



HAL
open science

Croissance de nanoparticules d'argent par insolation laser ultra-violette continue dans des verres soda-lime

François Goutaland, Nadège Ollier, Emmanuel Marin, Jean-Yves Michalon,
Henri Gagnaire, Aziz Boukenter

► **To cite this version:**

François Goutaland, Nadège Ollier, Emmanuel Marin, Jean-Yves Michalon, Henri Gagnaire, et al.. Croissance de nanoparticules d'argent par insolation laser ultra-violette continue dans des verres soda-lime. Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG), Jul 2009, Lille, France. pp.305-307. ujm-00412061

HAL Id: ujm-00412061

<https://ujm.hal.science/ujm-00412061>

Submitted on 31 Aug 2009

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.

CROISSANCE DE NANOPARTICULES D'ARGENT PAR INSOLATION LASER ULTRAVIOLETTE CONTINUE DANS DES VERRES SODA-LIME

**François Goutaland, Nadège Ollier, Emmanuel Marin, Jean-Yves Michalon, Henri Gagnaire
et Aziz Boukenter**

*Université de Lyon, F-42023 Saint-Etienne, France;
CNRS, UMR 5516, Laboratoire Hubert Curien, F-42000 Saint-Etienne, France;
Université de Saint-Etienne, Jean-Monnet, F-42000 Saint-Etienne, France*

Francois.Goutaland@univ-st-etienne.fr

RESUME

Des nanoparticules (NP) d'argent sont obtenues en grande concentration dans des verres soda-lime par insolation laser continue à 244 nm. L'originalité de cette communication réside dans la précipitation locale de grosses NP dont le diamètre peut atteindre 250 nm, en forte concentration, contrairement aux NP formées par irradiation laser pulsée, dont le diamètre n'excède pas quelques nm. Nous montrons que le diamètre des NP dépend directement de la densité de puissance utilisée et que les plus grosses NP sont formées par coalescence des plus petites. Les zones insolées avec la plus forte densité de puissance présente un caractère quasi-métallique très réfléchissant.

MOTS-CLEFS : *nanoparticules ; argent ; verres soda-lime ; coalescence.*

1. INTRODUCTION

La croissance de NP d'argent peut être obtenue après insolation laser pulsée à différentes longueurs d'onde, ce qui présente l'avantage de précipiter localement les NP dans le verre et de contrôler leur taille, mais leur diamètre et leur concentration restent faibles [1, 2], ce qui limite les applications potentielles. Nous avons récemment montré que des particules d'argent de faible diamètre (quelques nm) peuvent être formées en grande concentration par insolation UV continue dans des verres échangés [3]. Jusqu'à présent, seules des NP de faible diamètre ont donc été obtenues par irradiation laser, ce qui exclut cette technique pour des applications nécessitant de plus grosses NP, par exemple celles utilisant l'effet Raman exalté (quelques dizaines de nm).

Nous présentons ici une technique de croissance de NP d'argent dans des verres soda-lime par insolation laser UV continue, qui permet de s'affranchir des limitations en taille et concentration mentionnées ci-dessus. La grande photosensibilité des verres échangés sous insolation UV continue autorise une grande flexibilité et des NP de diamètre variable et contrôlé peuvent être obtenues. Nous montrons, par analyse MEB, que le diamètre des NP dépend directement de la densité de puissance utilisée. La formation des plus grosses NP est expliquée par la coalescence des plus petites NP dans les plus grosses.

2. RESULTATS ET DISCUSSION

L'échange d'ions est réalisé en immergeant des lames de verre commercial de type soda-lime, d'épaisseur 1 mm, dans un mélange de sels fondus de NaNO_3 et d' AgNO_3 à 350°C , en proportion molaire 90/10. Après échange, l'indice de réfraction du verre (mesuré par la technique M-Lines) varie de 1.62 à 1.51 sur une épaisseur d'environ $5\mu\text{m}$. Un laser continu émettant à 244 nm a été focalisé sur la surface du verre échangé pour faire croître les NP d'argent, avec une densité de puissance comprise entre 25 et 35 kW/cm^2 . Des lignes de NP, de largeur comprise entre 20 et $30\mu\text{m}$ selon les conditions de focalisation du laser sur la surface, ont ainsi été photoinscrites. Les NP ainsi formées ont été caractérisées par microscopie optique, MEB ainsi que par spectroscopie d'absorption entre 380 et 800 nm, à l'aide d'un microscope confocal utilisé en transmission,

permettant de mesurer le spectre d'absorption sur une zone de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Les mesures de réflectivité ont été réalisées sous incidence 8° avec un spectrophotomètre équipé d'une sphère intégrante.

La figure 1 montre un cliché de différentes zones d'un même échantillon de verre échangé, irradiées avec différentes densités de puissance. Les zones insolées (a), (b) et (c) forment des réseaux de lignes insolées de période $30 \mu\text{m}$. Il apparaît très nettement que la couleur de la zone insolée passe de l'orange au quasi-rouge puis à un aspect plus métallique quand la densité de puissance augmente.

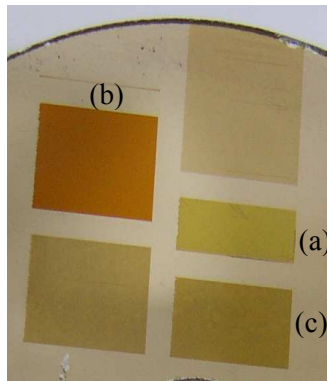


Fig. 1 : photo de réseaux insolés (longueur de la ligne 3 mm , période $30 \mu\text{m}$) avec différentes densités de puissance : (a) 25 kW/cm^2 , (b) 30 kW/cm^2 et (c) 35 kW/cm^2 .

Comme mentionné plus haut, les zones jaune (a) et rouge (b) contiennent des NP de 2 nm et une double distribution de NP de diamètre 2 et 7 nm respectivement [3]. Pour la zone (c), les NP les plus grosses sont formées de part et d'autre de la zone insolée sur une largeur d'environ $2-3 \mu\text{m}$.

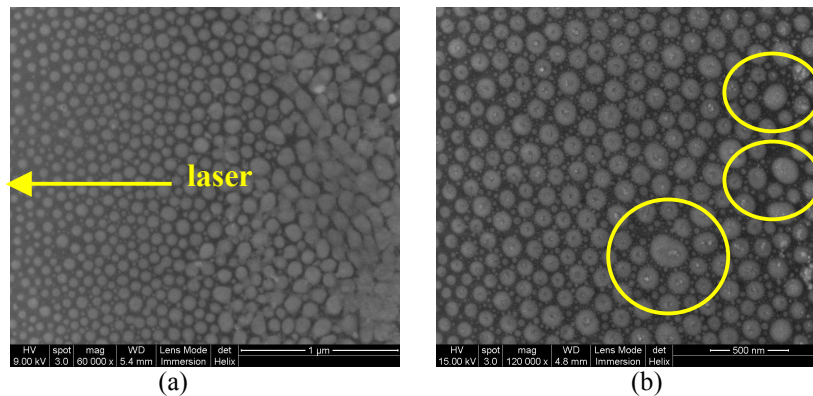


Fig. 2 : (a) : image MEB du bord d'une ligne insolée (zone c). Le verre a été insolée à l'extrémité gauche du cliché. (b) : zoom sur la zone située à 800 nm du bord de la ligne insolée

L'analyse MEB de cette zone (c) montre des NP dont la taille croît progressivement en s'éloignant du passage du laser, pour finir par s'agglomérer en de très larges NP quasi-continues (fig. 2a). La région directement insolée par le laser contient quant à elle de très petites NP, indiscernables au MEB, dont la présence se manifeste par une résonance plasmon centrée autour de 400 nm . La formation de grosses NP en dehors de la zone insolée est probablement due au mécanisme suivant : de petites NP, créées directement sous le faisceau UV durant les tous premiers instants (quelques μs) de l'insolation, sont ensuite continuellement irradiées, du fait de la faible vitesse de déplacement du laser devant leur cinétique de formation. Cette post-insolation provoque leur ionisation puis leur diffusion en dehors de la zone insolée, où elles peuvent alors coalescer. Un tel mécanisme a été mentionné dans des verres dopés avec des NP d'argent irradiés intensément à 488

nm [4]. Un zoom sur la région distante de 800 nm du laser (fig. 2b) montre des NP sphériques de 100 nm de diamètre environ, entourées de plus petites NP (30–50 nm) en très grande concentration, elles-aussi sphériques. Quelques NP plus grosses (~ 250 nm) sont observées dans les zones cerclées de jaune sur la figure 2b et leur formation nécessite la disparition d'une NP de 100 nm. Cette observation est caractéristique d'un phénomène de coalescence, pendant lequel les NP les plus grosses « avalent » les NP plus petites pour assurer leur croissance.

Des NP sont donc présentes en très grande concentration juste au voisinage de la zone insolée, expliquant la très forte réflectivité observée dans cette région. La figure 3 montre la réflectance, mesurée entre 400 et 850 nm sous incidence 8° , du « réseau » le plus réfléchissant (zone (c) de la fig. 1) : la réflectance mesurée est beaucoup plus élevée que celle mesurée et calculée dans des verres soda-lime, uniformément dopés avec des NP de quelques nm de diamètre [5], et confère au réseau un caractère très réfléchissant, d'aspect très métallique. Cette mesure a été effectuée sur l'ensemble du réseau, qui contient à la fois de petites NP peu concentrées (lignes insolées) et de plus grosses NP très concentrées (entre les lignes) et correspond donc à une réflectance moyenne. Des mesures vont être entreprises pour mesurer sélectivement la réflectance dans les zones contenant les NP les plus grosses et les plus concentrées et l'on peut espérer atteindre des valeurs encore plus élevées.

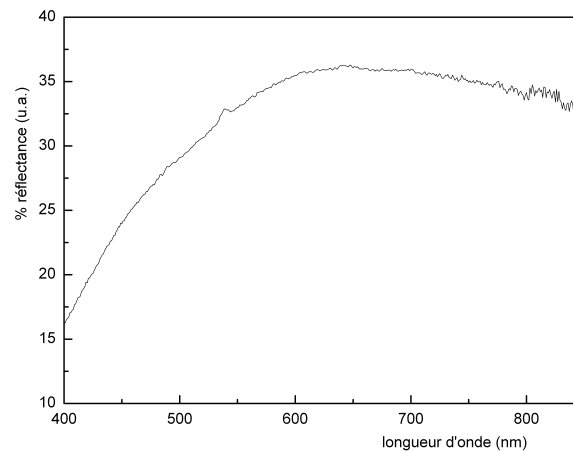


Fig. 3 : spectre de réflectance de la zone insolée la plus réfléchissante (incidence 8°)

3. CONCLUSION

Nous avons présenté une technique originale de croissance de NP d'argent dans des verres soda-lime. Cette technique permet de former des NP de taille contrôlée, dont le diamètre varie depuis quelques nm jusqu'à 250 nm. La formation des plus grosses NP est expliquée par la coalescence des plus petites NP dans les plus grosses. Des NP en grande concentration peuvent ainsi être formées, conférant aux zones insolées un fort coefficient de réflexion.

RÉFÉRENCES

- [1] A. Miotello, M. Bonelli, G. De Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada and F. Gonella, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2456-2458 (2001)
- [2] M. Kaempfe, T. Rainer, K.-J. Berg, G. Seifert, and H. Graener, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1200 (1999).
- [3] F. Goutaland, E. Marin, J. Y. Michalon, and A. Boukenter, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 181108 (2009).
- [4] H. S. Won and S. H. Song, *Opt. Express* **14**, 11814 (2006).
- [5] A. Abdolvand, A. Podlipensky, G. Seifert, H. Graener, O. Deparis and P. Kazansky, *Opt. Express* **13**, 1266 (2005).