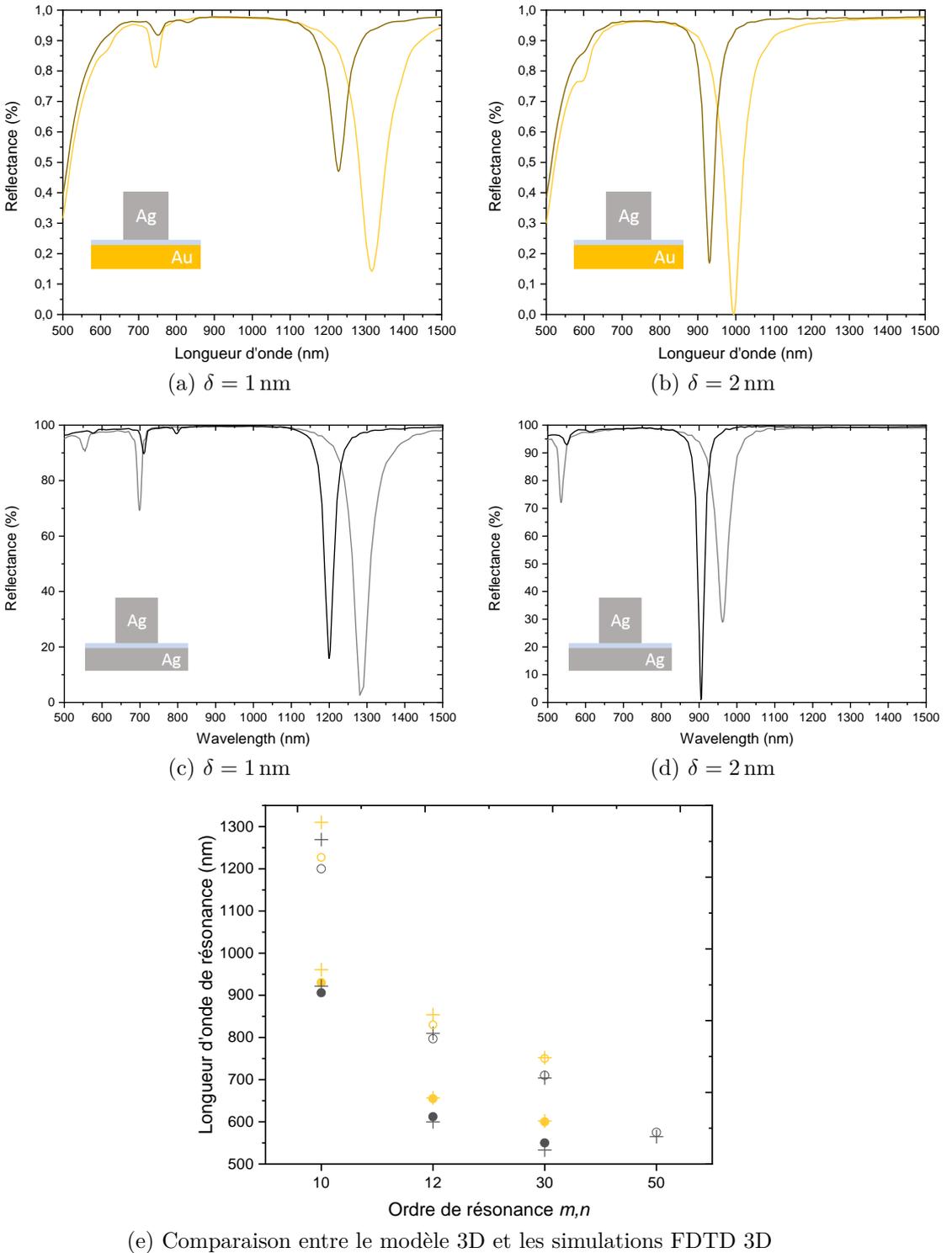


Figure 7.5 – Simulation FDTD 3D (lignes foncées) et 2D (lignes claires) d’une nanocavité créée par un nanocube d’argent de taille $W = 50$ nm sur un espaceur diélectrique ($n = 1.46$) déposé sur un substrat d’or (a,b) ou d’argent (c,d). (a,c) $\delta = 1$ nm, (b,d) $\delta = 2$ nm. (e) Comparaison des longueurs d’ondes de résonances simulées (cercles) et calculées avec le modèle en trois dimensions (croix) en fonction de l’ordre de la résonance. $W = 50$ nm, $\delta = 1$ nm (cercles vides), $\delta = 2$ nm (cercles pleins)

Pour confirmer la correcte nomenclature des modes simulés et modélisés, l'amplitude E_z du champ électrique dans la cavité est présentée figure 7.4 pour le cas d'un cube en argent de 50 nm sur un substrat d'argent avec une épaisseur de cavité $\delta = 1$ nm (voir réflectance correspondante figure 7.5 (c)).

Ces résultats permettent de valider le fonctionnement du modèle semi-analytique développé pour prédire la position fréquentielle des résonances dans notre structure d'étude. La précision du modèle vis à vis des simulations FDTD est jugée satisfaisante dans la mesure où celui-ci permet de distinguer sans ambiguïté les différents modes résonants que supportent les cavités. Par la suite, ce modèle sera utilisé pour interpréter des résultats expérimentaux pour lesquels la taille des cavités sera raisonnablement bien connue grâce à une statistique sur la taille des nanocubes obtenue par microscopie électronique en transmission. L'inconnue portera alors sur l'épaisseur δ des cavités. C'est ce paramètre qui devra être déduit des résultats du modèle semi-analytique testé dans ce chapitre.

Au chapitre 4, la notion de non-localité a été présentée et pourrait facilement être implémentée dans le modèle en choisissant simplement comme point de départ une relation de dispersion non-locale comme celle présentée en équation 4.55. Les codes fournis en Annexe A.2 sont d'ailleurs prévus pour intégrer cette modification qui doit permettre une prédiction plus précise des résonances dans le cas des cavités nanométriques de cette étude. Si aucune comparaison du code non-local n'a été présentée dans ce chapitre, c'est que la simulation par élément fini ne permet de prise en compte de la non-localité que dans la mesure où l'on fournit les valeurs de permittivités non-locales préalablement calculées analytiquement comme décrit au chapitre 4. Il y aurait donc peu d'intérêt à confronter un modèle semi-analytique non-local à une simulation qui intègre ce phénomène à partir de données communes avec ce même modèle.

Partie III

Réalisations expérimentales et caractérisations optiques

Nanomatériaux : risques et précautions

Sommaire

8.1	Description d'un nanomatériau et sources d'exposition	82
	Terminologie et définitions	82
	Sources d'exposition	82
8.2	Risques sanitaires et mesures de précaution	83
8.3	Ce que dit la loi française et européenne	84
	Au niveau national	84
	Au niveau européen	85

L'objectif de ce chapitre est de faire un court état des lieux en matière de prévention des risques liés aux nanomatériaux. En effet, si les nanomatériaux sont utilisés en recherche et dans l'industrie depuis plusieurs dizaines d'années, leur impact sur la santé humaine et sur l'environnement est encore sujet à débat et la législation, suivant les pays, reste parfois évasive ou peu contraignante. Les pages suivantes se basent majoritairement sur les interventions de Myriam Ricaud (Institut National de Recherche et de Sécurité) et Damien Moncoq (CNRS) données lors d'une formation organisée par le CNRS à Marseille. Elles sont complétées par quelques informations et études récentes sur le sujet.



8.1 Description d'un nanomatériau et sources d'exposition

Terminologie et définitions

Les nanomatériaux peuvent être discriminés en deux grandes catégories. Soit ils sont d'origine naturelle, c'est le cas par exemple des fumées de feux de forêt, des éruptions volcaniques ou encore des embruns marins, soit ils sont d'origine anthropogénique, c'est à dire qu'ils sont la conséquence de l'activité humaine. Parmi les nanomatériaux anthropogéniques, on distingue encore ceux qui sont d'origine non-intentionnelle (particules fines de moteurs thermiques, résidus de soudage...) et ceux qui sont fabriqués à dessein pour l'utilisation ou l'étude de leurs propriétés physico-chimiques. C'est cette dernière catégorie qui nous concerne au quotidien dans un laboratoire de recherche et on peut citer un certain nombre de ces nano-objets : les nanoparticules (dioxyde de titane, argent, or, silice), les nanotubes et nanofibres (carbone, cellulose, bore), les nanofeuillettes (graphène, argile), etc.

Quelle que soit leur origine, ces nanomatériaux ont été définis en 2011 par la Commission Européenne (Journal Officiel CE du 20 octobre 2011, L275/38) comme des matériaux dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique par taille, présente une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 100 *nm*. En plus de cette définition, tout matériau est à ranger dans la catégorie des nanomatériaux s'il présente une surface spécifique par unité de volume supérieure à 60 m²/cm³. Ceci prévient le cas d'un matériau qui pourrait échapper à la dénomination *nano* par ajout intentionnel de particules de dimensions > 100 *nm* dans sa composition pour contourner le critère de la première définition. A noter enfin que des dérogations existent pour comptabiliser certains composés de taille < 1 *nm* comme les flocons de graphène ou les fullerènes.

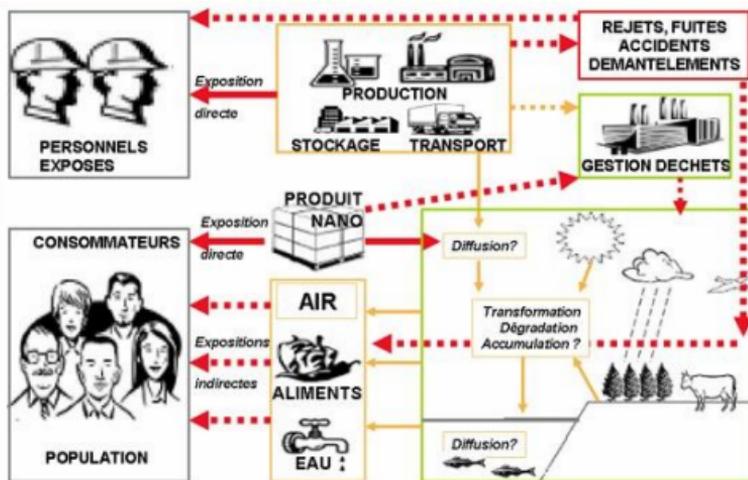


Figure 8.1 – De multiples sources d'exposition le long du cycle de vie d'un nanomatériau [93]

Sources d'exposition

Si l'exposition aux nanomatériaux concerne l'ensemble de la population, c'est dans le milieu professionnel que les concentrations de nanocomposés sont les plus fortes et donc que les risques sont les plus importants. De par leur petite taille, ces matériaux ont une forte volatilité, sont difficiles à détecter et à isoler. Les plus forts taux d'exposition se retrouvent dans les lieux de production à échelle

industrielle pour des domaines d'application comme l'agroalimentaire, la pharmacie ou les matériaux composites. A l'échelle de production plus modeste d'un laboratoire, il s'agit plutôt des lieux de stockage de matières premières, des lieux de synthèse de nano-objets (sorbonnes, salles blanches), des lieux de stockage de déchets contaminés mais aussi parfois de lieux moins surveillés qui sont pourtant source de production involontaire de nanoparticules comme les salles où sont installées des imprimantes 3D ou autres machines de fabrication additive [94].

Les différentes sources d'exposition aux nanomatériaux sont résumées figure 8.1. Il y est en particulier visible que si les risques d'exposition peuvent être facilement identifiés en milieu professionnel ou dans le cas de l'utilisation grand public de produits contenant des nanocomposés, une autre source d'exposition inconsciente est susceptible d'exister du fait de la pollution de l'environnement consécutive à un mauvais traitement de nanodéchets ou d'un accident sur un site de production.

8.2 Risques sanitaires et mesures de précaution

Afin de prendre les mesures idoines pour limiter les risques liés aux nanomatériaux, il convient de s'intéresser à leurs vecteurs de contamination et à leurs conséquences sur la santé. On distingue trois principaux types de contacts à ces composés, avec par ordre de décroissant d'importance : la voie respiratoire, la voie digestive et la voie cutanée. Lorsque des nanoparticules sont inhalées, elles sont ensuite soit exhalées soit déposées dans l'appareil respiratoire à différents niveaux comme le décrit la figure 8.2 d'un point de vue théorique. Ces dépôts dépendent non seulement de la taille individuelle des nanomatériaux, mais aussi de leur degré d'agrégation et de la volatilité que leur confère également leur forme. A noter que la voie respiratoire est d'autant plus vulnérable que l'individu touché pratique une activité sportive (réseau respiratoire particulièrement développé) ou souffre d'asthme ou d'une autre pathologie respiratoire. La voie digestive est qualifiée de voie *complémentaire* et concerne plutôt les nanocomposés présents dans l'alimentation comme additifs et colorants [95]. Enfin, la voie cutanée est notée comme voie *potentielle* car des études ont montré qu'il n'y avait franchissement de la barrière cutanée que dans le cas où la peau était préalablement lésée ou brûlée. C'est dans cette logique qu'il est déconseillé d'utiliser des crèmes solaires après un coup de soleil, car les nanocomposés utilisés dans ces produits ont alors une plus grande probabilité de franchir la barrière cutanée.

Il y a à ce jour très peu de données humaines sur la toxicité des nanomatériaux et il n'y a pas de preuves directes qui relient l'exposition à ces composés avec des pathologies. C'est donc le principe de précaution qui s'applique, dans la mesure où nos connaissances théoriques permettent de soupçonner que des particules de ces tailles seraient en mesure de franchir les barrières biologiques nasales, bronchiques, alvéolaires, intestinales puis sanguines, ce qui leur permettrait de migrer ensuite vers les autres organes du corps humain, cœur et cerveau inclus.

En l'absence de preuves scientifiques concernant la toxicité des substances à l'état nanoparticulaire, il convient donc d'appliquer les mesures connues de protection. Ces mesures peuvent être collectives (ventilation générale d'une salle blanche, sorbonne...) ou individuelles (gants, masque, lunettes...). D'autres mesures de précaution peuvent être employées, en particulier favoriser l'utilisation de nanoparticules sous forme de solutions colloïdales où leur volatilité est grandement réduite, mais aussi limiter la quantité produite au strict nécessaire et limiter le nombre d'opérations de manipulation de ces produits hors de leur contenant lors de la conception de protocoles expérimentaux.

8.3 Ce que dit la loi française et européenne

Au niveau national

Il n'y a actuellement pas de texte spécifique aux nanomatériaux dans le code du travail français. Les directives les plus proches concernent plus généralement les composants chimiques cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques dont les règles de préventions sont décrites par les articles R. 4412-59 à R. 4412-93.

Remarque : on note toutefois des interdictions spécifiques qui ciblent des nanomatériaux utilisés dans la grande distribution : le 17 avril 2019, le gouvernement a annoncé l'interdiction du dioxyde de titane qui était jusqu'alors utilisé comme colorant alimentaire. Cette interdiction prendra effet en 2020 et concernera les denrées alimentaires sans concerner pour l'instant le dentifrice et les médicaments.

En revanche des lois encadrent les déclarations de production, d'importation ou de distribution de substances à l'état nanoparticulaire depuis le Code de l'Environnement de 2010 aussi appelé Grenelle II. Ces lois sont entrées en vigueur en janvier 2013 et concernent toute "substance à l'état nanoparticulaire en l'état ou contenue dans un mélange sans y être liée, ou de matériaux destinés à rejeter cette substance dans des conditions normales ou raisonnablement prévisibles d'utilisation, au-delà de 100 grammes par an et par substance" (article L.523-1 du Code de l'Environnement). L'état des lieux de ces déclarations peut être trouvé sur le site <http://www.r-nano.fr>. Par exemple, en 2016, ces déclarations faisaient état en France de :

- 1 471 entités déclarantes
- 10 308 déclarations
- 424 323 tonnes de substances à l'état nanoparticulaire mises sur le marché français, dont 304 282 tonnes produites et 120 041 tonnes importées.

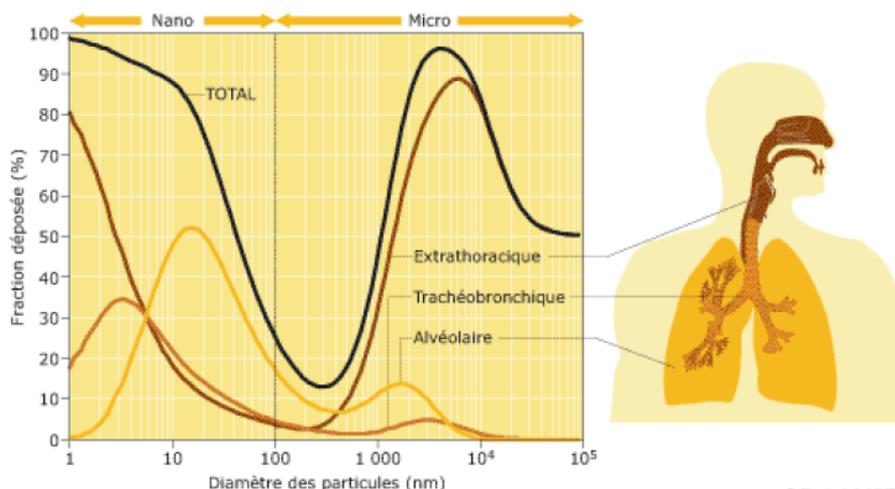


Figure 8.2 – Dépôt théorique total (courbe noire) et local (courbes brunes-jaunes) dans l'appareil respiratoire humain en fonction de la taille des nanoparticules

De plus, les cinq substances les plus mises sur le marché étaient le noir de carbone, le dioxyde de silice, le carbonate de calcium, le dioxyde de titane et les oxydes d'aluminium et de boehmite. Les cinq premiers marchés concernés par les déclarations étaient ceux du commerce de semences et d'alimentation de bétail, du commerce de produits chimiques, de la fabrication de peintures, encres et vernis, de la fabrication de produits de beauté, de pigments et de colorants.

Au niveau européen

Depuis 2012 un groupe de travail intitulé Nano-REACH prépare l'intégration des problématiques liées aux nanomatériaux dans le règlement de l'Union. Initialement, seule la composition chimique des nanoparticules était envisagée comme critère et il n'était pas fait mention de l'influence de l'aspect dimensionnel de sa forme particulière. Depuis, les critères sont devenus plus exigeants et la réglementation européenne a adopté des normes semblables à celles en vigueur en France. En revanche les critères de quantité de production et d'importation sont toujours annoncés comme moins stricts que ceux prévus par le Code de l'Environnement français puisque la limite serait fixée à 1 tonne par an contre 100 g en France.

En conclusion nous pouvons dire que si les effets nocifs potentiels des nanomatériaux ont été identifiés, il n'y a aujourd'hui ni consensus sur leurs effets biologiques ni réglementation uniforme à l'échelle internationale pour définir des mesures de précautions spécifiques aux substances à l'état nanoparticulaire. Cette tâche est rendue particulièrement ardue par la multiplicité des formes que prennent ces matériaux et l'impossibilité de définir un comportement ou des effets communs à une grande famille de composés. Les études sur le sujet doivent donc cibler des particules de composition chimique et de taille très précises ce qui implique un processus scientifique long et coûteux. Pour ce qui concerne l'activité de recherche en laboratoire, dans l'attente d'informations complémentaires pertinentes il convient donc d'appliquer les mesures de protection collective et individuelle connues et de considérer toute substance contenant des nanomatériaux comme une substance dangereuse qui nécessite à minima les formations liées aux produits toxiques.

Protocoles et méthodes expérimentales

Sommaire

9.1	Synthèse de nanocubes en argent	87
	Voie de synthèse	87
	Utilisation et vieillissement	89
9.2	Contrôle de la planéité d'un substrat : la méthode de <i>template-stripping</i>	90
	Fabrication	90
	Analyse de la rugosité	91
9.3	Fabrication de monocouches moléculaires auto-assemblées	92
9.4	Dépôt de nanocubes en solution colloïdale	94
	Rinçage des nanocubes	94
	Méthode de dépôt	96
9.5	Durées incompressibles pour l'organisation d'un plan d'expérience	96

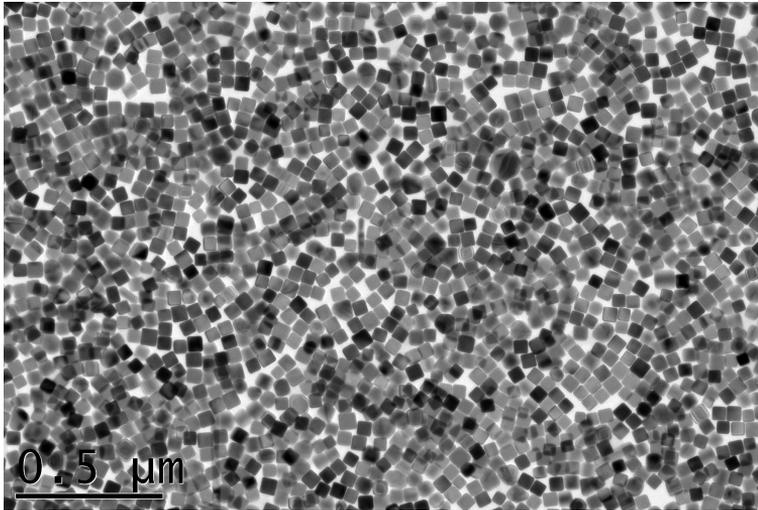
Dans ce chapitre je détaillerai les méthodes mises en oeuvre pour la réalisation de nano-antennes à patch à partir de nanocubes en solutions colloïdales. Parmi ces protocoles, certains sont des reproductions fidèles de procédés décrits dans la littérature (substrats ultra-plans, monocouches auto-assemblées), d'autres sont des adaptations modifiées pour nos besoins de recettes publiées (synthèse de nanocubes) et d'autres enfin sont des astuces développées au fil de nos expériences pour optimiser leur efficacité (rinçage et dépôt des nanocubes).

9.1 Synthèse de nanocubes en argent

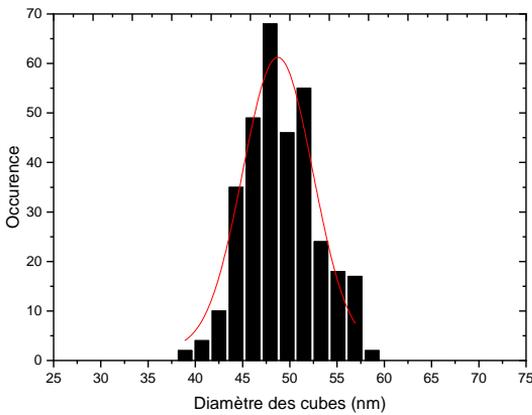
Voie de synthèse

Les nanocubes utilisés dans ces expériences ont été synthétisés par Florent Pourcin (CINaM, CNRS) à partir d'un protocole décrit par Zhang *et al.* [96]. Cette méthode a été initialement développée pour synthétiser des nanocubes de 30 à 70 nm de côté, mais elle est également citée dans des publications où elle sert de base pour la fabrication de nanocubes plus gros, jusqu'à près de 100 nm [97]. La synthèse de nanocubes entre 70 et 100 nm a précédemment été démontrée avec un précurseur métallique différent [98][44]. Comme expliqué en détails dans la thèse de Florent Pourcin [99], cette voie de synthèse est particulièrement sensible aux conditions expérimentales, en particulier du fait de l'utilisation d'éthylène

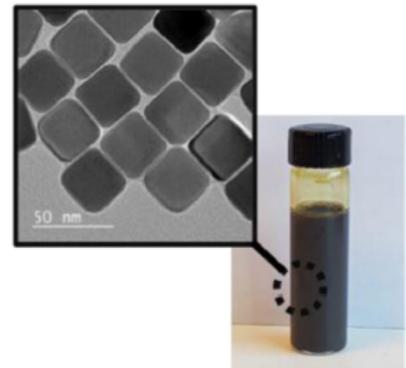
glycol (EG), extrêmement sensible aux pollutions. D'un laboratoire à un autre, d'un bain d'huile chauffant à un autre, le procédé doit être ré-optimisé pour produire des résultats satisfaisants.



(a) Image TEM d'une solution de nanocubes



(c) Statistique de taille sur 330 mesures



(d) Nanocubes en suspension colloïdale dans leur fiole (reproduit avec l'accord de F. Pourcin)

Figure 9.1 – Solution colloïdale de nanocubes d'argent : imagerie et statistique

Les principales modifications par rapport à la synthèse décrite par Zhang *et al.* sont la multiplication de la quantité des réactifs de départ par quatre et l'augmentation de la température de chauffage du ballon d'EG de 150°C à 170°C. Le mécanisme de formation des nanoparticules consiste à réduire les cations Ag^+ apportés en solution par le trifluoroacétate d'argent (TF-Ag ; CF_3COOAg) qui joue le rôle de précurseur métallique. Au fur et à mesure de la réaction, les particules d'argent en solution s'assemblent et croissent selon un plan cristallin préférentiel assuré par l'adsorption de polyvinylpyrrolidone (PVP) sur les faces $\langle 100 \rangle$ du cristal en formation. Le ratio PVP:TF-Ag a alors un impact sur la forme des nanoparticules obtenues et doit être maintenu entre 2:1 et 5:1 pour obtenir des cubes, sinon la couche de PVP qui entoure les germes est trop épaisse et la réaction produira des sphères. Il suffit enfin d'avoir l'expérience de la cinétique de la réaction pour l'arrêter à la taille moyenne de nanocubes désirée en plongeant le ballon dans un bain glacé.

Un des intérêts de cette voie de synthèse est sa lenteur car il est difficile de stopper la réaction pour obtenir une taille de cube précise dans le cas d'une cinétique très rapide. Par exemple d'autres synthèses utilisent un précurseur d'AgNO₃ au lieu du CF₃COOAg, ce qui donne une réaction plus rapide où les cubes atteignent une taille de 25 à 45 nm de côté en 2 minutes [100]. Dans notre cas, des nanocubes de 48 nm de côté sont obtenus après 1h de réaction. Cette information sur la taille moyenne des cubes fabriqués est accessible via des images de la solution colloïdale au microscope à transmission électronique (TEM). Dans ce travail nous avons systématiquement mesuré les nanocubes provenant d'au moins trois images différentes pour un total minimum de 300 mesures de taille de cubes. Cette caractérisation est présentée figure 9.1 où l'on peut constater que l'ajustement de la courbe gaussienne en rouge donne une valeur moyenne de 48 nm de côté pour la solution de cubes étudiée. L'autre information importante de ce graphique est la largeur à mi-hauteur de la statistique gaussienne qui nous renseigne sur la dispersion en taille des particules. Plus la synthèse est réussie, plus la dispersion en taille sera faible et plus la largeur à mi-hauteur sera réduite. Dans notre cas nous obtenons une largeur à mi-hauteur $FWHM = 8 \text{ nm}$ où $FWHM$ est prise comme $FWHM = \frac{w}{\sqrt{\ln(4)}}$ avec l'équation de courbe gaussienne suivante :

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}}. \quad (9.1)$$

Cette valeur de largeur à mi-hauteur de 8 nm permet de valider la très bonne qualité de la synthèse vis à vis de la littérature [44].

Utilisation et vieillissement

Après l'arrêt de la réaction, les nanocubes sont rincés puis redispersés dans de l'eau avant d'être stockés au réfrigérateur à 4°C. Le protocole de rinçage a une influence sur la future rinçabilité des nanocubes et nous reviendrons dans la section 9.4 sur cet aspect qui est crucial pour l'assemblage des nanocubes sur des monocouches moléculaires auto-assemblées.

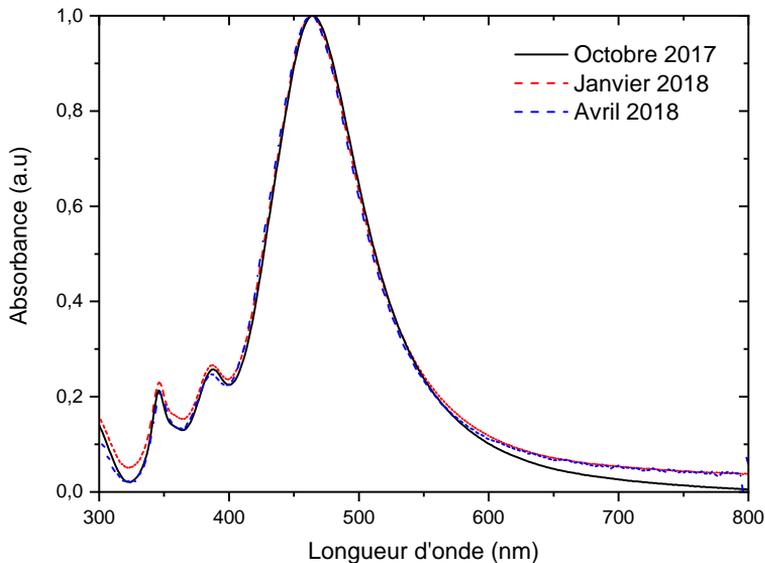


Figure 9.2 – Mesures d'absorbance d'une solution de nanocubes en argent à intervalles de trois mois

Pour répondre à la question du vieillissement des nanocubes, nous avons procédé à des mesures d'absorbance en solution à intervalle de temps de trois mois afin de suivre l'évolution de la solution.

La figure 9.2 montre des courbes d'absorbances caractéristiques de nanoparticules cubiques avec un pic dipolaire centré à une longueur d'onde (ici 464 nm) qui peut être directement reliée à la longueur moyenne de l'arrête d'un cube, un épaulement dans l'ultraviolet (387 nm) dû à la résonance quadrupolaire des cubes et enfin un pic à 346 nm qui est la signature de la forme des coins des particules. Mais l'information principale de ce graphe est le très bon accord entre les différentes mesures d'absorbance qui confirme la bonne conservation des solutions colloïdales sans autres précautions particulières que le stockage à 4°C et la protection contre la lumière.

9.2 Contrôle de la planéité d'un substrat : la méthode de *template-stripping*

Fabrication

Dans ce travail, nous fabriquons des cavités minces de quelques nanomètres. Les nanocubes étant synthétisés par croissance de plans cristallins, la rugosité de leurs faces peut être négligé par rapport à celle du substrat. La qualité de nos échantillons est donc directement reliée à la planéité de nos substrats puisqu'on ne saurait définir une cavité épaisse d'un nanomètre si l'une de ses deux parois présente une rugosité supérieure au nanomètre. Avant de poursuivre nous devons définir un critère de rugosité qui sera par la suite la figure de mérite de nos substrats métalliques. Nous définirons la rugosité d'une surface par sa rugosité RMS notée R_q et définie comme la valeur quadratique moyenne des N écarts de hauteurs Z_i à un plan d'altitude moyenne :

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum Z_i^2}{N}}. \quad (9.2)$$

Pour assurer une rugosité négligeable devant l'épaisseur de nos cavités, nous recherchons une valeur de R_q inférieure à 5 \AA .

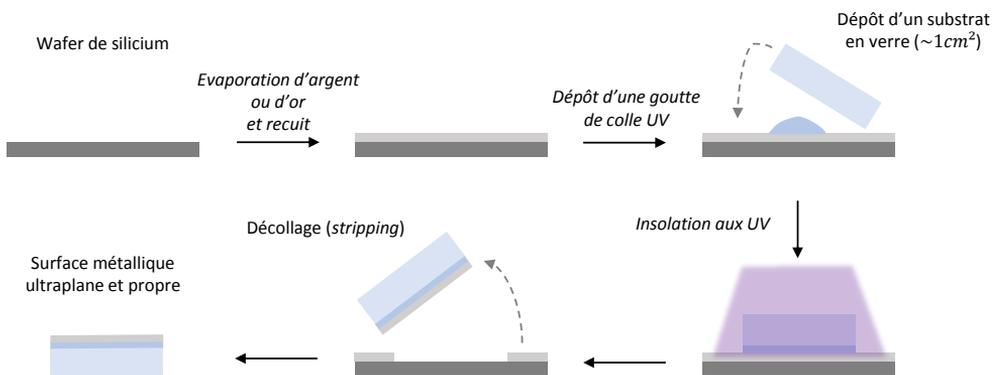


Figure 9.3 – Méthode de fabrication de substrats *template-stripped*

La figure 9.3 détaille les étapes de fabrication de substrats métalliques sur verre par un procédé dit de *template-stripping* déjà optimisé par ailleurs dans la littérature [101]. L'idée consiste à répliquer la planéité d'un wafer de silicium cristallin poli. Pour ce faire on évapore un métal (typiquement de l'or ou de l'argent) à vitesse contrôlée (0.5 \AA/s pour les 50 premiers nanomètres) sur un wafer de la taille désirée. Ensuite un recuit de 20 minutes à 200°C est effectué. Le but de ce recuit est de donner l'énergie nécessaire aux atomes métalliques pour qu'ils puissent se réorganiser et former des cristaux

les plus larges possibles séparés par des joints de grains. Ces cristaux permettront d'obtenir en fin de procédé des zones particulièrement planes que l'on peut nommer *terrasses*. On dépose ensuite autant de substrats de verre que possible sur la surface métallique en les y collant avec une colle sensible à la lumière ultraviolette (Norland61 Adhesive). Après 1h d'insolation sous une lampe à UV, les morceaux de verre adhèrent à la surface métallique. Le wafer ainsi obtenu peut être stocké dans une armoire à température et hygrométrie contrôlées pendant plusieurs mois. Lorsqu'on désire utiliser un substrat, il suffit alors de décoller précautionneusement l'un des morceaux de verre à l'aide d'un scalpel. La colle UV adhère mieux au métal que le métal lui-même au silicium. Lors du décollement, on met donc à jour la surface de métal qui était en contact avec le wafer de silicium. C'est cette surface qui est la réplique de l'état de surface très plan du silicium poli. De plus la surface métallique mise à jour est propre et vierge de toute oxydation. Même dans le cas de l'argent on peut ainsi utiliser ces substrats sans travailler en boîte à gant.

Remarque 1 : dans le cas de l'argent l'accroche du métal sur le silicium est plus importante que dans le cas de l'or. Les substrats en argent demandent donc plus de précaution au moment du décollement car ils ont tendance à demander plus de force pour être décrochés et s'arrachent en conséquence plutôt soudainement.

Remarque 2 : les meilleurs résultats sont obtenus lorsque l'évaporateur utilisé est dédié à un unique métal. Lorsque l'évaporateur est utilisé pour d'autres matériaux, les risques de pollutions sont importants et la qualité des substrats en pâtit. Toujours sur l'évaporation : les valeurs de vitesses d'évaporation données ici ainsi que les paramètres optimisés dans l'étude de Jiang *et al.* [101] sont fournis à titre indicatif. Elles sont à réajuster pour chaque dispositif d'évaporation en fonction de la distance entre la source métallique et le wafer de silicium, de la performance de la pompe à vide, de la précision du cristal qui contrôle la vitesse d'évaporation, etc...

Analyse de la rugosité

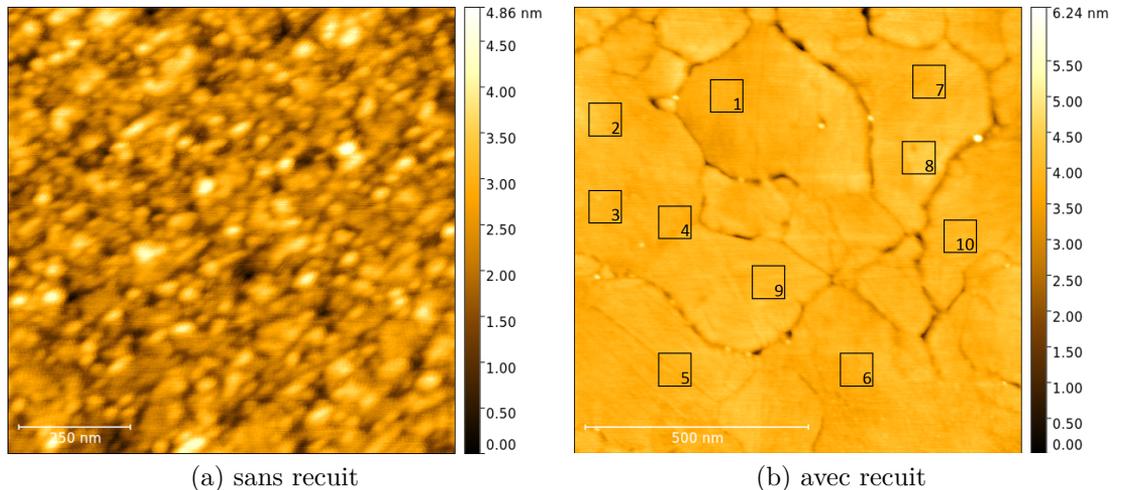


Figure 9.4 – Topographies au microscope à force atomique ($1 \times 1 \mu\text{m}$) de substrats *template-stripped* en or sans (a) et avec recuit (b)

Sur la figure 9.4 on peut observer deux topographies d'un substrat d'or fabriqué selon le protocole décrit ci-dessus. Ces mesures ont été répétées sur différents substrats et sont représentatives du lot d'échantillons produit. Le microscope est un microscope à force atomique (AFM) à air de la marque

Scientec. Il a été utilisé en mode *tapping* avec un levier de la marque NanoSensor dont les caractéristiques sont les suivantes : raideur $k = 21-98$ N/m, fréquence de résonance $f_0 = 160.27$ kHz (figure 9.4a) et $f_0 = 161.59$ kHz (figure 9.4b) et facteur de qualité $Q = 390$ (figure 9.4a) et $Q = 380$ (figure 9.4b). La fréquence d'excitation était de $f_{ext} = 160.08$ kHz ce qui correspond à une amplitude d'oscillation de $A_0 = 16$ nm. Le *setpoint* lors de l'acquisition était réglé à $A_{set} = 14$ nm. Avant l'acquisition de l'image, des courbes d'approche-retrait ont été tracées pour contrôler le régime d'interaction entre la pointe et la surface. Ceci nous permet de confirmer que durant l'acquisition la pointe était bien dans une situation de contact intermittent. Lorsque l'image est acquise sans l'étape de recuit, la surface est d'apparence désordonnée avec des grains hétérogènes d'une taille typique de 50 nm. A l'inverse, lorsque l'étape de recuit est effectuée, les grains semblent avoir fusionné pour former des régions plus larges et plus homogènes d'une taille typique de 200 nm.

Numéro de la zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R_q (Å)	1.7	1	1.7	1	1.4	1.4	1.3	2.5	1.3	1

Tableau 9.1 – Relevé de valeurs de rugosité RMS sur des zones de 60×60 nm²

Pour le calcul de la rugosité des échantillons, les images AFM ont été systématiquement traitées en utilisant le logiciel Gwyddion [102]. Le traitement consistait simplement à opérer un lissage par un polynôme de second ordre qui corrige les images brutes de leur fond parabolique qui provient à la fois de l'inclinaison macroscopique de l'échantillon et du déplacement non linéaire du tube piezoélectrique qui contrôle sa translation lors de l'acquisition de l'image. La rugosité étant un paramètre intrinsèque de la surface, elle ne doit pas dépendre du nombre de pixels de l'image. Pour prendre en compte cette caractéristique, il est nécessaire de pratiquer les mesures de rugosité sur des images de tailles et au nombre de pixels similaires, ou alors sur des images de tailles différentes mais qui ont toutes le même nombre de pixels par unité de surface. En appliquant cette méthodologie, la rugosité de l'échantillon d'or non recuit est mesurée à 5.8 Å. L'échantillon recuit présente quant à lui une rugosité plus faible, à 3 Å. Ces rugosités sont calculées sur l'ensemble des images 1×1 µm². Si l'on s'intéresse maintenant à la rugosité locale sur des terrasses de l'échantillon recuit, en considérant des zones de 60×60 nm² suffisamment larges pour simuler la zone couverte par un nanocube, on s'aperçoit que la rugosité moyenne chute à $R_q = 1.4 \pm 0.4$ Å. Dans ces conditions nous sommes bien en présence d'échantillons suffisamment plans pour créer des cavités nanométriques car leur rugosité RMS est inférieure d'un ordre de grandeur à l'épaisseur de la cavité qu'ils supportent.

Remarque 3 : les images AFM ci-dessus ont été obtenues par Antoine Nasser lors de son stage encadré par David Duché et moi-même. Nous le remercions pour son application et la qualité de son travail.

Remarque 4 : des caractérisations XPS de substrats *template-stripped* en or sont disponibles dans l'annexe B.

9.3 Fabrication de monocouches moléculaires auto-assemblées

L'utilisation de monocouches de molécules auto-assemblées (SAM) pour la fabrication de nanocavités résonantes est l'une des originalités de ce travail. Ces couches moléculaires remplissent deux rôles : un rôle mécanique, car elles soutiennent les nanoparticules à une distance définie par l'épaisseur de la couche moléculaire, formant ainsi une cavité métal-diélectrique-métal ; et un rôle électrique car ces couches peuvent être spécialement conçues pour intégrer des fonctions électroniques qui influencent le transport des charges d'un bord de la cavité à l'autre. Que ce soit pour l'une ou l'autre de ces fonctions, leur assemblage doit être le plus ordonné possible pour assurer d'une part l'homogénéité de l'épaisseur de la couche et, d'autre part, la bonne isolation électrique entre les deux métaux qui forment la cavité.

La partie IV développera en détails les moyens à notre disposition pour caractériser la qualité d'un auto-assemblage moléculaire.

Les mécanismes d'assemblage d'une SAM sur un substrat *template-stripped* métallique ont été étudiés en détails dans la littérature, en particulier par l'équipe du Pr. Nijhuis (Université Nationale de Singapour) [103][104], expérimentalement par des méthodes de spectroscopie aux rayons X et de voltamétrie cyclique ou théoriquement par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le principe d'auto-assemblage de molécules repose dans notre cas sur la forte affinité entre les métaux nobles et le groupement thiolé (groupe -SH) qui se trouve à l'extrémité des molécules à greffer [105]. Comme indiqué sur la figure 9.5, lorsqu'un substrat métallique est immergé dans une solution éthanolique de ces molécules, les fonctions thiols des molécules réagissent avec la surface métallique et assurent le greffage en quelques minutes par la création d'une liaison covalente soufre-métal en relâchant un proton H⁺. Plus le temps d'immersion est long, plus la densité de molécules adsorbées est grande. Lorsqu'un grand nombre de molécules s'adsorbe sur la surface, les chaînes carbonées (chaînes alkyles) s'orientent de manière ordonnée les unes par rapport aux autres pour minimiser la gêne stérique et permettre à un maximum de molécules de continuer à s'adsorber. Il y a consensus dans la littérature sur un temps d'adsorption de 12 à 24h pour former une SAM densément organisée [103][106]. Suivant le métal utilisé comme substrat, l'orientation des chaînes alkyles sera plus ou moins normale à la surface. Dans le cas de l'argent, l'angle entre l'atome de soufre de la molécule et le premier atome de carbone de la chaîne alkyle mène à une inclinaison des molécules de l'ordre de 0 à 20° en fonction de la longueur de la chaîne. Dans le cas de l'or, l'angle est plus important et se situe aux alentours de 45° [107]. L'épaisseur de la SAM peut alors être estimée par le produit du cosinus de l'angle d'inclinaison et de la longueur de la molécule.

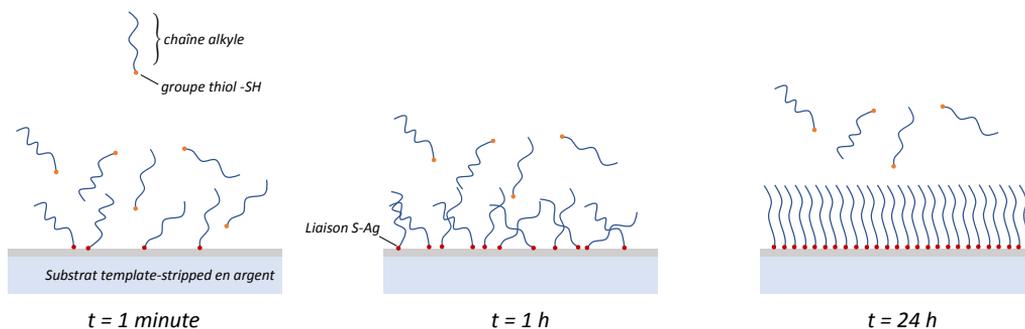


Figure 9.5 – Processus d'adsorption de molécules alkylethiol sur un substrat d'argent

Deux aspects sont particulièrement importants dans la fabrication de SAM : la pureté des molécules à adsorber et leur concentration dans la solution éthanolique. L'inconvénient des molécules thiolées est leur faible stabilité. En effet le groupe disulfide (S₂) étant plus stable que le groupe thiol, les molécules ont tendance à libérer l'atome d'hydrogène du thiol et à s'assembler spontanément par deux [103]. Pour pallier à cet effet il est possible de produire des molécules terminées non pas par un groupe thiol mais par un groupe thioacetate (SCOCH₃), plus stable, avant de déprotéger au dernier moment les molécules en transformant le thioacetate en thiol par réaction avec un acide. Pour limiter les risques d'oxydation, l'idéal serait de travailler en boîte à gant avec une atmosphère contrôlée. En pratique, les manipulations minutieuses nécessaires aux dilutions de solutions sont peu compatibles avec des expériences en boîte à gant, et il existe des solutions pour contrôler l'atmosphère à une échelle plus locale pendant le temps de l'immersion du substrat dans la solution de molécules. La figure 9.6 décrit une astuce pour garder la solution sous flux d'azote lors de la formation d'une SAM. Un ballon est rempli d'azote qui est injecté dans le flacon qui contient la solution de molécules et le substrat *via* un septum

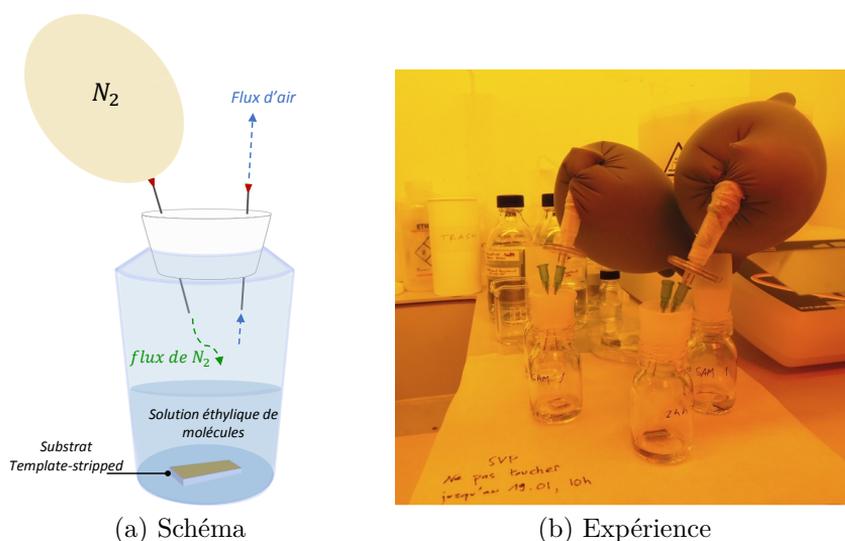


Figure 9.6 – Astuce de contrôle de l'atmosphère dans un flacon où se produit l'assemblage d'une SAM

(bouchon étanche) et une aiguille. Une deuxième aiguille permet à l'oxygène encore présent dans le flacon de s'échapper et l'enceinte du flacon est rapidement intégralement remplie d'azote.

Quant à la concentration de molécules nécessaire à l'assemblage ordonné, elle est couramment choisie à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ [106][107]. La réaction est alors en excès et les molécules non adsorbées par manque de place à la fin du temps d'immersion sont évacuées par un rinçage à l'éthanol. Dans le cas de molécules longues (chaînes carbonées de plus de 12 carbones) ou dans le cas qui est le nôtre de molécules dithiolées (un groupe thiol à chaque extrémité de la chaîne alkyle), des études ont montré que l'assemblage ordonné était favorisé par une augmentation de la concentration en molécules à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ car les chaînes alkyles ont ainsi moins d'opportunités de se replier sur elles-mêmes ou de former des ponts sur la surface métallique à cause des deux groupes thiol [108][109][110].

9.4 Dépôt de nanocubes en solution colloïdale

Rinçage des nanocubes

Comme expliqué plus haut dans la section 9.1, en fin de synthèse les nanocubes sont redispersés dans de l'eau et conservés au réfrigérateur. Leur polydispersion, *i.e.* le fait que chaque nanocube soit isolé et que les particules ne forment pas d'agrégats, est assurée par un surfactant (dans notre cas, le PVP) qui forme autour des cubes une couche de 3 à 10 nanomètres de polymère. Cette couche est donc importante car elle garantit que les nanocubes puissent rester sous forme colloïdale sans s'agréger sous une forme qui leur serait à priori énergétiquement plus favorable. Rien n'assure en revanche que cette couche de polymère ait la même épaisseur autour de chaque cube. Les cavités qui résulteraient de l'emploi de la solution mère de nanocubes seraient donc inefficaces du fait de cette variation d'épaisseur et plus généralement du fait de la valeur de l'épaisseur elle-même car le confinement de la lumière dans une cavité de l'ordre de $\delta = 3 - 10 \text{ nm}$ serait moindre que dans une cavité de l'ordre de $\delta = 1 - 2 \text{ nm}$. Avant d'utiliser ces cubes il convient donc de procéder à un rinçage qui consiste à centrifuger une faible quantité de solution mère (typiquement 25 μL) diluée dans un tube de 2 mL d'eau. L'eau étant un solvant du PVP, une partie du polymère qui entoure les cubes passe alors en solution, puis la centrifugation permet de séparer la phase solide des cubes de la phase liquide eau + PVP. Après

centrifugation, la phase liquide peut être retirée grâce à une micropipette, puis la phase solide est redispersée à nouveau dans de l'eau et on peut procéder à un nouveau rinçage. Si le nombre de rinçage est trop important, la quantité de PVP restante autour des cubes deviendra trop mince et ne pourra plus prévenir les agrégats. Il sera alors impossible de redisperser totalement les nanocubes comme nous le verrons au chapitre 10. Par analyse au microscope électronique à balayage (MEB) de dépôts réalisés après différents nombres de cycles de lavage, nous concluons que 3 à 4 cycles de lavage avec 5 minutes de centrifugation à 7000 tours/minute à chaque cycle suffisent pour arriver au point où la couche de PVP qui entoure les cubes atteint l'épaisseur minimale qui permet toutefois de garantir une bonne polydispersion des particules.

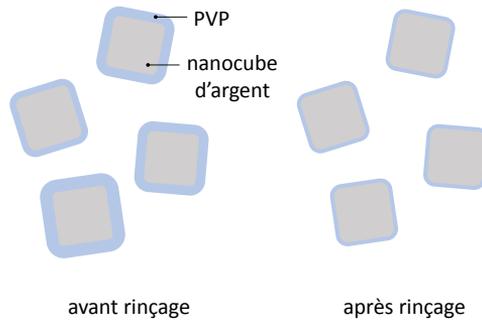


Figure 9.7 – Schéma de l'effet du rinçage sur une solution de nanocubes en argent

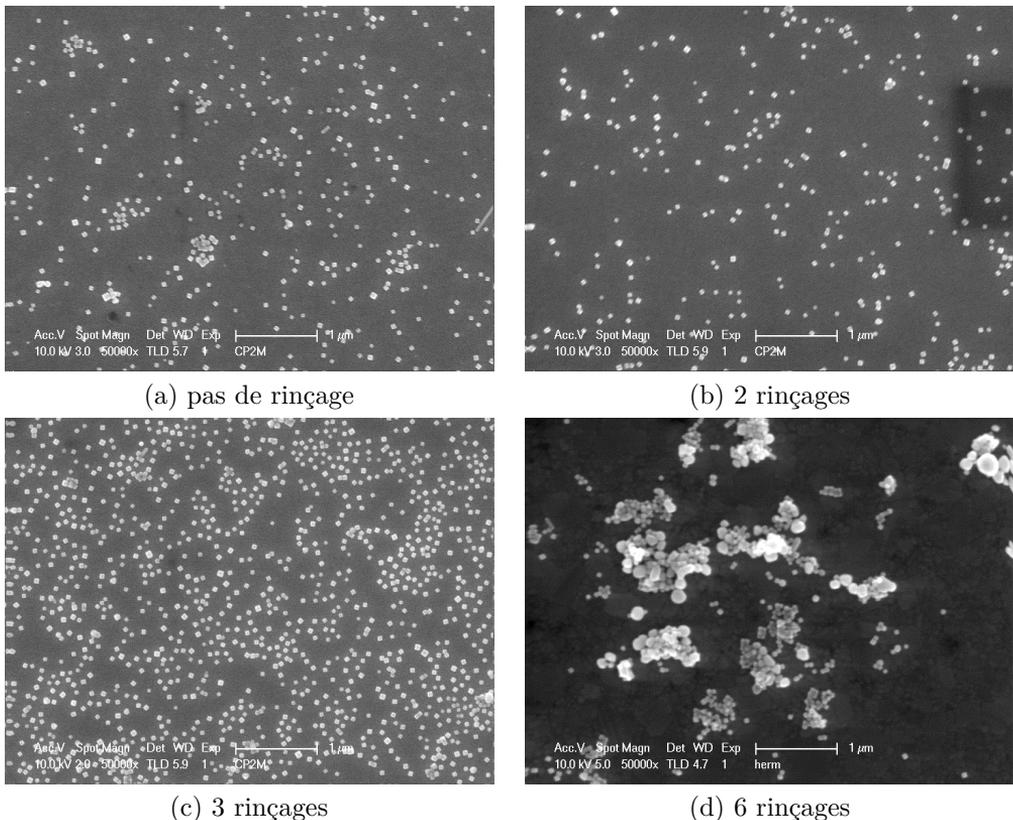


Figure 9.8 – Influence du nombre de cycles de rinçage sur la polydispersion des cubes déposés

Sur la figure 9.8 on peut voir des images MEB, toutes acquises à la même échelle ($\times 50\,000$), de substrats d'or sur lesquels ont été déposés des nanocubes en argent ayant subi différents nombres de cycles de rinçages. Ces échantillons sont vierges de SAM et les nanocubes s'y déposent par adsorption de la couche de PVP sur le substrat, si bien que nous y étudions simplement l'impact du rinçage de la solution de cube sans nous préoccuper de la densité ou de l'efficacité de l'accroche des particules. En effet, si la densité peut varier d'un dépôt à un autre, l'information intéressante est ici le nombre d'agrégats visibles dans les quatre situations comparées. On remarque qu'il y a peu de différence dans la polydispersion des nanocubes sur les images (a), (b) et (c) qui correspondent respectivement à 0, 2 et 3 rinçages. En revanche, l'image (d) montre très clairement des agrégats plus massifs et plus nombreux, où de nombreuses nanoparticules ont perdu leur forme cubiques, conséquence de l'amincissement trop important de la couche de PVP qui ne peut plus opérer son rôle de surfactant.

Méthode de dépôt

La première approche de dépôt de nanocubes était inspirée du travail de Lin *et al.* [47] où la solution de nanocubes rincée est centrifugée à 1000 tours/minute dans un tube contenant le substrat. Néanmoins les résultats étaient décevants et nous supposons que cette approche de centrifugation était surtout efficace dans le cas de l'accroche par brins d'ADN démontrée dans leur cas. Après avoir constaté que les cubes s'accrochaient en petit nombre sur une surface métallique même sans agitation, il a été décidé d'introduire une faible agitation pour permettre une plus grande homogénéité du dépôt sans aller jusqu'à la centrifugation qui risquait de précipiter les particules en agrégats du fait de la faible épaisseur de surfactant résiduelle après rinçage. Les nanocubes rincés et redispersés dans de l'éthanol sont finalement introduits dans un tube à centrifugation de 2 mL où se trouve également un substrat *template-stripped*, puis le tube est fixé sur une plateforme agitatrice et laissé sous agitation constante à 200 tours/minute pendant 4 heures. A la fin du temps de dépôt, l'échantillon est retiré et rincé sous un jet d'éthanol avant d'être séché à l'azote. Si la caractérisation des échantillons n'a pas lieu dans la foulée, il est nécessaire de garder les échantillons sous atmosphère d'azote, par exemple en boîte à gants ou dans un flacon grâce à l'astuce présentée figure 9.6.

9.5 Durées incompressibles pour l'organisation d'un plan d'expérience

La synthèse de nanocubes dure une demi journée. La quantité de nanocubes produite lors d'une synthèse est suffisante pour la fabrication de plusieurs centaines d'échantillons de nanoantennes de 1 cm^2 .

La fabrication de substrats *template-stripped* permet de réaliser une trentaine de substrats d'environ 1 cm^2 à partir d'un wafer de silicium de 4 pouces en une journée. Cette durée comprend la découpe des morceaux de verre, leur nettoyage, l'évaporation métallique, le collage et l'insolation UV.

L'assemblage de SAM nécessite 24h d'immersion du substrat dans la solution de molécules mais le temps effectif de travail pour cette étape est inférieur à une heure. Ceci comprend le dégazage éventuel de l'éthanol anhydre utilisé, la dilution des solutions de molécules, la préparation de l'atmosphère contrôlée dans le flacon, le décollage des substrats et leur immersion. Dans le cas où les molécules utilisées ne sont pas commerciales et sont synthétisées à la demande il faut également compter le temps nécessaire à la synthèse.

Enfin le rinçage et la manipulation des nanocubes pour un dépôt dure une à deux heures auxquelles viennent s'ajouter les quatre heures d'agitation nécessaires à un dépôt homogène.

Caractérisations optiques et morphologiques

Sommaire

10.1 Étude qualitative de l'accroche de nanocubes sur un substrat métallique	98
Influence du temps de greffage de la SAM	98
Résilience des nanoantennes à un rinçage post-dépôt	98
10.2 Étude quantitative de l'influence d'une SAM sur les résonances plasmoniques de cavité	99
Reproductibilité de l'expérience grâce aux SAM	100
Mesure indirecte de l'épaisseur de la cavité par le modèle semi-analytique	101
10.3 Optimisation de l'interaction SAM/nanocubes	103

Dans cette partie III orientée optique, nous souhaitons parvenir à fabriquer et caractériser un absorbeur de nanoantennes à patch qui fonctionne dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Lorsque que nous utilisons des SAM pour créer l'espaceur isolant des cavités, elles n'ont alors qu'un rôle mécanique. Il s'agit simplement de chaînes alcanes de différentes longueurs terminées par des fonctions thiols. Une fois cette propriété mécanique démontrée, nous complexifierons l'architecture moléculaire pour y intégrer des fonctionnalités électroniques, ce qui fera l'objet de la partie IV. Dans ce chapitre je présente ce qu'il est possible de réaliser en utilisant simplement des molécules de type alcanedithiol commerciales pour la réalisation de nanoantennes à patch à partir de solutions colloïdales de nanocubes en argent. Ces molécules n'ayant aucun rôle électronique, leur assemblage n'est pas caractérisable par des méthodes d'électrochimie. La très faible épaisseur des SAM les rend également très difficiles à caractériser par ellipsométrie. Un moyen de caractérisation directe dont nous ne disposons pas durant cette étude est la spectrométrie photoélectronique par rayon X (XPS) [111]. Cependant il est possible de procéder à des caractérisations indirectes en observant le comportement de l'accroche de nanocubes sur ces surfaces fonctionnalisées. Ces caractérisations indirectes seront présentées dans ce chapitre, en commençant par une étude qualitative d'observation d'échantillon par MEB, avant de présenter des résultats quantitatifs où la présence de SAM peut être déduite des résonances plasmoniques des cavités créées par l'assemblage des nanocubes qui sera mesurée par spectrophotométrie. Enfin nous verrons que la qualité de ces résonances peut être optimisée en jouant sur l'étape de synthèse de nanoparticules dans le but de rendre les nanocubes plus sensibles au procédé de rinçage, ce qui facilite leur accroche moléculaire et produit des cavités plus fines.

10.1 Étude qualitative de l'accroche de nanocubes sur un substrat métallique

Remarque 1 : toutes les images MEB présentées dans ce chapitre sont représentatives de plusieurs échantillons. Elles ont toutes (sauf mention contraire) le même grossissement ($\times 50\,000$) pour pouvoir être comparées sans biais.

Influence du temps de greffage de la SAM

Au chapitre 9 j'ai montré que le greffage des nanocubes était possible sur une surface métallique nue, avant même qu'elle ne soit fonctionnalisée. La première expérience présentée ici vise à comparer les résultats de greffage en fonction de la présence de SAM sur le substrat et en faisant varier le temps de fonctionnalisation (*i.e.* le temps pendant lequel le substrat a été immergé dans la solution de SAM avant d'être mis en contact avec la solution de nanocubes).

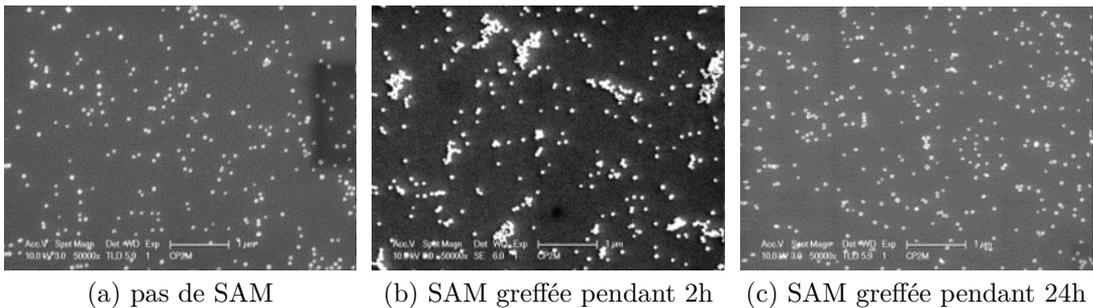


Figure 10.1 – Influence de la présence et de la densité de la SAM sur le greffage de nanocubes

Sur la figure 10.1(a) on observe une population de nanocubes polydispersés sur le substrat d'or non fonctionnalisé. La polydispersion des cubes et leur densité sont très similaires à celle de l'image (c) où les cubes sont cette fois déposés sur une SAM d'octanedithiols ($\text{HS}(\text{CH}_2)_8\text{SH}$ abrégé 8DT) assemblée durant 24h. Seule l'image (b), où la fonctionnalisation a seulement duré 2h, présente un aspect légèrement perturbé par l'apparition d'agrégats. Nous constatons donc qu'il n'y a pas de différence majeure dans la densité du greffage lorsqu'une SAM est utilisée, mais qu'une fonctionnalisation trop hâtive conduit à un assemblage de nanocubes moins homogène. Cette inhomogénéité est ici attribuée à la faible densité de la SAM qui n'a pas encore atteint sa densité maximale et qui doit donc présenter de nombreuses zones où ont lieu un désordre moléculaire.

Résilience des nanoantennes à un rinçage post-dépôt

Toujours avec l'objectif de mieux comprendre le phénomène de greffage des nanocubes sur un substrat métallique avec et sans SAM, la figure 10.2 montre l'effet d'une centrifugation des échantillons de nanoantennes dans de l'eau. L'objectif de cette manipulation est d'observer la résilience du greffage à un rinçage. En effet, on pourrait s'attendre à ce que les nanocubes qui se greffent sur la surface métallique non fonctionnalisée soient simplement déposés sans véritable accroche et soient donc faciles à retirer du substrat, ou soient même volatiles à l'air ce qui impliquerait des mesures de précautions particulières lors de leur manipulation. Nous comparons sur la figure 10.2 les morphologies de deux échantillons de nanoantennes, l'un non fonctionnalisé (image (a)), l'autre fonctionnalisé avec une SAM d'octanedithiols pendant 24h (image (b)), avant ((a) et (b)) et après ((c) et (d)) une centrifugation de ces échantillons dans de l'eau pendant deux minutes à 8000 tours/minute. Nous constatons sur les images (c) et (d) que le rinçage à la centrifugeuse ne permet pas d'observer de différence significative sur la densité de cubes déposés sur les surfaces.

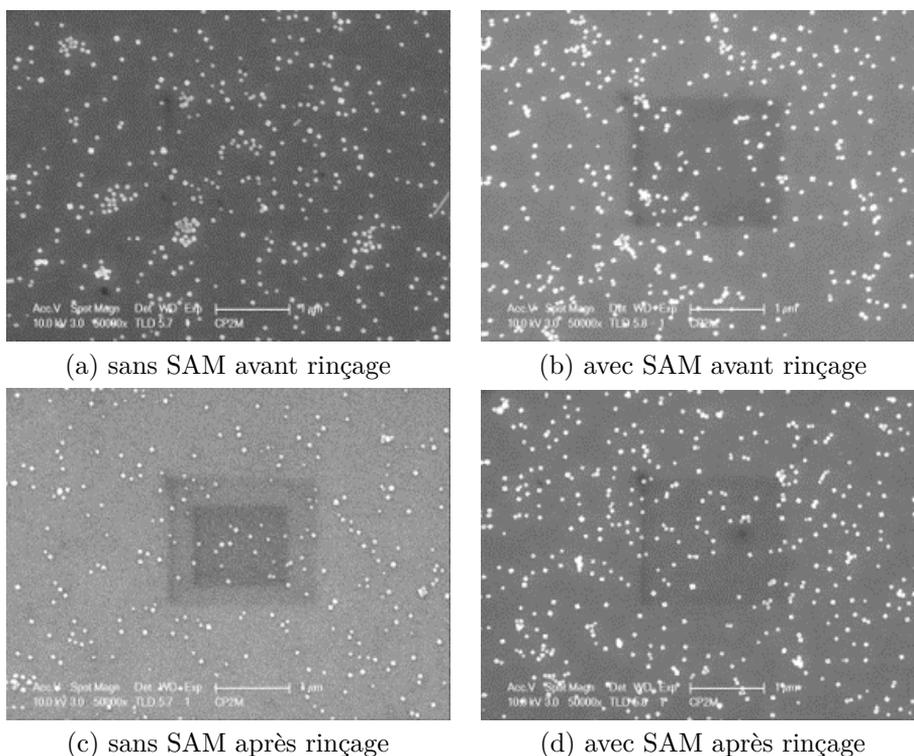


Figure 10.2 – Influence du nombre de cycles de rinçage sur la polydispersion des cubes déposés

Que ce soit sur la densité des cubes greffés ou sur leur résilience au lavage, la présence d'une SAM ne semble pas avoir d'influence dramatique sur la qualité des échantillons fabriqués. L'hypothèse de son utilité comme auxiliaire au greffage des nanocubes ne peut donc être validée par ces premières observations qualitatives.

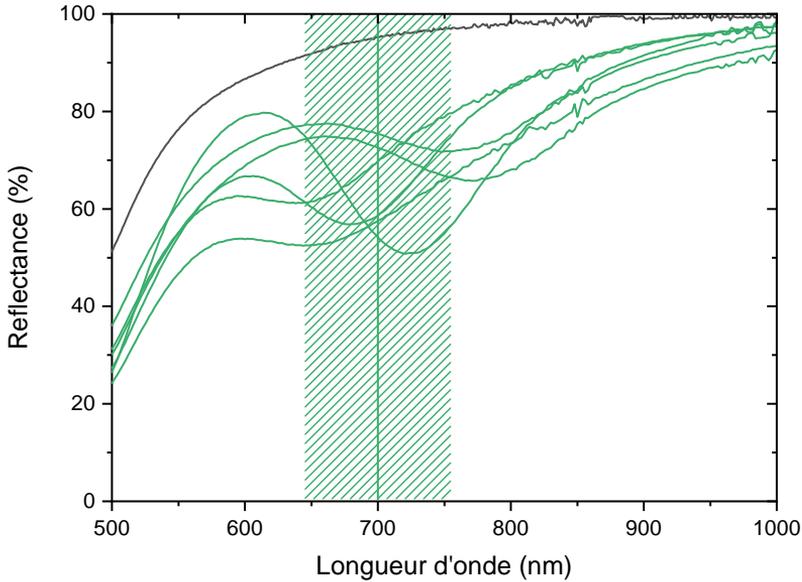
10.2 Étude quantitative de l'influence d'une SAM sur les résonances plasmoniques de cavité

Pour obtenir une information quantitative sur le greffage de nanocubes sur une surface métallique, il est possible de mesurer le spectre de réflectance des échantillons de nanoantennes grâce à un spectrophotomètre.

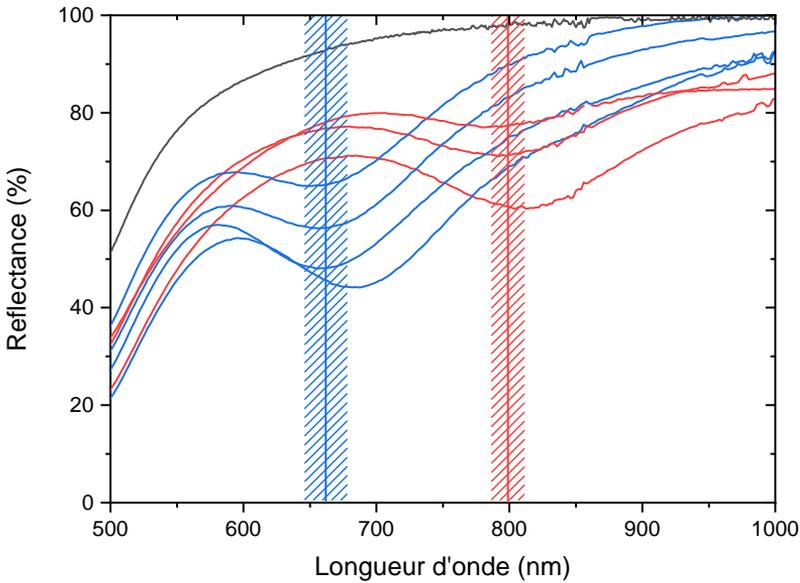
Remarque 2 : Le spectrophotomètre utilisé dans ces expériences est un Perkin Elmer 950s doté d'une sphère intégrante dans laquelle se réfléchit la lumière reçue sous une incidence de 8° par l'échantillon étudié. Cet angle d'incidence est nécessaire pour éviter que la contribution spéculaire de la réflectance ne soit pas renvoyée dans l'orifice par lequel est injecté le faisceau incident.

Remarque 3 : Tous les échantillons étudiés ont été mesurés dans l'heure qui a suivi leur fabrication pour limiter tout risque d'oxydation des nanoparticules en argent.

Remarque 4 : Chaque courbe de réflectance tracée représente un échantillon différent fabriqué avec la même solution mère de nanocubes, le même batch de molécules auto-assemblables et le même batch d'échantillons *template-stripped*. Cette approche est nécessaire pour tirer une conclusion sur la reproductibilité de l'expérience.



(a) Nanocubes et leur coquille de PVP seuls



(b) Nanocubes et leur coquille de PVP déposés sur des SAM de 8DT et de 16DT

Figure 10.3 – Mesures de réflectances d’un (a) substrat *template stripped* d’or (ligne noire) et d’échantillons de nanoantennes à patch créés à partir de nanocubes de 46 nm de côté déposés directement sur un substrat d’or sans SAM et (b) d’échantillons de nanoantennes à patch créés à partir de nanocubes de 46 nm de côté déposés sur des SAM de 16DT (lignes bleues) et de 8DT (lignes rouges)

Reproductibilité de l’expérience grâce aux SAM

Figure 10.3 (a) sont présentées plusieurs courbes de réflectance qui correspondent toutes à des échantillons de nanoantennes fabriquées à partir de nanocubes d’argent simplement déposés sur un

substrat d'or non fonctionnalisé. Comme détaillé au chapitre 9, les nanocubes rincés sont toujours recouverts d'une fine couche de PVP de 3 à 5 nm d'épaisseur. Cette couche de surfactant joue ici le rôle d'espaceur optique qui permet la création d'une cavité dont l'épaisseur δ est égale à l'épaisseur de PVP résiduelle autour des cubes. La résonance plasmonique de cavité qui est observable par une chute de réflectance se manifeste alors systématiquement à des longueurs d'ondes différentes. Nos modèles présentés au chapitre 5 montrent qu'un décalage du pic de la résonance de 100 nm correspond à une variation d'épaisseur supérieure à 1 nm. Nous pouvons donc conclure que lorsque les nanocubes sont déposés sur un substrat non fonctionnalisé, la position de la résonance de cavité qui en résulte est fortement influencée par une variation de l'épaisseur de la couche de PVP qui entoure les cubes. Même en utilisant la même solution mère de nanocubes et en procédant au même protocole de rinçage des cubes, il est manifestement très difficile de parvenir à une bonne reproductibilité sur l'épaisseur résiduelle de surfactant autour des particules. La zone hachée en vert sur la figure 10.3 (a) correspond à deux fois l'écart type calculé sur les positions des résonances de l'ensemble des échantillons mesurés. Il est ici de $2\sigma_{TS} = 55$ nm.

Si l'influence de la SAM n'était pas visible sur les premières caractérisations décrites dans la section 10.1, il en va tout autrement des résultats de spectrophotométrie présentés figure 10.3 (b). Ici nous pouvons constater que les positions des résonances de cavité sont clairement discriminées en deux jeux de courbes en fonction de l'épaisseur de la SAM utilisée pour fonctionnaliser le substrat : HS(CH₂)₁₆SH (ou 16DT, en bleu) et HS(CH₂)₈SH (ou 8DT, en rouge). Les molécules de 8DT ont une chaîne de 8 carbones quand les molécules de 16DT ont une chaîne de 16 carbones et sont donc deux fois plus longues. Cette différence de longueur de chaîne se retrouve dans l'épaisseur de la SAM et d'après le modèle développé au chapitre 5, les positions des résonances de cavités des courbes bleues et rouges corroborent la présence de cavités plus fines dans le cas des SAM de 8DT. En effet, à largeur de cavité égale, plus la cavité a une épaisseur δ faible, plus la résonance est déplacée vers l'infrarouge. Au delà de la cohérence des positions des pics d'absorption de ces échantillons, il est intéressant de remarquer que l'écart type calculé sur la variation des positions de ces pics a été significativement réduit par rapport à celui calculé dans le cas de nanoantennes fabriquées sans SAM. Il est ainsi de $2\sigma_{16DT} = 16$ nm pour les échantillons à base de SAM en 16DT, et de $2\sigma_{8DT} = 12$ nm pour les échantillons à base de SAM en 8DT (voir tableau 10.1). L'utilisation de SAM dithiolées permet ainsi un gain de reproductibilité sur la fabrication de nanoantennes à base de solutions colloïdales de nanocubes en argent. Cet aspect est particulièrement intéressant car la fabrication de nanoantennes à patch à base de nanoparticules a pour principal intérêt son faible coût et sa simplicité de fabrication, mais la précision des résultats obtenus était jusqu'ici bien inférieure à celle attendue des procédés plus lourds de fabrication par lithographie. Nous montrons donc par ces résultats qu'il est possible de parvenir à une nette amélioration du contrôle de la résonance de cavité qui a lieu dans les échantillons produits à partir de nanoparticules.

Remarquons enfin sur la figure 10.4 que les images MEB des trois cas étudiés en spectrophotométrie montrent des dépôts denses, homogènes et polydispersés où il est néanmoins impossible de distinguer une différence significative selon la présence ou l'absence de SAM.

Mesure indirecte de l'épaisseur de la cavité par le modèle semi-analytique

Une autre remarque peut être faite à partir de l'analyse des résultats de la figure 10.3. Si l'on s'attarde sur la position moyenne des pics de résonance de cavité dans les trois cas (sans SAM, avec 16DT et avec 8DT), on constate que les échantillons fabriqués avec une SAM de 8DT ont une position de résonance moyenne décalée d'environ 100 nm vers l'infrarouge par rapport à celle des échantillons non fonctionnalisés. Ceci signifie que les nanocubes sont greffés plus près de la surface lorsqu'ils sont déposés sur la SAM de 8DT que lorsqu'ils sont déposés directement sur la surface métallique. Cette

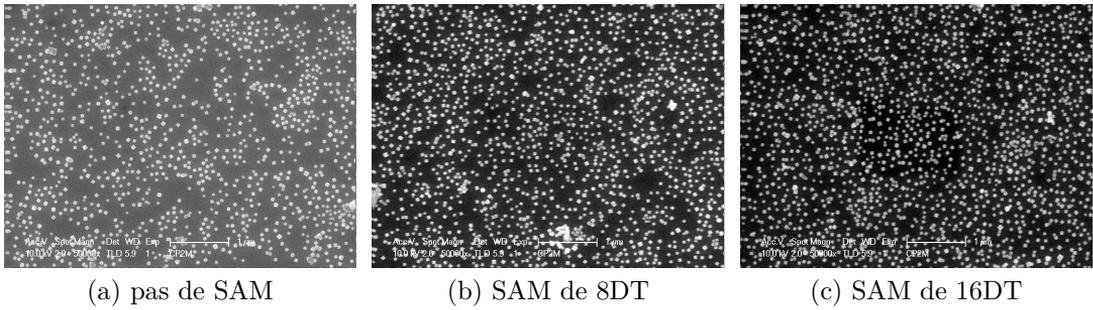


Figure 10.4 – Images MEB de substrats (a) sans SAM, (b) avec une SAM de 8DT et (c) avec une SAM de 16DT dont les courbes de réflectances sont présentées figure 10.3

observation nous conduit à émettre l’hypothèse que la reproductibilité accrue des échantillons qui comportent des SAM provient d’une accroche moléculaire rendue possible par l’affinité du groupe thiol qui affleure à la surface de la SAM avec le métal des nanocubes. Comme il a déjà été rapporté dans la littérature [112], des molécules thiolées peuvent provoquer un échange de ligand avec le PVP qui entoure des nanoparticules. Cet échange peut être total dans le cas de nanoparticules en solution mises au contact de molécules thiolées en excès. Dans notre cas nous formulons l’hypothèse que l’échange est partiel car les positions des résonances correspondent théoriquement à des épaisseurs qui sont toujours supérieures à l’épaisseur attendue des SAM utilisées. En effet Akkerman *et al.* [108] suggèrent des longueurs de molécules de 14 et 25 Å pour des molécules de 8DT et 16DT respectivement, ce qui, une fois multiplié par l’angle de greffage d’environ 40° entre les thiols et l’or précédemment évoqué, mène à des épaisseurs de SAM de 1 et 2 nm pour les molécules de 8DT et de 16DT respectivement. Or en utilisant le modèle non-local décrit au chapitre 5, les épaisseurs correspondantes aux positions des résonances expérimentales sont trouvées à 2,5 et 4,2 nm pour les cavités à base de 8DT et de 16DT respectivement (voir tableau 10.1). La différence d’épaisseur de cavité δ entre les trois cas étudiés suggère donc que les monocouches permettent un remplacement partiel de PVP sur la base des cubes sans toutefois parvenir à un remplacement total qui signifierait l’adsorption des thiols sur la surface d’argent des cubes.

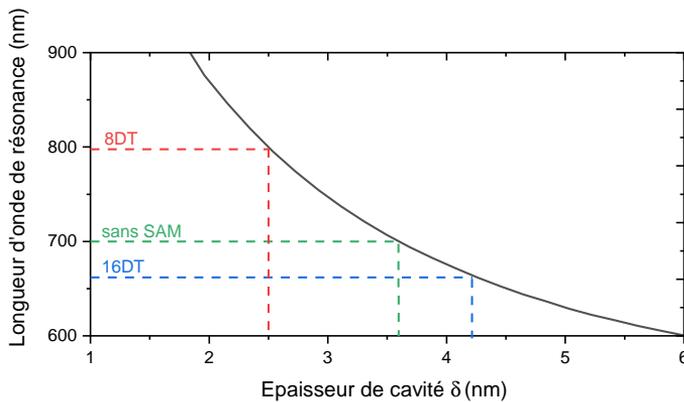


Figure 10.5 – Relation entre longueur d’onde de résonance et épaisseur de cavité théorique calculée à partir du modèle non-local décrit au chapitre 5.

En conclusion, nous avons mis en évidence que l’utilisation de SAM dithiolées était un moyen d’améliorer significativement la reproductibilité de fabrication de nanoantennes à patch à partir de solutions colloïdales de nanocubes en contrôlant l’épaisseur des cavités réalisées. Si nos résultats montrent

Echantillons	Position moyenne de la résonance	Épaisseur moyenne δ de la cavité (estimée)
8DT	799 ± 12 nm	2.5 ± 0.1 nm
16DT	662 ± 16 nm	4.2 ± 0.2 nm
Sans SAM	700 ± 55 nm	3.6 ± 0.6 nm

Tableau 10.1 – Positions des résonances de cavité et épaisseurs de cavités correspondantes

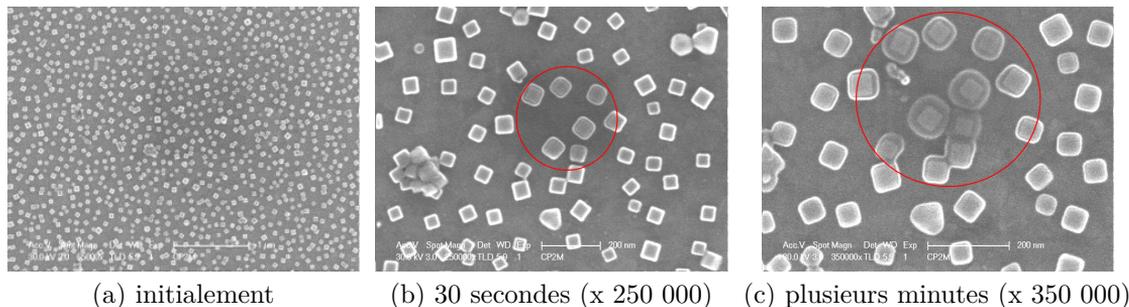


Figure 10.6 – Mise en évidence de la couche de PVP résiduelle autour de cubes ayant subi 3 cycles de rinçage. Les temps indiqués sont les temps d'exposition au faisceau d'électrons.

que l'échange de ligand entre la SAM et le PVP qui entoure les cubes n'est pas total, ils démontrent néanmoins que l'utilisation de SAM dites *courtes* (i.e. d'une taille de 1 nm) permet une réduction de l'épaisseur de la cavité par rapport au cas limite de nanoparticules rincées et déposées sans SAM, où l'épaisseur de la cavité est déterminée par l'épaisseur résiduelle de PVP qui entoure les cubes et qui ne peut être retirée en deçà de 3 nm. Ces résultats sont donc aussi intéressants pour la communauté qui étudie les phénomènes non-locaux, car il a été montré que la non-localité apparaît fortement dans des cavités résonantes d'épaisseurs inférieures à 5 nm [74].

10.3 Optimisation de l'interaction SAM/nanocubes

Pour aller plus loin dans le remplacement de ligand et donc vers l'adsorption directe des thiols sur les nanocubes, nous nous sommes penchés sur les moyens de favoriser le remplacement du PVP par les SAM.

En particulier, l'observation d'échantillons au MEB dans des conditions de balayage intense (source d'électron réglée à 30 kV) a permis de mettre en évidence la quantité résiduelle de PVP. On observe figure 10.6 (b) et (c) que la coquille de PVP est comme fondue à mesure que le temps d'exposition au faisceau d'électrons augmente. On finit alors par distinguer la forme carrée des cubes au milieu de ce qui ressemble à une flaque de PVP. La figure 10.7 permet de comparer ces images avec des échantillons similaires où les cubes ont été cette fois lavés à 6 reprises, soit deux fois plus que lors du protocole classique. L'image (a) est déjà apparue au chapitre 9 lorsque nous nous intéressions à l'optimum de rinçage. Sur les images (b) et (c) nous pouvons observer un agrégat de deux cubes où l'enveloppe de PVP fondue est bien plus fine que dans le cas des cubes rincés 3 fois et ne présente pas d'évolution significative au bout de plusieurs minutes d'exposition. Ces images confirment que l'épaisseur résiduelle de PVP autour des cubes rincés selon le protocole classique (3 cycles) demeure importante et corroborent l'explication selon laquelle la couche de surfactant empêche le remplacement total de ligand lors du greffage des cubes.

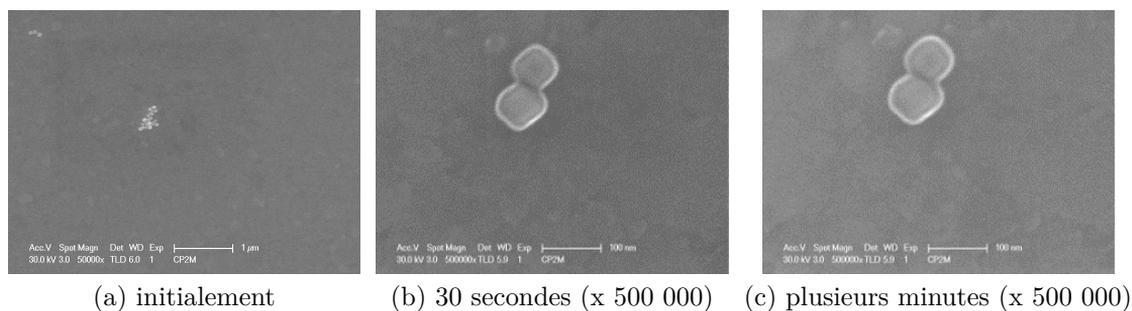


Figure 10.7 – Mise en évidence de la couche de PVP résiduelle autour de cubes ayant subi 6 cycles de rinçage. Les temps indiqués sont les temps d'exposition au faisceau d'électrons.

Forts de ce constat nous avons à nouveau travaillé avec les chimistes du CINAM spécialisés dans la synthèse de nanoparticules métalliques pour modifier la fin du protocole de synthèse dans le but de rendre le PVP résiduel plus sensibles au rinçage. Nous espérons ainsi obtenir des cubes qui permettent le rinçage d'une plus grande quantité de PVP en excès sur leur enveloppe, sans pour autant compromettre leur polydispersion. En remplaçant l'acétone par l'eau lors du rinçage de fin de synthèse, nous supposons qu'une plus faible quantité de PVP pourrait alors se maintenir autour des cubes et qu'ils seraient donc plus sensibles au rinçage avant leur dépôt ainsi qu'au remplacement de ligand lors du contact avec une SAM dithiolée [99]. La figure 10.8 montre le même type d'expérience que celle décrite précédemment figure 10.3 : chaque courbe en couleur correspond à l'assemblage de nanocubes sur une surface d'or *template-stripped* avec différentes conditions de fonctionnalisation (sans SAM, avec une SAM courte de 8DT ou une SAM plus longue de 16DT). Cette fois, deux pics d'absorption sont clairement observables sur chacune des courbes contre un seul auparavant sur la figure 10.3. L'apparition d'un deuxième pic est attribué à un ordre supérieur de résonance dans la cavité plasmonique comme ceux prédits théoriquement par la figure 5.3. Nous avons vu au chapitre 7 que tous les ordres de résonance prédits théoriquement n'étaient pas observables en réalité du fait des symétries du champ EM qu'ils imposent dans la cavité et qui sont parfois incompatibles avec l'onde excitatrice incidente sur le substrat. En suivant cette logique, les deux premiers modes observables expérimentalement sont les modes notés 10 (mode fondamental) et 20. Le mode 11 est lui rendu théoriquement impossible à coupler en incidence normale de par sa symétrie.

L'apparition du deuxième pic de résonance corrobore bien l'hypothèse selon laquelle les nanocubes employés pour cette expérience sont plus adaptés à l'échange de ligand entre le PVP et la SAM. En effet dans chacun des trois cas étudiés, le pic d'absorption du mode fondamental a été nettement décalé vers l'infrarouge par rapport à la moyenne des expériences de la figure 10.3. Ce décalage du mode fondamental est mesuré à 180 nm pour l'échantillon 16DT, 150 nm pour le 8DT et 160 nm pour l'échantillon sans SAM. Comme expliqué précédemment et illustré par la figure 10.5, le décalage des pics vers l'infrarouge est lié à un amincissement de la cavité. Il est donc clair que la synthèse de nanocube optimisée a permis de retirer une plus grande quantité de PVP autour des cubes lors de leur rinçage et de favoriser leur interaction avec la SAM pour obtenir un greffage à plus faible distance du substrat.

La deuxième remarque importante que nous pouvons faire sur les résultats de la figure 10.8 est que les pics d'absorption de l'échantillon 8DT et de l'échantillon sans SAM sont localisés sensiblement aux mêmes endroits : 750 nm et 950 nm pour l'échantillon 8DT, 754 nm et 960 nm pour l'échantillon sans SAM. Ceci indique que les cubes greffés sur une SAM de 8DT (environ 1 nm d'épaisseur) sont à la même distance du substrat que les cubes accrochés sur le substrat non fonctionnalisé avec leur enveloppe de PVP résiduelle.

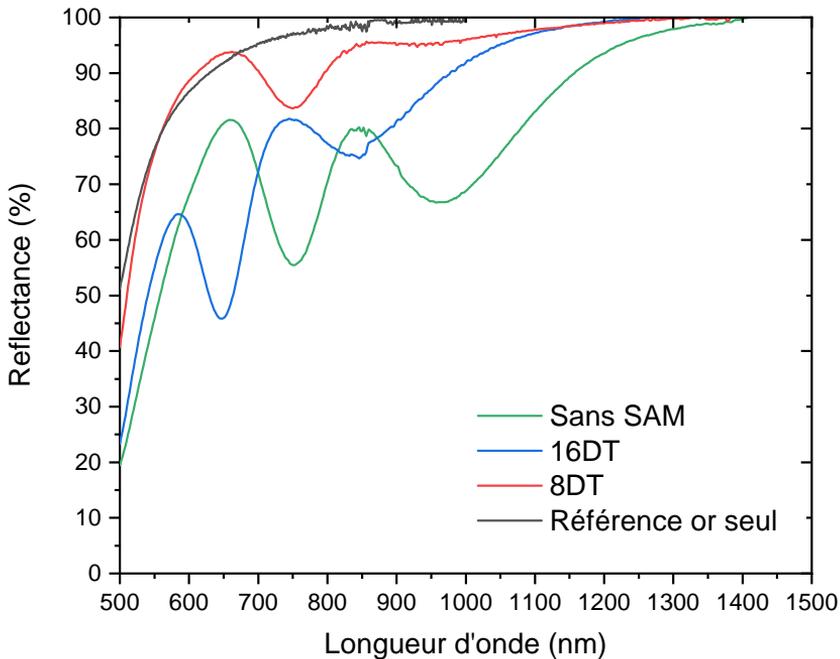


Figure 10.8 – Mesures de réflectances d’un substrat *template stripped* d’or (ligne noire), d’échantillons de nanoantennes à patch créées à partir de nanocubes de 48 nm de côté déposés directement sur un substrat d’or sans SAM (ligne verte) ou sur des SAM de 16DT (ligne bleue) et de 8DT (ligne rouge)

Comme expliqué plus haut, nous avons des raisons théoriques de penser que les deux modes observés correspondent au mode fondamental et au mode d’ordre 20. Cependant, lorsque nous confrontons les longueurs d’ondes de résonance de ces pics avec les modèles théoriques non-locaux présentés au chapitre 5, le couple de modes fondamental et 20 ne permet pas de retrouver précisément les longueurs d’ondes de résonances expérimentales pour une épaisseur de cavité donnée. Il est cependant possible de trouver des épaisseurs qui donnent un compromis avec les positions des pics expérimentaux. La figure 10.9 et le tableau 10.2 illustrent une tentative d’accorder une épaisseur de cavité fixe pour un couple de mode théorique (fondamental et 11 ou fondamental et 20). Il est alors visible que le choix du couple de mode (fondamental ; 20) conduit à une sous-estimation de la longueur d’onde de résonance du pic d’ordre supérieur et une sur-estimation de la longueur d’onde du mode fondamental. A l’inverse, le choix du couple de mode (fondamental ; 10) mène à une sur-estimation de la longueur d’onde du pic d’ordre supérieur et une sous-estimation de celle du pic fondamental. Comme les mesures expérimentales de réflectance de la figure 10.8 sont faites avec un spectrophotomètre dans lequel l’échantillon est éclairé avec un angle de 8° , il est également possible que le mode 11 puisse être observé. En effet, lorsque l’éclairement n’est plus en incidence normale, les modes formés dans la cavité perdent leur symétrie et l’observation du mode 11 devient par exemple possible [89][81]. Cependant cet angle d’incidence paraît suffisamment faible pour empêcher l’apparition de modes supplémentaires et la forte absorption des deuxièmes modes observés vis à vis des modes fondamentaux sur les mesures expérimentales rend cette hypothèse peu probable.

En conclusion sur cette section, nous avons montré qu’une optimisation de la synthèse des nanocubes permettait d’améliorer leur interaction avec la SAM grâce à leur plus grande sensibilité à l’étape de rinçage. Cette amélioration se traduit par un amincissement systématique des cavités résonantes créées

lors du greffage des nanocubes sur une surface fonctionnalisée ou non par une SAM dithiolée. En revanche l'accord entre ces expériences et la relation théorique entre l'épaisseur d'une cavité et les longueurs d'ondes de résonances des différents modes qui s'y établissent est décevante et ne permet pas de remonter à des épaisseurs de cavités qui satisfassent précisément les positions des pics d'absorptions expérimentaux. De plus, à la différence des expériences présentées sur la figure 10.3, il nous a été ici impossible de conclure quant à la reproductibilité de la position de ces pics d'absorption car les échantillons produits dans ce but ont systématiquement donné des spectres de réflectance similaires à celui d'un substrat d'or seul. Les raisons de cette série d'expériences ratées restent floues, mais nous pouvons émettre l'hypothèse que ces difficultés seraient liées à des substrats *template-stripped* de moins bonne qualité, étant donné que nous avons dû changer de matériel d'évaporation pour leur fabrication en janvier 2019. Notons donc ici à nouveau l'importance cruciale de l'optimisation du procédé de dépôt métallique dans la fabrication de substrat pour garantir un état de surface en accord avec les caractérisations AFM présentées au chapitre 9.

	Compromis proposé	Pics expérimentaux 8DT	Compromis proposé	Pics expérimentaux 16DT
Modes 20 / Fondamental	704 nm / 978 nm pour $\delta = 1.4$ nm	750 nm / 950 nm	635 nm / 868 nm pour $\delta = 2$ nm	645 nm / 840 nm
Modes 10 / Fondamental	784 nm / 933 nm pour $\delta = 1.6$ nm		811 nm / 683 nm pour $\delta = 2.4$ nm	

Tableau 10.2 – Positions des résonances de cavité et épaisseurs possibles pour les cavités correspondantes.

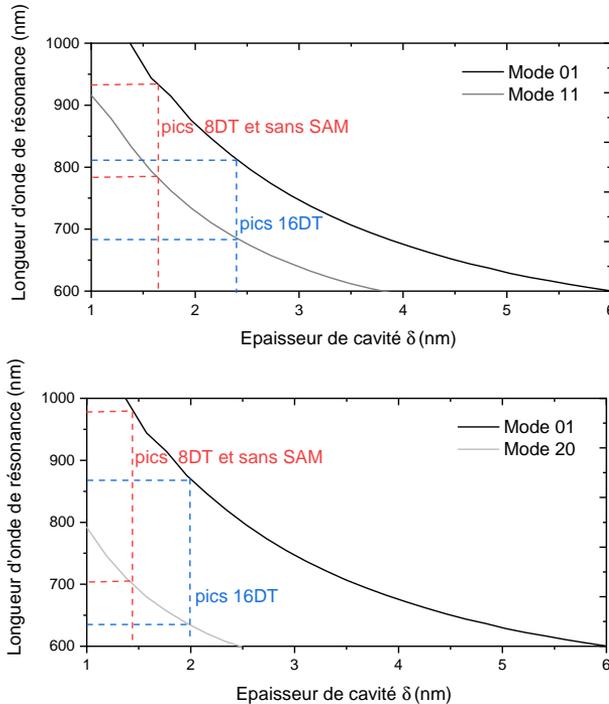


Figure 10.9 – Relation entre longueur d'onde de résonance et épaisseur de cavité théorique calculée à partir du modèle non-local décrit au chapitre 5 (lignes en nuance de gris) et interprétation possible de la position des pics d'absorption expérimentaux de la figure 10.8 (lignes en pointillés rouges et bleus) dans le cas des couples de modes 01 et 11 (haut) ou 01 et 20 (bas).

Cas particulier d'un réseau périodique

Sommaire

11.1 Périodicité et plasmon de surface, approche théorique	107
Couplage d'un plasmon de surface grâce à une structure périodique	107
Plasmon de surface et plasmon de cavité : l'accord impossible	109
11.2 Réalisation d'un réseau de nanocubes périodique <i>via</i> un procédé de nanoimprint	110
Fabrication d'un substrat nanotexturé	110
Dépôt de nanocubes et remplissage des cavités	111

Les résultats expérimentaux présentés jusqu'ici sont tous issus d'échantillons où l'arrangement des nanoparticules est aléatoire. Sur ces échantillons, la présence des nanocubes permet de diffuser la lumière incidente pour que des composantes de vecteurs d'ondes parallèles à la surface puissent exister, même dans le cas de l'incidence normale. Au chapitre 4, nous avons évoqué la possibilité de contrôler plus finement l'interaction lumière-matière à la surface de l'échantillon, en introduisant un réseau dont la période détermine la fréquence de couplage d'un plasmon de surface (SPP). Des études se sont récemment penchées sur le couplage entre ce plasmon de surface et le plasmon de cavité qui apparaît sous les nanocubes [47][113]. Une première approche intuitive pourrait mener à penser que l'amplitude de la résonance de cavité pourrait être améliorée s'il était possible d'accorder la période du réseau nanoparticulaire de manière à provoquer la propagation de plasmons de surface à la longueur d'onde de résonance de la cavité. On alimenterait ainsi la cavité résonante avec des plasmons de surface sélectionnés pour donner le meilleur couplage avec la taille de la cavité en question. Nous verrons que cette approche est en fait peu intéressante du fait d'un phénomène d'hybridation de modes qui se produit entre les plasmons de surface et ceux de cavité [47]. Ce phénomène donne lieu à une zone dite d'anti-croisement des modes que nous observons clairement par des simulations FDTD. Néanmoins, l'approche périodique possède d'autres avantages qui pourraient à terme s'avérer très intéressants pour améliorer les propriétés électriques d'un dispositif rectificateur complet.

11.1 Périodicité et plasmon de surface, approche théorique

Couplage d'un plasmon de surface grâce à une structure périodique

Reprenons tout d'abord une figure similaire à celle présentée figure 4.2 au chapitre 4. La figure 11.1 montre la relation de dispersion d'une interface air/or selon le modèle de Drude. Lorsque la surface

métallique est texturée périodiquement avec une période P , par exemple *via* un réseau en créneau, le vecteur d'onde du réseau réciproque de norme $k_{SPP} = \frac{2\pi}{P}$ vient s'ajouter à la composante k_x du vecteur d'onde incident parallèle à la surface [70]. Pour un réseau donné de période P , la relation de dispersion $\omega = f(k_x)$ est ainsi translatée d'une quantité $\frac{2\pi}{P}$. En conséquence, il est désormais possible de coupler un vecteur d'onde tangentiel à l'interface et ce même dans le cas de l'incidence normale où $k_x = 0$. Au croisement de la relation de dispersion et de la droite $k_x = \frac{2\pi}{P}$, on peut lire la pulsation du plasmon de surface provoqué par la périodicité P et on connaît alors la fréquence de l'onde nécessaire à son excitation.

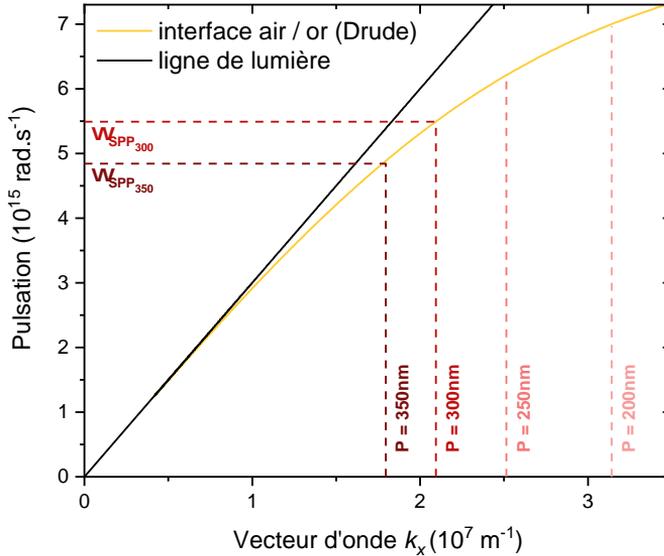


Figure 11.1 – Relation de dispersion théorique d’une interface air/or et visualisation des valeurs de $k_{SPP} = \frac{2\pi}{P}$ dans le cas d’une incidence normale.

Une autre remarque peut maintenant être faite sur le couplage d’un SPP à une interface diélectrique/métal : en ce qui concerne la sélectivité des composantes k_{SPP} couplées, seule la périodicité du réseau importe. Ainsi, un réseau de créneaux incrustés dans le métal supportera un SPP à la même fréquence qu’un réseau de nanoparticules disposées avec la même périodicité (voir figure 11.2). De plus, la présence d’une cavité n’interférera pas avec la valeur de k_{SPP} et il est possible de travailler sur l’ingénierie du plasmon de surface et du plasmon de cavité de manière indépendante. Dans le cas où l’on voudrait s’affranchir de l’effet d’un plasmon de surface tout en conservant d’autres bénéfices d’une périodicité, il est également possible de concevoir un réseau avec une période qui mène à un ω_{SPP} en dehors de la plage de fréquence étudiée. C’est par exemple ce que nous avons fait lorsque nous avons simulé les nanoantennes à patch au chapitre 7 : simuler un ensemble de cavités soutenues par des nanocubes est plus simple lorsque la simulation est considérée comme périodique, mais la période choisie permettait de s’affranchir du pic d’absorption supplémentaire qui aurait pu apparaître sur la gamme spectrale considérée.



Figure 11.2 – Schéma illustratif de l’équivalence entre un réseau métallique et un échantillon d’antennes patch à nanocubes

Plasmon de surface et plasmon de cavité : l'accord impossible

Pour observer l'interaction entre plasmons de surface et plasmons de cavité, une série de simulations FDTD a été réalisée dans le cas d'un réseau périodique de nanocubes de 60 nm de côté en argent formant des cavités de $\delta = 2\text{ nm}$ d'épaisseur sur une surface d'argent. Le choix de la surface en argent découle de sa plus faible absorption vis-à-vis de l'or dans l'extrémité bleue du visible, ce qui rend l'observation des plasmons de surface plus aisée car le contraste y est plus marqué. Sur la figure 11.3.b, nous pouvons visualiser le maximum d'absorbance d'un plasmon de cavité dont la longueur d'onde de résonance reste inchangée à mesure que la période varie (ligne pointillée blanche). L'absorption due au plasmon de surface est quant à elle décalée vers le rouge à mesure que la période augmente (ligne pointillée rouge). Lorsque les deux phénomènes ont lieu à des longueurs d'ondes proches (ici, pour des périodes autour de 500 nm), on assiste à l'apparition d'une zone dite d'anti-croisement où les deux types de résonances sont séparés par une différence de longueur d'onde minimale de 25 nm . Cet écart correspond ici à une différence d'énergie de 87 meV qualifiée de *splitting* qui témoigne du couplage des deux résonances comme il a été précédemment observé dans la littérature [47][114]. Une analogie peut être dressée entre ce *splitting* et la différence de fréquence de résonance de deux oscillateurs mécaniques couplés par rapport à leur fréquence de résonance propre lorsqu'ils oscillent indépendamment l'un de l'autre. On remarque également que les valeurs d'absorbances maximales sont atteintes lorsque les deux plasmons sont découplés. Une conséquence directe de cet effet s'observe sur la figure 11.3.a, où ont été tracées les valeurs d'amplifications maximales du champ électrique normal relevées à la surface du substrat dans la cavité. Lorsque la période du réseau est adaptée au couplage des plasmons de surface et de cavité, le champ électrique qui s'y établit diminue subitement d'environ 20%. Cette observation permet d'invalider l'hypothèse selon laquelle l'utilisation de plasmons de surface offrirait un moyen d'optimiser l'amplitude de la résonance de cavité dans les nanoantennes à patches. Il est à noter toutefois que lorsque d'autres figures de mérite sont considérées, les réseaux plasmoniques périodiques présentent un grand intérêt pour la compréhension des phénomènes et l'établissement de modèles. Ils offrent également un grand contrôle sur les performances optiques telles que la sélectivité spectrale ou la polarisation et

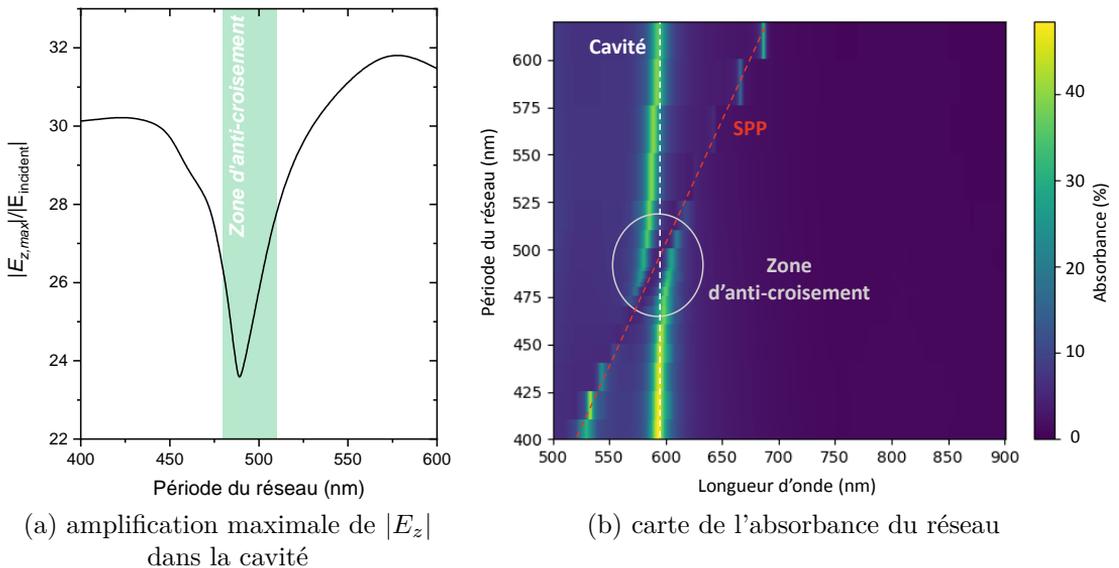


Figure 11.3 – Étude de l'influence de la période du réseau de nanocubes sur le couplage des plasmons de surface et de cavité

permettent de s'affranchir de la lumière rétro-diffusée qui limite l'absorption maximale atteignable sur des échantillons non-périodiques [46][83][115][41][80].

11.2 Réalisation d'un réseau de nanocubes périodique *via* un procédé de nanoimprint

Si l'intérêt optique de la périodicité d'un réseau de nanoparticules et dans notre cas limité à cause de l'hybridation des modes de plasmons de surface et de cavité, les techniques mises en place pour parvenir à un agencement régulier de nanocubes pourraient s'avérer intéressantes d'un point de vue électronique. En effet, dans le cas d'un dépôt de nanoparticules colloïdales, la disposition ordonnée des particules déposées peut être contrôlée au moyen d'un substrat muni d'une matrice sélective qui n'autorise le dépôt que d'un seul nanocube à intervalle régulier. Lorsque cette matrice est choisie dans un matériau isolant, elle permet de réduire le risque de courts circuits lors de mesures électriques et pourrait plus tard faciliter le dépôt d'une électrode supérieure pour réaliser un dispositif complet.

Fabrication d'un substrat nanotexturé

Pour réaliser des échantillons périodiques nous nous sommes appuyés sur une méthode de lithographie par nano-impression (*nanoimprint lithography* en anglais, NIL dans la suite du texte) dans le cadre de notre collaboration avec le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) à Grenoble. Cette méthode est détaillée figure 11.4. A partir d'un wafer de silicium recouvert d'un film de résine photosensible, un motif périodique est insolé par un faisceau d'électron puis révélé en voie liquide. On peut ainsi obtenir des plots de résine qui protégeront le substrat en silicium lors d'une étape de gravure, de manière à obtenir dans le silicium le motif inverse de celui défini par les plots. A la suite de cette étape de gravure, on obtient un moule en silicium qui peut ensuite être utilisé comme un tampon sur des surfaces moins dures comme des couches minces de polymères plastiques chauffées au-delà de leur température de transition vitreuse. Si l'on procède à un dépôt d'une de ces couches minces (dans notre cas, du polyméthacrylate de méthyle, PMMA dans la suite du texte) sur un échantillon métallique comme l'un de ceux décrits dans la section 9.2, on peut alors y creuser des cavités selon le motif inverse de celui du moule. Après une dernière étape de gravure pour éliminer les résidus de PMMA présents

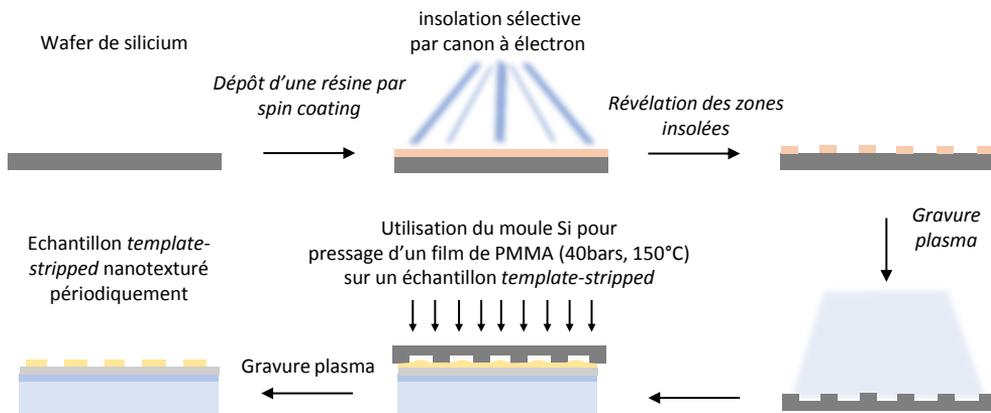


Figure 11.4 – Description schématique du procédé de lithographie nano-imprint adapté à un échantillon *template-stripped*

au fond des cavités creusées, on obtient un substrat où le dépôt de nanoparticules peut s'effectuer de manière sélective avec un agencement contrôlé. La figure 11.5 montre une image MEB d'un échantillon réalisé selon ce protocole au LTM à Grenoble. On y observe des ouvertures mesurées à environ 90 nm de diamètre avec une période de 250 nm . La taille choisie pour ces cavités est telle que les nanocubes que nous réalisons ne puissent y tomber que seuls. Nous évitons ainsi la formation de cavités qui accueilleraient des dimères. Idéalement la forme des cavités devrait être carrée et leur taille à peine supérieure au diamètre d'un cube pour pouvoir contrôler jusqu'à l'orientation des cubes dans le réseau. Ici nous en sommes restés à des cavités circulaires, plus simples à réaliser.

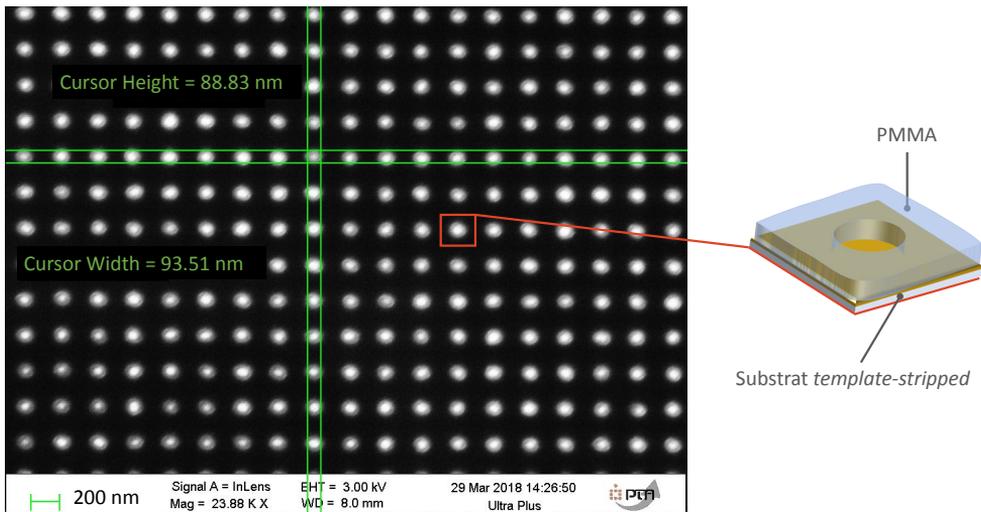


Figure 11.5 – Image MEB d'un substrat template-stripped recouvert d'une couche de PMMA périodiquement nanotexturée imprimée par NIL (remerciements à Maximilien Cottat)

Dépôt de nanocubes et remplissage des cavités

Le protocole de dépôt des nanoparticules en solution dans le cas des échantillons périodiques est très similaire à celui employé pour les échantillons plans. Deux paramètres sont cependant à ajuster : la durée d'agitation lors du dépôt des cubes et le nombre ainsi que la durée des rinçages après le dépôt pour évacuer les cubes non assemblés. Bien que la taille des perforations dans le PMMA du substrat soit supérieure à la taille d'un cube, l'assemblage dans ces trous est plus contraignant que celui sur une surface métallique uniforme et nécessite donc un temps d'agitation supplémentaire. De bons résultats sont ici obtenus à partir de 6h d'immersion des substrats dans les solutions de nanocubes contre 4h seulement pour un dépôt uniforme sur un échantillon classique. Quant à l'effet des rinçages, il peut être observé sur la figure 11.6 où les cubes optimisés pour leur forte sensibilité au lavage de surfactant décrits dans la section 10.3 ont été utilisés. Sur l'image MEB 11.6 (a), on remarque que les nanocubes ont perdu leur forme cubique et que leur densité est très faible. Cette dégradation est attribuée à un temps d'immersion dans le bain à ultrasons trop important lors de l'étape de rinçage qui suit le dépôt. Cette étape est censée permettre aux cubes qui se seraient déposés en dehors des trous d'être évacués de l'échantillon, mais la faible épaisseur de surfactant qui subsiste autour des cubes de ce lot les rend particulièrement sensibles et une exposition de l'ordre d'une cinquantaine de secondes aux ultrasons suffit à perturber leur forme. A l'inverse, la figure 11.6 (b) montre le résultat d'un protocole de rinçages plus court qui préserve la forme des nanocubes mais ne suffit pas à retirer les cubes en excès qui sont déposés en dehors des perforations.

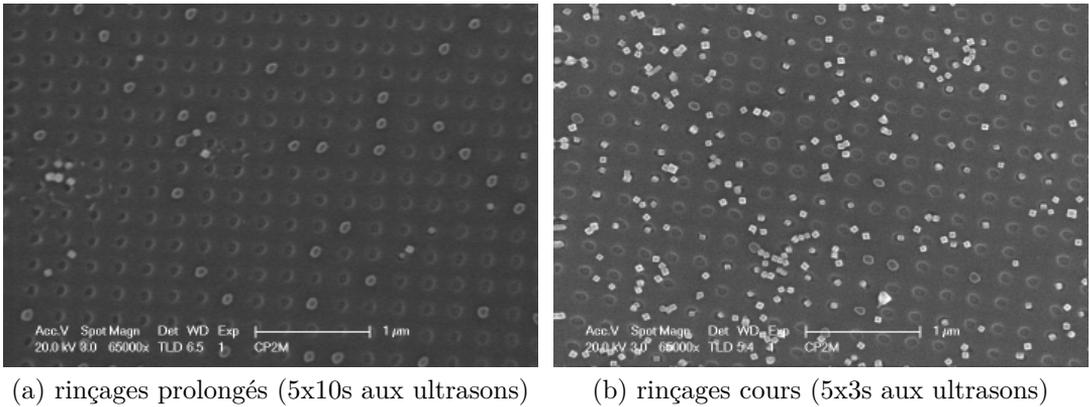


Figure 11.6 – Assemblage de nanocubes sur des substrats texturés avec une solution de cubes issue d’une synthèse optimisée pour sa forte sensibilité au rinçage

Les figures 11.7 (a) et (b) montrent des assemblages beaucoup plus satisfaisants, conséquence de l’utilisation du lot de nanocubes non-optimisés pour le lavage de surfactant. Avec les cubes issus de cette synthèse standard, il est possible d’immerger les échantillons beaucoup plus longtemps dans le bain à ultrasons sans les endommager. Ceci permet de retirer la quasi-totalité des nanoparticules en excès autour des perforations. Les deux images présentées ici proviennent de deux échantillons issus de la même expérience. L’intérêt de l’image (b) est son meilleur contraste, tandis que l’image (a) présente le meilleur taux de remplissage atteint avec 80% de perforations qui accueillent un nanocube. Sur ces deux images on distingue des occurrences de cavités remplies avec plus d’un cube, conséquence de la dispersion en taille des lots de nanoparticules utilisés : il arrive que deux nanocubes plus petits que la moyenne rentrent simultanément dans la même perforation.

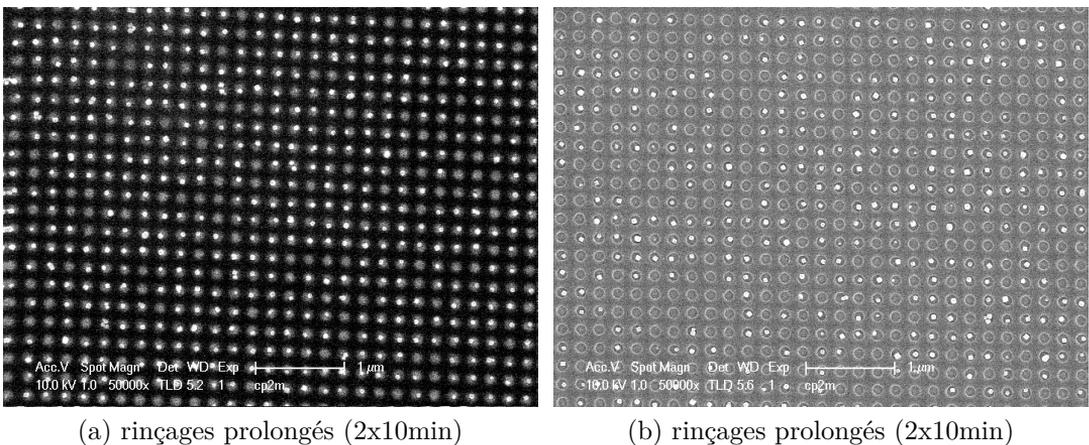


Figure 11.7 – Assemblage de nanocubes sur des substrats texturés avec une solution de cubes issue d’une synthèse standard. Les images (a) et (b) sont issues de deux échantillons de la même expérience.

Si ces expériences ont permis d'éprouver le procédé de réalisation de substrats périodiques sur surface métallique ultra-plane, elles n'ont à ce stade pas permis d'obtenir des caractérisations optiques en accord avec celles présentées au chapitre 10. Dans le cas des substrats de la figure 11.7, la zone perforée était un carré de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ contre un diamètre de 5 mm^2 pour la plus petite ouverture du spectrophotomètre à notre disposition pour les caractérisations. Malgré la bonne qualité du facteur de remplissage dans la zone perforée, une éventuelle réponse plasmonique de l'échantillon a donc vraisemblablement été noyée dans la forte réflectance de la zone non perforée. Dans le cas des substrats de la figure 11.6, la zone perforée avait été étendue à $5 \times 5 \text{ mm}^2$ mais le mauvais remplissage des perforations et la faible efficacité de l'étape de rinçage n'ont pas permis l'observation de résonances liées à des plasmons de surface ou de cavité. Nous pouvons formuler l'hypothèse que la dernière étape de gravure plasma lors de la fabrication des substrats perforés modifie sensiblement l'état de surface de l'or qui est mis à jour au fond des perforations car les gaz employés pour cette gravure peuvent diffuser légèrement dans la couche d'or. Néanmoins, au moment où ces échantillons ont été fabriqués et utilisés, nous ne disposions pas des caractérisations nécessaires à la confirmation de cette hypothèse et la sensibilité de l'assemblage d'une SAM vis à vis de l'état de surface est telle que ce point reste à investiguer.

D'un point de vue optique, nous avons vu que le coût lié à la fabrication d'échantillons périodiques ne se justifiait pas. D'un point de vue électrique en revanche, la matrice perforée en PMMA déposée sur les substrats métalliques amène une propriété isolante particulièrement intéressante. En effet, à court terme, les caractérisations des performances électriques de ces échantillons seront menées en partie avec des méthodes qui emploient des électrodes dites *molles* (*soft electrodes* en anglais) qui permettent de conduire le courant sans endommager les surfaces. Ces électrodes forment des pointes qui ont des diamètres de l'ordre de $50 \mu\text{m}$ et viennent prendre un contact soit directement sur les SAM, soit sur un ensemble de nanoparticules. Si la SAM a des défauts, il y a alors un risque que cette électrode "bave" et atteigne le substrat métallique en provoquant un court circuit. En utilisant des matrices périodiques, nous limiterions donc la possibilité de contact entre l'électrode supérieure et le substrat, ce qui améliorerait la qualité des caractérisations électriques. A moyen terme, si les performances électriques de ces dispositifs sont éprouvées par les caractérisations locales AFM ou par électrodes molles, il deviendra envisageable de réaliser une électrode supérieure transparente qui puisse collecter les charges après le phénomène de rectification. Dans ce cas il sera également appréciable d'avoir une grande partie du substrat qui soit protégée par une matrice isolante.

Partie IV

Auto-assemblage orienté d'une diode moléculaire à double ancrage thiolé

Stratégie de synthèse et d'assemblage

Sommaire

12.1 Nécessité d'un assemblage orienté pour garantir la rectification du courant	117
12.2 Fonctionnalisation par <i>click-chemistry</i> et voie de synthèse	119
Nomenclature	119

Les assemblages aléatoires ou périodiques de nanoparticules par greffage moléculaire présentés jusqu'alors faisaient tous intervenir de simples molécules isolantes constituées d'une chaîne alcane terminée par une fonction -thiol à chacune de ses extrémités. Dans le cas des assemblages aléatoires, le rôle d'antenne aux longueurs d'onde du visible et du proche infrarouge a été démontré au chapitre 10 et ces échantillons constituent en cela une plateforme prometteuse pour étudier des phénomènes de transfert de charges déclenchés par le champ EM amplifié dans la cavité résonante. En particulier il est maintenant possible d'imaginer de recourir à l'accroche moléculaire de nanocubes avec des molécules qui intègrent des fonctions électroniques comme celles introduites au chapitre 3 pour parvenir à une rectification de l'oscillation électronique induite par les nanocavités soumises à un éclairage.

12.1 Nécessité d'un assemblage orienté pour garantir la rectification du courant

Lors de la revue de littérature présentée en début de manuscrit, nous avons détaillé le mécanisme en jeu dans l'opération de rectification de courant dont sont capables les molécules de type ferrocène-alcanethiol (voir figure 3.11). Il était plus spécifiquement question de l'asymétrie de la molécule introduite par la position du groupe fonctionnel ferrocène dans la chaîne alcane [61]. Dans l'étude de Yuan *et al.* dont il est ici question, la problématique de l'orientation des molécules ne se pose pas, car les molécules utilisées ne possèdent qu'un seul groupement -thiol à l'une de leurs extrémités et s'assemblent ainsi toutes dans le même sens. La synthèse des molécules garantit donc dans ce cas l'unicité de l'orientation du groupement ferrocène dans la chaîne.

Dans notre situation, nous avons besoin d'une double accroche moléculaire pour que les nanocubes qui créent les cavités résonantes soient greffés à la surface de la SAM qui fonctionnalise le substrat. Dans le cas où nous utiliserions des molécules à un seul groupe -thiol similaires à celles utilisées par Yuan *et al.*, nous serions contraints de conserver l'épaisseur isolante de quelques nanomètres de PVP qui entoure les cubes et le diagramme de potentiel de la jonction s'en trouverait affecté. Cette situation

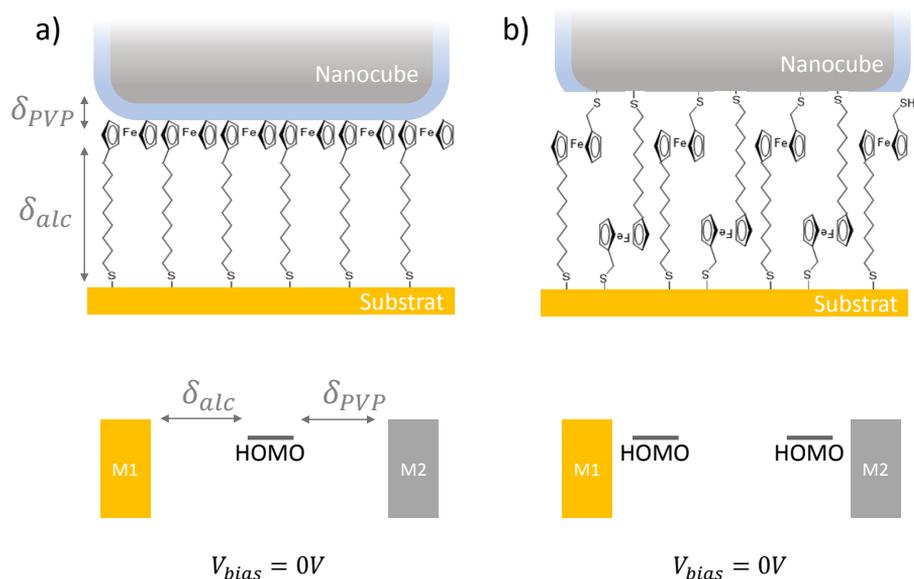


Figure 12.1 – jonctions métal-SAM-métal avec a) une molécule rectifiante à simple ancrage thiolé. Pas de remplacement de ligands possible à l’interface nanocube / SAM ; b) une molécule rectifiante à double ancrage thiolé. Remplacement de ligands possible à l’interface nanocube / SAM mais l’orientation de la molécule est aléatoire.

est illustrée sur la figure 12.1a où la taille des molécules a été volontairement exagérée pour permettre une meilleure visualisation. Rappelons que la largeur des cubes que nous synthétisons se situe entre 45 et 50 nm, que l’épaisseur δ_{PVP} qui les recouvre après rinçage est estimée entre 3 et 5 nm et que la longueur de la chaîne alkyle δ_{alc} précédant le groupement ferrocène peut varier entre 1 et 2 nm en fonction du nombre de carbones choisi pour la synthèse. Lorsqu’une molécule avec un seul groupement -thiol est employée, le remplacement de ligands observé expérimentalement au chapitre 10 ne peut plus se produire car les nanoparticules ne sont plus exposées à une fonction -thiol disponible pour cela et ne peuvent alors que se déposer sur la SAM sans former de liaisons covalentes entre le métal de la nanoparticule et les molécules. L’épaisseur de PVP résiduelle autour des nanocubes déposée (entre 3 et 5 nm) est alors du même ordre de grandeur que la longueur de la chaîne alkane qui précède le groupe ferrocène (entre 1 et 2 nm) et le diagramme de potentiel correspondant ne présente plus l’asymétrie nécessaire au mécanisme de rectification présenté au chapitre 3.

Si l’on tente une approche différente en utilisant une molécule dithiolée comme celle schématisée sur la figure 12.1b, son auto-assemblage se fera statistiquement dans les deux orientations possibles pour cette molécule, l’une avec le ferrocène en haut de la SAM, l’autre en bas. Le diagramme de potentiel correspondant à cette configuration ne comporte pas non plus l’asymétrie nécessaire à la rectification. Il est donc nécessaire de concevoir un moyen d’orienter une molécule dithiolée avec un groupe ferrocène positionné de manière asymétrique dans la chaîne alkane.

Remarque 1 : de par la taille plus imposante du groupe ferrocène vis à vis de la chaîne alkane (diamètre 4.5 Å [116]), on pourrait s’attendre à ce que la molécule dithiolée de la figure 12.1b s’assemble avec une direction préférentielle pour minimiser la gêne stérique. Des mesures présentées au chapitre 14 permettront de conclure que cet effet est négligeable.

12.2 Fonctionnalisation par *click-chemistry* et voie de synthèse

Une approche possible pour résoudre le problème d'orientation d'une molécule dithiolée est de procéder à un assemblage moléculaire en deux étapes. Grâce à cette méthode, on peut fonctionnaliser dans un premier temps un substrat avec une chaîne alcane terminée par une fonction -thiol, avant de rajouter dans un deuxième temps le groupe fonctionnel ferrocène. L'approche que nous avons développée en collaboration avec Damien Brunel et Frédéric Dumur de l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille est basée sur une réaction dite de *click-chemistry*. La *click-chemistry* consiste à assembler deux molécules qui comportent chacune une fonction capable de réagir avec l'autre pour former une nouvelle fonction qui lie les deux molécules de départ. Cette réaction est illustrée par la figure 12.2 où la fonction alcyne (surlignée en vert) réagit avec la fonction azoture (surlignée en jaune) pour former un cycle triazole (surligné en gris) qui permet d'obtenir une seule molécule à partir des deux premières. Notre stratégie de synthèse s'est orientée vers deux molécules dont les voies de synthèse sont présentées figures 12.3a et b. L'objectif de ces deux synthèses est d'étudier les différences qui pourraient provenir des localisations des groupes alcyne et azoture. Les deux molécules obtenues après assemblage diffèrent uniquement par l'introduction d'un atome de carbone entre le groupe ferrocène et le cycle triazole dans le cas de la molécule de la figure 12.3a. Toutes les conditions de synthèse sont précisées sur les schémas de la figure 12.3 fournis par Damien Brunel.

Nomenclature

- La molécule de la figure 12.3a surlignée en rouge est nommée 1-[[4-(9-acetylthionyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl]methyl]-1'-acetylthiomethylferrocene (abrégé Click1 par la suite). Elle est le résultat de l'assemblage *click* du groupement ferrocène fonctionnalisé par un groupe azoture (noté FcN₃ par la suite) et de la molécule 11-(undec-1-ynyl)thioacetate (notée C10-yne par la suite).
- La molécule de la figure 12.3b surlignée en bleu est nommée 1-methylthioacetate... (abrégé Click2 par la suite). Elle est le résultat de l'assemblage *click* du groupement ferrocène fonctionnalisé par un groupe alcyne (noté Fc-yne par la suite) et de la molécule 1-azido-9-thioacetateundecane (noté C10-N₃ par la suite).

Remarque 2 : nous avons décidé de synthétiser des molécules pourvues de fonctions -thioacetate au lieu de fonctions -thiol. L'intérêt de cette approche est d'éviter les liaisons disulfures qui apparaissent

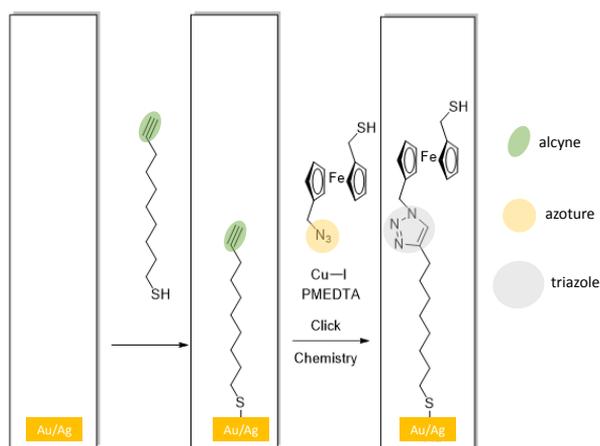


Figure 12.2 – Etapes de formation d'une SAM dithiolée pourvue d'un groupe fonctionnel ferrocène orienté par *click-chemistry*.

entre deux fonctions -thiol pour des raisons de stabilité. Il a été montré dans la littérature [103] que les SAM formées par des thioacetate donnent des assemblages moins ordonnés que dans celles formées par des thiols, mais les molécules pourvues de thioacetate peuvent être déprotégées en thiols quelques minutes avant d'être utilisées au contact d'un acide. Ainsi nous pouvons stocker les molécules pourvues de thioacetate sans risque d'apparition de liaison disulfure, puis les déprotéger au dernier moment pour obtenir des thiols qui permettent une meilleure qualité d'assemblage.

Remarque 3 : les caractérisations de produits synthétisés sont disponibles dans l'annexe C.

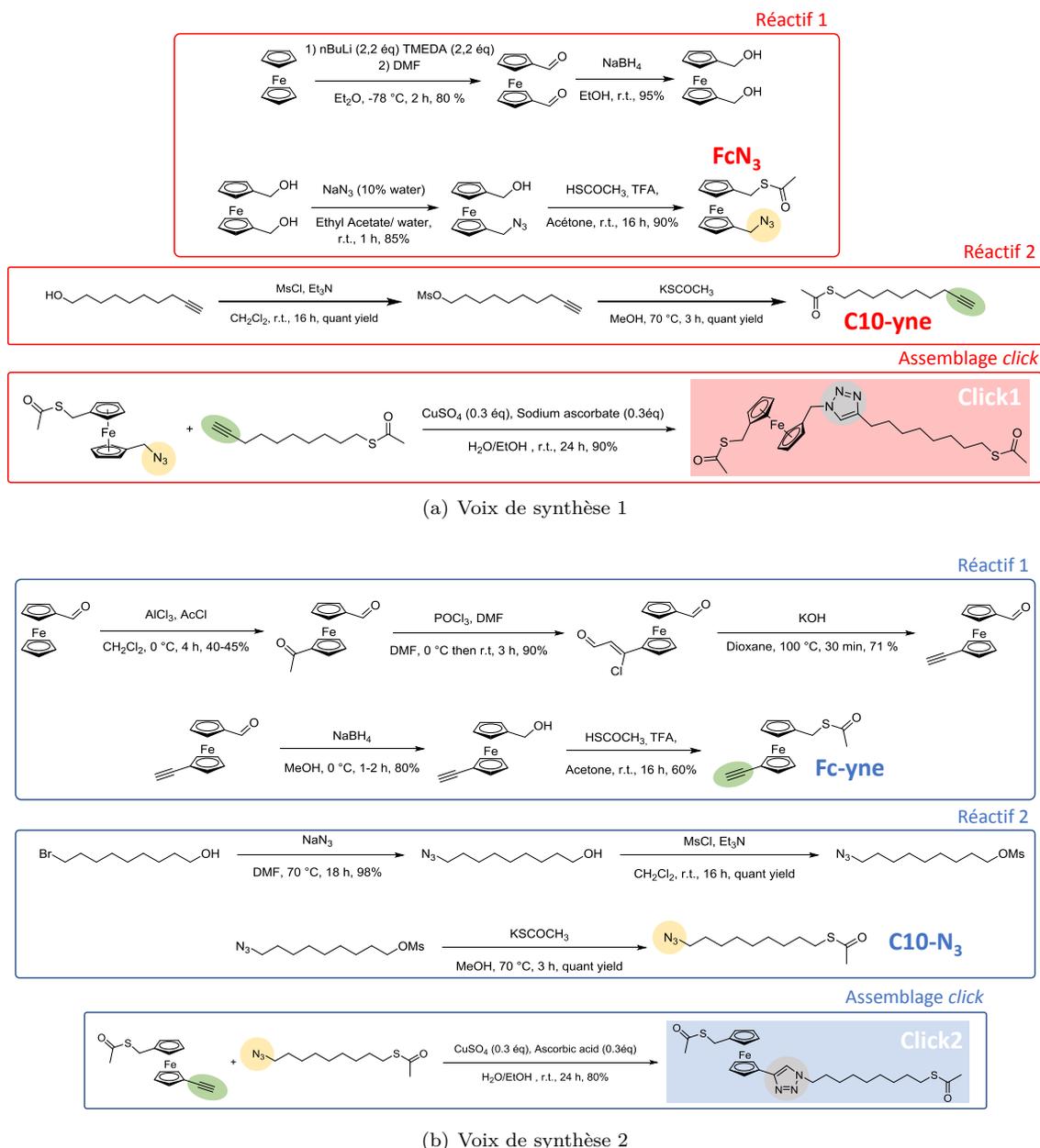


Figure 12.3 – Différentes voies de synthèses pour l'assemblage *click* d'une molécule dithiolée asymétrique pourvue d'un groupe fonctionnel ferrocène.

Caractérisations électrochimiques

Sommaire

13.1 Principe de la voltamétrie cyclique	121
13.2 Caractérisations d'assemblages moléculaires	122

L'électrochimie offre une solution de caractérisation très pertinente pour les assemblages moléculaires. Elle permet des mesures souvent non destructives qui, selon les molécules étudiées, donnent accès à des informations morphologiques comme la densité surfacique de molécules ainsi que des informations sur leurs propriétés électroniques avec la mesure de niveaux HOMO et LUMO.

13.1 Principe de la voltamétrie cyclique

Si les molécules étudiées comportent des espèces susceptibles d'être oxydées et réduites, la voltamétrie cyclique permet de mesurer le nombre de charges qui sont échangées lors d'un cycle d'oxydation/réduction en solution et de remonter ainsi au nombre de molécules qui ont participé à la réaction. La figure 13.1 est un schéma de l'expérience de voltamétrie cyclique utilisée pour caractériser les assemblages moléculaires présentés au chapitre précédent. Ces caractérisations ont été faites en collaboration avec Vikas Jangid et sa directrice de thèse Chrystelle Lebouin au laboratoire Madirel de l'université Aix-Marseille.

Lors de nos expériences de voltamétrie cyclique, le substrat métallique sur lequel est assemblée la SAM est plongé dans un électrolyte à l'intérieur d'une cellule gardée constamment sous flux d'argon comme celle schématisée sur la figure 13.1. Une tension, couramment appelée potentiel d'électrode ou plus simplement potentiel en électrochimie, est appliquée entre l'électrode de travail, le substrat d'or, et l'électrode de référence. Nous avons utilisé une électrode de référence de type Ag,AgCl et tous les potentiels d'électrode seront exprimés vis-à-vis de cette référence par la suite. Considérons une espèce à l'état réduit susceptible de libérer des électrons venant de sa HOMO pour passer à l'état oxydé. Un balayage en potentiel est réalisé à vitesse constante. Lors du balayage aller, on part d'un potentiel où l'espèce ne réagit pas et on l'augmente. Lorsque le potentiel atteint le domaine d'oxydation de la molécule formant la SAM, celle-ci s'oxyde en libérant un ou plusieurs électrons. Les électrons circulent jusqu'à la contre-électrode générant un courant qui peut être mesuré. Ce courant est directement lié à la quantité de molécules qui ont réagi. Lors du balayage retour, des électrons sont fournis et permettent la réduction de la molécule oxydée. Cette opération de balayage aller-retour en tension peut ensuite être répétée et la réversibilité du cycle d'oxydation/réduction assure la reproductibilité de la mesure

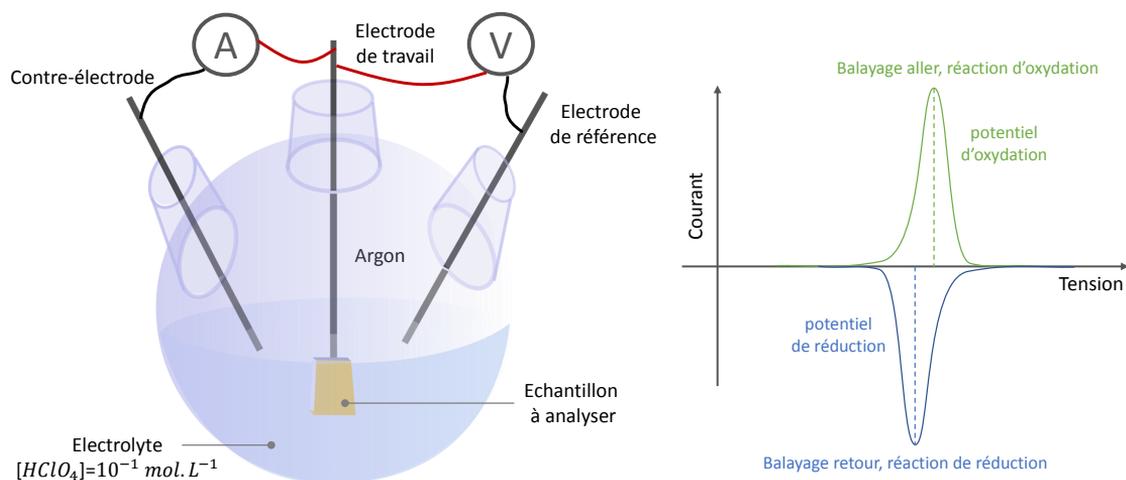


Figure 13.1 – Schéma d'une cellule à trois électrodes de voltamétrie cyclique et cyclovoltammogramme typique

de courant qui apparaît alors comme un cycle sur un graphe courant-tension (voir figure 13.1). Sur un tel graphique, des pics de signes opposés sont alors observables à des tensions qui correspondent aux potentiels d'oxydation et de réduction des espèces qui ont participé à la réaction. Ces pics permettent également de remonter aux valeurs de HOMO et LUMO de ces espèces et la densité surfacique de molécules peut être mesurée en intégrant l'aire sous l'un des pics d'oxydation/réduction : si chaque molécule contient un nombre connu d'espèces capables de participer à l'oxydation/réduction, le courant mesuré qui correspond au nombre de charges échangées est directement lié à la quantité de molécules adsorbées sur l'échantillon.

Dans notre cas nous détectons l'oxydation et la réduction de l'atome de fer présent à l'état d'oxydation II dans le groupe ferrocène. L'oxydation d'un atome de Fe(II) en Fe(III) libère un électron qui participe au courant détecté dans le circuit. A partir des données courant-tension acquise, l'intégration du pic de courant $\int i(t)dt$ donne une quantité de charge en coulomb que l'on peut relier au nombre d'électrons ayant participé au courant par la constante de la charge élémentaire $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ électrons. Ce nombre d'électrons est directement égal au nombre de molécules assemblées sur la surface immergée dans l'électrolyte : il suffit alors de le diviser par la surface de l'échantillon immergée dans l'électrolyte pour obtenir une densité en molécules/cm² ou par le produit de la surface par la constante de Faraday pour obtenir une densité de surface en mol/cm². Un calcul en tous points similaire peut être mené sur un pic de réduction. Pour avoir accès à une incertitude de mesure, il est également possible de répéter ce calcul sur des mesures effectuées à différentes vitesses de balayage en tension afin d'obtenir une moyenne et un écart type de la densité surfacique de molécules assemblées.

13.2 Caractérisations d'assemblages moléculaires

Si la voltamétrie cyclique est particulièrement pertinente pour caractériser la présence d'espèces électroactives sur un échantillon, elle est également utile pour suivre étape par étape la réaction de *click* décrite au chapitre précédent. En effet, le substrat d'or produit des pics d'oxydation/réduction lorsque la tension appliquée entre l'électrode de travail et celle de référence est supérieure à 1V. En deçà, un phénomène de capacitance à l'interface entre la surface d'or et l'électrolyte produit des échanges de

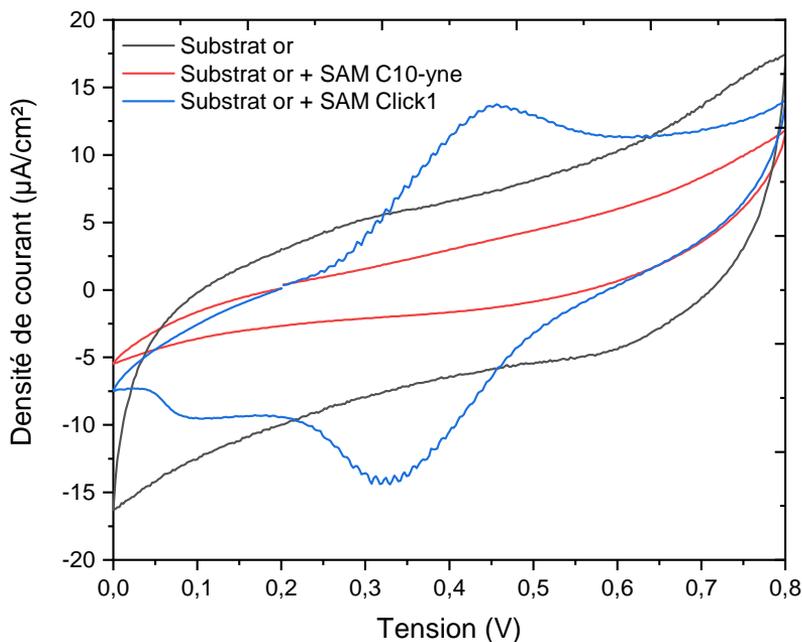


Figure 13.2 – Cyclovoltammogrammes aux trois étapes de formation d’une SAM de Click1 sur une électrode d’or.

charges qui sont détectés dans la mesure du courant qui circule entre l’électrode de travail et la contre électrode. Ce courant peut être observé sur la courbe noire de la figure 13.2, où le substrat en or a été plongé dans l’électrolyte avant toute adsorption de SAM à sa surface. Maintenant lorsqu’une SAM qui ne possède pas de groupe électroactif est assemblée sur ce substrat en or, le transfert de charges entre le métal et l’électrolyte est empêché. La SAM a un effet isolant. C’est le cas lorsque nous assemblons la première couche de molécules C10-yne sur le substrat en or. La courbe rouge permet de voir l’annulation du courant qui circulait auparavant lorsqu’il n’y avait pas de SAM sur la surface. Enfin, lorsque la réaction de *click* avec un groupe Fc-N₃ est réussie, les pics d’oxydation/réduction caractéristiques du ferrocène sont visibles sur le cyclovoltammogramme (courbe bleue, oxydation à 365 mV, réduction à 160 mV).

En toute rigueur, ces mesures ne constituent pas une preuve directe du succès de la réaction de *click* sur la surface. La courbe rouge qui témoigne de l’adsorption de la première SAM nous permet de confirmer la réussite de cette première étape, mais la courbe bleue témoigne simplement de la présence de ferrocène sur l’échantillon, sans donner d’information sur la réalité de l’assemblage de la molécule *Click1*. En effet, on peut émettre l’hypothèse que les pics d’oxydation/réduction du ferrocène que nous mesurons proviennent des molécules Fc-N₃ déposées sur la surface, ou piégées dans la première SAM de C10-yne sans y avoir pour autant formé la molécule *Click1* par réaction *click* et formation d’un groupe triazole comme décrit au chapitre précédent. Le rinçage de l’échantillon avant l’acquisition de la courbe bleue est censé débarrasser la surface des groupes Fc-N₃ qui n’auraient pas *clické* avec la SAM de C10-yne, mais une preuve directe de cet assemblage doit encore être réalisée, par exemple par mesures XPS en angle rasant, pour obtenir des informations sur la position du groupe ferrocène vis à vis de l’épaisseur totale de la SAM. Néanmoins, si de telles caractérisations permettaient d’apporter plus de confiance quant à la formation de la molécule *Click1* sur la surface, la voltamétrie cyclique constituerait un outil très pratique à mettre en oeuvre pour analyser les échantillons produits avant de les soumettre à d’autres caractérisations comme les caractérisations électriques décrites au chapitre suivant.

Une autre remarque peut être faite sur la figure 13.2. En comparaison avec les pics mesurés lors de l'adsorption de molécules de ferrocenyl-alcanethiol commerciales sur le même type de substrat (figure 13.3), ceux de l'assemblage Click1 sur la surface sont détectés à des courants bien plus faibles. Cette différence peut être expliquée par le manque d'optimisation apportée sur la réaction de *click* en surface qui conduit à une densité de groupes ferrocènes bien moins importante que lors de l'adsorption d'une SAM de ferrocenyl-alcanethiol moins contraignante à assembler car nécessitant une seule étape de greffage. En conséquence, le calcul de densité de surface des groupes ferrocènes conduit à une valeur de $3 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ pour l'assemblage de ferrocenyl-alcanethiol (cohérent avec les valeurs rapportées dans la littérature pour ce type d'assemblage [61]) contre seulement $1.6 \cdot 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ pour la molécule Click1 de la figure 13.1. Cette différence de qualité de formation de SAM n'est pas uniquement mesurable sur la densité de ferrocène, mais également sur la vitesse du transfert de charges lors de la réaction d'oxydation/réduction qui se traduit sur l'écart des pics de courants liés à l'oxydation et à la réduction. En effet plus la SAM est ordonnée, plus les sites électroactifs affleurent à la surface et sont disponibles pour favoriser les échanges de charges lors du balayage en tension : la vitesse de la réaction augmente. Ensuite, plus la vitesse de la réaction est rapide, plus les pics d'oxydation et de réduction sont proches car les échanges de charges se font à des vitesses qui sont supérieures à la vitesse de balayage et n'entraînent donc pas de décalage de ces pics lors de la variation du potentiel entre les électrodes.

Enfin, il est important de préciser que les cyclovoltammogrammes présentés dans ce chapitre ont été réalisés à partir d'assemblages moléculaires sur une électrode d'or de $0,71 \text{ mm}^2$ spécialement conçue pour l'intégration dans la cellule électrochimique du montage schématisé figure 13.1. Cette électrode diffère des substrats *template-stripped* car sa rugosité est plus forte. On s'attend donc à ce que les assemblages réalisés sur cette électrode plus rugueuse soient de moins bonne qualité que ceux réalisés sur des substrats *template-stripped* car la topologie de la surface est moins favorable à un assemblage ordonné des molécules. Une difficulté subsiste encore aujourd'hui pour parvenir à des mesures de voltamétrie cyclique sur des SAM assemblées sur substrat *template-stripped* et du matériel sur mesure est en conception pour parvenir adapter ces échantillons à la cellule présentée sur la figure 13.1.

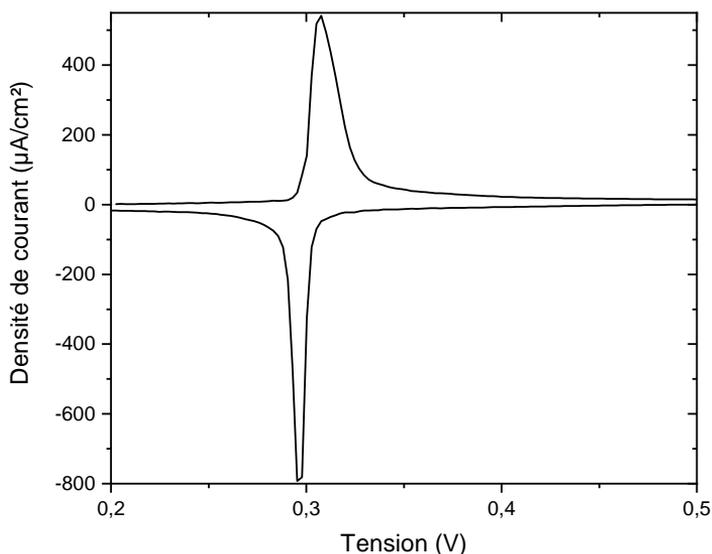


Figure 13.3 – Cyclovoltammogrammes d'une SAM de ferrocenyl-alcanethiol assemblée à partir de molécules commerciales.

Caractérisations électroniques

Sommaire

14.1 Montage de caractérisation courant-tension par pointe EGaIn	126
Fabrication de pointes en EGaIn	126
Protocole de mesure et d'analyse de données	126
Validation du fonctionnement du montage par réplication d'une étude	127
14.2 Caractérisations courant-tension statistiques d'assemblages moléculaires	129
SAM de C10-yne	129
SAM de Click2 formée par <i>click-chemistry</i> en solution	129
Autres caractérisations	131

Plusieurs approches existent pour caractériser les propriétés électroniques de molécules. De manière générale, il s'agit toujours de parvenir à contacter deux extrémités d'une ou plusieurs molécules afin d'y appliquer une différence de potentiel et de mesurer le courant qui y circule. Pour caractériser des molécules une à une, il est possible d'utiliser des méthodes dites *single-molecule* ou *break junction* qui étirent un fil métallique de manière contrôlée à l'intérieur d'une solution des molécules d'intérêt jusqu'à la rupture du fil [117]. L'espace entre les deux extrémités du fil est alors suffisamment mince pour correspondre à la longueur d'une molécule et les deux pointes créées à l'endroit de la rupture ont un rayon de courbure suffisamment faible pour garantir l'adsorption d'une unique molécule de part et d'autre de la cassure. Une approche à une échelle légèrement supérieure consiste à former une SAM sur un substrat métallique avant de venir contacter le haut de la SAM grâce à une pointe AFM conductrice dont le rayon de courbure permet de contacter un ensemble de molécules adjacentes [60]. Le contact arrière peut ensuite être pris sur le substrat, à travers la SAM. Enfin, la méthode que nous avons choisi d'appliquer diffère de la précédente en ceci que la pointe AFM est remplacée par une électrode déformable faite d'un eutectique de gallium et d'indium (EGaIn). Le nombre de molécules contactées est plus important qu'avec une pointe AFM conductrice et la manipulation est également plus aisée à mettre en oeuvre. De plus, la nature non newtonienne de l'EGaIn permet un contact "mou" qui exerce une contrainte mécanique moins importante qu'une pointe AFM sur la SAM. En revanche c'est une méthode qui souffre d'une moins bonne reproductibilité, en particulier à cause de la rugosité de la pointe en EGaIn qui ne garanti pas un nombre constant de molécules contactées d'une mesure à une autre [118]. Cette méthode à pointe EGaIn nécessite donc un protocole de répétition de mesures pour extraire une information statistique sur le comportement électronique d'un assemblage moléculaire.

14.1 Montage de caractérisation courant-tension par pointe EGaIn

La méthode à pointe EGaIn mise en œuvre pour cette étude a été développée à la fin des années 2000 [116] pour pallier aux contraintes de coût et de rendements des méthodes *single-molecule*, STM ou AFM évoquées au paragraphe précédent. Elle a ensuite été perfectionnée et beaucoup utilisée au sein du groupe du professeur Christian Nijhuis à l’université de Singapour. Lors de mon séjour dans ce groupe comme étudiant invité en novembre 2017, j’ai pu être formé à cette caractérisation afin de pouvoir reproduire cette expérience à Marseille à mon retour. Le montage présenté en figure 14.1 a été assemblé dans notre équipe au printemps 2018 avec l’aide précieuse de Romain Kubica, alors en stage et encadré par David Duché et moi-même.

Fabrication de pointes en EGaIn

Pour pouvoir effectuer une mesure, la première étape consiste à fabriquer une pointe à partir d’une goutte d’EGaIn qui se trouve au bout de l’aiguille qui termine la seringue. Une courte vidéo qui illustre la description suivante est disponible en suivant [ce lien](#) (mot de passe : TheseReynaud). Un substrat métallique (vierge de SAM) est utilisé comme support pour y faire adhérer la goutte afin de pouvoir ensuite l’étirer pour l’affiner jusqu’à l’épaisseur désirée. Selon la littérature, les résultats les plus répétables sont obtenus pour des pointes comprises entre 40 et 70 μm de diamètre [118]. Lors de cette élongation, l’air présent autour de l’EGaIn va l’oxyder pour former une couche de Ga_2O_3 à la surface de la pointe. Cet oxyde est conducteur et permet d’obtenir une surface plus rigide : elle conserve ainsi sa forme lorsque l’élongation générée mène à la rupture du filament d’EGaIn recouvert d’oxyde. On mesure alors le diamètre de la pointe obtenu en comptant le nombre de pixels de l’image affichée par la caméra qui a été préalablement calibrée. Si la pointe a un diamètre satisfaisant, on retire alors le substrat métallique auxiliaire pour le remplacer par l’échantillon pourvu d’une SAM à mesurer. La seringue est contactée par une pince crocodile reliée à un sourcemètre piloté par un code écrit spécifiquement pour cette mesure. Une fois le contact avant pris en amenant la pointe EGaIn en pression sur la surface ainsi que le contact arrière pris par une pointe qui traverse la SAM pour atteindre le substrat métallique, le balayage en tension peut être lancé.

Protocole de mesure et d’analyse de données

Afin d’obtenir une statistique du comportement des molécules testées, nous avons mis en place un protocole de mesure qui s’inspire de celui appliqué par l’équipe du professeur Nijhuis à Singapour [116]. Pour chaque assemblage moléculaire étudié, les mesures sont répétées sur au moins deux substrats différents et au moins quatre points de mesure par substrat. En un point de mesure, vingt balayages en tension sont effectués (un balayage = $0\text{V} \rightarrow 1\text{V} \rightarrow -1\text{V} \rightarrow 0\text{V}$). La mesure est retenue si la jonction est toujours stable à la fin des vingt balayages, c’est à dire s’il n’y a pas eu de court-circuit ou de perte de contact. En suivant ce protocole on obtient au minimum un total de $8 \times 20 = 160$ courbes courant-tension pour un assemblage moléculaire donné. On calcule ensuite la courbe courant-tension moyenne et l’écart type des mesures pour chaque valeur de tension. Il est également intéressant de tracer un histogramme qui représente toutes les valeurs de courant mesurées à une des deux extrémités du balayage en tension, par exemple $I(-1\text{V})$. La largeur à mi-hauteur de la gaussienne qui s’ajuste sur cet histogramme nous renseigne sur la dispersion des mesures et peut varier d’un expérimentateur à un autre à cause de l’incertitude introduite lors de la fabrication de la pointe. Enfin, comme nous nous intéressons à la rectification de courant, nous pouvons également tracer un histogramme des valeurs du facteur de rectification défini comme $R = \frac{|J(-1\text{V})|}{|J(1\text{V})|}$.

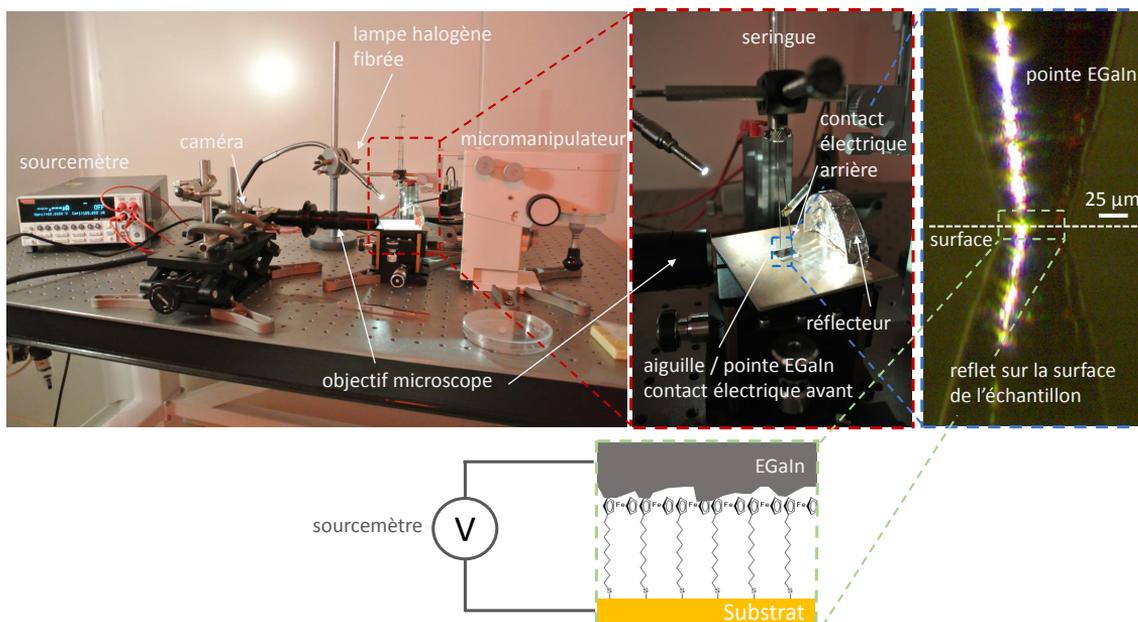
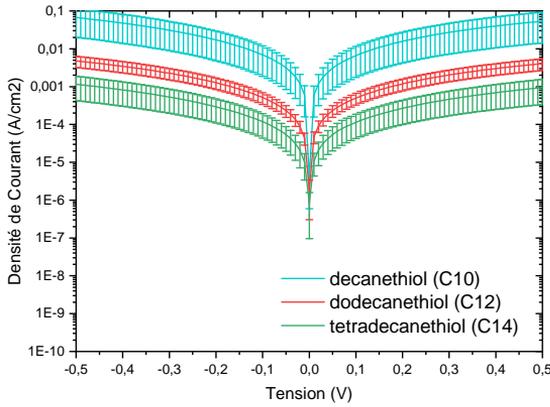


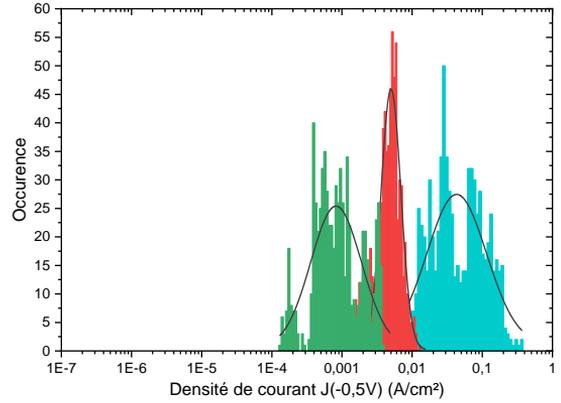
Figure 14.1 – Montage de caractérisation courant-tension à pointe EGAIn. Cadre rouge : gros plan sur l'échantillon et les contacts électriques avant (pointe EGAIn) et arrière (pointe métallique classique). Cadre bleu : image acquise par la caméra du montage et l'objectif de microscope associé pour visualiser le contact entre la pointe EGAIn et la surface de l'échantillon (pointillés blanc) où se trouve la SAM. Cadre vert : schéma d'un contact rugueux EGAIn / SAM dans le cas particulier de molécules de ferrocène alcanethiol.

Validation du fonctionnement du montage par réplication d'une étude

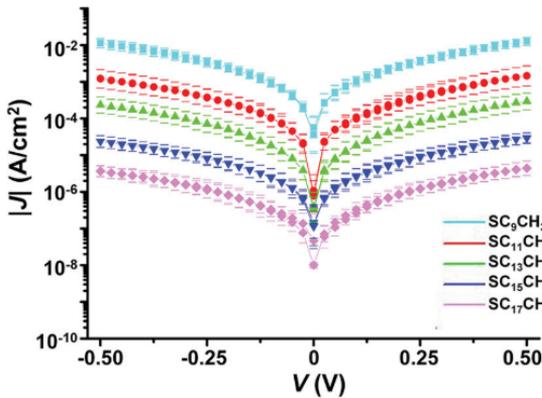
Après le montage du banc de mesure nous avons effectué la réplication d'une étude publiée en 2014 par Wan *et al.* [119] qui consistait à mesurer les caractéristiques courant-tension de SAM à base d'alcanethiol de différentes longueurs grâce à l'une électrode supérieure en EGAIn. Ces SAM différaient dans le nombre de carbones des chaînes alcanes employées et cette étude en testait cinq : 10, 12, 14, 16 et 18-alcanethiol où chaque nombre indique le nombre d'atomes de carbone de la chaîne. On s'attend alors à enregistrer des valeurs de courant de plus en plus faibles à mesure que la SAM étudiée possède une plus longue chaîne carbonée car l'épaisseur de la SAM correspond à la distance que les charges ont à traverser par effet tunnel dans la jonction métal-molécule-métal. Notre étude a reproduit trois longueurs de molécules : decanethiol (10 carbones), dodecanethiol (12 carbones) et tetradecanethiol (14 carbones) ; et les résultats sont comparés à ceux de Wan *et al.* sur la figure 14.2. On peut y observer que les ordres de grandeur des courants mesurés pour une même molécule sont comparables entre les deux études et que les écarts types affichés sur nos figures sont satisfaisants dans la mesure où ils permettent de distinguer sans ambiguïté une différence de densité de courant consécutive à un allongement de deux carbones dans les SAM étudiées. Deux différences sont cependant à noter entre nos résultats et ceux de Wan *et al.*. Premièrement, bien que les ordres de grandeur soient cohérents, nos valeurs de courant sont systématiquement plus élevées d'un facteur 4 à 5. Cette différence s'explique par le fait que nous assemblions nos SAM sur de l'or tandis que Wan *et al.* travaillaient avec des substrats en argent. L'angle de formation d'une SAM thiolée sur l'argent est quasi nul pour des chaînes inférieures à 15 carbones tandis qu'il est d'environ 40° sur l'or [107]. En conséquence, pour une même molécule, l'épaisseur des SAM assemblées sur de l'or est réduite d'un facteur $\cos(40^\circ) \approx 0,77$, elles sont donc



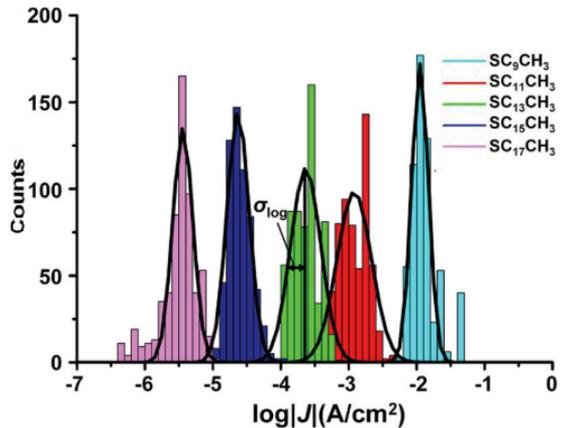
(a) Caractéristiques courant-tension moyennes des trois SAM étudiées



(b) Histogramme de dispersion des mesures à -0.5V



(c) Caractéristiques courant-tension moyennes des SAM étudiées par Wan *et al.* [119]



(d) Histogramme de dispersion des mesures à -0.5V par Wan *et al.* [119]

Figure 14.2 – Réplication d'étude de conductance de SAM d'alcaneethiols de différentes longueurs.

moins isolantes et le courant qui les traverse pour une tension donnée est plus élevé. Deuxièmement, la dispersion de nos mesures est plus forte. Ceci est particulièrement visible sur les histogrammes qui représentent les valeurs de densité de courant mesurées à -0.5V pour les différentes molécules (figures 14.2b et d). Deux arguments peuvent expliquer cette différence. Tout d'abord, Wan *et al.* utilisent un dispositif de contact plus évolué que la pointe que nous formons par la méthode évoquée en début de chapitre. Grâce à un microsillon percé dans un substrat en polydiméthylsiloxane (PDMS) déposé sur la SAM à mesurer, ils peuvent obtenir un meilleur contrôle de la surface d'EGaIn en contact avec les molécules et ainsi réduire la dispersion des mesures. Si nous n'avons pas choisi d'employer tout à fait le même dispositif, c'est que ces microsillons en PDMS représentent une ingénierie supplémentaire qui a été jugée trop lourde à ce stade du projet et que la technique de fabrication de pointes que nous employons permet tout de même d'obtenir des statistiques satisfaisantes au prix d'un nombre de mesures conséquent comme évoqué au paragraphe précédent. Enfin, la méthode à pointe d'EGaIn gagne en reproductibilité avec l'expérience de l'opérateur qui la pratique [62][120] ce qui explique également une partie des différences observables entre les deux études. En conclusion cette réplcation d'étude nous a permis de valider le bon fonctionnement de notre montage tout en tenant lieu d'entraînement à la manipulation, chose précieuse pour la suite des mesures que nous envisageons sur des assemblages moléculaires plus complexes.

14.2 Caractérisations courant-tension statistiques d'assemblages moléculaires

Dans cette section sont présentés les caractérisations des différents tests d'assemblage moléculaires réalisés en vue d'obtenir une SAM dithiolée pourvue de groupes fonctionnels ferrocènes orientés.

SAM de C10-yne

Pour mettre en évidence le rôle de l'asymétrie de la molécule induite par le groupe fonctionnel ferrocène introduit par réaction *click*, il est pertinent de caractériser électriquement dans un premier temps la SAM de C10-yne sur laquelle ce second assemblage a lieu. La figure 14.3 compile les résultats de mesures courant-tension sur une SAM de C10-yne assemblée sur des échantillons *template-stripped* en or. Sur la figure a), l'intégralité des balayages est tracée (courbes grises) ainsi que leur moyenne et écart type (courbes noires). Aucune acquisition rentrant dans le cadre du protocole de mesure décrit en début de ce chapitre n'a été exclue de ce graphe, ce qui explique la présence de certaines mesures bien en dehors de l'écart type et qui peuvent être la conséquence d'une mesure sur une zone moins homogène que la moyenne. Néanmoins, l'approche statistique permet d'extraire une information de l'ensemble de ces mesures. On observe en particulier que le facteur de rectification peut être mesuré comme étant $R = \frac{|J(-1V)|}{|J(1V)|} = 0,42$ par ajustement d'une gaussienne sur l'histogramme de toutes les valeurs de R calculées. Cette valeur inférieure à 1 signifie que le courant à travers la jonction métal-molécule-métal à tension positive est plus fort que le courant à tension négative. Il y a donc un effet de rectification et le courant à $+1V$ est statistiquement plus grand que le courant à $-1V$ d'un facteur $1/0,42 = 2,4$. Cette faible valeur de rectification ainsi que la direction dans laquelle elle s'applique (i.e. courant plus fort à tension positive) est cohérente avec le diagramme de potentiel présenté figure 14.3c. En effet dans nos expériences nous mettons arbitrairement le substrat à la masse et la tension variable est appliquée via la pointe en EGaIn. Lorsqu'un substrat en or est utilisé, la différence de son travail de sortie avec celui de l'EGaIn est de l'ordre d'un électronvolt. Lorsqu'aucune tension n'est appliquée aux bornes de cette jonction, la barrière de potentiel (représentée en pointillés sur les schémas) est donc asymétrique et favorisera l'effet tunnel dans le cas des potentiels appliqués positifs. Plus la différence des travaux de sorties entre le substrat et l'EGaIn sera grande, plus cet effet sera important.

SAM de Click2 formée par *click-chemistry* en solution

La caractérisation suivante a consisté à mesurer le comportement électrique d'une SAM de molécules du type Click2 qui avaient été préalablement préparée par réaction *click* en solution avant d'être auto-assemblées sur un substrat *template-stripped* en or. Bien que l'intérêt de la réaction de *click* réside dans l'assemblage d'une SAM en deux temps sur un substrat pour orienter le groupe ferrocène, il est tout de même intéressant de tester le comportement de la molécule Click2 lorsqu'elle est assemblée par réaction *click* au préalable avant de s'adsorber d'un seul tenant sur la surface d'or. En effet, en formant la molécule Click2 en solution à part, on peut plus facilement favoriser la réaction de *click* car les deux parties de la molécule à assembler y auront une plus grande mobilité que si la première partie est déjà assemblée sur un substrat. De ce fait, cette expérience est une bonne étude préliminaire pour se placer dans une situation où l'assemblage par *click* n'est pas l'étape limitante dans la réussite de l'assemblage final. Ensuite, cette expérience permet d'observer si la molécule Click2 a une orientation préférentielle lors de son adsorption sur le substrat. En effet, cette molécule possède deux fonctions d'ancrage (thiol ou thioacetate) à ses extrémités et peut à priori s'assembler dans deux directions différentes. Ceci dit, la plus grande taille du groupe ferrocène (diamètre 6.6 Å [61]) vis à vis du reste de la chaîne carbonée (diamètre 4.5 Å [61]) pourrait induire une gêne stérique qui favoriserait l'une des deux orientations possibles. Sur la figure 14.4, nous pouvons observer que le facteur de rectification est maintenant supérieur à 1 bien que la dispersion des mesures ne permette pas de d'ajuster une unique gaussienne sur l'histogramme.

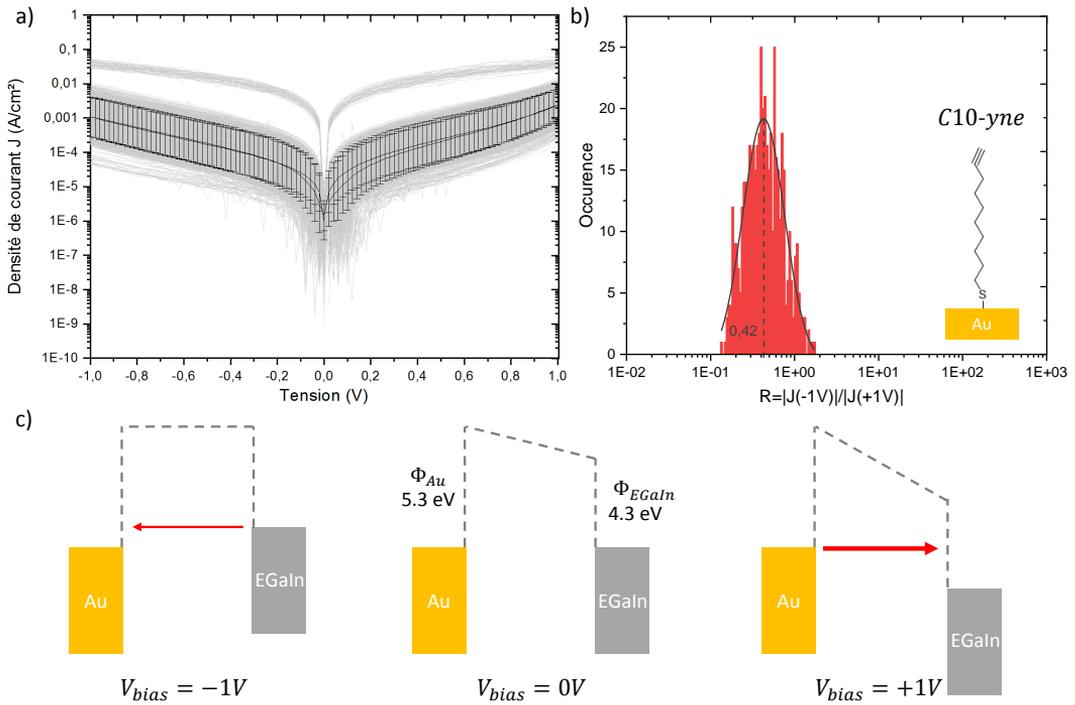


Figure 14.3 – Caractérisation électrique de SAM de C10-yne assemblées sur substrat *template-stripped* d'or. a) Intégralité des balayages courant-tension (courbes grises), moyenne et écart type (courbes noires), b) histogramme du facteur de rectification calculé pour chaque balayage (insert : schéma de la SAM mesurée) et c) interprétation des résultats en termes de diagrammes de potentiel.

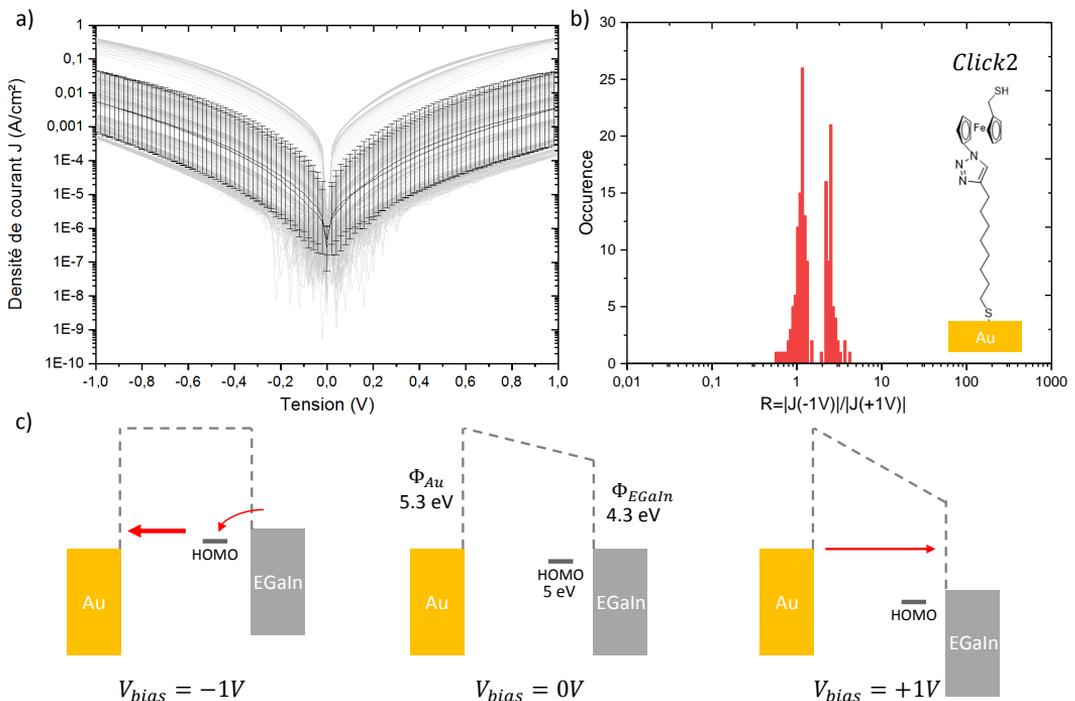


Figure 14.4 – Caractérisation électrique de SAM de Click2 formée par *click-chemistry* en solution puis assemblées sur substrat *template-stripped* d'or. Légendes a) b) et c) : cf figure 14.3.

Ceci signifie donc que le courant est en moyenne plus grand à tension négative qu'à tension positive (d'un facteur deux à trois selon la courbe courant-tension moyenne) ce qui est cohérent avec une orientation préférentielle du ferrocène en haut de la SAM, représentée par les diagrammes de potentiels où figure sa HOMO. En parvenant par la suite à effectuer la réaction de *click* sur une SAM de C10-yne ou de C10-N₃ et non en solution, on s'attend donc à obtenir un facteur de rectification plus important car on favorisera alors l'assemblage orienté du ferrocène vers le haut de la SAM.

Autres caractérisations

Malgré la détection des pics de courant caractéristiques du ferrocène lors des expériences de voltamétrie cyclique présentées au chapitre 13, il nous a été pour l'instant impossible de parvenir à effectuer des mesures courant-tension des SAM de molécules Click1 ou Click2 assemblées par réaction *click* en deux étapes sur un substrat métallique. Cette difficulté s'explique tout d'abord par le très faible signal de courant mesuré en voltamétrie cyclique qui indique une faible densité de groupes ferrocènes assemblés sur la surface, et donc une SAM de faible qualité sujette aux courts-circuits lors des mesures électriques. De plus, les seuls échantillons ayant montré des pics de courants (témoins d'un succès au moins partiel de la réaction de *click* sur la surface) ont été produits sur l'électrode d'or évoquée à la fin du chapitre 13 dont la rugosité n'est pas maîtrisée, ce qui peut également être un facteur qui favorise les courts-circuits au contact de l'électrode EGaIn. Pour résoudre ce problème, des tests sont actuellement en cours pour parvenir à un assemblage des molécules Click1 et Click2 sur des substrats *template-stripped* qui favoriseront des mesures électriques stables.

Afin d'obtenir un élément de comparaison avec des molécules rectifiantes moins exotiques et disponibles commercialement, nous avons également réalisé une SAM de ferrocène-undecanethiol (origine : Sigma-Aldrich). Cette molécule est plus simple que celles que nous cherchons à utiliser pour notre application car elle ne possède qu'un seul groupe -thiol à l'une de ses extrémités, ce qui conditionne automatiquement l'orientation du groupe ferrocène dans la SAM sans avoir à recourir à l'assemblage par *click-chemistry*. La figure 14.5 présente une caractéristique courant-tension de cette SAM où l'on peut voir une rectification mesurée à $R = 5$ dans le même sens que celle observée sur la figure 14.4, ce qui confirme le diagramme de potentiel associé à cette figure ainsi que la capacité du montage de caractérisation courant-tension par pointe EGaIn à détecter une rectification sans ambiguïté.

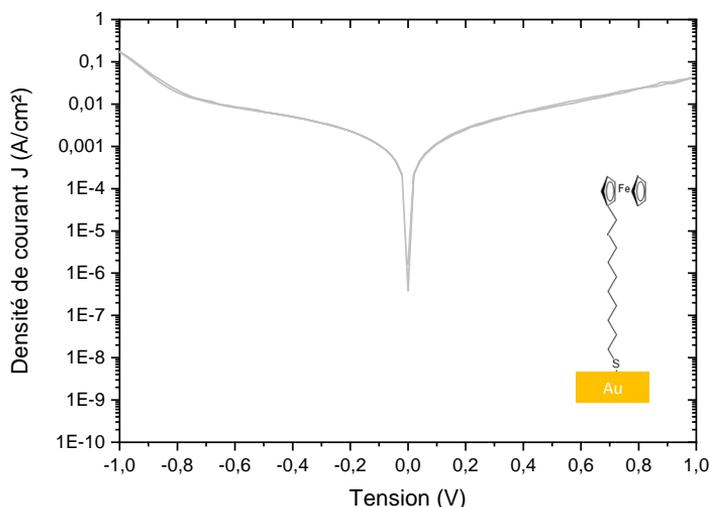


Figure 14.5 – Caractérisation électrique d'une SAM de ferrocène-undecanethiol réalisée à partir de molécules commerciales.

Partie V

Conclusions générales

L'objectif de cette thèse était de parvenir à la réalisation d'un dispositif nanophotonique capable de convertir des ondes électromagnétiques aux fréquences du visible et de l'infrarouge en courant électrique. Pour atteindre ce but, le travail de thèse devait s'articuler entre une compréhension théorique des concepts physiques en jeu dans cette conversion, la proposition d'un dispositif expérimental original et sa fabrication appuyée d'études de modélisation et de simulation.

Les fondations de ce travail ont donc été construites sur une étude bibliographique qui visait à comprendre pourquoi un phénomène physique comme la rectification lumineuse qui avait été annoncée comme prometteur pour la production d'énergie il y a de cela pratiquement cinquante ans, n'avait toujours pas été démontrée expérimentalement de manière convaincante. Ces recherches ont mené à identifier les deux verrous technologiques principaux que sont :

- la fabrication reproductible d'antennes capables d'absorber la lumière aux fréquences térahertz de sorte que les charges électriques mises en mouvement par cette énergie absorbée puissent être accessibles à un système électronique capable de les collecter ;
- la réalisation d'un système nano-électronique capable d'opérer une rectification à hautes fréquences, c'est à dire capable d'autoriser le flux de charges électriques uniquement dans une direction pour pouvoir convertir une oscillation de charges en un courant continu qui puisse parcourir un circuit électrique.

Pour répondre à ces deux problématiques, j'ai proposé une structure qui combine deux éléments qui ont chacun fait l'objet de recherches détaillées dans la littérature de ces dix dernières années. Le premier est un concept de nanoantennes réalisées à partir de nanocubes d'argent synthétisés en voie liquide puis déposés sur un substrat fait lui aussi d'un métal noble. Le second est un dispositif de diodes moléculaires capables de s'auto-assembler sur des métaux nobles lorsque ceux-ci sont immergés dans une solution éthanolique de ces molécules. Après une étude optique qui visait à valider la pertinence de cette conception de nanoantennes pour notre application, ainsi qu'à optimiser leurs dimensions pour les fréquences d'intérêt, j'ai travaillé en collaboration avec plusieurs équipes pour rassembler les compétences nécessaires à une réalisation expérimentale. Plus précisément l'équipe Fun-PV du laboratoire CINaM a effectué plusieurs synthèses de nanocubes d'argent, au cours desquelles nous avons eu l'opportunité d'optimiser les propriétés du surfactant utilisé pour garantir la forme cubique des nanoparticules. L'équipe du professeur Christian Nijhuis de l'université de Singapour m'a formé à la fabrication de substrats d'or à la planéité contrôlée, dits *template-stripped* à partir desquels j'ai réalisé des assemblages d'antennes capables d'absorber la lumière à des longueurs d'ondes du visible ou du proche infrarouge. Mon séjour à Singapour m'a également permis d'être formé à l'auto-assemblage de molécules (rectifiantes ou non) ainsi qu'à leur caractérisation électrique grâce à un montage qui utilise un contact en eutectique gallium/indium (EGaIn) que j'ai par la suite reproduit dans notre laboratoire à Marseille. J'ai ensuite utilisé des assemblages moléculaires pour procéder à un greffage chimique des nanocubes et démontrer une plus grande reproductibilité quant à la longueur d'onde de résonance des échantillons de nanoantennes ainsi réalisés. La dernière partie de ce travail de thèse a visé à remplacer les assemblages moléculaires greffants utilisés pour la fabrication des nanoantennes par de nouveaux assemblages moléculaires qui seraient cette fois conçus pour posséder des propriétés de rectification. La conception de ces molécules s'est faite en collaboration avec l'équipe Crops du laboratoire ICR de Marseille qui a par la suite synthétisé et purifié les molécules nécessaires. La caractérisation des assemblages de ces molécules s'est ensuite partagée entre des mesures de voltammétrie cyclique réalisées au sein de l'équipe Elma du laboratoire Madirel de Marseille, et mes mesures électriques courant-tension par contact EGaIn. Au-delà de ces jalons, d'autres types de caractérisations et essais de fabrication ont eu lieu, en particulier des caractérisations AFM avec l'aide de Laurent Nony de l'équipe Nano de l'IM2NP à Marseille, des mesures XPS avec l'aide de Philippe Lang du laboratoire ITODYS de l'université Paris Diderot, et des fabrications de substrats périodiquement sélectifs en collaboration avec l'équipe de Lithographie Avancée de Cécile Gourgon au laboratoire LTM de Grenoble.

Les principaux résultats originaux de ce travail peuvent être résumés comme suit :

- la formation de nano-antennes à patch est possible par greffage moléculaire en utilisant des molécules dithiolées. Cet assemblage peut être réalisé sur des substrats dont la taille est simplement limitée par le procédé de *template-stripping* utilisé pour garantir la faible rugosité de leur surface (typiquement, quelques centimètres carrés).
- le greffage moléculaire donne accès au contrôle de l'épaisseur des cavités résonantes formées par l'assemblage des nanocubes sur le substrat. Le choix de la longueur des chaînes alcanes des molécules dithiolées est directement lié à l'épaisseur de ces cavités.
- cette approche permet de plus d'augmenter la reproductibilité des résonances plasmoniques responsables de l'absorption de la lumière visible et infrarouge.
- une molécule dithiolée dotée d'une asymétrie électronique induite par la présence d'un groupe ferrocène peut s'assembler sur une surface *template-stripped* en or avec une orientation préférentielle qui induit une faible rectification détectée sans ambiguïté par rapport au cas d'une molécule non pourvue de cette asymétrie électronique.

Nos résultats expérimentaux font actuellement état d'une incompatibilité entre les substrats *template-stripped* et la réaction de *click* qui doit permettre le contrôle de l'orientation des molécules rectifiantes dithiolées que nous avons synthétisées. Compte tenu de l'état de surface très favorable des substrats *template-stripped* pour l'assemblage de SAM ainsi que de la faible rectification déjà observée lorsque les molécules sont assemblées sans contrôle précis de leur orientation, il y a de fortes raisons de penser que lorsque cette incompatibilité sera levée, nous disposerons de SAM à plus fort facteur de rectification capables de greffer des nanocubes pour former des cavités résonantes actives électroniquement. De mon point de vue, ce type de structure sera alors en mesure de fournir les conditions nécessaires à l'observation d'une rectification lumineuse pour des longueurs d'ondes d'éclairage choisies en fonction de la longueur d'onde de résonance des cavités. En effet, elles combineront :

- une propriété d'absorption lumineuse avec un confinement de champ électrique qui entraîne une amplification de son amplitude parmi les plus élevées rapportées dans la littérature ;
- l'intégration de diodes moléculaires appartenant à une famille de molécules connue pour ses records de facteurs de rectification [59] et de fréquences d'opération [60].

Il reste cependant plusieurs pistes de travail cruciales qui conditionneront la réussite de ces expériences :

- dans la perspective de faire des mesures courant-tension sous éclairage pour détecter un courant rectifié, parvenir à contacter les nanocubes en l'absence d'électrode supérieure transparente est un défi de taille. Ce point fait actuellement l'objet de la thèse d'Esteban Sanchez-Adaimé dont l'approche consiste à utiliser un AFM conducteur agrémenté d'un système d'éclairage par laser super-continuum. La pointe AFM conductrice peut ainsi être déposée sur un unique nanocube pour mesurer des caractéristiques courant-tension à l'échelle de la contribution d'une unique nanoparticule. Si une rectification lumineuse, même modeste, venait ainsi à être détectée sans ambiguïté, ceci motiverait une étude à part entière sur des électrodes supérieures capables de collecter l'ensemble des contributions d'un grand nombre de nanoparticules.
- la qualité des substrats utilisés est capitale à la fois pour la qualité de l'assemblage des SAM mais aussi pour la qualité de la cavité résonante formée avec les nanocubes. Une étude approfondie d'optimisation du procédé d'évaporation métallique ainsi que du recuit qui lui succède est nécessaire pour assurer les meilleures conditions expérimentales autant d'un point de vue optique qu'électronique.

- la poursuite de l'optimisation de la synthèse de nanocubes pour nos applications permettrait de lever les derniers doutes qui subsistent quant à la réalité de l'accroche moléculaire covalente entre une SAM et les nanocubes. Comme montré au chapitre 10, si nos mesures confirment bien un rôle des SAM dithiolées dans le greffage des nanoparticules, les modélisations montrent que les épaisseurs des cavités ainsi créées ne sont pas en accord avec les épaisseurs théoriques des SAM assemblées. Il reste donc un axe d'amélioration quant à l'échange de ligand entre la SAM et les nanoparticules qui n'est manifestement pour l'heure que partiel.

La thématique de la rectification lumineuse pour la production d'énergie ou la photodétection entre depuis quelques années dans une phase de preuve de concept expérimentale. Ce champ de recherche recèle un fort intérêt, tant du point de vue des applications qu'il offre, que de sa profonde interdisciplinarité. La recherche dans ce domaine nécessite en effet l'assemblage de plusieurs briques technologiques à l'état de l'art dans des disciplines variées telles que l'électronique moléculaire et la nanophotonique. Ce croisement des compétences bénéficie à toutes les communautés scientifiques concernées car il pose de nouvelles questions d'intégration et d'interaction entre des éléments technologiques qui ont été optimisés séparément et qui doivent maintenant fonctionner en symbiose. Grâce à la rencontre de ces différentes connaissances, les prochaines années pourraient tout à fait voir des réalisations expérimentales convaincantes apparaître, ouvrant ainsi un nouveau domaine de solutions innovantes pour la production d'énergie à partir de la lumière solaire.

Annexes

A.1 Modélisation optique 2D

Le code suivant calcule la relation de dispersion d'un système à trois couches asymétrique Argent/Diélectrique/Or. Le code peut devenir non-local si l'on décommente certaines lignes (précisées en commentaire). Les paramètres de non-localité sont calculés par une fonction auxiliaire présentée en suivant.

```

1  """
2  Created on Tue Jul  4 14:11:57 2017
3  @author: clement.reynaud
4  """
5
6  import matplotlib.pyplot as plt
7  from scipy.optimize import newton
8  import numpy as np
9  from sympy import exp,sqrt
10 from cmath import *
11 from scipy.interpolate import interp1d
12 from QuiBQuiF_rakic_Manuscript import QuiB_QuiF
13
14 plt.close("all")
15
16 # Importation des valeurs expérimentales d'indices optique à partir d'un fichier .txt
17 Index_Ag=np.genfromtxt('C:Path...\\Opt_Index_Ag_1972.txt',skip_header=1)
18 Index_Au=np.genfromtxt('C:Path...\\Opt_Index_Au_Johnson&Christy.txt',skip_header=1)
19
20
21 Wl_Ag=Index_Ag[:,0]*1e-6
22 N_Ag=Index_Ag[:,1]
23 K_Ag=Index_Ag[:,2]
24
25 Wl_Au=Index_Au[:,0]*1e-6
26 N_Au=Index_Au[:,1]
27 K_Au=Index_Au[:,2]
28
29 # Création d'un vecteur qui définit la plage de fréquence étudiée
30 wl= np.linspace(5.0e-07, 1.937e-06, num=2000, endpoint=True)
31
32 # Interpolation des valeurs expérimentales d'indices optiques avec le vecteur wl
33 f2_Ag = interp1d(Wl_Ag,N_Ag, kind='cubic')
34 f1_Ag = interp1d(Wl_Ag,K_Ag, kind='cubic')
35 n_interp_Ag=f2_Ag(wl)
36 k_interp_Ag=f1_Ag(wl)
37
38 f2_Au = interp1d(Wl_Au,N_Au, kind='cubic')
39 f1_Au = interp1d(Wl_Au,K_Au, kind='cubic')
40 n_interp_Au=f2_Au(wl)
41 k_interp_Au=f1_Au(wl)

```

ANNEXE A. CODES

```

42
43 # Déf. des permittivités des 3 couches (ici pour un système Ag/diélectrique/Au)
44 eps1=1.5*1.5
45 sqrt_eps2=np.add(n_interp_Ag,1j*k_interp_Ag)
46 sqrt_eps3=np.add(n_interp_Au,1j*k_interp_Au)
47
48 eps2=sqrt_eps2*sqrt_eps2
49 eps3=sqrt_eps3*sqrt_eps3
50
51 # Calcul du vecteur de pulsation en rad/s et du vecteur k0 des vecteurs d'ondes
52 # dans le vide pour les longueurs d'ondes considérées
53 c=3e8
54 f=c/wl
55 w=2*np.pi*f
56 k0=w/c
57
58 # Définition d'un vecteur qui définit la plage d'épaisseur de cavité étudiée
59 # Précision augmentée pour les faibles épaisseurs (meilleure stabilité)
60 a1=np.linspace(100e-9,20e-9,200,endpoint=False)
61 a2=np.linspace(20e-9,1e-9,100)
62 a=np.concatenate((a1,a2))
63 NumEpaisseur=np.size(a)
64
65 # 4 lignes décommenter pour introduire la nonlocalité
66 ## Introduction des termes non locaux via la fonction auxiliaire QuiB_QuiF_rakic
67 #[QuiB_Au, QuiF_Au, wp_Au, eps_Au_drude, eps_Au_drude_lorentz]=QuiB_QuiF(wl, 'Au')
68 #[QuiB_Ag, QuiF_Ag, wp_Ag, eps_Ag_drude, eps_Ag_drude_lorentz]=QuiB_QuiF(wl, 'Ag')
69 #beta_param=1.27e6 # Paramètre empirique, voir Moreau et al. 2013
70
71 # Quantité à minimiser à partir de l'expression de la relation de dispersion non locale
72 def F(beta, eps1, eps2, eps3, k0, a, QuiF2, QuiB2, QuiF3, QuiB3, beta_param, wp2, wp3):
73
74     k1=sqrt(beta**2-eps1*k0**2)
75     k2=sqrt(beta**2-eps2*k0**2)
76     k3=sqrt(beta**2-eps3*k0**2)
77
78     K12=np.sqrt(beta**2+(wp2**2/beta_param**2)*(1/QuiF2+(1/(1+QuiB2))))
79     K13=np.sqrt(beta**2+(wp3**2/beta_param**2)*(1/QuiF3+(1/(1+QuiB3))))
80
81     omega2=(beta**2/K12)*((1/eps2)-1/(1+QuiB2))
82     omega3=(beta**2/K13)*((1/eps3)-1/(1+QuiB3))
83
84     denom=(k1/eps1-k2/eps2+omega2)*(k1/eps1-k3/eps3+omega3)
85     num=(k1/eps1+k2/eps2-omega2)*(k1/eps1+k3/eps3-omega3)
86
87     y=exp(-2*a*k1)*denom-num
88
89     return y
90
91 x0=2.8e7 # valeur de départ pour la recherche de minimum dans l'algorithme de Newton
92
93
94 b=[] # création d'une structure pour stocker les valeurs de k_x
95 b_temp=np.zeros(np.max(np.size(wl)),dtype=complex) # vecteur de solutions k_x temporaire
96 n_eff=[] # idem pour les indices effectifs
97 n_eff_temp=np.zeros(np.max(np.size(wl)),dtype=complex)
98
99 #####
100 ##### Calcul de la relation de dispersion et de l'indice effectif #####
101 #####
102
103 for j in range(0,np.max(np.size(a))): # boucle sur les épaisseurs
104     print(a[j])
105     for k in range(0,np.max(np.size(wl))): # boucle sur les longueurs d'ondes
106
107 # première solution pour les plus grandes valeurs d'épaisseurs et de fréquences,
108 # seul calcul qui utilise la donnée x0
109         if j==0 and k==0:
110             b_temp[k]=newton(F,x0,args=(eps1,eps2[k],eps3[k],k0[k],a[j]),tol=9e-07,maxiter
111 =400)
112             # ligne suivante à décommenter pour intégrer la nonlocalité
113             #b_temp[k]=newton(F,x0,args=(eps1,eps2[k],eps3[k],k0[k],a[j],QuiF_Au[k],QuiB_Au[
114 k],QuiF_Ag[k],QuiB_Ag[k],beta_param,wp_Au,wp_Ag),tol=9e-07,maxiter=400)
115             n_eff_temp[k]=(1/k0[k])*b_temp[k] # calcul de l'indice effectif à partir de k_x

```

```

114         (noté b_temp)
115 # suite des fréquences pour la plus grande valeur de d'épaisseur
116     elif j==0 and k!=0:
117         b_temp[k]=newton(F,b_temp[k-1],args=(eps1,eps2[k],eps3[k],k0[k],a[j]),tol=9e-07,
118             maxiter=400)
119         # ligne suivante à décommenter pour intégrer la nonlocalité
120         #b_temp[k]=newton(F,b_temp[k-1],args=(eps1,eps2[k],eps3[k],k0[k],a[j],QuiF_Au[k]
121         ],QuiB_Au[k],QuiF_Ag[k],QuiB_Ag[k],beta_param,wp_Au,wp_Ag),tol=9e-07,maxiter=400)
122         n_eff_temp[k]=(1/k0[k])*b_temp[k]
123
124 # pour chaque nouvelle courbe à une épaisseur fixée,
125 # la donnée d'entrée est celle de l'épaisseur précédente à la même fréquence
126     else:
127         b_temp[k]=newton(F,b[-1][k],args=(eps1,eps2[k],eps3[k],k0[k],a[j]),tol=9e-07,
128             maxiter=400)
129         # ligne suivante à décommenter pour intégrer la nonlocalité
130         #b_temp[k]=newton(F,b[-1][k],args=(eps1,eps2[k],eps3[k],k0[k],a[j],QuiF_Au[k],
131         QuiB_Au[k],QuiF_Ag[k],QuiB_Ag[k],beta_param,wp_Au,wp_Ag),tol=9e-07,maxiter=400)
132         n_eff_temp[k]=(1/k0[k])*b_temp[k]
133
134 n_eff.append(n_eff_temp) # stockage des solutions dans la structure finale
135 b.append(b_temp) # stockage des solutions dans la structure finale
136 b_temp=np.zeros(np.max(np.size(wl)),dtype=complex) # réinitialisation des k_x
137 n_eff_temp=np.zeros(np.max(np.size(wl)),dtype=complex) # réinitialisation des n_eff
138
139 #####
140 ##### Calcul théorique de la résonance #####
141 #####
142
143 W=46*1e-9
144 cpt=-1
145
146 Phase_Shift=np.zeros(np.max(np.size(wl)))
147 lambda_res=[]
148
149 W=47*1e-9 # Taille du nanopatch carré (ici, taille des nanocubes)
150 cpt=-1
151
152 for j in Epaisseurs:
153     cpt=cpt+1
154     j=np.int(np.round(j))
155
156     for k in range(0,np.max(np.size(wl))):
157         if k==70:
158             n_eff_plot[cpt]=np.real(n_eff[j][k])
159
160             Phase_Shift[k]=np.angle((1.5-n_eff[j][k])/(1.5+n_eff[j][k]))/k0[k]
161
162             delta[k]=0*w1[k]-(np.abs(np.real(n_eff[j][k]))*2*W)-2*Phase_Shift[k]
163
164         for l in range(0,np.max(np.size(wl))):
165             if np.abs(delta[l])==np.min(np.abs(delta)):
166                 lambda_res[cpt]=w1[l]
167
168         a_plot[cpt]=a[np.int(np.round(Epaisseurs[cpt]))]
169
170 # Tracé de la relation de dispersion pour différentes épaisseurs
171 # (ici, première et dernière du vecteur a)
172 plt.figure()
173 plt.plot(k0,w,'k',label='Light line $k_x=\omega/c$')
174 plt.plot(np.abs(np.real(b[0][:])),w,label='Gap %s nm'%(str(a[0]*1e9)))
175 plt.plot(np.abs(np.real(b[-1][:])),w,label='Gap %s nm'%(str(a[-1]*1e9)))
176 plt.xlabel('Longitudinal Wavevector $k_x$ ($m^{-1}$)')
177 plt.ylabel('Pulsation $\omega$ (rad/s)')
178 plt.legend()
179
180 # Tracé de la longueur d'onde résonance prévue en fonction de l'épaisseur du gap
181 plt.figure()
182 plt.plot(a_plot*1e9,lambda_res*1e9)
183 plt.xlabel('Thickness (nm)')
184 plt.xlabel('Resonance Wavelength (nm)')
185 plt.axis((1,6,500,1500))

```

ANNEXE A. CODES

```
183
184 # Tracé de l'indice effectif en fonction de la longueur d'onde
185 plt.figure()
186 plt.plot(wl,np.real(n_eff_plot))
187 plt.xlabel('Wavelength (nm)')
188 plt.xlabel('Effective Index')
189 plt.axis((500,1500,0,50))
```

Fonction auxiliaire pour le calcul des paramètres non-locaux. Permet aussi de calculer des modèles de permittivité diélectrique pour l'or et l'argent avec les modèles de Drude et Drude-Lorentz à oscillateurs multiples.

```
1 """
2 Created on Tue Jun 12 17:10:18 2018
3 @author: clement.reynaud
4 """
5
6 from scipy.special import erfc as erfc_sci
7 import numpy as np
8 from cmath import *
9 from mpmath import erfc,mpmathify
10
11 def QuiB_QuiF(wl,material):
12
13     # Définition des constantes, des fréquences et pulsations
14     q=1.602e-19
15     h=6.62607e-34
16     c=3e8
17     f=c/wl
18     w=f*h/(q)
19
20     #####
21     ##### Compute QuiB #####
22     #####
23
24     if material=='Au':
25
26         # Valeurs des paramètres de Drude Lorentz, voir Rakic et al.
27         gamma=[0.074,0.035,0.083,0.125,0.179]
28         f=[0.054,0.05,0.312,0.719,1.648]
29         omega=[0.218,2.885,4.069,6.137,27.97]
30         sigma=[0.742,0.349,0.83,1.246,1.795]
31         wp=9.03 # pulsation plasma de l'or
32
33         alpha=[]
34         Qui=[]
35         QuiB=np.zeros(np.size(wl))
36
37         for k in range (0,np.size(gamma)):
38
39             alpha_real_temp=w*(((1+(gamma[4]/w)**2)**0.5)+1)**0.5/np.sqrt(2)
40             alpha_im_temp=w*(((1+(gamma[4]/w)**2)**0.5)-1)**0.5/np.sqrt(2)
41
42             alpha_temp=alpha_real_temp+1j*alpha_im_temp
43             alpha.append(alpha_temp)
44
45             Qui_temp=(1j*np.sqrt(np.pi)*f[k]*wp**2)*(np.exp(-(alpha_temp-omega[k])/(np.sqrt(2)*sigma[k]))**2)*erfc_sci(-1j*(alpha_temp-omega[k])/(np.sqrt(2)*sigma[k]))+np.exp(-(alpha_temp+omega[k])/(np.sqrt(2)*sigma[k]))**2)*erfc_sci(-1j*(alpha_temp+omega[k])/(np.sqrt(2)*sigma[k]))/(2*np.sqrt(2)*alpha_temp*sigma[k])
46             Qui.append(Qui_temp)
47             QuiB=QuiB+Qui_temp
48
49     if material=='Ag':
50
51         gamma=[0.189,0.067,0.019,0.117,0.052]
52         f=[0.05,0.133,0.051,0.467,4]
53         omega=[2.025,5.185,4.343,9.809,18.56]
54         sigma=[1.894,0.665,0.189,1.17,0.516]
55         wp=9.01 # pulsation plasma de l'argent
```

```

56
57     alpha=[]
58     Qui=[]
59     QuiB=np.zeros(np.size(wl))
60
61     w_fonc_plus=np.zeros(np.size(wl),dtype=complex)
62     w_fonc_moins=np.zeros(np.size(wl),dtype=complex)
63
64     for k in range (0,np.size(gamma)):
65
66
67         alpha_real_temp=w*(((1+(gamma[4]/w)**2)**0.5)+1)**0.5/np.sqrt(2)
68         alpha_im_temp=w*(((1+(gamma[4]/w)**2)**0.5)-1)**0.5/np.sqrt(2)
69         alpha_temp=alpha_real_temp+1j*alpha_im_temp
70         alpha.append(alpha_temp)
71
72         z_plus=(alpha_temp+omega[k])/(np.sqrt(2)*sigma[k])
73         z_moins=(alpha_temp-omega[k])/(np.sqrt(2)*sigma[k])
74
75         for l in range(0,np.size(wl)):
76             w_fonc_plus[l]=complex(mpmathify(np.exp(-z_plus[l]**2))*erfc(-1j*z_plus[l]))
77             w_fonc_moins[l]=complex(mpmathify(np.exp(-z_moins[l]**2))*erfc(-1j*z_moins[l]
78 ]))
79
80         Qui_temp=(1j*np.sqrt(np.pi)*f[k]*wp**2)*(w_fonc_plus+w_fonc_moins)/(2*np.sqrt(2)
81 *alpha_temp*sigma[k])
82
83         Qui.append(Qui_temp)
84         QuiB=QuiB+Qui_temp
85
86 #####
87 #####      Drude #####
88 #####
89 # Calcul du modèle de Drude et Drude Lorentz pour l'or et l'argent
90 if material=='Au':
91     gamma_drude=[0.241,0.345,0.870,2.494,2.214]
92     f_drude=[0.024,0.01,0.071,0.601,4.384]
93     omega_drude=[0.415,0.830,2.969,4.304,13.32]
94     gamma0=0.053
95     f0=0.76
96
97 if material=='Ag':
98     gamma_drude=[3.886,0.452,0.065,0.916,2.419]
99     f_drude=[0.065,0.124,0.011,0.84,5.646]
100    omega_drude=[0.816,4.481,8.185,9.083,20.29]
101    gamma0=0.048
102    f0=0.845
103
104    Drude=1-(f0*wp**2/(w**2+1j*gamma0*w))
105    QuiF=-(f0*wp**2/(w**2+1j*gamma0*w))
106    Lorentz_vect=[]
107    Lorentz=np.zeros(np.size(wl))
108
109    for k in range (0,np.size(gamma)):
110
111        Lorentz_temp=f_drude[k]*wp**2/((omega_drude[k]**2-w**2)-1j*w*gamma_drude[k])
112        Lorentz_vect.append(Lorentz_temp)
113        Lorentz=Lorentz+Lorentz_temp
114
115    DrudeLorentz=Drude+Lorentz
116
117    return QuiB, QuiF, wp, Drude, DrudeLorentz

```

A.2 Modélisation optique 3D

Pour obtenir le calcul des fréquences de résonance dans le cas de modes en trois dimensions, il suffit de remplacer les lignes 140 à 190 du code en deux dimension par les lignes suivantes :

```

1  # -*- coding: utf-8 -*-
2  """
3  Created on Fri Feb 1 14:48:18 2019
4
5  @author: clement.reynaud
6  """
7
8  W=46*1e-9
9  cpt=-1
10
11 Phase_Shift=np.zeros(np.max(np.size(wl)))
12 lambda_res=[]
13
14 # Couples (m,n) à calculer
15 m=[0,1,2,0,2,0]
16 n=[1,1,1,2,2,3]
17
18 for k in range(0,np.max(np.size(m))):
19
20     delta=np.zeros(np.max(np.size(wl)))
21     lambda_res_temp=np.zeros(np.max(np.size(Epaisseurs)))
22     cpt=-1
23
24     for j in Epaisseur:
25         cpt=cpt+1
26         j=np.int(np.round(j))
27         for l in range (0,np.max(np.size(wl))):
28
29             Phase_Shift[l]=np.angle((n_eff[j][l]-np.sqrt(eps1))/(np.sqrt(eps1)+n_eff[j][l]))
30             /k0[l]
31             b_Helmholtz=np.sqrt((m[k]*np.pi/W)**2+(n[k]*np.pi/W)**2)
32             delta[l]=np.abs(b_Helmholtz-b[j][l])
33
34             for l in range (0,np.max(np.size(wl))):
35                 if delta[l]==np.min(delta):
36                     lambda_res_temp[cpt]=wl[l]
37
38     lambda_res.append(lambda_res_temp)
39
40 plt.figure() # Tracé des longueurs d'ondes de résonance en fonction de l'épaisseur de cavité
41 for k in range(0,np.max(np.size(m))):
42     plt.plot(a_plot*1e9,lambda_res[k][:]*1e9,label='mode %s%s'%(str(m[k]),str(n[k])))
43 plt.xlabel('thickness (nm)')
44 plt.ylabel('wavelength (nm)')
45 plt.axis((1,10,500,1500))
46 plt.legend()

```

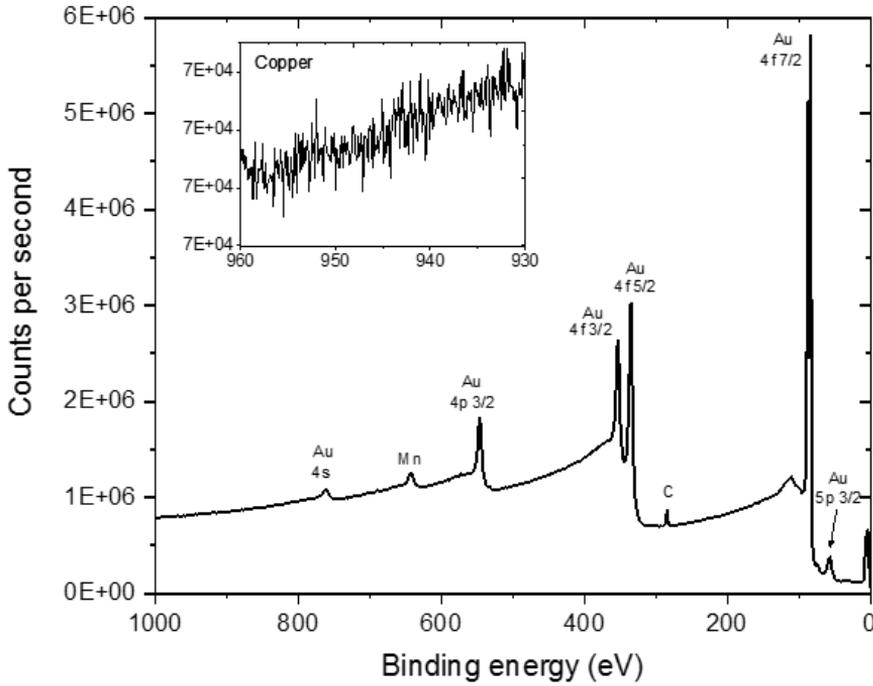
Caractérisations XPS

L'état de surface des substrats utilisés pour l'élaboration de nanoantennes colloïdales à patch est crucial pour parvenir à des performances optiques satisfaisantes. Comme nous avons également utilisé un greffage moléculaire dans cette étude, il était nécessaire de procéder à une caractérisation de la composition des substrats à leur surface. Nous nous sommes appuyés pour cela sur une collaboration avec Philippe Lang de l'université Paris Diderot pour réaliser des mesures de spectrométrie photoélectronique X (XPS) qui permettent d'identifier les espèces présentes en surface ainsi que leurs concentrations relatives.

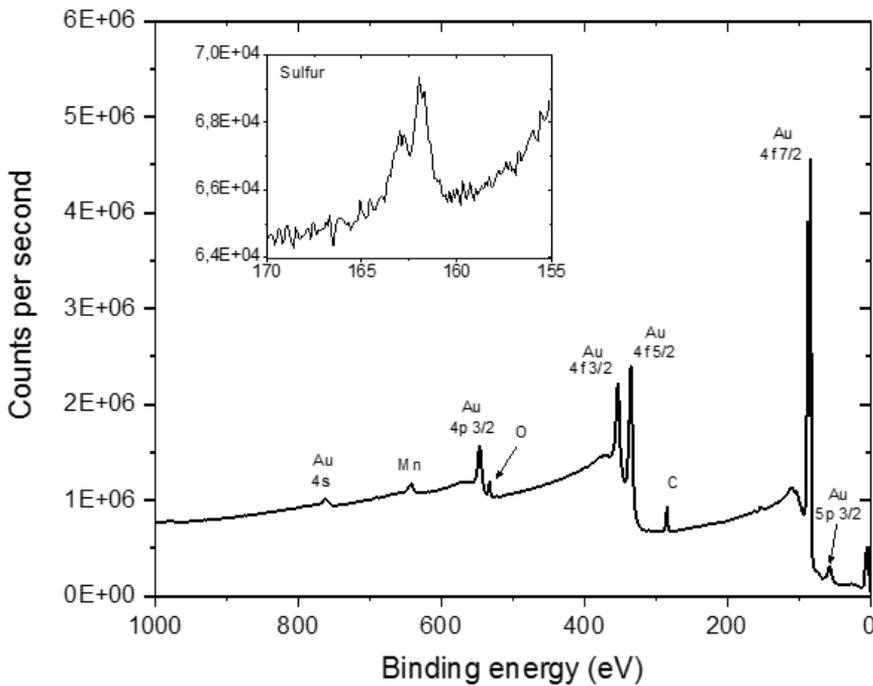
Deux types d'échantillons différents ont été analysés. Le premier est un substrat *template-stripped* en or. Sur la figure B.1.a, différents pics correspondant aux orbitales de l'or sont distinguables. Un autre pic plus discret indique la présence de carbone, ce qui est classique lorsque l'analyse XPS est faite à l'air. Un dernier pic est plus étonnant et correspond à l'énergie de liaison du manganèse, ce que nous n'expliquons pas car l'évaporateur utilisé pour la réalisation de ces échantillons n'a pas de raison d'être contaminé par ce matériau. Un gros plan de la zone où l'on s'attend à détecter du cuivre est aussi présenté dans cette figure. En effet, nous craignons que les échantillons soient pollués par des résidus de cuivre présents lors de l'évaporation, mais nous pouvons voir qu'il n'en est rien car l'analyse XPS ne montre rien d'autre que du bruit dans cette zone.

Le deuxième type d'échantillon analysé est également un substrat *template-stripped*, mais celui-ci a été fonctionnalisé par une SAM de C10-yne (voir figure B.1.b). Nous retrouvons alors les pics caractéristiques de l'or, auxquels viennent s'ajouter cette fois les pics de l'oxygène, et du soufre. Ceci est cohérent avec la composition de la molécule C10-yne et apporte une preuve directe de son adsorption qui vient s'ajouter à celle obtenue par voltamétrie cyclique au chapitre 13.

Remarque : ces mesures ont été reproduites et ont donné les mêmes résultats. Les données présentées dans la page suivante sont donc représentatives d'un même lot d'échantillons.



(a) Echantillon *template-stripped* d'or



(b) SAM de C10-yne assemblée sur un échantillon *template-stripped* d'or

Figure B.1 – Caractérisations XPS de substrat fabriqués par méthode *template-stripped* avec (b) et sans (a) SAM.

Spectroscopie de masse

La spectrométrie de masse permet de remonter à la masse molaire d'espèces ionisées. Les ions sont mis en mouvement par un champ électrique et entrent dans une cellule de détection capable de déduire leur masse en fonction du champ électrique appliqué. Cette mesure implique donc nécessairement de ioniser la molécule dont on souhaite mesurer la masse. Ceci peut être fait soit chimiquement par une réaction avec un autre atome comme le sodium, ou électroniquement par bombardement d'électrons sur la solution. On détecte alors des pics que l'on peut comparer avec les masses molaires théoriques des ions que l'on s'attend à détecter.

Dans cette annexe sont présentés les spectres de masse relatifs aux groupes Fc-yne et Fc-N₃ ainsi que ceux des molécules Click1 et Click2 formées par réaction *click* en solution. La détection des molécules Click1 et Click2 fournit également la preuve de la synthèse des molécules C10-yne et C10-N₃ dont nous ne disposons pas des spectres de masse.

Les pics qui apparaissent sur les spectres réalisés par ionisation chimique aux deux extrêmes de la fenêtre de masse scannée sont des pics de calibration qui servent à confirmer la validité des masses mesurées.

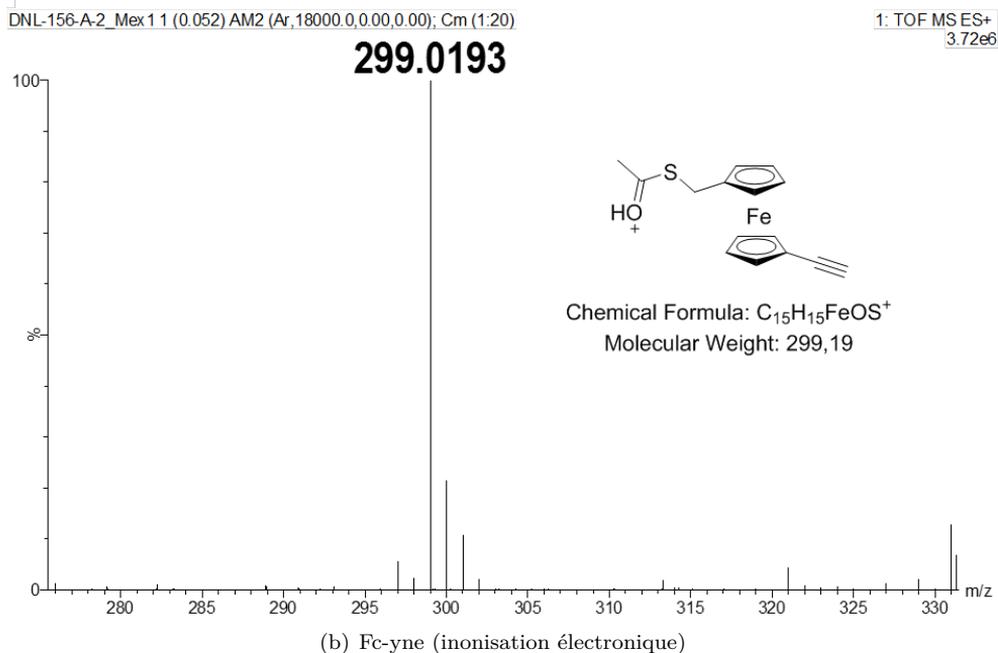
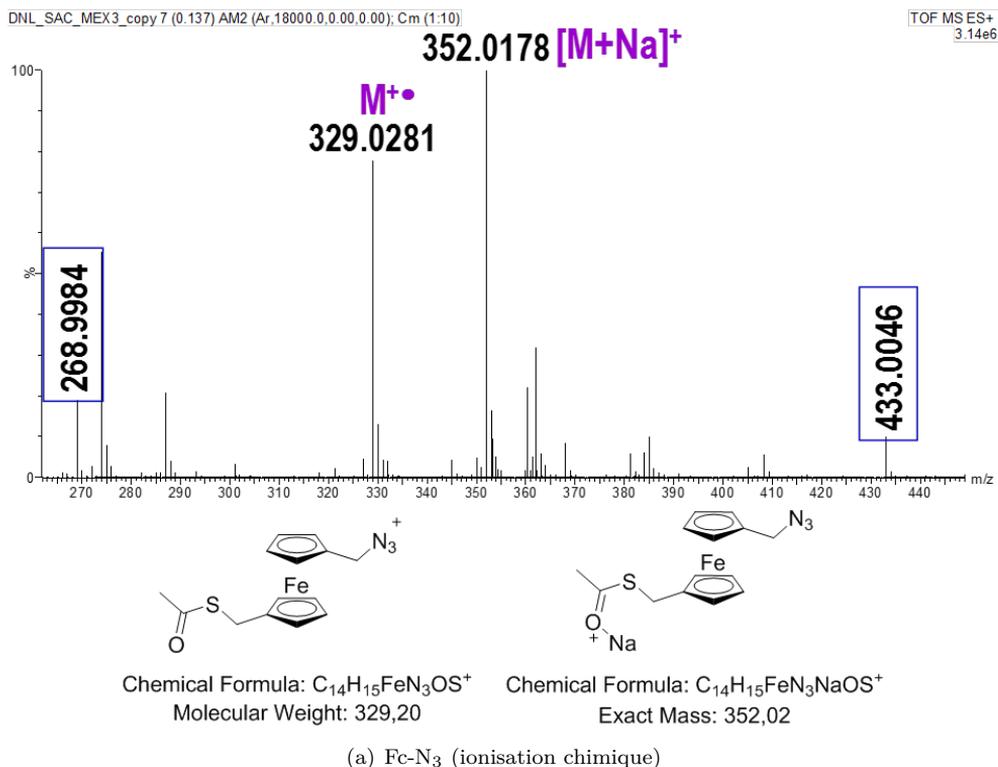
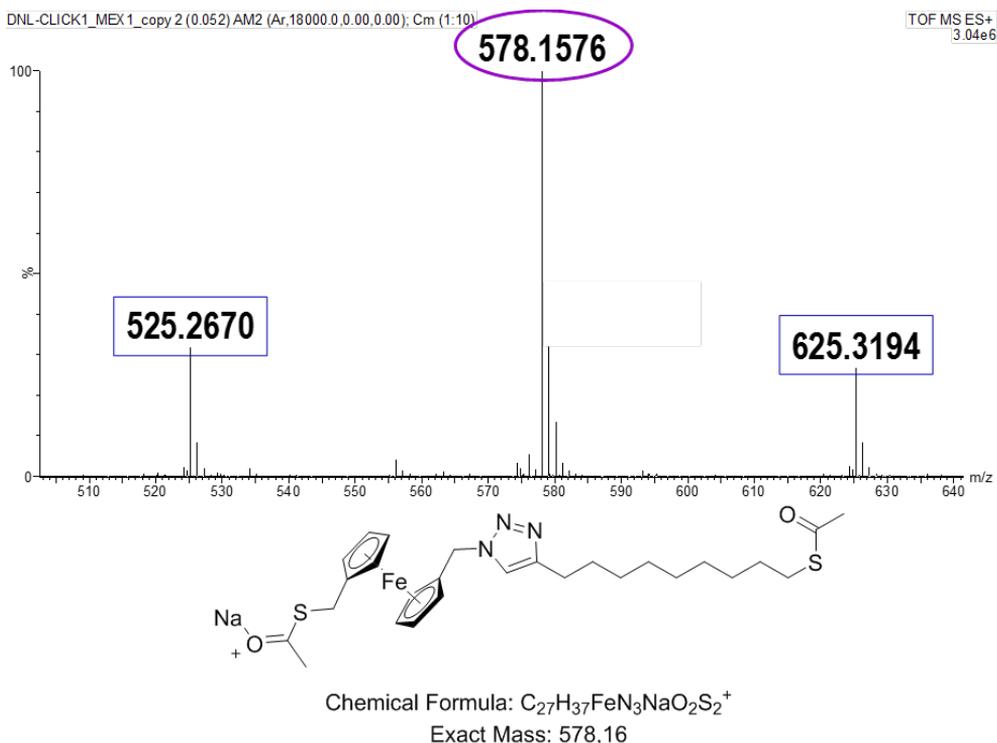
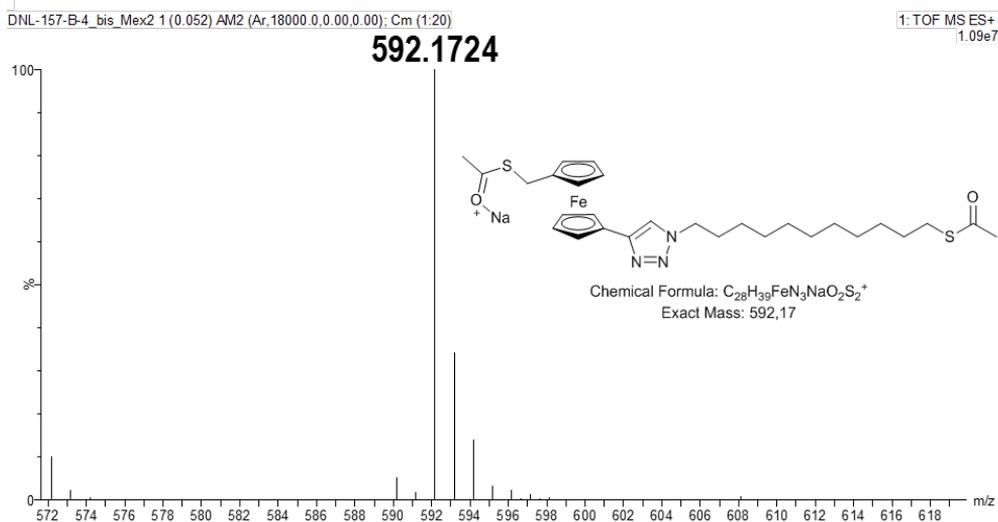


Figure C.1 – Caractérisation par spectroscopie de masse des dérivés de ferrocène présentés dans la partie IV.



(a) Click1 (ionisation chimique)



(b) Click2 (ionisation électronique)

Figure C.2 – Caractérisation par spectroscopie de masse des molécules Click1 et Click2 présentés dans la partie IV.

Bibliographie

- [1] REN21. Renewables 2018-global status report. Technical report, REN21, 2018.
- [2] IRENA. Power Generation Costs in 2017. Technical report, IRENA, 2018.
- [3] IEA. World Energy Outlook 2018. Technical report, International Energy Agency, 2018.
- [4] Anna Flavia Rochas. PV developers invest in pre-build module checks to protect margins, 2017.
- [5] Shrivank K. Chunduri and Michael Schmela. PERC Solar Cell Technology. Technical report, 2017.
- [6] ISE Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems. Fraunhofer ISE: Photovoltaics Report. Technical report, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Freiburg, 2019.
- [7] Jiang Wu, Siming Chen, Alwyn Seeds, and Huiyun Liu. Quantum dot optoelectronic devices: Lasers, photodetectors and solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(36):363001, 2015.
- [8] Emmanuel Lhuillier, Marion Scarafagio, Patrick Hease, Brice Nadal, Hervé Aubin, Xiang Zhen Xu, Nicolas Lequeux, Gilles Patriarche, Sandrine Ithurria, and Benoit Dubertret. Infrared Photodetection Based on Colloidal Quantum-Dot Films with High Mobility and Optical Absorption up to THz. *Nano Letters*, 16(2):1282–1286, 2016.
- [9] Gerasimos Konstantatos. Current status and technological prospect of photodetectors based on two-dimensional materials. *Nature Communications*, 9(1):9–11, 2018.
- [10] Evgeniy Donchev, Jing S Pang, Peter M. Gammon, Anthony Centeno, Fang Xie, Peter K Petrov, Jonathan D Breeze, Mary P Ryan, D Jason Riley, and Neil Mcn Alford. The rectenna device: From theory to practice (a review). Technical Report July, Jet Propulsion Lab., 2014.
- [11] Peter Glaser. Method and apparatus for converting solar radiation to electrical power, 1973.
- [12] W. C. Brown and J. R. Mims. The Microwave-Powered Helicopter System. *Journal of Microwave Power*, 2(4):111–122, 1966.
- [13] R. L. Bailey. A Proposed New Concept for a Solar-Energy Converter. *Journal of Engineering for Power*, 94(2):73, 1972.
- [14] William Shockley and Hans J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, 1961.
- [15] Saumil Joshi and Garret Moddel. Optical rectenna operation: where Maxwell meets Einstein. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(26):265602, 2016.
- [16] Young-Ho Suh and Kai Chang. A high-efficiency dual-frequency rectenna for 2.45- and 5.8-GHz wireless power transmission. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 50(7):1784–1789, 2002.
- [17] W.C.Brown. Optimization of the efficiency and other properties of the rectenna element. *1976 IEEE-MTT-S International Microwave Symposium*, 1976.
- [18] R.M. Dickinson and W.C.Brown. Radiated Microwave Power Transmission System Efficiency Measurements. Technical Report 727, Jet Propulsion Lab, California Institute of Technology, Pasadena, 1975.
- [19] J. O. McSpadden, L. Fan, and K. Chang. Design and Experiments of a High-Conversion-Efficiency 5.8-GHz Rectenna. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 46(12):2053–2060, 1998.
- [20] S.S. Bharj, R. Camisa, S. Grober, F. Wozniak, and E. Pendleton. High efficiency C-band 1000 element rectenna array for microwave powered applications. *IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium 1992 Digest*, pages 301–303, 1992.
- [21] Xuexia Yang, Junshu Xu, Deming Xu, and Changlong Xu. X-band circularly polarized rectennas for microwave power transmission applications. *Journal of Electronics*, 25(3):389–393, 2008.
- [22] Kai Chang. Theoretical and Experimental Development of 10 and 35 GHz Rectennas. *Transactions on microwave theory and techniques*, 40(6):1259–1266, 1992.

- [23] Hwann-kaeo Chiou and I Chen. High-Efficiency Dual-Band On-Chip Rectenna for 35- and 94-GHz Wireless Power Transmission in 0.13- μm CMOS Technology. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 58(12):3598–3606, 2010.
- [24] Mircea Dragoman, Martino Aldrigo, Mircea Dragoman, and Martino Aldrigo. Graphene rectenna for efficient energy harvesting at terahertz frequencies Graphene rectenna for efficient energy harvesting at terahertz frequencies. *Applied Physics Letters*, 113105, 2016.
- [25] A. Shamim G. Jayaswal a, A. Belkadi b, A. Meredov a, B. Pelz b, G. Moddel b. Optical rectification through an Al₂O₃ based MIM passive rectenna at 28.3THz. *Materials Today Energy*, 9(1):8–10, 2018.
- [26] Zhongkun Ma and Guy A E Vandenbosch. Optimal solar energy harvesting efficiency of nano-rectenna systems. *Solar Energy*, 88:163–174, 2013.
- [27] Saumil Joshi and Garret Moddel. Efficiency limits of rectenna solar cells: Theory of broadband photon-assisted tunneling. *Applied Physics Letters*, 102(8):1–5, 2013.
- [28] Heylal Mashaal and Jeffrey M. Gordon. Efficiency limits for the rectification of solar radiation. *Journal of Applied Physics*, 113(19), 2013.
- [29] Edgar Briones, Javier Alda, and Francisco Javier González. Conversion efficiency of broad-band rectennas for solar energy harvesting applications. *Optics Express*, 21(S3):A412, 2013.
- [30] Garret Moddel. Optical rectennas: Nanotubes circumvent trade-offs. *Nature Nanotechnology*, 10(12):1009–1010, 2015.
- [31] U. Ch Fischer and D. W. Pohl. Observation of Single-Particle Plasmons by Near-Field Optical Microscopy. *Physical Review Letters*, 62(4):458–461, 1989.
- [32] Kateryna Trofymchuk, Andreas Reisch, Pascal Didier, François Fras, Pierre Gilliot, Yves Mely, and Andrey S. Klymchenko. Giant light-harvesting nanoantenna for single-molecule detection in ambient light. *Nature Photonics*, 11(10):657–663, 2017.
- [33] Niccolò Caselli, Federico La China, Wei Bao, Francesco Riboli, Annamaria Gerardino, Lianhe Li, Edmund H. Linfield, Francesco Pagliano, Andrea Fiore, P. James Schuck, Stefano Cabrini, Alexander Weber-Bargioni, Massimo Gurioli, and Francesca Intonti. Deep-subwavelength imaging of both electric and magnetic localized optical fields by plasmonic campanile nanoantenna. *Scientific Reports*, 5:1–6, 2015.
- [34] Pavel M. Voroshilov, Victor Ovchinnikov, Alexios Papadimitratos, Anvar A. Zakhidov, and Constantin R. Simovski. Light Trapping Enhancement by Silver Nanoantennas in Organic Solar Cells. *ACS Photonics*, 5(5):1767–1772, 2018.
- [35] Yu Luo, A. I. Fernandez-Dominguez, Aeneas Wiener, Stefan A. Maier, and J. B. Pendry. Surface plasmons and nonlocality: A simple model. *Physical Review Letters*, 111(9):1–5, 2013.
- [36] Robert D. Grober, Robert J. Schoelkopf, and Daniel E. Prober. Optical antenna: Towards a unity efficiency near-field optical probe. *Applied Physics Letters*, 70(11):1354–1356, 1997.
- [37] Javad N. Farahani, Hans Jürgen Eisler, Dieter W. Pohl, Michaël Pavius, Philippe Flückiger, Philippe Gasser, and Bert Hecht. Bow-tie optical antenna probes for single-emitter scanning near-field optical microscopy. *Nanotechnology*, 18(12), 2007.
- [38] Cynthia M. Gruber, Lars O. Herrmann, Antonis Olziersky, Gabriel F. Puebla-Hellmann, Ute Drechsler, Tobias Von Arx, Michael Bachmann, Michael Koch, Zachary J. Lapin, Koushik Venkatesan, Lukas Novotny, and Emanuel Lortscher. Fabrication of bow-tie antennas with mechanically tunable gap sizes below 5 nm for single-molecule emission and Raman scattering. *IEEE-NANO 2015 - 15th International Conference on Nanotechnology*, pages 20–24, 2015.
- [39] Ivan S. Maksymov, Isabelle Staude, Andrey E. Miroshnichenko, and Yuri S. Kivshar. Optical yagi-uda nanoantennas. *Nanophotonics*, 1(1):65–81, 2012.
- [40] Ralf Vogelgesang, Daniel Dregely, Richard Taubert, Klaus Kern, Harald Giessen, and Jens Dorfmueller. 3D optical Yagi-Uda nanoantenna array. *Nature Communications*, 2(1), 2011.
- [41] Arash Farhang, Thomas Siegfried, Yasin Ekinci, Hans Sigg, and Olivier J. F. Martin. Large-scale sub-100 nm compound plasmonic grating arrays to control the interaction between localized and propagating plasmons. *Journal of Nanophotonics*, 8(1):083897, 2014.
- [42] Ayan Chakrabarty, Feng Wang, Fred Minkowski, Kai Sun, and Qi-huo Wei. Cavity modes and their excitations in elliptical plasmonic patch nanoantennas. *Optics express*, 20(11):11615–11624, 2012.
- [43] Fred Minkowski, Feng Wang, Ayan Chakrabarty, Qi-huo Wei, Fred Minkowski, Feng Wang, Ayan Chakrabarty, and Qi-huo Wei. Resonant cavity modes of circular plasmonic patch nanoantennas Resonant cavity modes of circular plasmonic patch nanoantennas. *Applied Physics Letters*, 021111:10–14, 2014.

- [44] Tyler J. Dill, Matthew J. Rozin, Eric R. Brown, Stephen Palani, and Andrea R. Tao. Investigating the effect of Ag nanocube polydispersity on gap-mode SERS enhancement factors. *The Analyst*, 141(12):3916–3924, 2016.
- [45] Maiken H. Mikkelsen Alec Rose, Thang B. Hoang, Felicia McGuire, Jack J. Mock, Cristian Ciraci, David R. Smith. Control of Radiative Processes Using Tunable Plasmonic Nanopatch Antennas. *Nano Letters*, 14:4797–4802, 2014.
- [46] C.A. Lin, Q.Y., Mason, M.A., Li, Z., Zhou, W., O’Brien, M.N., Brown, K.A., Jones, M.R., Butun, S., Lee, B., Dravid, V.P., Aydin, K., Mirkin. Building superlattices from individual nanoparticles via template-confined DNA-mediated assembly. *Science*, 0591(January):1–4, 2018.
- [47] Qing Yuan Lin, Zhongyang Li, Keith A. Brown, Matthew N. O’Brien, Michael B. Ross, Yu Zhou, Serkan Butun, Peng Cheng Chen, George C. Schatz, Vinayak P. Dravid, Koray Aydin, and Chad A. Mirkin. Strong Coupling between Plasmonic Gap Modes and Photonic Lattice Modes in DNA-Assembled Gold Nanocube Arrays. *Nano Letters*, 15(7):4699–4703, 2015.
- [48] Thang B. Hoang and Maiken H. Mikkelsen. Broad electrical tuning of plasmonic nanoantennas at visible frequencies. *Applied Physics Letters*, 108(18), 2016.
- [49] J. Treuttel, L. Gatilova, A. Maestrini, D. Moro-Melgar, F. Yang, F. Tamazouzt, T. Vacelet, Y. Jin, A. Cavanna, J. Matéos, A. Féret, C. Chaumont, and C. Goldstein. A 520-620-GHz Schottky Receiver Front-End for Planetary Science and Remote Sensing with 1070 K-1500 K DSB Noise Temperature at Room Temperature. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 6(1):148–155, 2016.
- [50] Jiawei Zhang, Yunpeng Li, Binglei Zhang, Hanbin Wang, Qian Xin, and Aimin Song. Flexible indium-gallium-zinc-oxide Schottky diode operating beyond 2.45 GHz. *Nature Communications*, 6(May):1–7, 2015.
- [51] Guodong Gu Shixiong Liang, Yulong Fang, Dong Xing, Zhirong Zhang, Junlong Wang, Hongyu Guo, Lisen Zhang and Zhihong Feng. GaN planar Schottky barrier diode with cut-off frequency of 902 GHz. *Electronics Letters*, 52(16):1408–1410, 2016.
- [52] Li Li. *Study of Metal Insulator Metal diodes for photodetection*. PhD thesis, University of Dayton, Ohio, USA, 2013.
- [53] Jeong Hee Shin, Jaehan Im, Ji Woong Choi, Hyun Sik Kim, Jung Inn Sohn, Seung Nam Cha, and Jae Eun Jang. Ultrafast metal-insulator-multi-wall carbon nanotube tunneling diode employing asymmetrical structure effect. *Carbon*, 102:172–180, 2016.
- [54] Etizaz Hassan Shah, Billyde Brown, and Baratunde A. Cola. A Study of Electrical Resistance in Carbon Nanotube-Insulator-Metal Diode Arrays for Optical Rectenna. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 16(2):230–238, 2017.
- [55] Prakash Periasamy, Joseph J. Berry, Arrelaine A. Dameron, Jeremy D. Bergeson, David S. Ginley, Ryan P. O’Hayre, and Philip A. Parilla. Fabrication and characterization of MIM diodes based on Nb/Nb 2O 5 via a rapid screening technique. *Advanced Materials*, 23(27):3080–3085, 2011.
- [56] Mermin N.D and Ashcroft N.W. *Solid state physics*. Rinehart and Winston, 1976.
- [57] Zixu Zhu, Saamil Joshi, Sachit Grover, and Garret Moddel. Graphene geometric diodes for terahertz rectennas. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(18), 2013.
- [58] Mark a Ratner and Arish Aviram. Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters*, 29(2):277–283, 1974.
- [59] Xiaoping Chen, Max Roemer, Li Yuan, Wei Du, Damien Thompson, Enrique Del Barco, and Christian A. Nijhuis. Molecular diodes with rectification ratios exceeding 10^5 driven by electrostatic interactions. *Nature Nanotechnology*, 12(8):797–803, 2017.
- [60] J. Trasobares, D. Vuillaume, D. Théron, and N. Clément. A 17 GHz molecular rectifier. *Nature Communications*, 7:12850, 2016.
- [61] Li Yuan, Nisachol Nerngchamnong, Liang Cao, Hicham Hamoudi, Enrique del Barco, Max Roemer, Ravi K Sriramula, Damien Thompson, and Christian A Nijhuis. Controlling the direction of rectification in a molecular diode. *Nature communications*, 6:6324, 2015.
- [62] Christian A. Nijhuis, William F. Reus, and George M. Whitesides. Mechanism of rectification in tunneling junctions based on molecules with asymmetric potential drops. *Journal of the American Chemical Society*, 132(51):18386–18401, 2010.
- [63] Guang H. Lin, Reyimjan Abdu, and John O.M. Bockris. Investigation of resonance light absorption and rectification by subnanostructures. *Journal of Applied Physics*, 80(1):565–568, 1996.
- [64] Daniel R Ward, Falco Hüser, Fabian Pauly, Juan Carlos Cuevas, and Douglas Natelson. Optical rectification and field enhancement in a plasmonic nanogap. *Nature nanotechnology*, 5(10):732–6, 2010.

- [65] Rani Arielly, Ayelet Ofarim, Gilad Noy, and Yoram Selzer. Accurate determination of plasmonic fields in molecular junctions by current rectification at optical frequencies. *Nano Letters*, 11(7):2968–2972, 2011.
- [66] Arnaud Stolz, Johann Berthelot, Marie Maxime Mennemanteuil, Gérard Colas Des Francs, Laurent Markey, Vincent Meunier, and Alexandre Bouhelier. Nonlinear photon-assisted tunneling transport in optical gap antennas. *Nano Letters*, 14(5):2330–2338, 2014.
- [67] Paul S. Davids, Robert L. Jarecki, Andrew Starbuck, D. Bruce Burckel, Emil A. Kadlec, Troy Ribaud, Eric A. Shaner, and David W. Peters. Infrared rectification in a nanoantenna-coupled metal-oxide-semiconductor tunnel diode. *Nature Nanotechnology*, 10(12):1033–1038, 2015.
- [68] Asha Sharma, Virendra Singh, Thomas L Bougher, and Baratunde A Cola. A carbon nanotube optical rectenna. *Nature nanotechnology*, 10(12):1027–1032, 2015.
- [69] S Piltan and D Sievenpiper. Optical rectification using geometrical field enhancement in gold nano-arrays. *Journal of Applied Physics*, 122, 2017.
- [70] Stefan a Maier. *Plasmonics : Fundamentals and Applications*, volume 677. 2004.
- [71] Bert Hecht Lukas Novotny. *Principle of Nano Optics (2nd Edition)*. Cambridge, 2012.
- [72] Richard Feynman. *Le cours de physique de Feynman*. Dunod, 1979.
- [73] François Marquier and Jean-Jacques Greffet. *Electromagnétisme - Institut d’Optique 1ère Année*. 2016.
- [74] A. Moreau, C. Ciraci, and D. R. Smith. Impact of nonlocal response on metalodielectric multilayers and optical patch antennas. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 87(4):1–11, 2013.
- [75] M. Scalora, M. A. Vincenti, D. De Ceglia, V. Roppo, M. Centini, N. Akozbek, and M. J. Bloemer. Second- and third-harmonic generation in metal-based structures. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 82(4):1–14, 2010.
- [76] A D Rakic, A B Djuricic, J M Elazar, and M L Majewski. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Applied optics*, 37(22):5271–5283, 1998.
- [77] R. Brendel and D. Bormann. An infrared dielectric function model for amorphous solids. *Journal of Applied Physics*, 71(1):1–6, 1992.
- [78] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 6(12):4370–4379, 1972.
- [79] C. Ciraci, R. T. Hill, J. J. Mock, Y. Urzhumov, A. I. Fernández-Domínguez, S. A. Maier, J. B. Pendry, A. Chilkoti, and D. R. Smith. Probing the ultimate limits of plasmonic enhancement. *Science*, 337(6098):1072–1074, 2012.
- [80] Antoine Moreau, Cristian Ciraci, Jack J Mock, Ryan T Hill, Qiang Wang, Benjamin J Wiley, Ashutosh Chilkoti, and David R Smith. Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas. *Nature*, 492(7427):86–9, 2012.
- [81] Caroline Lemaitre, Emmanuel Centeno, and Antoine Moreau. Interferometric control of the absorption in optical patch antennas. *Scientific Reports*, 7(1):2941, 2017.
- [82] Cristian Ciraci, J. Britt Lassiter, Antoine Moreau, and David R Smith. Quasi-analytic study of scattering from optical plasmonic patch antennas. *Journal of Applied Physics*, 114(16):0–10, 2013.
- [83] Patrick T Bowen, Alexandre Baron, and David R Smith. Theory of patch-antenna metamaterial perfect absorbers. *Physical Review A*, 93(6), 2016.
- [84] Charles J. Koester. Phase shift effects in Fabry-Perot interferometry. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 64A(3):191, 1960.
- [85] Marc D. Porter, Thomas B. Bright, David L. Allara, and Christopher E. Chidsey. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of n-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 109(12):3559–3568, 1987.
- [86] Patrick T. Bowen and David R. Smith. Coupled-mode theory for film-coupled plasmonic nanocubes. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 90(19):1–12, 2014.
- [87] C. Balanis. *Advanced Engineering Electromagnetics (1st edition)*. John Wiley & Sons, 1989.
- [88] C A Balanis. *Antenna Theory*, volume 3rd. Wiley & Sons, 2005.
- [89] Y. Todorov, L. Tusetto, J. Teissier, A. M. Andrews, P. Klang, R. Colombelli, I. Sagnes, G. Strasser, and C. Sirtori. Optical properties of metal-dielectric-metal microcavities in the THz frequency range. *Optics Express*, 18(13):13886, 2010.

- [90] Allen Taflove and Susan C. Hagness. *Computational Electrodynamics: The FDTD Method (2nd Edition)*. Artech House, 2000.
- [91] Kane S. Yee. Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell's Equations in Isotropic Media. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 14(3):302–307, 1966.
- [92] Miriam Carlberg. *Modeling, realization and optical characterization of heterogeneous layers containing nanoparticles* Sou. PhD thesis, Aix-Marseille University, 2017.
- [93] Lucie Armand. *Effet des nanoparticules de dioxyde de titane sur les métalloprotéases , influence des paramètres physicochimiques*. PhD thesis, 2013.
- [94] Perng-jy Tsai. Emissions of Nanoparticles and Gaseous Material from 3D Printer Operation. 2015.
- [95] Sarah Bettini, Elisa Boutet-Robinet, Christel Cartier, Christine Coméra, Eric Gaultier, Jacques Dupuy, Nathalie Naud, Sylviane Taché, Patrick Grysan, Solenn Reguer, Nathalie Thieriet, Matthieu Réfrégiers, Dominique Thiaudière, Jean Pierre Cravedi, Marie Carrière, Jean Nicolas Audinot, Fabrice H. Pierre, Laurence Guzylack-Piriou, and Eric Houdeau. Food-grade TiO₂ impairs intestinal and systemic immune homeostasis, initiates preneoplastic lesions and promotes aberrant crypt development in the rat colon. *Scientific Reports*, 7(December 2016):1–13, 2017.
- [96] Qiang Zhang, Weiyang Li, Long-ping Wen, Jingyi Chen, and Younan Xia. Facile Synthesis of Ag Nanocubes of 30 to 70 nm in Edge Length with CF₃COOAg as a Precursor. *Chemistry European Journal*, pages 10234–10239, 2010.
- [97] J. Britt Lassiter, Felicia McGuire, Jack J. Mock, Cristian Ciraci, Ryan T. Hill, Benjamin J. Wiley, Ashutosh Chilkoti, and David R. Smith. Plasmonic waveguide modes of film-coupled metallic nanocubes. *Nano Letters*, 13(12):5866–5872, 2013.
- [98] Younan Xia Yugang Sun. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. 298(December):2176–2180, 2002.
- [99] Florent Pourcin. *Synthèse de nanoparticules de forme, taille et dispersion contrôlées pour l'élaboration de couches composites aux propriétés optiques modulables*. PhD thesis, 2018.
- [100] Andrew R Siekkinen, Joseph M Mclellan, Jingyi Chen, and Younan Xia. Rapid synthesis of small silver nanocubes by mediating polyol reduction with a trace amount of sodium sulfide or sodium hydrosulfide. *Chemical Physics Letters*, 432:491–496, 2006.
- [101] Li Jiang, Tao Wang, and Christian A. Nijhuis. Fabrication of ultra-flat silver surfaces with sub-micro-meter scale grains. *Thin Solid Films*, 593:26–39, 2015.
- [102] David Nečas and Petr Klapetek. Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis. *Central European Journal of Physics*, 10(1):181–188, 2012.
- [103] Li Jiang, Li Yuan, Liang Cao, and Christian A. Nijhuis. Controlling leakage currents: The role of the binding group and purity of the precursors for self-assembled monolayers in the performance of molecular diodes. *Journal of the American Chemical Society*, 136(5):1982–1991, 2014.
- [104] Nisachol Nerngchamnon, Li Yuan, Dong-Chen Qi, Jiang Li, Damien Thompson, and Christian a. Nijhuis. The role of van der Waals forces in the performance of molecular diodes. *Nature nanotechnology*, 8(January):1–6, 2013.
- [105] Maxi Boeckl and Daniel Graham. Self-Assembled Monolayers: Advantages of Pure Alkanethiols, 2006.
- [106] Colin D. Bain, E. Barry Troughton, Yu Tai Tao, Joseph Evall, George M. Whitesides, and Ralph G. Nuzzo. Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold. *Journal of the American Chemical Society*, 111(1):321–335, 1989.
- [107] Timothy T. Ehler, Nathan Malmberg, and Lewis J. Noe. Characterization of Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Silver and Gold Using Surface Plasmon Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(8):1268–1272, 1997.
- [108] Hylke B. Akkerman, Auke J. Kronemeijer, Paul A. Van Hal, Dago M. De Leeuw, Paul W M Blom, and Bert De Boer. Self-assembled-monolayer formation of long alkanedithiols in molecular junctions. *Small*, 4(1):100–104, 2008.
- [109] María Antonieta Daza Millone, Hicham Hamoudi, Luis Rodríguez, Aldo Rubert, Guillermo A. Benítez, María Elena Vela, Roberto C. Salvarezza, J. Esteban Gayone, Esteban A. Sánchez, Oscar Grizzi, Céline Dablemont, and Vladimir A. Esaulov. Self-assembly of alkanedithiols on Au(111) from solution: Effect of chain length and self-assembly conditions. *Langmuir*, 25(22):12945–12953, 2009.
- [110] Hicham Hamoudi and Vladimir A. Esaulov. Selfassembly of α,ω -dithiols on surfaces and metal dithiol heterostructures. *Annalen der Physik*, 528(3-4):242–263, 2016.

- [111] Anne Laure Morel, Rose Marie Volmant, Christophe Méthivier, Jean Marc Krafft, Souhir Boujday, and Claire Marie Pradier. Optimized immobilization of gold nanoparticles on planar surfaces through alkyldithiols and their use to build 3D biosensors. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 81(1):304–312, 2010.
- [112] Christine H Moran, Matthew Rycenga, Qiang Zhang, and Younan Xia. Replacement of Poly (vinyl pyrrolidone) by Thiols : A Systematic Study of Ag Nanocube Functionalization by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Physical Chemistry C*, pages 21852–21857, 2011.
- [113] Rana Nicolas, Gaëtan Lévêque, Joseph Maraë-djouda, Guillaume Montay, Yazid Madi, Jérôme Plain, Ziad Herro, Michel Kazan, Pierre-michel Adam, Rana Nicolas, Gaëtan Lévêque, Joseph Maraë-djouda, Guillaume Montay, and Yazid Madi. Plasmonic mode interferences and Fano resonances in Metal-Insulator-Metal nanostructured interface. *Scientific reports*, 2015.
- [114] Ralf Ameling, Daniel Dregely, and Harald Giessen. Strong coupling of localized and surface plasmons to microcavity modes. *Optics Letters*, 36(12):2218, 2011.
- [115] Xiaomeng Jia, Patrick Bowen, Zhiqin Huang, Xiaojun Liu, Christopher Bingham, and David R. Smith. Clarification of surface modes of a periodic nanopatch metasurface. *Optics Express*, 26(3):3004, 2018.
- [116] Christian A. Nijhuis, William F. Reus, and George M. Whitesides. Molecular rectification in metal-SAM-metal oxide-metal junctions. *Journal of the American Chemical Society*, 131(49):17814–17827, 2009.
- [117] Bingqian Xu and Nongjian J. Tao. Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. *Science*, 301(5637):1221–1223, 2003.
- [118] Philipp Rothmund, Carleen Morris Bowers, Zhigang Suo, and George M. Whitesides. Influence of the Contact Area on the Current Density across Molecular Tunneling Junctions Measured with EGaIn Top-Electrodes. *Chemistry of Materials*, 30(1):129–137, 2018.
- [119] Albert Wan, Li Jiang, C. S. Suchand Sangeeth, and Christian A. Nijhuis. Reversible soft top-contacts to yield molecular junctions with precise and reproducible electrical characteristics. *Advanced Functional Materials*, 24(28):4442–4456, 2014.
- [120] Christian A. Nijhuis, William F. Reus, Adam C. Siegel, and George M. Whitesides. A molecular half-wave rectifier. *Journal of the American Chemical Society*, 133(39):15397–15411, 2011.

Depuis les travaux d'Einstein et de De Broglie au début du XX^{ème} siècle, il est admis que la lumière peut être décrite à la fois comme une onde ou comme un ensemble de particules appelées photons. La production d'énergie solaire et la détection de la lumière reposent aujourd'hui sur l'effet photovoltaïque qui exploite la description corpusculaire. Pour explorer une autre voie de transformation de lumière en électricité, le concept d'antenne rectifiante exploite cette fois la nature ondulatoire de la lumière. En tant qu'onde électromagnétique, la lumière peut être absorbée par une antenne à l'instar d'une onde radio. Les premiers arguments théoriques sur ce principe remontent à la fin des années soixante, mais ce n'est que depuis une dizaine d'années que les tentatives de réalisation expérimentale d'antennes rectifiantes pour les fréquences du visible et du proche infrarouge voient le jour grâce aux progrès des méthodes de nanofabrication. L'objet de cette thèse est de proposer une conception innovante de nano-antennes rectifiantes qui réponde aux deux verrous technologiques principaux que sont la fabrication d'antennes à l'échelle nanométrique et la rectification du courant alternatif térahertz qui s'y établit lorsque la lumière y est absorbée. Cette proposition est accompagnée d'une étude théorique optique dont l'objectif est de fournir une compréhension fine de l'interaction lumière-matière dans les structures étudiées. La fabrication et la caractérisation de nano-antennes à partir de nanoparticules en solution colloïdales est ensuite détaillée et comparée aux modèles théoriques. Enfin, l'étude d'une diode moléculaire synthétisée sur mesure présente une solution pour combiner des propriétés mécaniques de greffage de nanoparticules et des propriétés électroniques de rectification à haute fréquence. L'approche multidisciplinaire de ce travail qui combine nanophotonique et électronique moléculaire ouvre une nouvelle perspective pour la réalisation d'un dispositif de conversion de lumière en électricité fondamentalement innovant.

