N° d'ordre : 172 - 2012 Année 2012

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET ASTROPHYSIQUE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 12 octobre 2012

par

Delphine MANCHON

REPONSE OPTIQUE DE NANO-OBJETS UNIQUES ANISOTROPES : DE L'OR AUX METAUX DE TRANSITION

Directeur de thèse : Michel PELLARIN
Co-directeur : Christophe BONNET

JURY : Christophe BONNET, co-directeur de thèse
Serge HUANT, rapporteur
Cécile JAMOIS, examinateur
Stéphane PAROLA, président du jury
Michel PELLARIN, directeur de thèse
Jean-Claude WEEBER, rapporteur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. François-Noël GILLY**
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe LALLE
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur Germain GILLET
Secrétaire Général	M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Administrateur provisoire : M. le Professeur G. KIRKORIAN
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA.
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. FLEURY
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. PARROT
Département GEP	Directeur : M. N. SIAUVE
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : Mme S. FLECK
Département Sciences de la Terre	Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. COLLIGNON
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. P. FOURNIER
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. C. VITON
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. R. BERNARD
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-DESCHAMPS

Remerciements

Une thèse, c'est avant tout une expérience professionnelle hors du commun. C'est donc trois ans que l'on n'oubliera jamais. Je tiens sur ces quelques lignes à remercier toutes les personnes qui ont partagé ces trois années avec moi.

Je remercie tout d'abord le directeur du Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LASIM), Christian Bordas pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie également Serge Huant, directeur de recherche à l'Institut Néel à Grenoble, et Jean-Claude Weeber, professeur à l'institut Carnot de Bourgogne d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail de thèse. Je remercie Stéphane Parrola, professeur au laboratoire de chimie de l'ENS Lyon, d'avoir accepté d'être président de mon jury de thèse et pour les encouragements avant la fin de la rédaction et avant la soutenance. Enfin merci à Cécile Jamois, chargé de recherche à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon, pour sa participation au jury de thèse comme examinatrice.

Je tiens à présenter un grand merci à Michel Pellarin, directeur de l'équipe Agrégats et Nanostructures et directeur de ma thèse, pour sa présence et son dévouement à son travail. Merci pour l'aide apportée au cours de la rédaction et aussi sur les simulations numériques avec COMSOL.

Un très grand merci à Christophe Bonnet, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir aidée en développement expérimental sur cette fameuse expérience diffusion (création de programmes labview, alignement,…). Je le remercie pour m'avoir appris à développer une expérience.

Je tiens à remercier également Emmanuel Cottancin, qui a été très présent pour moi cette dernière année de thèse et qui m'a permis de réaliser les études sur les bipyramides et les métaux de transition. Merci donc pour le soutien et les discussions nombreuses.

Je remercie également Alexis Mosset pour l'aide apportée pour les expériences autant en optique qu'en microscopie. Merci donc pour ta bonne humeur constante pendant les expériences.

Merci à Jean Lermé, le théoricien de l'équipe qui m'a expliqué pleins de choses. Merci pour sa bonne humeur et ses taquineries sur une école d'été faite ensemble : « les gens d'en face sont plus beaux … ».

Je remercie également toutes les personnes de mon équipe, Christian Clavier, Matthias Hillenkamp, Marie-Ange Lebeault, Jean-Louis Vialle et Michel Broyer. Je remercie aussi Nadia Grillet qui a soutenu sa thèse un an avant moi.

Merci à Franck Bertorelle pour m'avoir permis de me glisser dans la peau d'une chimiste pendant une journée (même si ma synthèse n'a pas donné les formes escomptées).

Je remercie Julien Navarro pour avoir synthétisé l'échantillon de ma thèse et avoir toujours répondu à mes questions de physicienne en chimie. Merci donc pour nos échanges et le soutien pendant la rédaction. Merci aussi pour l'accueil dans ton labo qui m'a permis de voir comment on synthétise des nanoparticules.

Merci à Taiping Zhang de l'INL pour les échantillons nanolithographiés.

Merci aux personnes avec qui j'ai pu travailler au cours de mes trois ans de monitorat et plus particulièrement à Corinne, pour sa gentillesse et son écoute et Jean-Michel pour sa bonne humeur.

Merci à Estelle, une des personnes que j'ai connues en premier dans ce laboratoire puisque nous avons partagé le même bureau pendant mon stage de M1, pour sa gentillesse et sa disponibilité. Merci à Francisco et Sad pour tous les dépannages informatiques rapides (je me rappelle le jour où j'ai perdu tous mes mails pour une erreur de configurations de compte thumderbird). Merci à Xavier pour sa bonne humeur. Merci à Aurélie et Véronique pour leur gentillesse. Merci à Marc pour l'aide en mécanique.

Un merci spécial à mes co-bureaux, Bruno et Ramzy, qui m'ont supporté pendant ces trois années. Grâce à eux j'ai gagné le prix du bureau le plus mal rangé (le leur étant en général très bien !), même si ces derniers mois j'ai trouvé qu'il y avait du laisser aller. Merci donc pour toutes ces discussions, ces fous rires qui ont fait que ces trois ans soient inoubliables.

Un merci à toute l'équipe du midi (Jérem', Boris, Nico et Thomas), pour nos discussions non scientifique au moment du repas qui ont permis de faire une vraie pause. L'équipe du volley qui en a découlé à la journée des sports avec Tristan en plus. Bon certes on a perdu mais éliminé en poules par les gagnants du titre.

Je pense également à tous les anciens thésards qui ont soutenu les années d'avant, Amandine, Mimi, Renaud, Cyril, Vincent, Cécilia, et avec qui nous avons pu partager de bons moments lors des repas des doctorants par exemple.

Je remercie tous les thésards actuels du laboratoire et de celui d'en face (les plus beaux, plus fort…). Un merci particulier à Arnaud (dit le blond) d'en face. Merci donc pour tous ces bons moments, pause café de 16H par exemple et bonne route en Belgique.

Je n'oublie pas les amis de Dijon (les années licence), Audrey et Nico merci à vous deux, Mélanie à qui je souhaite pleins de bonheur dans ton nouveau travail et Olivier. Merci d'avoir fait le déplacement pour moi !! Un merci aussi aux amis de Nevers.

Je voudrais remercier aussi certains enseignants que j'ai eus au cours de ma scolarité et qui m'ont donné envie de faire de la physique. Sans eux, je n'aurai probablement pas fait tout se parcours. Je remercie ainsi M. Chaussard maitre de conférences à l'université de Bourgogne qui a su nous transmettre sa passion pour la physique et l'enseignement.

Enfin, je voudrais remercier les personnes qui me sont le plus proches : ma famille. Mes parents et ma sœur qui m'ont toujours soutenu, mes oncles et tantes présents pendant ces 3 ans.

Pour finir, je remercie de tout mon cœur Alex qui m'a soutenu jusqu'au bout et a eu la patience de partager mon quotidien. Pleins de personnes savent comment il est difficile de supporter quelqu'un en fin de thèse, alors merci pour tout !!

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 7

RÉFÉRENCES 18

CHAPITRE I. ..... MODELISATION DE LA REPONSE OPTIQUE DE NANO-OBJETS METALLIQUES 23

INTRODUCTION 24

I. REPONSE OPTIQUE DES METAUX 25

I.1- Structures des métaux nobles massifs 25

a. Structure électronique 25
b. Transitions optiques dans les métaux nobles 26
c. Réponse optique d'un métal 27
d. Modèle de Drude, plasmon de volume, fonctions diélectriques intra- et interbandes 28
e. Fonctions diélectriques associées au modèle de Drude 30
f. Fonction diélectrique totale d'un métal noble 31
g. Modification du libre parcours moyen dans un système confiné 32

I.2- Réponse optique d'une nanoparticule 33

a. La Résonance Plasmon de Surface : extinction, diffusion et absorption d'une onde plane par une sphère 34
b. Approximation quasi-statique : réponse optique d'une sphère 36
c. Influence de la taille, de la forme, de l'environnement et de la composition des nanoparticules sur la Résonance Plasmon de Surface 41

I.3- Modèle analytique pour les sphères : théorie de Mie 44

a. Etude théorique d'une sphère métallique : formalisme 45
b. Influence des ordres 46
c. Comparaison approximation quasi-statique et la théorie de Mie 48

II. APPROCHES NUMERIQUES POUR L'ETUDE DES EFFETS DE FORME : LA METHODE PAR ELEMENTS FINIS ET LA METHODE DDA 51

II.1- Principe 51

a. Méthode par éléments finis : COMSOL 51
b. Méthode DDA 51
c. Comparaison entre les deux méthodes pour différentes formes 52

II.2- Comparaison extinction/diffusion pour différentes formes 53

a. Cas d'une sphère 53
b. Cas d'une ellipse 54
c. Cas d'une bipyramide 56

CONCLUSION 58

RÉFÉRENCES 59

CHAPITRE II. . LA SPECTROSCOPIE A MODULATION SPATIALE EN CORRELATION AVEC LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION 61

INTRODUCTION 62

I. REPONSE OPTIQUE D'UNE NANOPARTICULE UNIQUE : TECHNIQUE DE SPECTROSCOPIE A MODULATION SPATIALE 63

I.1- Mesures en extinction et en diffusion 63
a. Problématique 63
b. Mesures en champ clair : extinction 65
c. Mesure de la diffusion 66

I.2- Apport de la technique SMS 69

II. DISPOSITIF DE SPECTROSCOPIE PAR MODULATION SPATIALE (SMS) : MESURES D'EXTINCTION 70

II.1- Principe 70

II.2- Dispositif expérimental 73
a. La source lumineuse 74
b. L'optique de focalisation 76
c. L'échantillon et la platine piézoélectrique 77
d. Le système de détection 78

II.3- Détection et repérage des nanoparticules 79
a. Cartographie rapide 79
b. Cartographie avec oscillation 81

II.4- Spectroscopies de particules et calibration des mesures 83
a. Enregistrement du spectre d'extinction 83
b. Calibration des mesures 85

II.5- Corrélation avec la Microscopie Electronique en Transmission 89

II.6- Limites de détection du montage optique 90

III. EXTENSION DU MONTAGE A LA DIFFUSION 93

III.1- Dispositif expérimental et principe 94

III.2- Détection des particules et cartographies en diffusion 96

III.3- Spectroscopie en diffusion des particules 100
a. Protocole expérimental 100
b. Facteur de calibration 101

III.4- Diagramme de diffusion des nanoparticules 103
a. Cas des particules sphériques 104
b. Cas des sphéroïdes 107
c. Cas de particules de formes quelconques 107

III.5- Limites des mesures 109
a. Limites de la calibration 109
b. Limites de détection 110

IV. ETUDE D'UN CAS MODELE : NANOSPHERE D'OR 111

IV.1- Détection des nanoparticules en extinction et en diffusion 111

IV.2- Calibration des spectres de diffusion : mesures de sections efficaces de diffusion quantitatives 113
a. Spectres bruts en extinction et en diffusion et calibration de l'extinction 113
b. Calcul du facteur géométrique associé aux nanoparticules étudiées et obtention d'une section efficace de diffusion quantitative 114

IV.3- Résultats obtenus sur des nanoparticules sphériques d'or de diamètre Φ = 100 nm 115

CONCLUSIONS 116

REFERENCES 117

CHAPITRE III. ETUDE OPTIQUE DE BIPYRAMIDES D'OR 119

INTRODUCTION 120

I. EFFET DE LA FORME SUR LA RPS DE NANOPARTICULES D'OR : ETAT DE L'ART 121

II. SYNTHESE DES BIPYRAMIDES 124

II.1- Synthèse chimique 124

II.2- Influence de différents paramètres sur la synthèse de bipyramides 127
a. Vieillissement des germes 127
b. Concentration en hydroquinone 129
c. Rôle du nitrate d'argent ($AgNO_3$) 130

III. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DES BIPYRAMIDES ETUDIEES 132

IV. ETUDE THEORIQUE DES BIPYRAMIDES 137

IV.1- Effet de volume 138

IV.2- Effet du rapport d'aspect *R* 139

IV.3- Effet de la troncature 139

IV.4- Effet de l'environnement 140

V. ETUDE DE NANOBIPYRAMIDES UNIQUES EN EXTINCTION ET EN DIFFUSION 144

V.1- Section efficace d'extinction comparaison expérience vs théorie 145

V.2- Analyse globale des résultats expérimentaux 149

V.3- Caractérisation morphologique plus fine : tomographie 154

V.4- Mesure de la diffusion d'une bipyramide unique 157

V.5- « Vieillissement » de la réponse optique d'une bipyramide unique 161

VI. APPLICATIONS ET PERSPECTIVES 164

VI.1- Etudes de nano-étoiles d'or et applications en biologie 164
a. Etudes des nano-étoiles d'or 164
b. Applications possibles en biologie 167

VI.2- Comparaison avec un nano-bâtonnet 168

CONCLUSIONS 172

RÉFÉRENCES 174

CHAPITRE IV. ..... ETUDE DU COUPLAGE PLASMONIQUE DANS LES DIMERES : DES METAUX NOBLES AUX METAUX DE TRANSITION 177

INTRODUCTION 178

I. COUPLAGE PLASMONIQUE DANS LES DIMERES DE NANOPARTICULES DE METAUX NOBLES 180

I.1- Observations expérimentales : décalage de la résonance de plasmon de surface 180

I.2- Couplage plasmonique : interaction entre dimères 183

a. Couplage plasmonique : approche qualitative 183

b. Couplage plasmonique : modèle de l' « hybridation » de plasmons 185

c. Couplage plasmonique : approche numérique 187

I.3- Couplage plasmonique : effets capacitifs et de morphologie des nanoparticules 190

I.4- Applications du couplage plasmonique 194

II. PLASMONIQUE DANS LES METAUX DE TRANSITION : ASPECTS THEORIQUES 196

II.1- Structure électronique des métaux de transition 198

II.2- Décalage de la Résonance Plasmon de Surface : effets de taille et de forme 199

II.3- Couplage entre dimères : effet sur la RPS 201

III. COUPLAGE PLASMONIQUE DANS LES METAUX DE TRANSITION : NAISSANCE D'UNE RPS DANS LE VISIBLE 206

III.1- Méthode d'élaboration des dimères : nanolithographie 206

III.2- Etude morphologique des dimères 208

III.3- Etude du couplage plasmonique 212

a. Cas des monomères 213

b. Cas des dimères : effet de couplage 218

CONCLUSION 226

RÉFÉRENCES 228

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 231

ANNEXE MET 237

ANNEXE MEB 245

Introduction

Les « nanosciences » et leurs branches appliquées que constituent les « nanotechnologies » sont au croisement de la physique, de la chimie et de la biologie, et connaissent depuis une vingtaine d'année un formidable essor, notamment grâce aux développements de nouveaux outils d'élaboration, d'observation et d'analyse.

Le terme « nano » est utilisé en référence à l'échelle du nanomètre et plus largement aux dimensions nettement submicroniques. Les propriétés de la matière dite « divisée » diffèrent nettement de celles des matériaux macroscopiques. Les nanosciences s'intéressent à comprendre et à exploiter les phénomènes nouveaux qui émergent à cette échelle, aussi bien au niveau des nano-objets individuels eux-mêmes qu'au niveau de leur interaction mutuelle. Les nanotechnologies ouvrent d'ores et déjà de vastes champs d'application dans les domaines de la microélectronique et des matériaux. Les nanomatériaux sont des systèmes de taille macroscopique mais construits et organisés à partir de briques élémentaires de dimensions nanométriques que l'on appelle « nanoparticules », « quantum-dots » ou de manière plus générale, « nano-objets ». Ils présentent de nombreux champ d'applications, dans les domaines de la nano-optique (photodétecteurs,…)[1], de la nano-électronique (capteurs solaires, nano-composants,…)[2, 3], du magnétisme[4], des télécommunications[5], de la catalyse[6] ou du marquage biologique[7].

Les propriétés optiques fascinantes des nanoparticules sont connues et utilisées depuis l'Antiquité où les artisans maîtrisaient déjà la fabrication de verres colorés dopés en incorporant des poudres métalliques (essentiellement à base d'or) dans la pâte de verre.

Ces matériaux ont servi de base à la fabrication de bijoux ou même des nombreux vitraux qui ornent encore les églises édifiées au moyen-âge. Par la suite, d'autres couleurs ont été obtenues par des alchimistes, des métallurgistes et des maîtres verriers. De nos jours, cette technique reste d'actualité puisqu'elle est encore utilisée pour la coloration des bouteilles de parfum de luxe par exemple (« fahrenheit » de Christian Dior ou « deep red » de Hugo Boss). Le plus ancien objet en verre rubis connu date du IVème siècle après J-C, il s'agit de la coupe de Lycurgus[8], conservée au British Museum. La coupe est verte en réflexion et apparaît rouge en transmission, ces couleurs étant liées aux propriétés d'absorption et de diffusion particulières de la lumière par des inclusions métalliques nanométriques.

Ces propriétés sont cependant beaucoup plus générales et se manifestent dans diverses observations de la vie quotidienne. Par exemple : la couleur bleue du ciel, celle blanche des nuages, ou même celles des arc-en-ciel sont dues à la dispersion particulière de la lumière incidente du soleil par les molécules de gaz ou des particules en suspension (aérosols, gouttelettes d'eau de tailles variable) dans l'atmosphère.

Aux époques anciennes, le savoir-faire permettant d'obtenir ces couleurs était empirique et les origines des phénomènes optiques sous-jacents sont restées longtemps mystérieuses Ce n'est que dans le XIXème siècle que les propriétés optiques des métaux nobles ont commencé à être étudiées de façon systématique par Faraday qui a réussi à synthétiser des solutions colloïdales d'or par réduction de sels d'or (1857)[9]. Il a montré que la coloration des suspensions colloïdales était intimement liée au rôle de la taille et à la morphologie des grains métalliques dans les processus de diffusion de la lumière. Ces observations n'ont pu être expliquées autrement que par l'intuition de Faraday, en l'absence d'un cadre théorique qui sera inventé par J.C. Maxwell seulement quelques années plus tard (1861-1862). Dans la lignée de Faraday, Zsigmondy a travaillé sur l'élaboration et la caractérisation des suspensions colloïdales[10]. Il a développé plus particulièrement un montage en champ sombre permettant l'observation de la diffusion des particules en utilisant une lampe blanche placée à angle droit avec le plan de l'objectif (1926). Ces travaux sur la nature hétérogène des solutions colloïdales ont été récompensés par un prix Nobel de Chimie en 1925. Par ailleurs, les travaux de Maxwell-Garnett et de Mie ont permis d'interpréter la coloration de ces verres par leurs inclusions de métaux nobles. Notamment, Mie (1908) a montré que, sur la base des équations de Maxwell, les propriétés originales des nanoparticules métalliques sont une conséquence du « confinement diélectrique » (volume limité du matériau) des particules dont les tailles sont inférieures ou du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du champ excitateur[11]. Au même moment, Maxwell-Garnett (1904) a développé un modèle de champ effectif afin de décrire les propriétés optiques d'un milieu contenant des particules métalliques de petite taille «minute metal spheres »[12].

Dans le cas des nanoparticules métalliques, la principale caractéristique dans le spectre optique est la présence d'une résonance intense dans le domaine du proche UV-visible, appelée Résonance Plasmon de Surface (RPS). Elle correspond classiquement à l'oscillation collective des électrons de conduction sous l'effet d'une onde électromagnétique. La largeur

et la position de cette résonance sont régies par les propriétés intrinsèques des particules comme leur composition, leur taille, et leur forme mais dépendent aussi de leur environnement local. Dans le cas de la coupe de Lycurgus, elle apparaît verte en réflexion du fait de la diffusion de la lumière par les nanoparticules incluses dans le verre. Elle apparaît rouge en transmission puisque toutes les autres couleurs sont absorbées par les particules dans le verre. En effet, la Résonance Plasmon de Surface d'une nanoparticule d'or est située vers les 530 nm, domaine correspondant à la couleur verte.

Pour comprendre ces propriétés, rappelons la structure électronique de la matière. Dans un métal cristallin, les électrons occupent des bandes d'énergie continues[13]. Le calcul de ces bandes d'énergie est simplifié par le fait que l'arrangement des atomes est périodique. C'est le domaine de l'état solide. La largeur, la séparation, l'occupation des bandes d'énergies électroniques déterminent les propriétés électriques, magnétiques et optiques des métaux massifs. Au contraire, pour des systèmes de dimension atomique, la densité d'état électronique devient discrète[14]. Les niveaux d'énergies électroniques sont calculés par des techniques bien connues de la physique atomique et moléculaire. Quant aux « agrégats » ou assemblages de quelques dizaines à plusieurs milliers de constituants (de la taille du nm à plusieurs dizaines de nm), ils manifestent des propriétés intermédiaires entre celles de l'atome (ou de la molécule) et celles du solide massif.

Ainsi, plus la nanoparticule est de petite taille (de l'ordre du nanomètre) et plus le pourcentage d'atome en surface est grand (nanoparticule d'or de 2 nm : 48% en surface).

Les particules dont les tailles sont supérieures à la centaine ou quelques centaines d'atomes sont considérées comme possédant dans leur volume (V) les propriétés du solide massif. Celles-ci seront modifiées par des effets de confinement diélectrique induits par la présence d'une surface (S) finie et relativement importante. Dans ce domaine, les propriétés des agrégats varient de manière monotone avec leur taille (rayon R), en général de manière quasi-linéaire avec le poids relatif des effets de surface par rapport à ceux de volume ($S/V \propto 1/R$).

Quant aux systèmes de plus petite taille, leur caractère « quasi-moléculaire » leur confère des propriétés spécifiques qui ne peuvent plus être simplement déduites de celles du solide

et qui peuvent fluctuer fortement d'une taille à l'autre par simple ajout ou retrait d'un atome (« effets quantiques » de taille).

De manière générale, les agrégats ou les nanoparticules sont des systèmes de choix pour comprendre comment les propriétés fondamentales de la matière émergent lorsque celle-ci est construite par un assemblage progressif de ses constituants de base. Ceci est particulièrement vrai dans le domaine de l'optique où la RPS est une sonde très intéressante pour venir interroger les modifications de la structure électronique des nanoparticules par exemple.

Les premières études optiques sur les « petits agrégats » (d'une dizaine à quelques centaines d'atomes) ont été principalement réalisées en phase gazeuse grâce au développement de nombreuse sources d'agrégats (Satter, 1980, Smalley, 1983, Milani et Heer, 1990, Sieckmann, 1991) et à l'utilisation de techniques de photofragmentation induites par laser sur des particules triées en taille et analysées dans des dispositifs de spectrométrie de masse[15]. Elles ont permis de mettre en évidence les propriétés intrinsèques des agrégats de petites tailles[16-19].

Par la suite, un des moyens privilégiés pour étudier les propriétés optiques de nanoparticules métalliques de plus grande taille est de fabriquer des matériaux composites dans lesquels ces objets sont dilués dans le volume d'une matrice transparente (tel un vitrail) et de mesurer les coefficients d'absorption de ces échantillons par des méthodes conventionnelles (spectrophotométrie).

D'un point de vue fondamental, les métaux alcalins s'avèrent être de bons candidats pour un modèle parfait en raison de leurs structures électroniques simples et ont été largement étudiés dans la phase gazeuse (Pedersen, 1991, Bréchignac, 1992, Blanc, 1992, Heer, 1993)[20-22]. Cependant, ils sont immédiatement oxydés à la surface par l'air une fois déposés, et ne sont donc pas appropriés pour des applications. En dépit de leurs structures électroniques plus complexes, les agrégats de métaux nobles en solution ou implantés dans une matrice transparente sont plus prometteurs puisqu'ils sont plus robustes à l'oxydation.

En modifiant leur morphologie, leur structure et leur environnement, la réponse optique des agrégats de métaux nobles peut être plus ou moins contrôlée, les rendant ainsi attractifs pour de nombreux domaines (optique linéaire et non linéaire Kreibig et Genzel 1985)[23], nanomatériaux, nano-photonique, plasmonique, bio-senseurs (Raschke, 2003)[24]. Comme la réponse optique est liée à la structure électronique, la RPS peut aussi servir à sonder la structure métallique des agrégats, essentiellement dans le cas de systèmes bi-métalliques ou de nano-alliages[25]. De plus, l'exaltation du champ électromagnétique dans l'environnement proche de la particule (nano-antennes) peut être exploitée afin d'augmenter le couplage de molécules avec la lumière pour par exemple, développer des marqueurs biologiques (Duyne 2003)[26].

Depuis plusieurs années, l'équipe « Agrégats et nanostructures » du LASIM étudie d'un point de vue expérimental et théorique les propriétés optiques d'agrégats de métaux nobles (purs ou alliages : or, argent ou cuivre) encapsulés en matrices d'oxydes[27-31]. Ces échantillons sont obtenus par la technique LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition) développée au sein de la Plateforme Lyonnaise de Recherche sur les Agrégats (PLYRA) en co-déposant sur une lame de silice des agrégats produit en jet par une source à vaporisation laser, simultanément avec une vapeur électrique obtenue par bombardement électronique[32]. Sur ces agrégats encapsulés en matrice, des effets quantiques de taille sur la Résonance Plasmon de Surface ont été observés expérimentalement et interprétés à l'aide d'un modèle semi-quantique, approche de type *jellium*[33, 34].

Les nano-objets de plus grosses tailles sont en général fabriqués par voie chimique et se présentent sous la forme colloïdale. L'étude optique de ces nanoparticules est effectuée soit en solution par des méthodes conventionnelles de spectrométrie soit les particules sont dispersées sur une surface. Une autre technique, cette fois ci par voie physique, permet l'obtention de nano-objets de grosses tailles avec une bonne sélection de la forme souhaitée, la nanolithographie. Ce procédé est souvent utilisé pour obtenir des formes complexes (dimères de cube, nœuds papillons,…). Avec cette méthode de fabrication, il est possible d'élaborer des objets en interaction en contrôlant avec plus ou moins de précision la distance entre ceux-ci et d'étudier ainsi le couplage plasmonique.

Les premières mesures d'optique sur des nanoparticules ont donc été réalisées sur des assemblées. Ces mesures se font en mesurant directement la transmission linéaire de l'échantillon de milliers, voire de millions, de nanoparticules. La réponse optique est alors

entachée d'effets d'élargissements inhomogènes, principalement dus à la distribution en taille, forme et environnement des particules dans ces assemblées.

Pour s'affranchir de ces effets indésirables, une première approche consiste à réussir à sélectionner avec une plus grande précision la taille des nanoparticules dans ces échantillons. A ce point de vue des progrès importants ont déjà été réalisés dans le domaine de la synthèse chimique. En ce qui concerne les échantillons obtenus au PLYRA, le dispositif de synthèse a été amélioré dans le but de fabriquer et déposer des agrégats triés en taille (technique MSLECBD Mass Selected Low Energy Cluster Beam Deposition) [35-37]. Les particules chargées sont déviées proportionnellement à leur masse par un quadripôle électrostatique. La taille des agrégats est ajustable entre 1,5 et 8 nm avec une dispersion de taille de 8 à 10%. Néanmoins, dans ce type de matériaux, les dispersions d'environnement local vues par les particules restent importantes et limitent encore la finesse des mesures optiques.

Afin de franchir une étape supplémentaire dans la compréhension des phénomènes physique mis en jeu, il s'avère fondamental de réussir à étudier des nanoparticules uniques. Compte tenu du faible volume de matière mis en jeu lors de l'interaction avec la lumière, ceci représente en premier lieu un défi technique pour obtenir des mesures avec une assez bonne sensibilité. Cela ouvre en outre un champ de recherche non seulement pour affiner des travaux antérieurs, réalisés sur des assemblées de nanoparticules, mais aussi pour observer des phénomènes jusqu'alors inaccessibles aux mesures d'ensemble.

Depuis la fin des années 1990, de nombreuses avancées dans la détection et la caractérisation de nanoparticules uniques ont été effectuées. Ces nano-objets peuvent être étudiés soit par des mesures en champ proche soit par des mesures en champ lointain.

En microscopie en champ proche optique (en anglais Scanning Near-field Optical Microscopy, soit SNOM), l'excitation d'une nanoparticule unique est effectuée par le champ évanescent d'une pointe SNOM, c'est-à-dire une pointe de fibre optique effilée et métallisée. On peut ainsi détecter la lumière rayonnée après couplage à une seule particule. La résolution spatiale est limitée par la taille de la pointe et par la distance entre la pointe et l'échantillon. Trois modes de fonctionnement[38] existent : le mode « illumination », le mode « collection » et le mode « perturbation », qui ne seront pas détaillés ici. Grâce à cette technique SNOM, Klar *et al*. ont réalisé la spectroscopie de transmission relative en champ proche, de particules d'or de 20 nm de diamètre[39].

Cependant, le SNOM reste une technique délicate à mettre en œuvre. De plus, l'interprétation de l'interaction entre la sonde métallisée et le nano-objet métallique n'est pas triviale et est difficile à modéliser en général[40]. Les méthodes en champ lointain sont une alternative pour sonder les nanoparticules métalliques uniques avec plus de souplesse.

En champ lointain, il faut essayer de contourner les limites d'une plus faible résolution spatiale (limite de diffraction) en cherchant à localiser et à observer des nanoparticules assez espacées les unes des autres pour qu'une seule soit étudiée à la fois. Les propriétés optiques des nanoparticules sont caractérisées par la diffusion et l'absorption, leur somme constituant l'extinction. Les mesures réalisées en champ lointain permettent soit la mesure de la diffusion soit la mesure de l'absorption. Il est bien connu que la section efficace de diffusion varie comme R^6 alors que la section efficace d'absorption est proportionnelle à R^3. Ainsi, plus la nanoparticule est grande et plus le signal de diffusion domine. Pour l'étude de particules de grosses tailles $D > 100$ nm, il faudra privilégier les mesures de diffusion. Dans le cas contraire, les mesures d'absorption seront plus adaptées.

La technique en champ lointain la plus répandue est certainement la microscopie confocale en champ sombre. Cette technique de mesure présente un double avantage : elle est directe et simple à mettre en œuvre. Le principe de cette technique repose sur une collection effectuée dans un angle solide différent de celui de l'illumination. Le signal de diffusion est donc collecté sur fond noir. En 2002, Sönnischen *et al*. ont pu étudier la diffusion de nanoparticules de 20 nm de diamètre grâce à cette technique de microscopie en champ sombre[41]. Cependant, du fait de la dépendance quadratique de la diffusion avec le volume de la particule, il est très difficile de détecter des nanoparticules dont le diamètre est inférieur à 20 nm.

Une autre technique de champ sombre moins classique existe : la technique de microscopie à réflexion totale interne. En 2000, Sönnischen *et al*. ont détecté la diffusion de nanoparticules uniques cylindriques de 15 nm de hauteur et de 68 nm de diamètre[42]. En général, les particules sont excitées via un champ évanescent issu de la réflexion total d'un faisceau lumineux à la surface d'un prisme. Le champ diffusé est détecté par un objectif de microscope en champ lointain.

Une dernière technique permettant de mesurer la diffusion a été développée par Lindfors *et al*. en champ clair[43, 44]. C'est une technique originale qui utilise des interférences pour mesurer le champ rétrodiffusé. Ils ont ainsi mesuré l'interférence entre le champ électrique

rétrodiffusé et le champ électrique faiblement réfléchi par une interface. Pour illuminer les particules puis détecter les interférences, ils ont travaillé en microscopie confocale et, grâce à l'utilisation d'un continuum de lumière blanche, ils ont effectué en 2004 la spectroscopie optique indirecte de particules d'or de 5 nm de diamètre. Il est possible d'exprimer l'intensité mesurée I_m :

$$I_m = |E_r + E_s|^2 = |E_i|^2 \left(r^2 + |s|^2 - 2r|s|\sin\varphi \right) \quad \textbf{(1)}$$

où E_r est le champ réfléchi, E_s le champ rétrodiffusé et E_i le champ incident. r est le cœfficient de réflexion, s est proportionnel à la polarisabilité α de la particule et caractérise la quantité de lumière rétro-diffusée. Dans cette technique, on peut avoir accès à l'amplitude du champ diffusé plutôt que sa norme, grandeur qui varie suivant le volume de l'objet et non plus comme son carré. Il est donc possible de détecter indirectement la diffusion de particules dont la taille ne permet pas une mesure aisée avec des techniques usuelles en champ sombre.

De manière indirecte, mais à l'aide de la technique pompe-sonde d'imagerie photothermique, en 2002, Boyer *et al*. sont parvenus à détecter optiquement en champ lointain des nanostructures d'or de 2,5 nm de diamètre, via l'échauffement de leur environnement[45]. Lors de la détection d'une nanoparticule, le faisceau pompe et le faisceau sonde superposé sont focalisés sur la particule, un faisceau de référence étant dirigé en dehors de l'objet. L'échauffement de la particule par le faisceau pompe, modulé temporellement, induit alors une variation de l'indice de réfraction qui est détectée par le faisceau sonde. La variation d'indice de réfraction induit une différence de phase entre le faisceau sonde et le faisceau de référence qui induit une modulation de la puissance du faisceau recombiné. La photothermie hétérodyne, quant à elle, n'utilise que les battements du faisceau sonde seul (sans faisceau de référence), dus eux aussi à l'échauffement photoinduit par le faisceau pompe modulé. En 2004, Berciaud *et al*. ont détecté des agrégats constitués de 67 atomes d'or[46].

Une autre possibilité pour réaliser l'étude optique de nano-objets uniques est la Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS), qui s'avère être une technique versatile puisqu'elle peut être utilisée avec différentes sources telles qu'un laser, une lampe blanche ou un supercontinuum. Cette technique a été développée initialement au sein d'une collaboration entre les équipes « Agrégats et nanostructures » et FemtoNanoOptics du

Laboratoire de Spectroscopie Ionique et Moléculaire (LASIM). Son principe est de mesurer directement la section efficace absolue de l'extinction de la lumière par une nanoparticule unique[47, 48]. La principale difficulté à surmonter réside dans le fait que les mesures sont effectuées en champ clair, l'extinction étant obtenue dans une configuration en transmission. L'extinction d'une nanoparticule est faible, comparée à la puissance lumineuse incidente et inférieure au bruit d'émission de la source de lumière. Usuellement, afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, le signal à mesurer est modulé et l'on utilise une détection synchrone. Ainsi la mesure n'est perturbée que par la composante du bruit à la fréquence de modulation. Pour réaliser cette modulation, une méthode simple et originale a été proposée et consiste à déplacer périodiquement la particule unique à travers le spot lumineux : la modulation spatiale. Le développement de la technique ainsi que l'étude de particules modèles a fait l'objet de plusieurs thèses dans l'équipe (Pierre Billaud, Salem Maharba et Nadia Grillet)[49-51]. La thèse de Pierre Billaud a principalement été dédiée au développement du montage expérimental et aux premiers tests réalisés sur des particules sphériques[49]. Par la suite, il s'est avéré indispensable de corréler la réponse optique d'une nanoparticule avec sa forme réelle. Ceci a conduit au développement d'une technique de corrélation entre les mesures optiques et les mesures en microscopie électronique en transmission[52]. Les études réalisées avec la technique SMS ont permis la mesure de section efficace d'extinction absolue sur de nombreux objets corrélés avec sa forme, comme par exemple des cubes d'argent. Lors de la thèse de Salem Maharba, des dimères sphériques d'or ont été étudiés. La caractérisation en MET a permis de mesurer la distance entre particule (de l'ordre du nanomètre) et les mesures optiques ont mis en évidence un couplage fort entre les deux objets[50, 53]. Ce travail s'est poursuivi lors de la thèse de Nadia Grillet sur des dimères de cubes d'argent[51, 54]. Une étude théorique approfondie permet ensuite de comparer les résultats obtenus expérimentalement avec les calculs par Discrete Dipole Approximation, approche théorique développée par Jean Lermé au sein de l'équipe.

Finalement dans le cas de très petites particules, le signal d'extinction est dominé par l'absorption, la diffusion étant négligeable. Les mesures réalisées avec la technique SMS correspondent à la section efficace absolue d'absorption dans cette limite. Cependant, pour des raisons de sensibilité essentiellement liées à la nature de la source de lumière (lampe blanche), la gamme de taille étudiée dans l'équipe est limitée à des diamètres allant d'une vingtaine à une centaine de nanomètres. Dans ce cas, la diffusion est du même ordre de

grandeur que l'absorption. Il s'avère alors intéressant de caractériser les particules à la fois par les mesures d'extinction et par des mesures de diffusion. Une grande partie de mon travail de thèse a donc été de développer un nouveau dispositif pour réaliser une mesure conjointe de l'extinction et de la diffusion de nano-objets uniques dans les mêmes conditions d'éclairement, par un simple changement de l'objectif de collection de la lumière transmise. Les mesures étant réalisées dans un angle solide limité par l'ouverture de cet objectif, il est néanmoins possible d'avoir accès à des mesures quantitatives de la section efficace de diffusion totale moyennant une connaissance *a priori* du diagramme angulaire de répartition de la lumière diffusée.

Par la suite, je me suis intéressée à la caractérisation optique d'objets originaux vis-à-vis de leur morphologie et/ou leur composition chimique, d'un point de vue expérimental et théorique. J'ai d'abord étudié des NPs d'intérêt biomédical : des bipyramides ou des nano-étoiles d'or. Ces objets ont été caractérisés optiquement par la technique SMS et leur morphologie a été déduite des mesures en microscopie électronique en transmission. Un développement d'outils de modélisation a également été effectué par la méthode par éléments finis pour comprendre quels sont les paramètres importants qui influencent la réponse optique de ces objets (volume, rapport d'aspect, extrémités, environnement).

Enfin, j'ai poursuivi les travaux entrepris sur le couplage plasmonique commencé lors des deux thèses précédentes. J'ai étendu ces études à celles sur des nanoantennes constituées non plus de métaux nobles mais de métaux de transition. Sous leur forme individuelle, les NPs isotropes de ces métaux ne présentent qu'une RPS très atténuée dans l'UV-bleu compte tenu du fort couplage avec les transitions interbandes dans le même domaine d'énergie. De manière formellement identique à ce qui se passe pour les métaux nobles, des calculs théoriques sur des NPs en interaction ou à haut rapport d'aspect mettent en évidence une RPS décalée dans le visible voire le proche IR, avec la plupart des métaux de transition. On peut donc espérer découpler ainsi la RPS de ces objets des transitions interbandes afin de la faire apparaître plus clairement. Ceci sera illustré par des résultats expérimentaux et des modélisations numériques dans le cas de trois types de nanoantennes (Pt, Pd, Cr) élaborées par nanolithographie réalisés à l'Institut des Nanotechnologie de Lyon.

Dans le chapitre I, nous rappellerons d'abord les propriétés optiques d'un solide métallique massif, pour ensuite établir une modélisation des propriétés optiques d'une nanoparticule unique de métal noble grâce à l'utilisation de la théorie de Mie. Une

présentation des outils théorique utilisés pour la modélisation de la réponse optique d'une nanoparticule unique pouvant adopter une forme complexe non sphérique (Discrete Dipole Approximation, ou par éléments finis) sera effectuée.

Le chapitre II sera dédié à la présentation du dispositif expérimental et à l'explication du principe de la technique SMS. L'extension du montage à la diffusion sera présentée ainsi que l'étude de nanoparticules modèles : des sphères d'or. On portera une attention particulière à l'explication de la technique de calibration des résultats expérimentaux dans le but de remonter à la section efficace d'extinction absolue et à une section efficace de diffusion quantitative.

Dans le chapitre III, nous présenterons les résultats obtenus sur des bipyramides d'or, particules intéressantes puisque la RPS est dans la partie visible proche infrarouge. Une étude statistique a pu être réalisée sur ces objets. Les paramètres influençant de manière significative leur réponse optique ont été mis en évidence de façon expérimentale et théorique par des simulations via la méthode par éléments finis. Ces objets non sphériques sont en effet des systèmes modèles pour une confrontation entre mesures expérimentales et simulations numériques.

Dans le chapitre IV, nous nous intéresserons à l'étude du couplage plasmonique dans les nanoparticules de métaux de transition, sur la base des résultats obtenus sur les métaux nobles (dimères sphériques d'or ou dimères de cubes d'argent). Les métaux de transition ne présentent *a priori* pas de RPS dans le visible. Le couplage entre deux dimères permet l'apparition de la résonance dans le domaine visible et de la faire émerger des interbandes très présentes. Une caractérisation au microscope électronique à balayage est nécessaire pour connaître la distance entre chaque objet. Les résultats obtenus ont pu être corrélés à leur morphologie grâce à une corrélation entre mesures optiques et mesures en microscopie électronique à balayage (MEB) et comparés à la théorie obtenue par la méthode des éléments finis.

Références

1. So, D. W. C.; Seshadri, S. R., Metal-island-film polarizer. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **1997,** 14, (11), 2831-2841.

2. Stuart, H. R.; Hall, D. G., Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors. *Appl. Phys. Lett.* **1998,** 73, (26), 3815-3817.

3. Akella, A.; Honda, T.; Liu, A. Y.; Hesselink, L., Two-photon holographic recording in aluminosilicate glass containing silver particles. *Opt. Lett.* **1997,** 22, (13), 967-969.

4. Krishnan, K. M., Biomedical Nanomagnetics: A Spin Through Possibilities in Imaging, Diagnostics, and Therapy. *Ieee Transactions on Magnetics* **2010,** 46, (7), 2523-2558.

5. Ricard, D.; Roussignol, P.; Flytzanis, C., Surface-Mediated Enhancement of Optical-Phase Conjugation in Metal Colloids. *Opt. Lett.* **1985,** 10, (10), 511-513.

6. Henry, C. R., Catalytic activity of supported nanometer-sized metal clusters. *Appl. Surf. Sci.* **2000,** 164, 252-259.

7. Bruchez, M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P., Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science* **1998,** 281, (5385), 2013-2016.

8. Barber, D. J.; Freestone, I. C., An investigation of the origin of the colour of the Licurgus cup by analytical Transmission Electron Microscopy. *Archaeometry* **1990,** 32, (1), 33-45.

9. Faraday, M., Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Proc. Roy. Soc. London* **1857**, 145-181.

10. Zsigmondy, R. A., Properties of colloids. *Nobel Lecture* **1926**.

11. Mie, G., Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **1908,** 25, (3), 377.

12. Maxwell-Garnett, J. C., Colours in Metal Glasses and in Metallic Films. *Philosophical transactions of the Royal Society of London* **1904,** 203, 385.

13. Kittel, C., *Physique de l'état solide, 7ème édition*. Dunod: Paris, 1998.

14. Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F., *Mécanique quantique, Tome II*. Hermann: Paris, 1996.

15. de Heer, W. A., The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.* **1993,** 65, (3), 611-676.

16. Sattler, K.; MÜhlbach, J.; Recknagel, E., Generation of Metal Clusters Containing from 2 to 500 Atoms. *Phys. Rev. Lett.* **1980,** 45, 821.

17. Heer, W. A. D., The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.* **1993,** 65, 611-675.

18. Smalley, R. E., Laser Studies of Metal Cluster Beams. *Laser Chemistry* **1983,** 2, (3-4), 167.

19. Siekmann, H. R.; Lüder, C.; Faehrmann, J.; Lutz, H. O.; Meiwes-Broer, K. H., The pulsed arc cluster ion source (PACIS). *Z. Phys. D* **1991,** 20, 417.

20. Pedersen, J.; Bjørnholm, S.; Borggreen, J.; Hansen, K.; Martin, T. P.; Rasmussen, H. D., Observation of quantum supershells in clusters of sodium atoms. *Nature* **1991**, 733-735.

21. Bréchignac, C.; Cahuzac, P.; Kebaïli, N.; Leygnier, J.; Sarfati, A., Collective Resonance in Large Free Potassium Cluster ions. *Phys. Rev. Lett.* **1992,** 68, (26), 3916.

22. Blanc, J.; Bonacic-Koutecky, V.; Broyer, M.; Chevaleyre, J.; Dugourd, P.; Koutecky, J.; Scheuch, C.; Wolf, J. P.; Wöste, L., Evolution of the electronic structure of lithium clusters between four and eight atoms. *J. Chem. Phys.* **1992,** 96, 1793.

23. Kreibig, U.; Genzel, L., Optical absorption of small metallic particles. *Surf. Science* **1985,** 156, 678-700.

24. Raschke, G.; Kowarik, S.; Franzl, T.; Sönnischen, C.; Klar, T. A.; Feldmann, J., Biomolecular recognition based on single gold nanoparticle light scattering. *Nanoletters* **2003,** 3, (7), 935.

25. Li, Z. Y.; Wilcoxon, J. P.; Yin, F.; Chen, Y.; Palmer, R. E.; Johnston, R. L., Structures and optical properties of 4-5 nm bimetallic AgAu nanoparticles. *Faraday Discussions* **2008,** 138, 363-373.

26. McFarland, A. D.; Duyne, R. P. V., Single Silver Nanoparticles as Real-Time Optical Sensors with Zeptomole Sensitivity. *Nanoletters* **2003,** 3, (8), 1057-1062.

27. Palpant, B.; Prével, B.; J.Lermé; Cottancin, E.; Pellarin, M.; Treilleux, M.; Pérez, A.; Vialle, J. L.; Broyer, M., optical properties of gold clusters in the size range 2-4 nm. *Phys. Rev. B.* **1998,** 57, (3), 1963.

28. Lermé, J.; Palpant, B.; Prével, B.; Pellarin, M.; Treilleux, M.; Pérez, A.; Vialle, J. L.; Broyer, M., Quenching of the size effects in free and matrix-embedded silver clusters. *Phys. Rev. Lett.* **1998,** 80, (23), 5105.

29. Gaudry, M.; Lermé, J.; Cottancin, E.; Pellarin, M.; Prével, B.; Treilleux, M.; Mélinon, P.; Rousset, J.-L.; Broyer, M., Size and concentration effects in the optical properties of alloyed (AuxAg1-x)n and core-shell (NixAg1-x)n embedded clusters. *Eur. Phys. J. D* **2001,** 16, 201.

30. Gaudry, M.; Lermé, J.; Cottancin, E.; Pellarin, M.; Vialle, J.; Broyer, M.; Prével, B.; Treilleux, M.; Mélinon, P., Optical properties of (AuxAg1-x)n clusters embedded in alumina : Evolution with size and stoichiometry. *Phys. Rev. B* **2001,** 64, 085407.

31. Gaudry, M.; Cottancin, E.; Pellarin, M.; Lermé, J.; Arnaud, L.; Huntzinger, J.-R.; Vialle, J.-L.; Broyer, M., Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters. *Phys. Rev. B* **2003,** 67, 155409.

32. Perez, A.; Mélinon, P.; Dupuis, V.; Prével, B.; Bardotti, L.; Tuaillon-Combes, J.; Massenelli, B.; Treilleux, M.; Pellarin, M.; Lermé, J.; Cortttancin, E.; Broyer, M.; Jamet, M.; Négrier, M.; Tournus, F.; Gaudry, M., Nanostructured materials from clusters : synthesis and properties. *Materials Transactions* **2001,** 42, (8), 1460.

33. Lermé, J.; Palpant, B.; Cottancin, E.; Pellarin, M.; Prével, B.; Vialle, J. L.; Broyer, M., Quantum extension of Mie's theory in the dipolar approximation. *Phys. Rev. B* **1999,** 60, 16151.

34. Cottancin, E.; Celep, G.; Lermé, J.; Pellarin, M.; Huntzinger, J.-R.; Vialle, J.-L.; Broyer, M., Optical properties of noble metal clusters as a function of the size : comparison between experiments and a semi-quantal theory. *Theoretical Chemistry Accounts* **2006,** 116, (4-5), 514.

35. Alayan, R.; Arnaud, L.; Broyer, M.; Cottancin, E.; Huntzinger, J.-R.; Lermé, J.; Vialle, J.-L.; Pellarin, M., Application of a static quadrupole deviator to the deposition of size-selected cluster ions from a laser vaporization source. *Review of Scientific Instruments* **2004,** 75, (7), 2461.

36. Alayan, R.; Arnaud, L.; Broyer, M.; Cottancin, E.; Lermé, J.; Vialle, J.-L.; Pellarin, M., Morphology and growth of metal clusters in the gas phase : a transition from spherical to ramified structures. *Physical Review B* **2006,** 73, 125444.

37.

MSLECBD-Rise. http://www.dailymotion.com/video/x5vpxt_mslecbd-rise_tech?fbc=23

38. Labeke, D. V., *La microscopie à sonde locale*. Paris, 1997.

39. Klar, T.; Perner, M.; Grosse, S.; Plessen, G. v.; Spirkl, W.; Feldmann, J., Surface plasmon resonance in single metallic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **1998,** 80, 4249.

40. Wurtz, G. A.; Im, J. S.; Gray, S. K.; Wiederrecht, G. P., Optical Scattering from Isolated Metal Nanoparticles and Arrays. *J. Phys. Chem. B* **2003,** 107, 14191.

41. Sönnischen, C.; Franzl, T.; Wilk, T.; Plessen, G. v.; Feldmann, J.; Wilson, O.; Mulvaney, P., Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. *Physical Review Letters* **2002,** 88, (7), 077402.

42. Sönnischen, C.; Geier, S.; Hecker, N. E.; Plessen, G. v.; Feldmann, J.; Ditlbacher, H.; Lamprecht, B.; Krenn, J. R.; Aussenegg, F. R.; Chan, V. Z.-H.; Spatz, J. P.; Möller, M., Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy. *Applied Physics Letters* **2000,** 77, (19), 2949.

43. Lindfors, K.; Kalkbrenner, T.; Stoller, P.; Sandoghdar, V., Detection and spectroscopy of gold nanoparticles using supercontinuum white light confocal microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2004,** 93, (3).

44. Jacobsen, V.; Stoller, P.; Brunner, C.; Vogel, V.; Sandoghdar, V., Interferometric optical detection and tracking of very small gold nanoparticles at a water-glass interface. *Opt. Express* **2006,** 14, (1), 405-414.

45. Boyer, D.; Tamarat, P.; Maali, A.; Lounis, B.; Orrit, M., Photothermal Imaging of Nanometer-sized Metal Particles Among Scatterers. *Science* **2002,** 297, 1160.

46. Berciaud, S.; Cognet, L.; Blab, G. A.; Lounis, B., Photothermal Heterodyne Imaging of Individual Nonfluorescent Nanoclusters and Nanocrystals. *Physical Review Letters* **2004,** 93, 257402.

47. Arbouet, A.; Christofilos, D.; Del Fatti, N.; Vallée, F.; Huntzinger, J. R.; Arnaud, L.; P.Billaud; Broyer, M., Direct Measurement of the Single-Metal-Cluster Optical Absorption. *Physical Review Letters* **2004,** 93, (12), 127401.

48. Billaud, P.; Huntzinger, J.-R.; Cottancin, E.; Lermé, J.; Pellarin, M.; Arnaud, L.; Broyer, M.; Del Fatti, N.; Vallée, F., Optical extinction spectroscopy of single silver nanoparticles. *European Physical Journal D* **2007,** 43, 271-274.

49. Billaud, P. Propriétés optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles. Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2006.

50. Marhaba, S. Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques. Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2008.

51. Grillet, N. Réponse optique de nano-objets uniques d'argent : couplage plasmonique et photo-oxydation. université Claude Bernard Lyon1, Lyon, 2011.

52. Billaud, P.; Marhaba, S.; Cottancin*, E.; Arnaud, L.; Bachelier, G.; Bonnet, C.; Del Fatti, N.; Lermé, J.; Vallée, F.; Vialle, J.-L.; Broyer, M.; Pellarin, M., Correlation between the extinction spectrum of a single metal nanoparticle ant its electron microscopy image. *J. Phys. Chem. C* **2008,** 112, (4), 978-982.

53. Marhaba, S.; Bachelier, G.; Bonnet, C.; Broyer, M.; Cottancin, E.; Grillet, N.; Lermé, J.; Vialle, J.-L.; Pellarin, M., Surface Plasmon Resonance of single gold nanodimers near the conductive contact limit. *Journal of Physical Chemistry C* **2009,** 113, 4349-4356.

54. Grillet, N.; Manchon, D.; Bertorelle, F.; Bonnet, C.; Broyer, M.; Cottancin, E.; Lermé, J.; Hillenkamp, M.; Pellarin, M., Plasmon Coupling in Silver Nanocube Dimers: Resonance Splitting Induced by Edge Rounding. *ACS Nano* **2011,** 5, (12), 9450-9462.

Chapitre I

Chapitre I. Modélisation de la réponse optique de nano-objets métalliques

Introduction

Ce chapitre est destiné à introduire les notions théoriques importantes qui interviennent dans l'étude des propriétés optiques d'un nano-objet métallique unique.

Ces développements théoriques seront utiles pour interpréter les résultats expérimentaux présentés dans les chapitres II, III et IV.

Dans une première section, on rappellera les propriétés électroniques et optiques des métaux nobles à l'état massif et on présentera le modèle de Drude, qui est un modèle phénoménologique permettant de déterminer la contribution provenant des électrons de conduction dans la fonction diélectrique du métal massif homogène.

Après s'être intéressé au cas du métal massif, nous verrons comment les propriétés optiques sont modifiées dans le cas de systèmes confinés que sont les nanoparticules de tailles nanométriques. La principale différence est l'apparition d'une résonance géante dans les nanoparticules : la Résonance de Plasmon de Surface (RPS).

Ensuite, ce phénomène de Résonance de Plasmon de Surface sera défini ainsi que les notions importantes telles que les sections efficaces d'extinction, de diffusion et d'absorption de la lumière par une nanoparticule. Une attention particulière sera donnée à la comparaison entre l'extinction et la diffusion. On exposera l'approximation quasi-statique qui est réservée aux petites tailles pour décrire la réponse optique d'un métal confiné. La théorie de Mie multipolaire permet de pallier cette insuffisance, dans le cas d'une sphère métallique de taille quelconque excitée par une onde plane électromagnétique monochromatique. Les influences respectives de l'environnement, de la forme et de la composition des nanoparticules sur la Résonance Plasmon de Surface et plus particulièrement en ce qui concerne la diffusion et l'extinction seront étudiées.

Après avoir décrit les modèles analytiques que sont l'approximation quasi-statique et la théorie de Mie, on présentera deux approches numériques permettant d'étudier plus précisément les effets de forme. Le principe de la méthode par éléments finis utilisée par le logiciel Comsol sera exposé ainsi que la méthode DDA (Discrete Dipole Approximation).

Ces deux méthodes permettent de réaliser des calculs sur des nano-objets de toutes formes ou tailles.

I. Réponse optique des métaux

Nous allons nous intéresser à la réponse optique des métaux nobles, tout d'abord dans l'état massif, puis dans le cas d'objets nanométriques.

I.1- Structures des métaux nobles massifs

Afin de décrire les propriétés optiques des nanoparticules de métaux nobles, il est d'abord nécessaire de présenter les propriétés électroniques et optiques des métaux nobles massifs. Les modèles pouvant être utilisés pour reproduire au mieux leur réponse optique lorsqu'ils sont soumis à une onde électromagnétique sont ensuite détaillés[1, 2]

a. Structure électronique

Tout d'abord, il est important de définir la notion de noblesse pour les métaux. Celle-ci concerne son aptitude à résister à la corrosion et à l'oxydation. Parmi les métaux nobles on peut compter les éléments les plus connus comme l'or, l'argent et le platine mais également l'osmium, l'iridium et le palladium.

Dans la suite, nous nous intéresserons principalement à l'or qui est le matériau étudié pendant la thèse. Le cas du platine, du palladium et du chrome sera traité dans le chapitre IV.

L'argent, l'or et le cuivre appartiennent à la même colonne du tableau périodique (et donc au même groupe) car leurs structures électroniques sont similaires, à savoir l'orbitale (n-1)d est complètement remplie et l'orbitale ns ne possède qu'un seul électron. En physique atomique, on écrit ainsi :

Cu : [Ar] $3d^{10}$ $4s^{1}$

Ag : [Kr] $4d^{10}$ $5s^{1}$

Au : [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^{1}$

Les électrons s de la couche externe occupent la bande de plus haute énergie, et constituent la bande de conduction. Ce sont des électrons délocalisés dans le réseau cristallin et peuvent donc être assimilés à des électrons quasi-libres. Leur diagramme d'énergie peut se représenter dans un diagramme de bande (k, E(k)) par une parabole. Les électrons s sont responsables de la plupart des propriétés de transport thermique et électrique de ces métaux. De par leur structure cristalline (cubique faces centrées), les métaux nobles sont aussi très ductiles. Dans l'atome, la dernière orbitale occupée, 6s dans le cas de l'or est séparée de la suivante 6p (inoccupée). Lors de la formation du métal à l'état massif, ces deux orbitales donnent naissance à une seule bande d'énergie hybridée sp (bande de conduction). Le niveau d'énergie occupé le plus haut dans la bande de conduction est appelé niveau de Fermi et a une énergie associée notée E_f.

Les électrons d, quant à eux, sont plus liés. Ainsi, les énergies de liaison sont plus grandes (en valeur absolue) que les électrons s occupant la bande de conduction. Ce sont des électrons de cœur qui appartiennent à la bande de valence. Les métaux nobles sont très proches des métaux monovalents par bien des aspects, comme leur surface de Fermi quasi-sphérique. Mais, dans le cas des métaux nobles, l'ensemble complexe des bandes d situées très près du niveau de Fermi (quelque eV) va influencer fortement les propriétés optiques.

b. Transitions optiques dans les métaux nobles

D'un point de vue macroscopique, la réponse optique d'un métal peut être décrite par l'interaction entre le solide « représenté » par sa fonction diélectrique et la lumière représentée par une onde électromagnétique. D'un point de vue microscopique, nous allons considérer les entités dont sont constitués le métal et la lumière, à savoir, les électrons et les ions d'une part et les photons d'autre part. Les ions seront impliqués via les phonons, qui sont les quanta de vibrations du réseau ionique.

Dans les métaux nobles, la bande de valence associée aux électrons liés aux noyaux atomiques (bande 5d dans le cas de l'or) est très proche énergétiquement de la bande de conduction. Celle-ci n'étant pas totalement remplie, il y a donc des états libres au dessus du niveau de Fermi. D'après la configuration énergétique des bandes de valence et de conduction dans les métaux nobles, des photons d'énergie correspondant au visible ou au proche UV peuvent faire transiter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction au dessus du niveau de Fermi. Ces processus d'excitation sont appelés

transitions interbandes (cf Figure I.1). Pour que cette transition puisse exister, une énergie minimale est nécessaire. Elle correspond à l'énergie entre le niveau occupé le plus haut de la bande de valence et le niveau de Fermi. On l'appelle énergie de seuil des transitions interbandes ($\hbar\Omega_{IB}$). L'électron de la bande de valence va aller occuper un état vide de la bande de conduction ne nécessitant quasiment pas d'apport extérieur pour assurer la conservation de l'impulsion. Cette transition est ainsi qualifiée de transition directe.

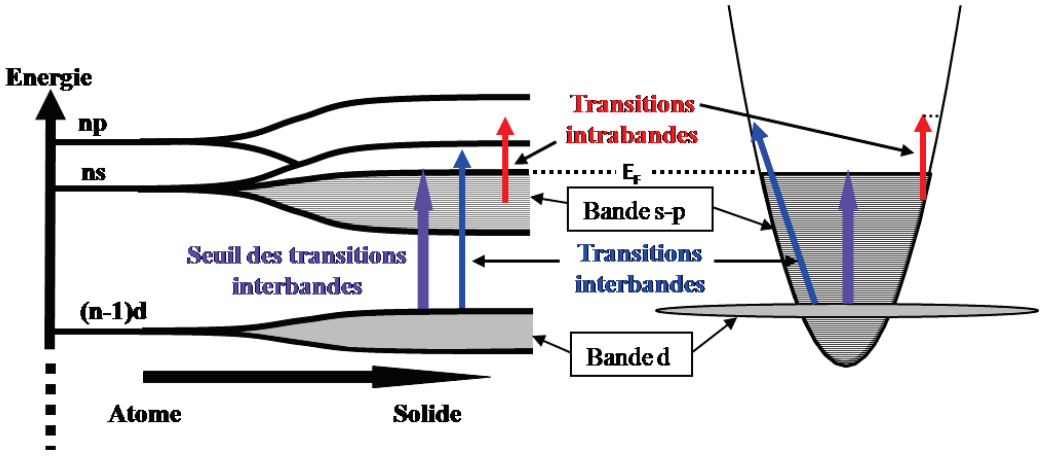

Figure I.1 : Schéma de principe représentant l'évolution de la structure électronique caractéristique des métaux nobles, en allant des niveaux d'énergie de l'atome vers les bandes d'énergie du solide à l'état massif. Les deux types de transitions électroniques qui interviennent lors de l'interaction d'un métal noble avec la lumière sont reportés sur le schéma[3].

Le cas de l'excitation des électrons délocalisés est différent. Dans le cas de l'or, leurs énergies (états occupés) sont proches des énergies des états libres de la bande de conduction. Ainsi, un photon de très faible énergie (IR ; états occupés proches du niveau de Fermi) ou plus importante (visible) peut induire des excitations au sein même de la bande de conduction. Ces processus sont qualifiés de transitions intrabandes (*cf.* Figure I.1). Ces transitions se situent dans le domaine infrarouge et visible. Un électron dans un état occupé de la bande de conduction va passer dans un état vide de la bande de conduction d'impulsion très différente. L'impulsion du photon étant négligeable, l'électron de conduction va devoir être assisté par une collision avec un phonon acoustique pour pouvoir aller occuper un état vide de la bande de conduction. Cette transition est ainsi qualifiée d'indirecte.

c. Réponse optique d'un métal

Afin de comprendre quels phénomènes interviennent dans la réponse optique des métaux nobles, rappelons tout d'abord des notions de base d'électromagnétisme (milieu homogène, en régime stationnaire), correspondant à la pulsation ω.

Toutes les grandeurs vectorielles sont définies par :

$$V(\vec{r},\omega,t) = \mathrm{Re}\left[V(\vec{r},\omega)e^{-i\omega t}\right] \qquad (I.1)$$

Le champ électrique $\vec{E}\left(\vec{r},\omega\right)$ et le déplacement électrique $\vec{D}\left(\vec{r},\omega\right)$, définis localement au point $\vec{r}$ sont reliés entre eux par la relation :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \qquad (I.2)$$

où ε_0 est la permittivité du vide et $\vec{P}\left(\vec{r},\omega\right)$la polarisation électrique induite en réponse au champ électrique monochromatique $\vec{E}\left(\vec{r},\omega\right)$ régnant dans le matériau. Si l'amplitude du champ n'est pas trop forte, la polarisation $\vec{P}\left(\vec{r},\omega\right)$ est reliée linéairement à $\vec{E}\left(\vec{r},\omega\right)$ par l'intermédiaire de la susceptibilité diélectrique $\chi(\omega)$ du milieu selon la relation :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \qquad (I.3)$$

Des équations (I.2) et (I.3), on peut en déduire la formule qui suit :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \qquad (I.4)$$

avec

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) \qquad (I.5)$$

où $\varepsilon(\omega)$ est la fonction diélectrique relative du métal considéré.

Cette grandeur propre à un matériau va régir les propriétés optiques des métaux. Elle peut être décrite dans le cas des métaux simples par le modèle de Drude[4] (métaux dont les propriétés optiques sont essentiellement dues aux électrons de conduction).

d. Modèle de Drude, plasmon de volume, fonctions diélectriques intra- et interbandes

Ce modèle phénoménologique a été développé à l'origine par Paul Drude en 1900 pour comprendre pourquoi les métaux sont de bons conducteurs de chaleur et d'électricité[4]. En fait, ce modèle suppose que la plupart des propriétés optiques d'un métal massif peuvent être décrites en première approximation par celles des électrons de conduction, supposés

indépendants. Ce modèle permet d'obtenir une expression analytique approximative de la fonction diélectrique associée aux électrons de conduction. Dans le cas des métaux nobles, on verra que ce modèle reproduit bien la polarisation associée aux électrons libres, à savoir ceux de la couche 6s pour l'or. Mais, il reste insuffisant pour décrire complètement la fonction diélectrique du métal.

Sous l'action d'un champ électrique oscillant $\vec{E}(\omega,t)=\vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, les électrons oscillent autour d'une position moyenne et subissent des collisions aléatoires avec les ions du réseau, les autres particules, les phonons ou encore les défauts du cristal. Pour décrire ce phénomène de collision, on considère que l'électron subit une force de frottement (friction visqueuse) qui est proportionnelle à la vitesse de ce dernier. On peut appliquer le principe fondamental de la dynamique à un électron de conduction de masse effective m_{eff} et de charge $-e$. Si l'on résout l'équation différentielle pour le vecteur position $\vec{r}(\omega,t)=\vec{r}(\omega)e^{-i\omega t}$ on obtient la solution stationnaire suivante :

$$\vec{r}(\omega)=\frac{e\vec{E}_0}{m_{eff}\omega(\omega+i\gamma_0)} \qquad (I.6)$$

où γ_0 est le taux de collision électronique caractérisant la friction visqueuse. Il correspond à l'inverse du temps de collision moyen τ entre deux collisions successives :

$$\gamma_0=\tau^{-1} \qquad (I.7)$$

Le temps de collision moyen peut être relié au libre parcours moyen ℓ et à la vitesse de Fermi des électrons de conduction v_F par l'expression qui suit :

$$\tau=\frac{l}{v_F} \qquad (I.8)$$

τ est de l'ordre de 30 fs pour l'or à 273K[1].

Le déplacement des électrons de conduction induit un moment dipolaire $\vec{p}=-e\vec{r}$ et la polarisation du gaz d'électrons, définie comme le moment dipolaire par unité de volume, s'écrit donc :

$$\vec{P}(\omega) = -ne\vec{r}(\omega) = \frac{-\varepsilon_0 \omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0 \omega} \overrightarrow{E_0} \qquad (I.9)$$

où n est le nombre d'électrons de conduction par unité de volume et $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e \varepsilon_0}}$ correspond à la pulsation de plasmon de volume également appelée pulsation de Drude du métal massif. Cette grandeur correspond à une pulsation seuil, en-deçà de laquelle les métaux présentent une haute réflectivité[5]. Le modèle de Drude va nous permettre d'obtenir une expression simple de la fonction diélectrique associée aux électrons de conduction seuls (contribution intrabande), grandeur caractéristique de la réponse optique d'un solide.

e. Fonctions diélectriques associées au modèle de Drude

D'après les équations (I.3) et (I.9) et par l'intermédiaire de la relation (I.5), on peut trouver l'expression de la fonction diélectrique dans le cadre du modèle de Drude :

$$\varepsilon^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0 \omega} = \varepsilon_1^D(\omega) + i\varepsilon_2^D(\omega) \qquad (I.10)$$

Et par identification, on peut exprimer les parties réelles et imaginaires de $\varepsilon(\omega)$ sous la forme :

$$\begin{cases} \varepsilon_1^D(\omega) = 1 - \dfrac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_0^2} \\ \varepsilon_2^D(\omega) = \dfrac{\gamma_0 \omega_p^2}{\omega\left(\omega^2 + \gamma_0^2\right)} \end{cases} \qquad (I.11)$$

Dans le domaine proche UV-visible-proche IR, les fréquences sont telles que $\omega >> \gamma_0$ d'où :

$$\begin{cases} \varepsilon_1^D(\omega) = 1 - \dfrac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \varepsilon_2^D(\omega) = \dfrac{\omega_p^2}{\omega^3}\gamma_0 \end{cases} \qquad (I.12)$$

Le modèle de Drude est bien approprié dans le cas des métaux dont les propriétés optiques sont principalement dues au comportement des électrons de conduction comme c'est le cas pour les métaux alcalins ou trivalents.

f. Fonction diélectrique totale d'un métal noble

Dans le cas des métaux nobles, la réponse optique ne peut pas être complètement décrite par le modèle de Drude. Pour prendre en compte la contribution des électrons de cœur (électrons d) dans la réponse optique des métaux nobles, on doit ajouter un terme à la fonction diélectrique calculée par le modèle de Drude (Eq : I.10). La fonction diélectrique s'exprime alors sous la forme :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^{D}(\omega) + \chi^{IB}(\omega) = \varepsilon^{D}(\omega) + \varepsilon^{IB}(\omega) - 1 \qquad (I.13)$$

Où ε^{D} et ε^{IB} sont complexes

Le terme $\varepsilon^{D}(\omega)$ obtenu par le modèle de Drude correspond à la composante intrabande de la fonction diélectrique. Il est relié aux transitions optiques d'un électron libre de la bande de conduction vers un niveau d'énergie plus élevé inoccupé de cette même bande.

Le terme $\varepsilon^{IB}(\omega)$ représente quant à lui la composante interbande (IB) de la fonction diélectrique. Il est lié aux transitions optiques entre les bandes de valence (essentiellement la bande d) vers la bande de conduction sp.

Le modèle de Drude peut être comparé aux fonctions diélectriques expérimentales tabulées pour l'or par Johnson&Christy[6] et Palik[7]. On constate que le modèle de Drude convient assez bien aux faibles énergies (pour $E \leq 1{,}5$eV soit dans le proche IR). Ceci s'explique par le fait que la composante ε^{IB} peut être négligée dans le domaine infrarouge, où la réponse optique est dominée par l'absorption intrabande. C'est pourquoi le modèle de Drude, qui ne tient compte que des transitions intrabandes, convient bien aux basses énergies. Par contre, l'écart entre 1,5 eV et 6 eV (du visible au proche UV) est significatif. Aux énergies élevées (longueurs d'ondes plus basses), les transitions interbandes sont à prendre en compte. Sur la composante imaginaire ε_2 leur occurrence survient de façon nette au dessus du seuil interbande. L'influence de ces transitions sur la composante réelle ε_1 est due au fait que composantes réelle et imaginaire sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kronig.

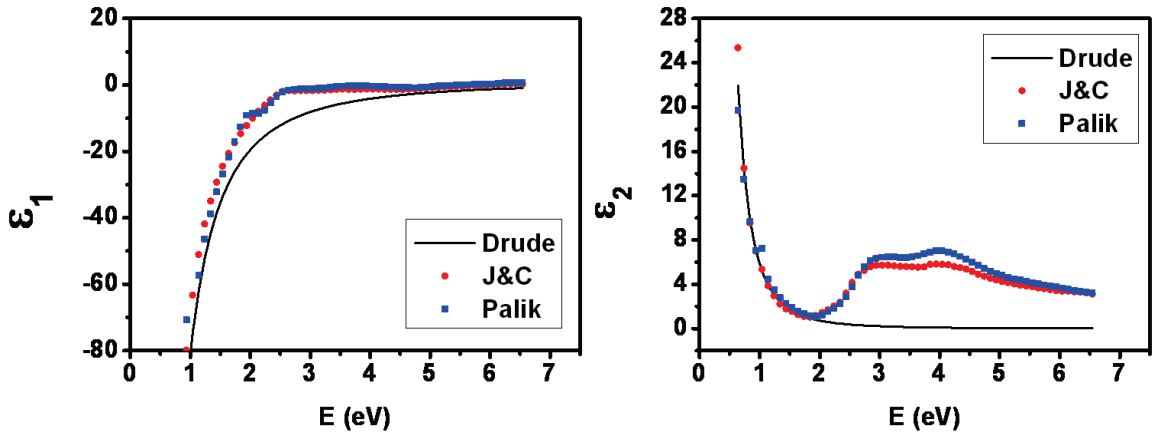

Figure I.2 : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l'or massif. Les résultats expérimentaux de Johnson&Christy (•) et Palik (▪) sont comparés au modèle de Drude (traits pleins).

Lors de calculs numériques, il existe différentes possibilités pour définir la fonction diélectrique d'un métal noble. Soit en utilisant les tables telles que celles de Johnson&Christy[6] ou Palik[7], soit en définissant la fonction diélectrique via la formule : $\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{D}(\omega) + \varepsilon^{IB}_{\exp}(\omega) - 1$. Dans cette seconde possibilité, un terme de Drude ajusté est introduit pour reproduire au mieux la fonction diélectrique expérimentale en dessous du seuil interbande.

Concernant les fonctions diélectriques expérimentales, on peut noter une différence entre les tables de Johnson&Christy[6] et celle de Palik[7]. Cette différence est encore plus marquée pour la partie imaginaire de ε. Elle a un grand impact dans la modélisation de la réponse optique des nanoparticules notamment dans le cas de l'argent. En effet, la largeur de la résonance plasmon est directement corrélée à la composante imaginaire de la fonction diélectrique dans la fourchette énergétique [1,5 eV ; 4 eV]. Ces différences s'expliquent par le fait que les tables sont extraites de mesures expérimentales obtenues par des techniques et des conditions expérimentales différentes.

Pour tenir compte des effets attendus dans le cas d'un confinement, l'ajout d'un taux de collision supplémentaire dans la formule de Drude permet d'améliorer la fonction diélectrique utilisée pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

g. Modification du libre parcours moyen dans un système confiné

Dans le métal massif, on a vu que la fonction diélectrique se décompose en une partie « Drude » et en une partie interbande. Dans la partie Drude, on a introduit le taux de

collision γ_0 qui correspond à la somme des taux de collision reliés aux différents processus de diffusion que subissent les électrons (diffusion électron-électron, électron-phonon…). Ce taux est relié au libre parcours moyen par la relation (I.8). Or dans une nanoparticule, le libre parcours moyen peut devenir inférieur à la taille de la particule. D'un point de vue classique, le taux de collision électron-surface ne sera plus négligeable devant les autres processus de diffusion. Ainsi, on rajoute un terme dans le taux de collision ce qui modifie la partie « Drude » de la fonction diélectrique du métal :

$$\gamma(R) = \gamma_0 + g\frac{v_F}{R} \qquad (I.14)$$

où γ_0 est le taux de collision électronique intrinsèque défini dans l'équation (I.7), v_F est la vitesse de Fermi, et g est un paramètre phénoménologique sans dimension caractérisant ce mécanisme de collision supplémentaire (en général g est de l'ordre de l'unité)[8-10].

Dans les expressions des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique de Drude du métal massif, on peut remplacer γ_0 par $\gamma(R)$ pour obtenir les expressions correspondant au métal confiné. Dans la gamme spectrale du visible, on a $\omega >> \gamma(R)$ et $\omega >> \gamma_0$, on obtient alors :

$$\varepsilon(\omega, R) = \varepsilon(\omega, \infty) + i\frac{\omega_p^2}{\omega^3} g\frac{v_F}{R} \qquad (I.15)$$

La dépendance en g/R implique que lorsque la taille de la particule diminue, la Résonance Plasmon de Surface devient plus large et moins intense.

I.2- Réponse optique d'une nanoparticule

Lorsque l'on passe de l'état massif au système confiné, il existe une augmentation relative des effets de surface qui donne lieu à un phénomène de Résonance dite RPS correspondant à l'oscillation collective des électrons de conduction. Pour le mettre en évidence, regardons ce qui se passe lorsqu'on « éclaire » une nanoparticule.

a. La Résonance Plasmon de Surface : extinction, diffusion et absorption d'une onde plane par une sphère

Lorsqu'une nanoparticule est soumise à une excitation électromagnétique, une partie de la lumière incidente va être absorbée par l'objet, c'est-à-dire dissipée sous forme de chaleur dans la nanoparticule, une autre partie va être diffusée. La diffusion va avoir lieu dans toutes les directions par des interactions élastiques entre la nanoparticule et le faisceau incident. Tout ce qui est ni absorbé, ni diffusé, est transmis. Ainsi, si l'on note $(\vec{E}_1, \vec{H}_1)$ le champ électromagnétique à l'intérieur de la nanoparticule, $(\vec{E}_s, \vec{H}_s)$ le champ diffusé, $(\vec{E}_i, \vec{H}_i)$ le champ incident, alors le champ total à l'extérieur de la sphère, noté $(\vec{E}_t, \vec{H}_t)$,correspond à la superposition du champ incident et du champ diffusé par la nanoparticule :

$$\begin{cases} \vec{E}_t = \vec{E}_i + \vec{E}_s \\ \vec{H}_t = \vec{H}_i + \vec{H}_s \end{cases} \qquad (I.16)$$

La Figure I.3 illustre clairement le fait que la puissance transmise peut s'exprimer ainsi :

$$P_{trans} = P_{inc} - P_{abs} - P_{diff} \qquad (I.17)$$

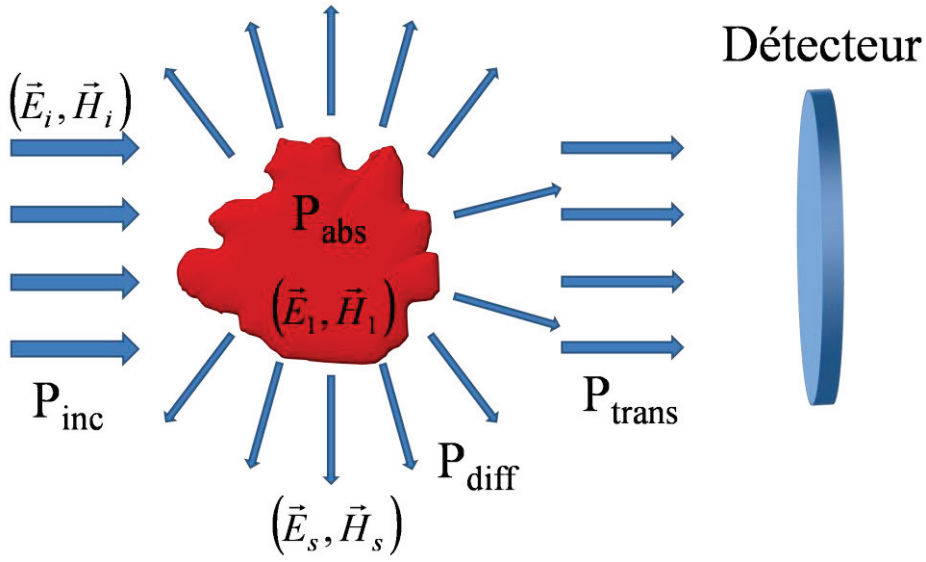

Figure I.3 : Nanoparticule soumise à une excitation lumineuse : une partie de la lumière incidente est absorbée par la particule avec une puissance P_{abs}, une autre partie est diffusée avec une puissance P_{diff} et le reste est transmis au détecteur placé à l'arrière à grande distance (champ lointain) de la nanoparticule avec la puissance P_{trans}.

Le détecteur va mesurer la puissance P_{trans} lorsqu'il est placé à l'arrière de la nanoparticule si la surface du détecteur est suffisamment grande.

On considère que la nanoparticule est placée dans un milieu transparent et homogène de fonction diélectrique ε_{m} et qu'elle est soumise à une onde plane de la forme $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\left(\omega t - \vec{k}.\vec{r}\right)}$ d'intensité moyenne I_0 et k le vecteur d'onde dans le milieu $k = \frac{2\pi}{\lambda_0}\sqrt{\varepsilon_m}$. Les sections efficaces d'absorption et de diffusion (homogènes à une surface) sont alors définies comme le rapport entre la puissance absorbée P_{abs} ou diffusée P_{diff} et l'intensité incidente I_0 :

$$\sigma_{abs} = \frac{P_{abs}}{I_0} \qquad (I.18)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{P_{diff}}{I_0} \qquad (I.19)$$

On définit également la section efficace d'extinction comme étant la somme des sections efficace d'absorption et de diffusion :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \qquad (I.20)$$

Cette quantité caractérise ce qui est « perdu » par le faisceau incident.

L'intensité incidente est définie comme la moyenne temporelle du flux du vecteur de Poynting à travers une surface unité perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde incidente :

$$I_0 = \left|\langle \vec{S} \rangle\right| = \left|\langle \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{\mu_0} \rangle\right| = \frac{1}{2}\left|E_0\right|^2 c\varepsilon_0 \sqrt{\varepsilon_m} \qquad (I.21)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Intéressons nous au cas particulier d'une sphère dans l'approximation quasi-statique, qui possède l'avantage de conduire à des expressions analytiques des sections efficaces. Cette approximation considère que le diamètre de la sphère est très petit devant la longueur d'onde. Si ce n'est pas le cas, on doit utiliser la théorie de Mie multipolaire.

b. Approximation quasi-statique : réponse optique d'une sphère

On fait l'hypothèse que l'objet étudié est une sphère métallique homogène de diamètre D et de fonction diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ encapsulée dans une matrice non absorbante de fonction diélectrique réelle $\varepsilon_m \left(\varepsilon_m = n_m^2\right)$. On considère également que la sphère métallique est soumise à une excitation lumineuse linéairement polarisée (champ $\vec{E}(t) = E_0 e^{-i\left(\omega t - \vec{k}.\vec{r}\right)}\vec{e}_z$) comme l'illustre la Figure I.4. On suppose que l'approximation quasi-statique est applicable. Cette approximation est valable lorsque la longueur d'onde du rayonnement incident est très grande devant le diamètre de la sphère : $kD << 1$ce qui induit : $D < \frac{\lambda}{10}$. Autrement dit, les variations spatiales du champ incident sont négligeables au sein de la particule ($\vec{k}.\vec{r} = cste$). Le champ peut donc être écrit sous la forme suivante : $\vec{E}(t) \cong E_0 e^{-i\omega t}\vec{e}_z$ au voisinage d'une particule placée à l'origine. Dans les diélectriques usuels, ε_m est constante dans la gamme spectrale du visible. Aussi, sa dépendance éventuelle en ω sera omise dans les expressions suivantes.

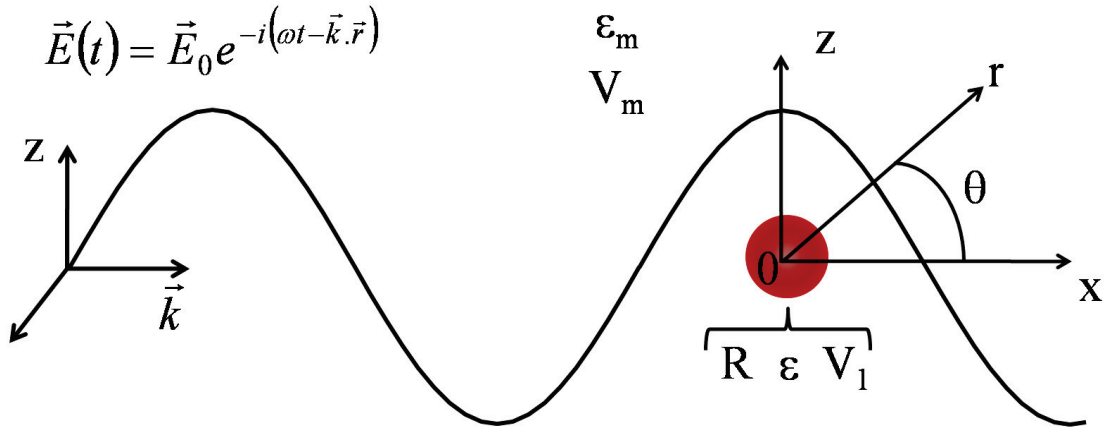

Figure I.4 : Principe de l'approximation quasi-statique. Sphère métallique de rayon R et de fonction diélectrique ε dans un milieu transparent de fonction diélectrique ε_m et excitée par une onde plane monochromatique. V_1 et V_m correspondent aux potentiels électriques associés respectivement à la sphère et au milieu extérieur. (Note : schéma non à l'échelle car on suppose que $\lambda >> R$).

Le champ électrique appliqué entraîne la polarisation du métal constituant la sphère ainsi que du milieu extérieur. Il apparaît alors un champ électrique supplémentaire dû aux charges de polarisation à la surface de la sphère. Celui-ci peut se calculer en résolvant l'équation de Poisson en l'absence de charges libres :

$$\Delta V = 0 \qquad (I.22)$$

et en tenant compte des conditions de continuité à l'interface sphère – milieu extérieur. Après quelques calculs, on montre que le potentiel électrostatique dans la matrice (V_m), le potentiel électrostatique (V_1) et le champ électrique ($\vec{E}_1$) à l'intérieur de la sphère peuvent se mettre sous la forme[11] :

$$\begin{cases} V_1(r,\theta) = -\dfrac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r\cos\theta \\ V_m(r,\theta) = -E_0 r\cos\theta + R^3 E_0 \dfrac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}\dfrac{\cos\theta}{r^2} = V_i(r,\theta) + V_s(r,\theta) \end{cases} \qquad (I.23)$$

$$\vec{E}_{\text{int}} = -\vec{\nabla} V_1 = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}\vec{E} \qquad (I.24)$$

D'après l'équation I.23, le champ total extérieur dérivant de V_m s'écrit comme la somme de deux termes : le champ incident $\vec{E}_0 = -\vec{\nabla} V_i$ et un champ dérivant de V_s, potentiel caractéristique d'un dipôle. On peut écrire V_s sous la forme :

$$V_s(r,\theta) = R^3 E_0 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}\frac{\cos\theta}{r^2} = \frac{\vec{p}.\vec{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3} \qquad (I.25)$$

Et par identification on obtient :

$$\vec{p} = 4\pi R^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}\vec{E}_0 = 3\varepsilon_0\varepsilon_m \alpha(\omega)\vec{E}_0 \qquad (I.26)$$

où $\alpha(\omega) = V\dfrac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}$ désigne la polarisabilité dynamique de la particule (qui fait intervenir le volume $V = \dfrac{4}{3}\pi R^3$ de la particule).

Ainsi, nous pouvons exprimer les formes générales des sections efficaces d'extinction et de diffusion :

$$\begin{cases} \sigma_{ext} = 3k_0\sqrt{\varepsilon_m}\ \mathrm{Im}\{\alpha\} = 3k_0 V\sqrt{\varepsilon_m}\ \mathrm{Im}\left\{\dfrac{\varepsilon-\varepsilon_m}{\varepsilon+2\varepsilon_m}\right\} \\ \sigma_{diff} = \dfrac{3{k_0}^4}{2\pi}{\varepsilon_m}^2|\alpha|^2 = \dfrac{3{k_0}^4}{2\pi}{\varepsilon_m}^2 V^2\left|\dfrac{\varepsilon-\varepsilon_m}{\varepsilon+2\varepsilon_m}\right|^2 \end{cases} \qquad (I.27)$$

où $k_0 = \dfrac{2\pi}{\lambda_0}$ (dans le vide).

La section efficace est homogène à une surface. Si l'on considère des particules de taille nanométrique, alors l'unité couramment utilisée sera le nm^2.

Dans le cas des métaux nobles, la composante imaginaire de la fonction diélectrique notée ε_2 varie peu en général sur la largeur spectrale de la résonance qui est obtenue lorsque la condition suivante est réalisée :

$$\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m = 0 \qquad (I.28)$$

On observe par conséquent un phénomène de résonance lorsque la partie réelle de la fonction diélectrique de la particule est telle que : $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$. C'est la condition dite de Résonance Plasmon de Surface qui se traduit concrètement par un phénomène d'oscillation collective des électrons de conduction au sein de la nanoparticule métallique. Finalement, ceci peut se décrire comme l'oscillation globale d'une sphère d'électrons par rapport au fond ionique sphérique chargé positivement (*cf.* Figure I.5). Ceci donne lieu à une densité de charge périodique localisée à la surface (excès ou déficit d'électrons).

En considérant les équations (I.11), (I.13) et (I.28), on obtient alors comme condition de résonance :

$$\varepsilon_1^{IB}(\omega) + 2\varepsilon_m = \frac{\omega_p^2}{\omega^2+\gamma_0^2} \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \qquad (I.29)$$

car $\omega >> \gamma_0$ dans le domaine optique considéré.

La position spectrale de la Résonance Plasmon de Surface est donc définie par :

$$\Omega_{RPS} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_1^{IB}(\omega_{RPS}) + 2\varepsilon_m}} \qquad (I.30)$$

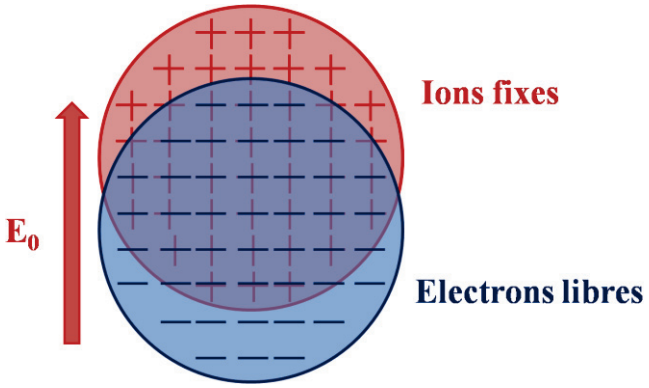

Figure I.5 : Illustration du phénomène de résonance plasmon de surface correspondant à l'oscillation collective des électrons de conduction par rapport à la carcasse ionique fixe sous l'action d'un champ oscillant E_0.

Finalement, à l'aide des équations (I.27) et de l'expression de la fonction diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ on obtient les expressions des sections efficaces d'extinction et de diffusion dans le cas de l'approximation quasi-statique :

$$\sigma_{ext}(\omega) = \frac{9\omega\varepsilon_m^{3/2}}{c}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)\frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2{}^2(\omega)} \qquad (I.31)$$

$$\sigma_{diff}(\omega) = \frac{3\omega^4\varepsilon_m^2}{2\pi c^4}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)^2\frac{(\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2{}^2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2{}^2(\omega)} \qquad (I.32)$$

Ces équations peuvent s'exprimer en fonction de la longueur d'onde dans le vide sachant que $\frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda_0}$, on obtient alors[12] :

$$\sigma_{ext}(\lambda_0) = 18\pi\varepsilon_m^{3/2}\frac{V}{\lambda_0}\frac{\varepsilon_2(\lambda_0)}{(\varepsilon_1(\lambda_0) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2{}^2(\lambda_0)} \qquad (I.33)$$

$$\sigma_{diff}(\lambda_0) = 24\pi^3\varepsilon_m^2\frac{V^2}{\lambda_0{}^4}\frac{(\varepsilon_1(\lambda_0) - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2{}^2(\lambda_0)}{(\varepsilon_1(\lambda_0) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2{}^2(\lambda_0)} \qquad (I.34)$$

D'après les équations précédentes, on remarque que la section efficace d'extinction évolue comme le volume de la particule alors que la section efficace de diffusion évolue comme le volume au carré de la particule. Ceci est important pour la suite notamment au niveau expérimental sur la limite de détection en taille.

De plus, comme le montre l'équation I.19, la section efficace d'extinction correspond à la somme de la section efficace de diffusion et de la section efficace d'absorption. Il est intéressant de connaître la proportion de diffusion et d'absorption dans le signal d'extinction pour une taille donnée. L'approximation quasi-statique nous permet d'obtenir des expressions simples que l'on va pouvoir utiliser pour connaître la proportion de diffusion dans l'extinction pour une taille donnée (*cf.* Figure I.6)

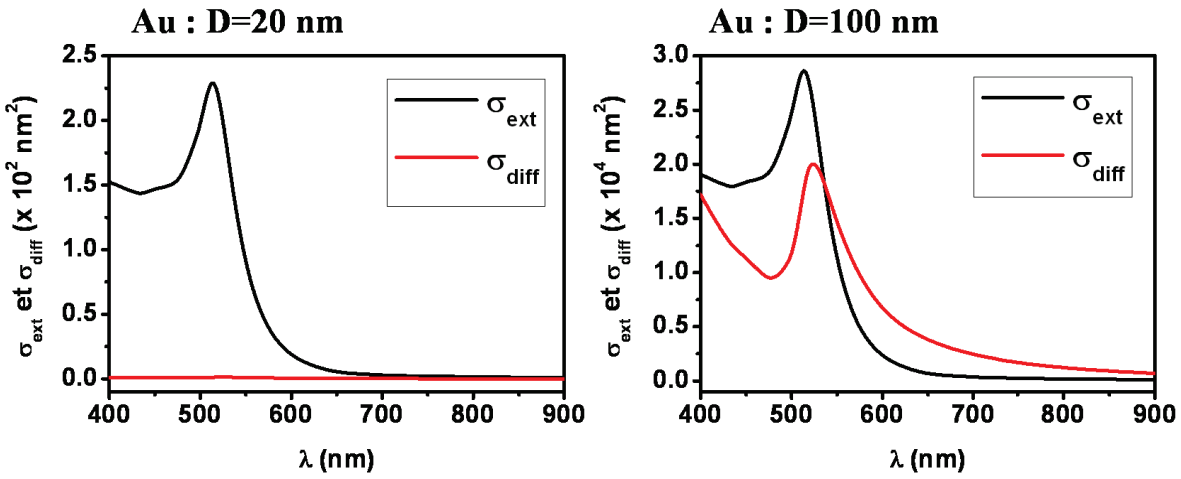

Figure I.6 : Spectres calculés à partir de l'approximation quasi-statique (équations I.30 et I.31) pour une nanoparticule d'or de 10 nm de rayon (graphe de gauche) et 50 nm de rayon (graphe de droite).

De ces Figures, on peut déterminer la proportion de diffusion dans la section efficace d'extinction à la Résonance Plasmon de Surface pour ces deux tailles de particules.

Pour une nanoparticule d'or de 10 nm de rayon il y a environ 0,56% de diffusion dans l'extinction à la résonance plasmon. Pour une nanoparticule d'or de 50 nm de rayon, il y a 70% de diffusion à la résonance plasmon. Il est important de garder à l'esprit que pour ce domaine de taille de particule, l'approximation quasi-statique n'est plus valide. Elle donne cependant une première estimation. Ainsi, pour les petites particules, c'est l'absorption qui

domine le signal d'extinction alors que pour des tailles plus grosses, c'est la diffusion qui domine.

c. Influence de la taille, de la forme, de l'environnement et de la composition des nanoparticules sur la Résonance Plasmon de Surface

Tous les résultats expérimentaux présentés dans cette thèse ont été obtenus à partir d'échantillons de nanoparticules déposées sur un substrat. Dans la partie II de ce chapitre, nous verrons que cette situation expérimentale est sensiblement équivalente à celle où les nanoparticules sont entourées d'un milieu d'indice effectif compris entre celui du milieu environnant (à savoir l'air $n = 1$), et celui du substrat (essentiellement du formvar d'indice $n = 1,5$). Cette approximation va être d'une importance cruciale car l'effet de l'indice du milieu environnant est très important sur la position de la Résonance Plasmon de Surface. En effet, comme le montre l'équation I.30 et la Figure I.7, lorsque l'indice n_m de la matrice ($\varepsilon_m = n_m^2$) augmente, la position de la RPS est décalée vers le rouge. Ainsi pour l'or, le pic de la RPS va se découpler des transitions interbandes, d'autant plus que l'indice du milieu augmente, et une augmentation de l'amplitude de la RPS va accompagner ce décalage vers le rouge.

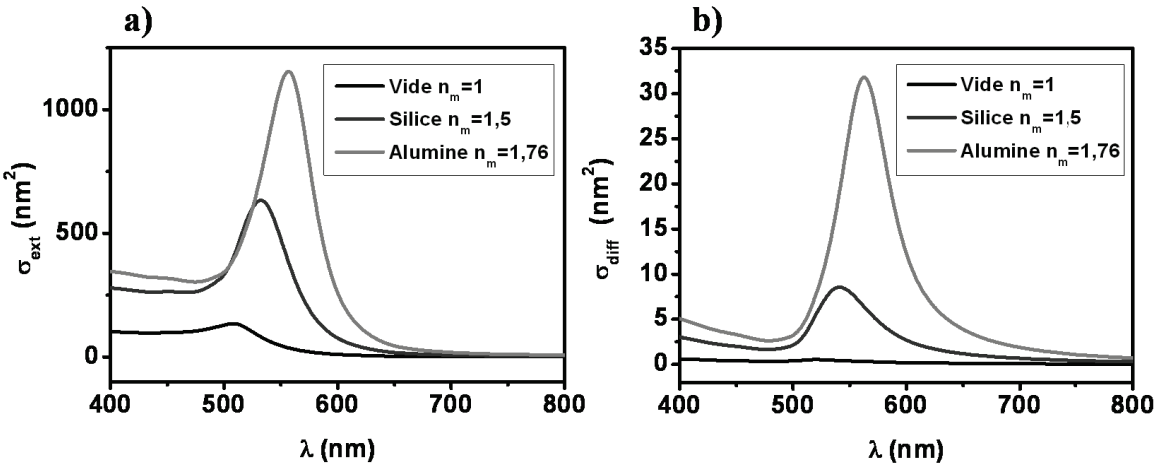

Figure I.7 : Sections efficaces d'extinction (a) et de diffusion (b) d'une nanoparticule d'or (D=20 nm) calculées dans l'approximation quasi-statique dans différents milieux environnants : vide (n_m = 1 trait noir), silice (n_m = 1,5 trait gris foncé) et alumine (n_m = 1,76 trait gris clair).

Ce décalage vers le rouge semble être légèrement plus prononcé pour l'extinction que pour la diffusion dans l'approximation quasi-statique (décalage de 48,5 nm pour la position de la RPS pour l'extinction et décalage de 42,5 nm pour la diffusion en passant de $n_m = 1$ à $n_m = 1{,}76$). De plus, la partie interbande est proportionnellement plus faible en diffusion qu'en extinction. Ainsi on est plus rapidement « découplé » des interbandes dans la diffusion.

Dans les exemples précédents, nous avons considéré que les particules étudiées étaient des sphères parfaites. Cependant, expérimentalement, les objets présentent souvent des déformations qui peuvent être approximées par une forme ellipsoïdale de révolution. Dans ce cas, les symétries sont suffisantes pour résoudre analytiquement le problème dans le cas de l'approximation quasi-statique et même dans la théorie de Mie. Ainsi, si l'on considère un ellipsoïde métallique de fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ plongé dans une matrice diélectrique de fonction diélectrique réelle ε_m, l'équation de Poisson peut alors être résolue en coordonnées ellipsoïdales. En tenant compte des conditions aux limites à l'interface métal/milieu extérieur, l'expression de la section efficace d'extinction selon la direction de polarisation de la lumière peut être obtenue sous la forme suivante :

$$\sigma_{ext}^{x,y,z}(\lambda) = \frac{2\pi\varepsilon_m^{3/2}}{L_{x,y,z}^2}\frac{V}{\lambda}\frac{\varepsilon_2(\lambda)}{\left(\varepsilon_1(\lambda)+\frac{1-L_{x,y,z}}{L_{x,y,z}}\varepsilon_m\right)^2+\varepsilon_2(\lambda)^2} \qquad (I.35)$$

où $V = \frac{4}{3}\pi abc$ est le volume de l'ellipsoïde avec a, b et c les demi-axes principaux de l'ellipsoïde et $L_{x,y,z}$ est un facteur géométrique d'expression :

$$L_{x,y,z} = \frac{abc}{2}\int_0^\infty \frac{du}{\left(u+l_{x,y,z}{}^2\right)\sqrt{\left(u+a^2\right)\left(u+b^2\right)\left(u+c^2\right)}} \qquad (I.36)$$

avec $\ell_x = a$, $\ell_y = b$, $\ell_z = c$. On a également $L_x + L_y + L_z = 1$. a, b, c sont les demi-axes principaux de l'ellipsoïde. Ces axes sont selon les directions x, y, z.

Le cas d'une sphère correspond à $L_{x,y,z} = 1/3$ et $a = b = c$.

Pour une lumière incidente non polarisée, la réponse optique présente trois résonances correspondant chacune à l'oscillation des électrons selon un axe principal de l'ellipsoïde. La Résonance Plasmon de Surface pour un ellipsoïde se produira pour :

$$\omega_{RPS}^{x,y,z} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{\mathrm{Re}\left\{\varepsilon^{(IB)}\left(\omega_{RPS}\right)\right\} + \frac{\left(1 - L_{x,y,z}\right)}{L_{x,y,z}}\varepsilon_m}} \qquad (I.37)$$

Dans le cas où deux demi-axes sont égaux (si $b = c < a$ on parle d'ellipsoïde prolate et si $a < b = c$ on parle d'ellipsoïde oblate), les facteurs géométriques peuvent être reliés aux rapports d'aspect d'un sphéroïde. De plus, comme l'un des axes est dégénéré, on aura seulement deux résonances qui ne dépendront que du rapport d'aspect et non de sa taille (dans le cas quasi-statique).

La Figure I.8 illustre l'évolution de la RPS en fonction de la forme de l'ellipsoïde dans le cas d'une nanoparticule d'or. Les sections efficaces sont calculées à partir de l'équation I.35 pour un ellipsoïde prolate dont le volume est équivalent à celui d'une sphère D = 20 nm piégée dans le vide (ε = 1) avec g = 1. Tout d'abord, du fait de l'anisotropie de la nanoparticule, il existe deux modes distincts pour la résonance plasmon de surface, de part et d'autre de la position de la résonance plasmon d'une sphère de même volume. Il est important de noter que plus le rapport d'aspect est petit et plus le décalage observé est important comme cela se voit sur la Figure I.8 pour η = 0,9 et 0,4. En effet, le mode selon le grand axe donne une section efficace plus grande car il est équivalent à un plus grand volume de matière sondée par rapport à la sphère. De plus, lorsque la polarisation est le long du grand axe de l'ellipsoïde (Figure I.8), la résonance est décalée vers le rouge par rapport au cas d'une sphère de même volume alors que lorsque la polarisation est suivant le petit axe de l'ellipsoïde, un décalage vers le bleu de la résonance est observé. Ces deux polarisations correspondent aux deux spectres extrêmes lorsque, expérimentalement, on fait une étude en polarisation.

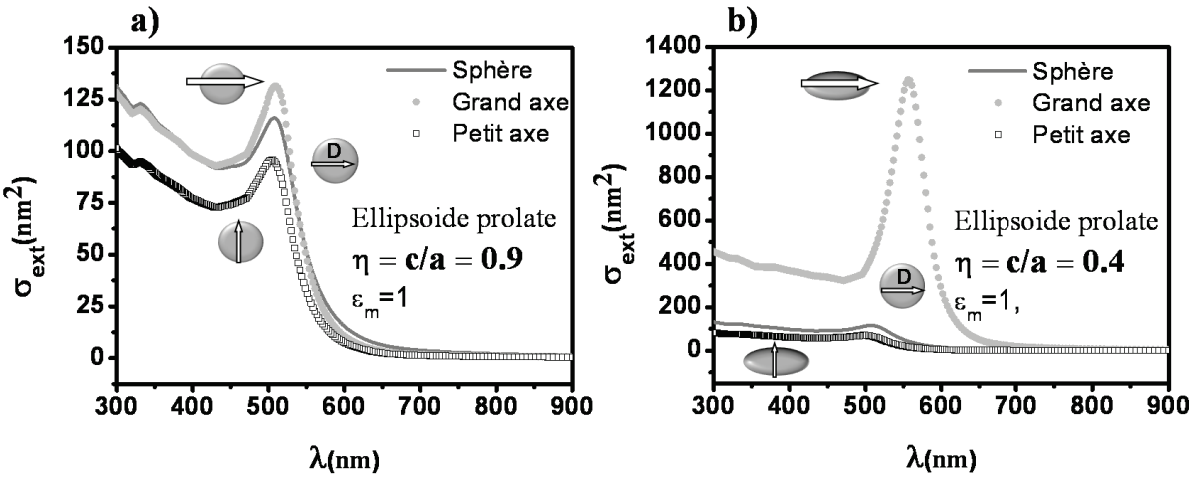

Figure I.8 : Spectres d'extinction calculés à partir de la formule I.34 pour une nanoparticule d'or de forme prolate pour deux valeurs du rapport d'aspect a) $\eta = 0,9$, b) $\eta = 0,4$. La nanoparticule est placée dans le vide $\varepsilon_m = 1$.

Ainsi, en jouant sur la forme des objets, il est possible d'adapter à volonté la position de la RPS. Ceci est à la base de nombreuses applications, notamment dans le domaine biomédical ou le domaine des nano-capteurs par exemple.

Un autre paramètre important joue un rôle sur l'amplitude et la position de la RPS : la taille des nano-objets. En effet, l'abondante littérature sur ce point a montré que lorsque la taille des nano-objets augmente, la RPS est amplifiée et décalée vers le rouge à cause de l'influence grandissante des contributions multipolaires. Ceci constitue l'objet de la partie suivante.

I.3- Modèle analytique pour les sphères : théorie de Mie

Dans la partie précédente, nous avons vu que l'approximation quasi-statique convient bien pour décrire la réponse optique des petites nanoparticules pour lesquelles la diffusion de la lumière peut être considérée comme négligeable par rapport à l'absorption. Mais, dès lors que la taille des particules n'est plus négligeable par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente, la distribution spatiale du champ à l'intérieur de la nanoparticule n'est plus uniforme et des contributions multipolaires d'ordre plus élevé que celle du dipôle sont à prendre en compte. On dit alors que la particule est sensible aux effets « retard ».

Pour les grosses nanoparticules ($D \sim \lambda$), les variations spatiales du champ électrique induisent une distribution de charge de surface complexe avec l'apparition de modes multipolaires comme le mode quadrupolaire (Figure I.9).

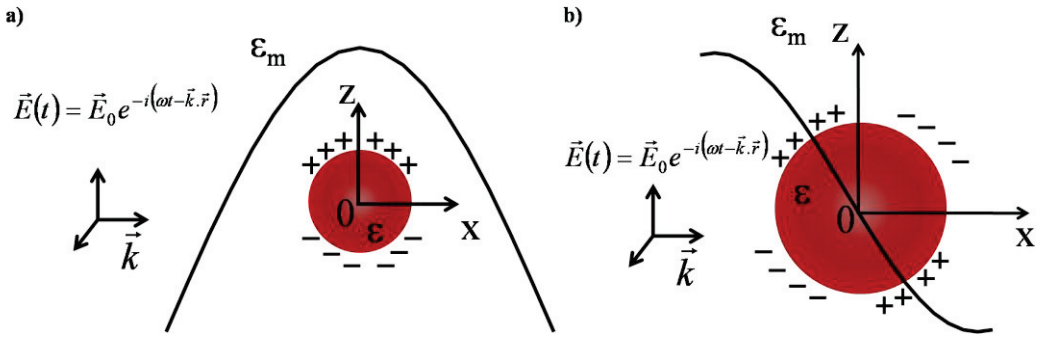

Figure I.9 : a) Cas d'une petite nanoparticule (D<<λ) : la sphère est polarisée suivant l'axe du champ (ici axe Oz) créant un dipôle.

b) Cas d'une grosse nanoparticule (D≅λ) : exemple d'une distribution de charge de surface quadripolaire induite par les variations spatiales du champ électrique.

En 1908, Gustav Mie a développé une théorie qui décrit l'interaction d'une onde plane électromagnétique monochromatique avec une nanoparticule sphérique homogène en se basant sur un développement multipolaire du champ[13]. L'implication des ordres successifs dans la réponse optique va augmenter avec la taille des nanoparticules. Cette théorie permet d'obtenir l'expression des sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction de la nanoparticule quelle que soit sa taille. Nous montrerons l'effet des ordres dans les sections efficaces d'extinction et de diffusion et également à partir de quelle taille la diffusion prend le pas sur l'absorption, sachant que cela dépend aussi du matériau. Enfin, nous comparerons les résultats obtenus via l'approximation quasi-statique et ceux par la théorie de Mie dans le but de connaître l'approche que nous devrons utiliser pour nos résultats expérimentaux.

a. Etude théorique d'une sphère métallique : formalisme

La théorie de Mie consiste à calculer les champs diffusés et absorbés d'une nanoparticule sphérique soumise à un champ incident (onde plane) en résolvant les équations de Maxwell, pour en déduire les sections efficaces d'extinction et de diffusion. Compte tenu de la symétrie sphérique du problème, on choisit d'utiliser le système de coordonnées sphériques et de développer les champs électromagnétiques sur une base de fonctions vectorielles $\{\vec{M}_{mn}, \vec{N}_{mn}\}$ dites Harmoniques Sphériques Vectorielles (HSV). Les HSV dépendent de deux indices entiers ($n = 1,\ldots,\infty$ et $-n \le m \le n$). En utilisant les équations de Helmholtz pour les champs $\vec{E}$ et $\vec{H}$ de divergence nulle, on peut développer les trois champs électromagnétiques impliqués (interne, diffusé, incident) sur cette base. Les coefficients du

développement du champ diffusé ($a_{n,m}$ et $b_{n,m}$) sont obtenus en appliquant des relations de continuité des composantes tangentielles du champ électrique et du champ magnétique à la surface de la particule. Grâce aux relations d'orthogonalité des HSV, l'expression des sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction peuvent être obtenues.

Les sections efficaces d'extinction et de diffusion sont données par (conventions et notations du Bohren et Huffman[12]) :

$$\sigma_{ext} = \frac{1}{I_0}\frac{1}{2}\iint \mathrm{Re}\left[\vec{E}_i \times \vec{H}_s{}^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_i{}^*\right]\cdot d\vec{S} = \frac{2\pi}{k^2}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)\mathrm{Re}\{a_n + b_n\} \qquad (I.38)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{1}{I_0}\frac{1}{2}\iint \mathrm{Re}\left[\vec{E}_s \times \vec{H}_s{}^*\right]\cdot d\vec{S} = \frac{2\pi}{k^2}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)\left(|a_n|^2 + |b_n|^2\right) \qquad (I.39)$$

Où $d\vec{S}$ est un élément de surface, I_0 est l'intensité de l'onde plane incidente. Le flux du vecteur de Poynting (double intégrale) est effectué sur une surface fermée entourant la particule. $\vec{E}_s, \vec{H}_s, \vec{E}_i, \vec{H}_i$ sont les amplitudes complexes des champs diffusé et incident. Les expressions des coefficients a_n et b_n sont définies dans le Bohren et Huffman.

b. Influence des ordres

Que se passe-t-il pour les ordres les plus bas en n ? Lorsque l'on effectue un calcul via la théorie de Mie, il est intéressant de connaître le poids de chaque ordre et ainsi de voir l'influence des ordres sur la section efficace. En d'autres termes quels sont les ordres qui dominent la réponse optique des nano-objets? Tout d'abord, nous pouvons penser que cette influence va être liée à la taille des nanoparticules. Comme le montrent les équations I.38 et I.39, les coefficients qui interviennent sont les a_n et les b_n. Les premiers ordres s'expriment de la façon suivante :

$$a_1 = -\frac{i2x^3}{3}\frac{m^2-1}{m^2+2} - \frac{i2x^5}{5}\frac{(m^2-2)(m^2-1)}{(m^2+2)^2} + \frac{4x^6}{9}\left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right)^2 + O(x^7) \qquad (I.40)$$

$$b_1 = -\frac{ix^5}{45}(m^2-1) + O(x^7) \qquad (I.41)$$

$$a_2 = -\frac{ix^5}{15}\frac{m^2-1}{2m^2+3} + O\left(x^7\right) \qquad (I.42)$$

$$b_2 = O\left(x^7\right) \qquad (I.43)$$

où $m = \frac{n_{part}}{n_m}$ et $x = \frac{2\pi\sqrt{\varepsilon_m}R}{\lambda_0}$, λ_0 est la longueur d'onde dans le vide.

La Figure I.10 présente l'influence des ordres dans la théorie de Mie pour deux tailles de particules d'or (D = 20 nm et D = 100 nm). Ainsi, une comparaison entre la théorie de Mie où tous les ordres sont inclus et seulement le premier ordre (Harm 1) ou seulement le second ordre (Harm 2) est effectuée. Harm 1 est calculée lorsque les sommes I.38 et I.39 sont limitées à l'ordre n = 1 seul. Harm 2 correspond aux quantités suivantes,

$$\sigma_{ext}^2 = \frac{2\pi}{k^2}(2*2+1)\mathrm{Re}\{a_2 + b_2\} \qquad (I.44)$$

$$\sigma_{diff}^2 = \frac{2\pi}{k^2}(2*2+1)\left(|a_2|^2 + |b_2|^2\right) \qquad (I.45)$$

On remarque que pour des petites tailles, le premier ordre est suffisant pour évaluer les sections efficaces d'extinction et de diffusion. Par contre, pour des tailles plus importantes, le second ordre est nécessaire pour avoir une valeur exacte de la section efficace d'extinction ou de diffusion, essentiellement aux courtes longueurs d'onde puisque la contribution des différents ordres dépend du paramètre $x \propto \frac{R}{\lambda}$. Cette influence des ordres est plus marquée pour l'extinction que pour la diffusion.

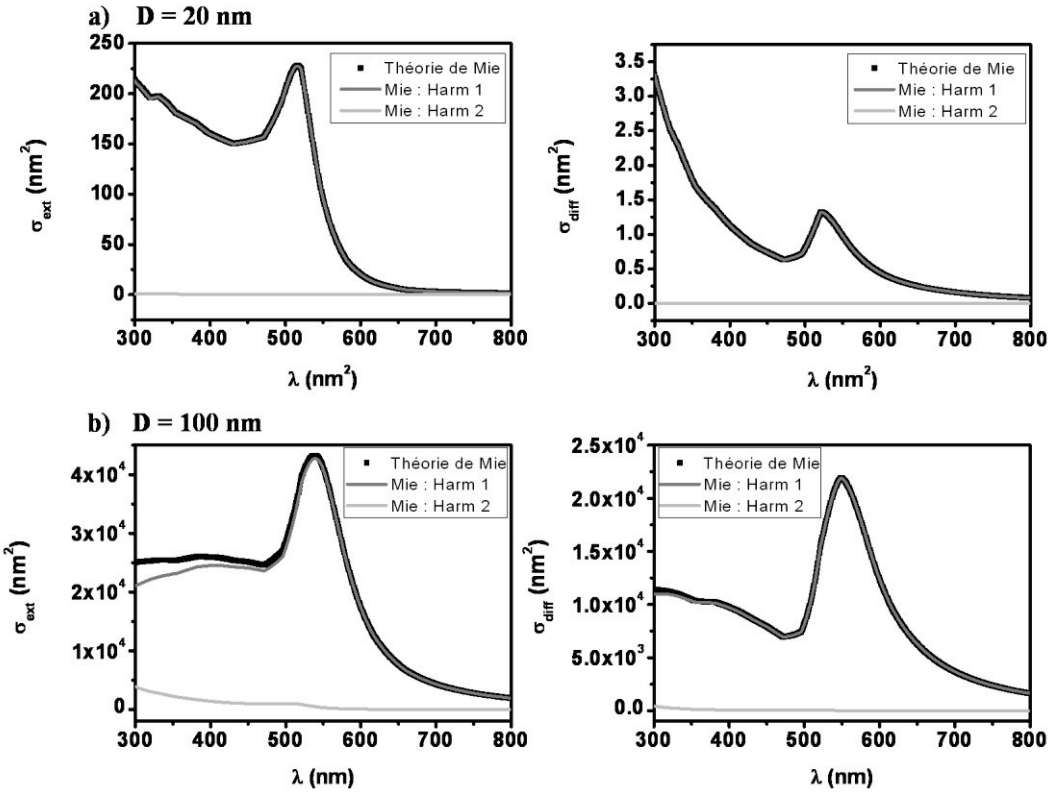

Figure I.9 : a) Sections efficaces d'extinction et de diffusion pour une nanoparticule d'or D = 20 nm (a) ou D = 100 nm (b). Comparaison entre la théorie de Mie (carrés noir) et le premier ordre n = 1(harm 1) (trait gris) et le second ordre seulement n = 2 (Harm 2) (trait gris clair).

Le calcul au premier ordre de la théorie de Mie (n = 1) ne contient que la contribution dipolaire, le champ diffusé à longue distance est de symétrie dipolaire, qui est différente de l'approximation quasi-statique comme nous le verrons dans la partie suivante. Finalement pour des tailles de particules assez grandes, il faut ajouter également une contribution supplémentaire : la contribution quadrupolaire (n = 2). Nous allons maintenant nous intéresser à la comparaison entre l'approximation quasi-statique (donnée par le terme en x^3 dans l'expression de a_1 formule I.40) et la théorie de Mie pour les tailles de particules précédemment étudiées et connaître ainsi les limites de l'approximation.

c. Comparaison approximation quasi-statique et la théorie de Mie

Comme le montre la partie I.2.b, il est possible d'avoir des expressions analytiques simples dans le cas de l'approximation quasi-statique (équation I.31-I.34). Cependant, cette approximation n'est valable que dans une gamme de tailles assez petite. Il s'avère donc nécessaire de connaître les limites de cette approximation afin de savoir si, au vu des tailles

de particules étudiées expérimentalement, nous pouvons nous situer dans cette approximation ou non.

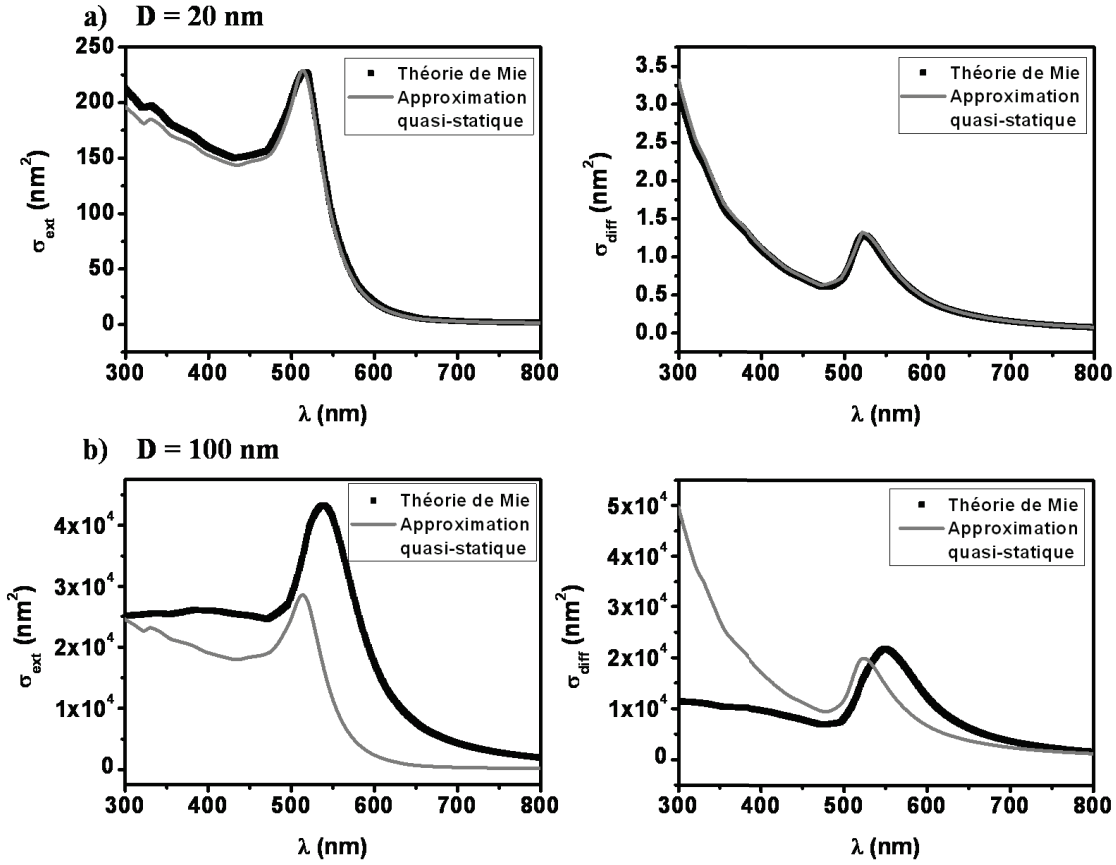

Figure I.10 : Sections efficaces d'extinction et de diffusion pour une nanoparticule d'or D = 20 nm (a) ou D = 100 (b). Comparaison entre la théorie de Mie (carrés noirs) et l'approximation quasi-statique (trait gris).

La Figure I.10 montre que l'approximation quasi-statique est applicable aux très petites tailles uniquement, et que les différences observées avec la théorie exacte dépendent de la section efficace calculée (extinction ou diffusion) et ou de la plage spectrale, dans le bleu les différences observées sont plus importantes. En effet, le diamètre de l'objet n'est pas très inférieur à la longueur d'onde dans ce cas. On note également que dans le cas de la diffusion, l'approximation quasi-statique présente une bonne première évaluation du maximum de la section efficace ce qui n'est pas le cas pour l'extinction.

Finalement, il faut garder à l'esprit que l'approximation quasi-statique peut nous renseigner sur les valeurs des sections efficaces dans une première approximation, le calcul

étant simple. Mais pour connaître les valeurs exactes, il convient d'utiliser la théorie de Mie généralisée. Comme le montre la Figure I.11, pour $D \geq 38$ nm, l'approximation quasi-statique ne peut plus s'appliquer si l'on souhaite connaître les valeurs exactes des sections efficaces.

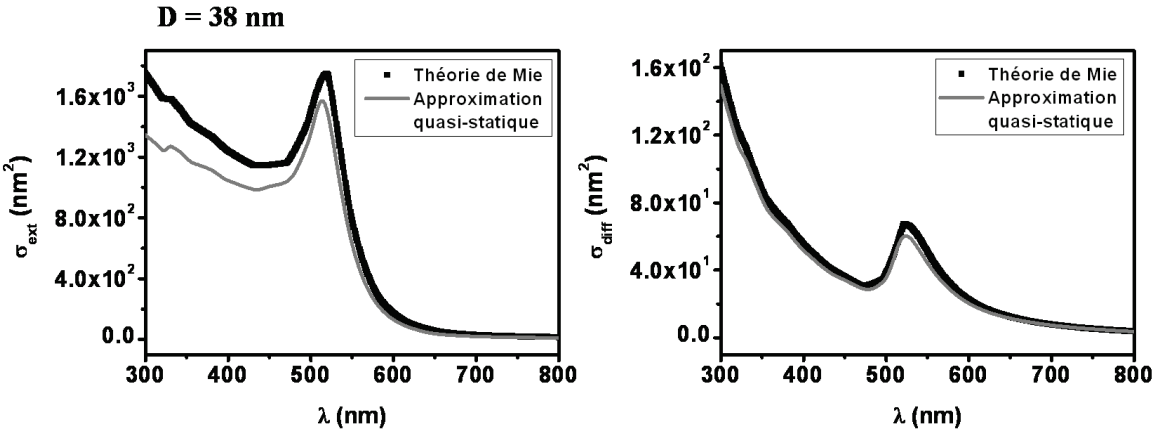

Figure I.11 : Sections efficaces d'extinction et de diffusion pour une nanoparticule d'or (D = 38 nm). Comparaison entre la théorie de Mie (carrés noirs) et l'approximation quasi-statique (trait gris).

Les tailles étudiées pendant ma thèse ne correspondent pas à celle où l'approximation quasi-statique peut s'appliquer. Cependant, comme on peut le voir sur la Figure I.10.b), l'approximation quasi-statique peut donner un bon ordre de grandeur pour la diffusion dans la mesure où l'écart entre l'approximation et la théorie de Mie est moins important que dans le cas de l'extinction au niveau de la résonance.

Nous avons vu que la réponse optique d'un nano-objet est fortement dépendante d'un ensemble de paramètres tels que la forme, la taille, l'environnement et la composition chimique de ce nano-objet. Pour une nanoparticule sphérique, nous avons vu que la théorie de Mie ou l'approximation quasi-statique (pour des tailles suffisamment petites) permet d'obtenir de façon assez précise la réponse optique des nanoparticules considérées. Ces méthodes analytiques nous permettent de rendre compte et d'analyser physiquement les effets de taille, de composition chimique et de l'environnement sur des nanoparticules modèles : les sphères ou les ellipsoïdes. Néanmoins, pour obtenir les spectres d'extinction et de diffusion des objets étudiés expérimentalement comme des bipyramides, il va être nécessaire de disposer de nouveaux outils. Pour cela, des approches numériques vont être indispensables, telles que la méthode Discrete Dipole Approximation (DDA) et la méthode par éléments finis (COMSOL) méthodes décrites dans la partie II. Au cours de ma thèse, la

méthode DDA a principalement servi à la modélisation de la réponse optique de bipyramides. La méthode par éléments finis a servi pour la modélisation des diagrammes de diffusion des nanoparticules quelles que soient leurs formes (Chapitre II § III.3) ainsi que pour modéliser l'influence d'un substrat dans la réponse optique (Chapitre III. § IV.4).

II. Approches numériques pour l'étude des effets de forme : la méthode par éléments finis et la méthode DDA

II.1- Principe

a. Méthode par éléments finis : COMSOL

La méthode par éléments finis permet de résoudre de manière discrète des Equations aux Dérivées Partielles (EDP) dont on cherche une solution approchée en imposant des conditions aux bords ou dans le domaine.

La discrétisation passe par une redéfinition et une approximation de la géométrie. Celle-ci devient un domaine polygonal ou polyédrique par morceaux. Une fois la géométrie approchée, il faut choisir un espace d'approximation de la solution du problème. Cet espace est défini à l'aide du maillage du domaine lequel permet de définir un pavage dont les pavés sont des éléments finis. Le maillage peut être adaptatif et la finesse de celui-ci peut varier suivant la zone spatiale de l'objet. Par exemple, il est possible d'utiliser un maillage plus fin sur les pointes et les arêtes des bipyramides que sur le reste de l'objet.

Il existe de nombreux logiciels permettant de réaliser des calculs par éléments finis. Dans le cadre de ma thèse, le logiciel COMSOL Multiphysics a été utilisé pour de nombreux calculs comme nous le verrons dans la suite[14].

b. Méthode DDA

La méthode DDA (pour Discrete Dipole Approximation), incluant les effets de retard a été développée par Purcell et Pennypacker[15] en 1973 dans le but d'étudier les propriétés optiques des poussières interstellaires[16]. Cette technique, très flexible, permet, pour des formes de particules arbitraires, de calculer leurs propriétés de diffusion et d'absorption. Cette méthode de calcul est largement utilisée en astrophysique ou en biophysique pour étudier la diffusion de cristaux hexagonaux de glace présents dans les nuages troposphériques et stratosphériques[17] ou encore celle des cristaux de neige[18].

La méthode DDA consiste à remplacer un milieu continu en un ensemble fini suffisamment dense de N points polarisables (PP). Ceux-ci acquièrent un moment dipolaire en réponse au champ local. Le milieu continu possède des dimensions grandes devant la distance interdipôle[19]. Chaque PP est censé représenter la polarisabilité d'un sous-volume du système total de volume *V*. Un grand nombre de PP est nécessaire pour représenter fidèlement le volume du nano-objet considéré.

c. Comparaison entre les deux méthodes pour différentes formes

Dans un premier temps, nous allons comparer ces deux méthodes numériques pour l'étude d'un ellipsoïde d'or dont le volume est de l'ordre de 60 000 nm^3. La Figure I.12 présente les différentes caractéristiques de l'ellipsoïde étudié avec les deux méthodes numériques. Nous avons comparé les spectres d'extinction et de diffusion par la méthode DDA et par la méthode des éléments finis.

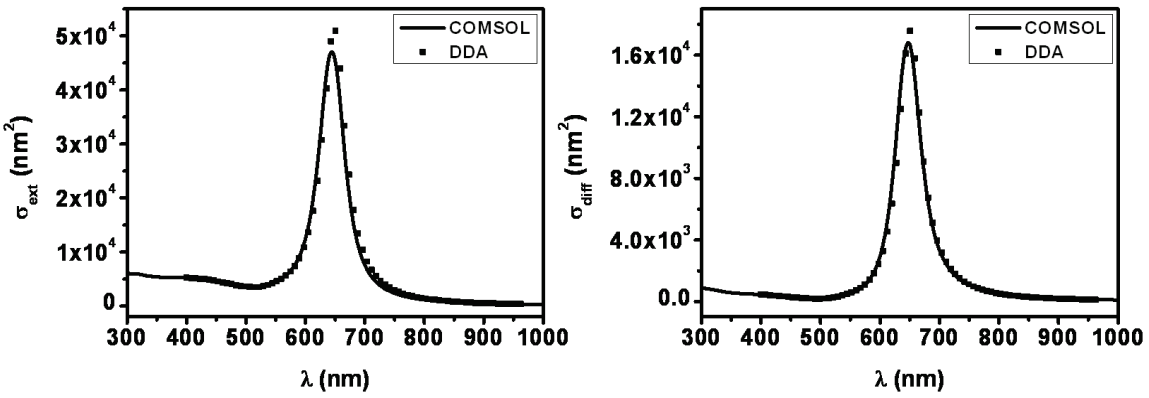

Figure I.12 : Comparaison entre les calculs par éléments finis et DDA sur les spectres d'extinction (à gauche) et de diffusion (à droite) pour un ellipsoïde.

La Figure I.12 indique que les deux méthodes sont en bon accord, du moins pour cette géométrie. Elles permettent l'obtention des sections efficaces d'extinction et de diffusion pour des formes variées et complexes pour lesquelles aucune théorie analytique n'existe. Notons qu'une théorie analytique existe dans le cas ellipsoïdal mais nous n'avons pas encore développé le code informatique.

Il est également possible de connaître la réponse optique d'objets plus complexes comme une bipyramide d'or de même volume que l'ellipsoïde par exemple, Figure I.13.

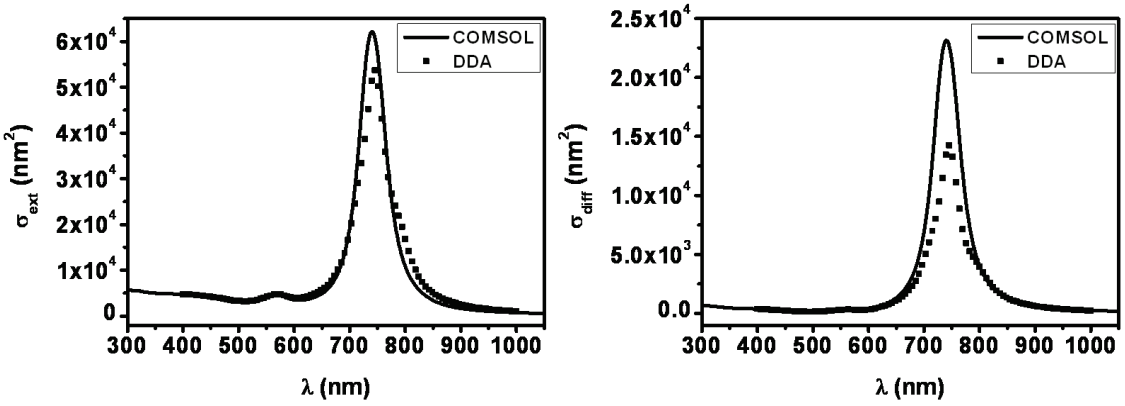

Figure I.13 : Comparaison entre les calculs par éléments finis et DDA sur les spectres d'extinction (à gauche) et de diffusion (à droite).

La Figure I.13 montre un bon accord sur la position spectrale de la Résonance Plasmon de Surface (λ_{RPS}). Cependant, des différences de l'ordre de 15% pour l'extinction, et de 60% pour la diffusion, sur le calcul des sections efficaces sont observées. Ces différences peuvent s'expliquer par des problèmes de maillage dans le cas des calculs par éléments finis, et indiquent qu'en général, les approches numériques ne sont jamais parfaites. Les erreurs probables sont difficilement estimables *a priori* et cela d'autant plus que les géométries sont complexes. Il est donc nécessaire d'interpréter les résultats de tels calculs avec une certaine prudence.

II.2- Comparaison extinction/diffusion pour différentes formes

Il est intéressant de connaître le pourcentage de diffusion contenu dans l'extinction afin de savoir si l'absorption ou la diffusion domine dans le signal d'extinction. Pour cela, nous avons réalisé une comparaison sur le rapport entre l'extinction et la diffusion pour différentes formes à volume constant. Nous nous sommes fixés un volume V = 59856 nm^3 de façon arbitraire, correspondant à des tailles de particules que l'on étudie. De plus, on suppose que la particule est plongée dans un milieu homogène d'indice diélectrique n_m = 1.15.

a. Cas d'une sphère

Les sections efficaces d'extinction et de diffusion sont calculées à partir de la théorie de Mie généralisée. La Figure I.14 présente les sections efficaces d'extinction (trait noir) et de diffusion (trait gris) pour une nanoparticule sphérique d'or de D = 48,6 nm plongée dans un milieu homogène d'indice diélectrique n_m = 1,15.

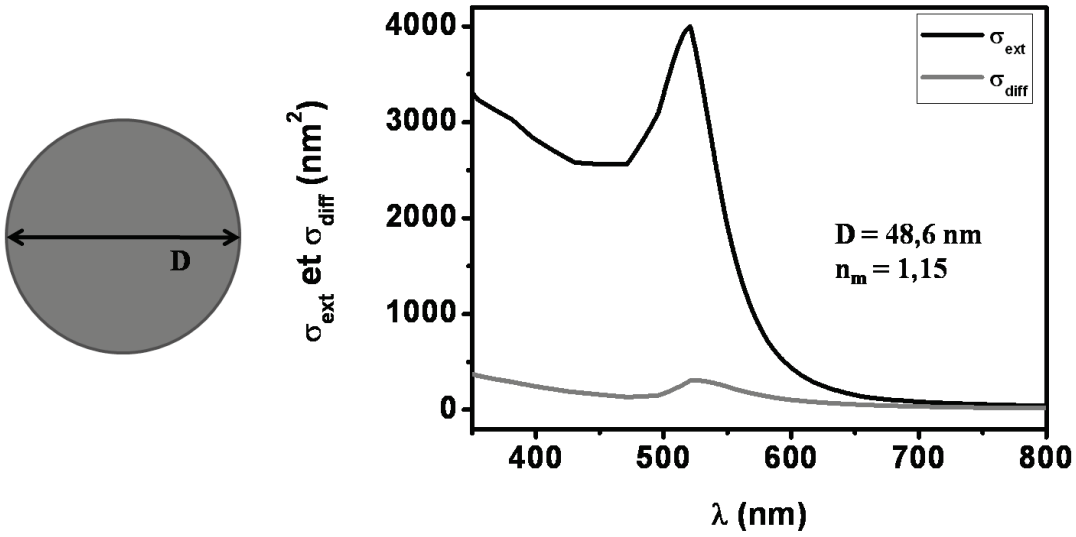

Figure I.14 : Sections efficaces d'extinction et de diffusion pour une nanoparticule sphérique D = 48,6 nm plongée dans un milieu homogène d'indice diélectrique n_m = 1,15.

Afin de comparer les sections efficaces d'extinction et de diffusion, nous réalisons le rapport entre la section efficace de diffusion à la RPS et la section efficace d'extinction à la RPS également : $\frac{\sigma_{diff}(\lambda_{RPS})}{\sigma_{ext}(\lambda_{RPS})} = 7{,}7\%$. Il faut noter également que la position spectrale de la RPS est légèrement décalée vers le rouge dans le cas de la diffusion.

A la résonance plasmon de surface, 7,7% du signal d'extinction est de la diffusion. Nous allons voir si ce pourcentage est équivalent pour d'autres formes en conservant le même volume.

b. Cas d'une ellipse

La Figure I.15 présente les paramètres utiles pour simuler l'ellipsoïde tout en conservant le volume défini pour la sphère. On se fixe également un rapport d'axe qui restera constant pour la comparaison entre l'ellipsoïde et la bipyramide. ($rap = \frac{L}{l} = 2.856$)

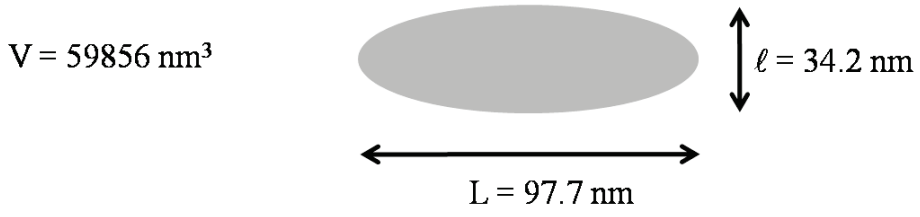

Figure I.15 : Schéma d'un nano-objet ellipsoïdal simulée en DDA et par éléments finis (COMSOL).

Les sections efficaces d'extinction et de diffusion sont calculées à partir de la méthode Discrete Dipole Approximation (DDA) décrite dans le paragraphe II.1.b.

La Figure I.16 présente les sections efficaces d'extinction et de diffusion pour une ellipse de même volume que la sphère étudiée précédemment plongée dans un milieu homogène d'indice diélectrique $n_m = 1,15$. On considère que le champ incident est polarisé soit selon le grand axe de l'ellipsoïde : polarisation longitudinale, soit selon le petit axe de l'ellipsoïde : polarisation transverse.

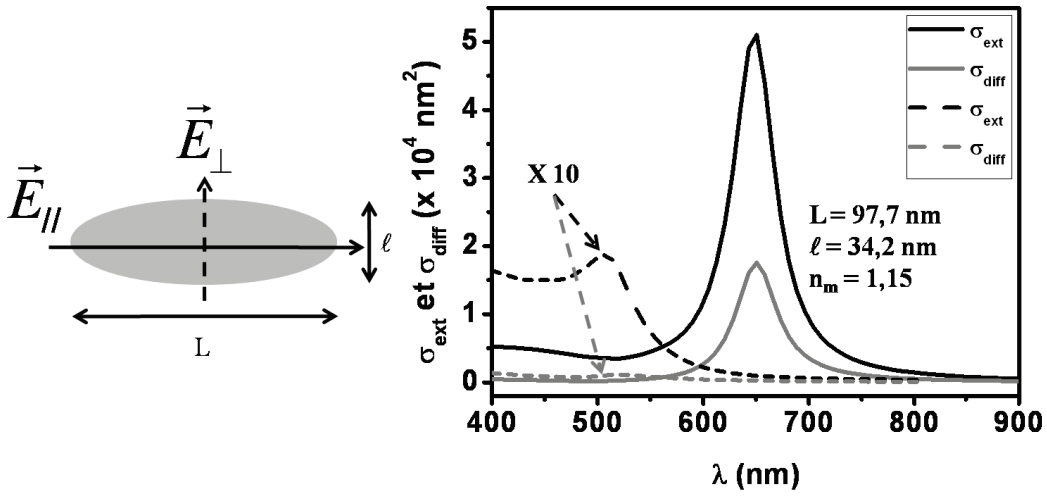

Figure I.16 : Sections efficaces d'extinction et de diffusion pour une nanoparticule ellipsoïdale plongée dans un milieu homogène d'indice diélectrique $n_m = 1,15$. Le champ incident est polarisé soit selon le grand axe de l'ellipsoïde (trait plein) polarisation longitudinale soit selon le petit axe de l'ellipsoïde (trait pointillé) polarisation transverse.

Si nous réalisons le rapport entre la section efficace de diffusion à la RPS et la section efficace d'extinction à la RPS également, avec une polarisation longitudinale on obtient un rapport de : $\frac{\sigma_{diff}(\lambda_{RPS})}{\sigma_{ext}(\lambda_{RPS})} = 34,4\%$.

Si nous réalisons le rapport entre la section efficace de diffusion à la RPS et la section efficace d'extinction à la RPS également, avec une polarisation transverse on obtient un rapport de : $\frac{\sigma_{diff}(\lambda_{RPS})}{\sigma_{ext}(\lambda_{RPS})} = 6,2\%$.

Ainsi, pour un même volume mais pour deux formes différentes, la quantité de diffusion dans le signal d'extinction est plus importante dans le cas de l'ellipsoïde pour une polarisation longitudinale.

Nous allons nous intéresser au cas d'une bipyramide, forme qui fera l'objet du chapitre III.

c. Cas d'une bipyramide

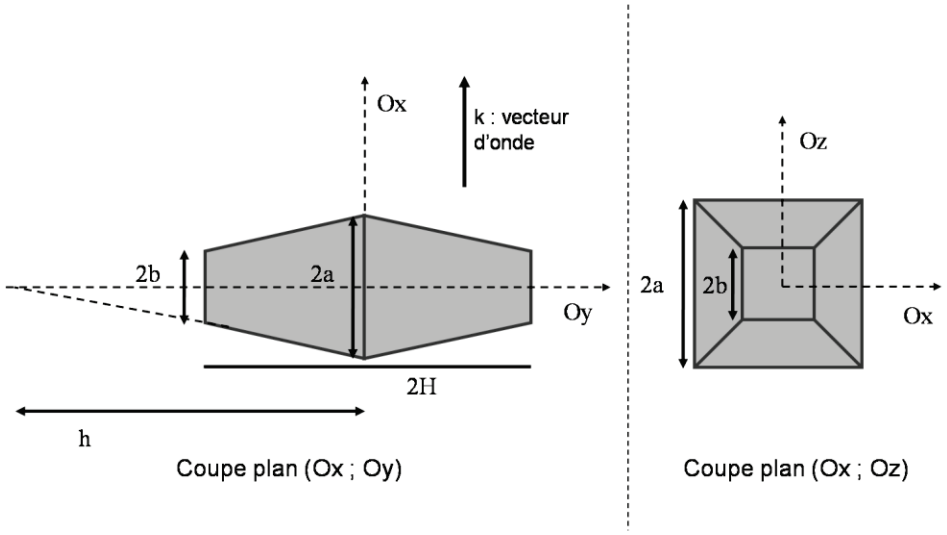

Figure I.17 : Schéma de la bipyramide simulée en DDA et par éléments finis (COMSOL). 2H représente la longueur totale, 2a l'arête de la base carrée, 2b l'arête de la base carrée (aux troncatures), 2h la longueur totale (sans troncature).

Le volume d'une bipyramide tronquée est donné par la formule suivante :

$$V = \frac{8}{3} a^2 h \left[1 - \left(\frac{b}{a} \right)^3 \right] \qquad (I.46)$$

Pour cette étude, les valeurs prises sont : $2H$ = 116 nm, $2a$ = 36 nm et $2b$ = 6 nm.

Pour définir le rapport d'axe de la bipyramide, on assimile la base à un disque défini par :

$$(2a)^2 = \pi r^2 \qquad (I.47)$$

On obtient ainsi un rapport d'axe (rap) :

$$rap = \frac{H\sqrt{\pi}}{2a} \qquad (I.48)$$

Les sections efficaces d'extinction et de diffusion sont calculées à partir de la méthode Discrete Dipole Approximation (DDA) décrite dans le paragraphe II.1.b.

La Figure I.18 présente les sections efficaces d'extinction et de diffusion pour une bipyramide de même volume que la sphère et l'ellipsoïde étudiées précédemment plongée dans un milieu homogène d'indice diélectrique n_m = 1,15. On considère que le champ incident est polarisé soit selon le grand axe de la bipyramide : polarisation longitudinale, soit selon le petit axe de l'ellipsoïde : polarisation transverse.

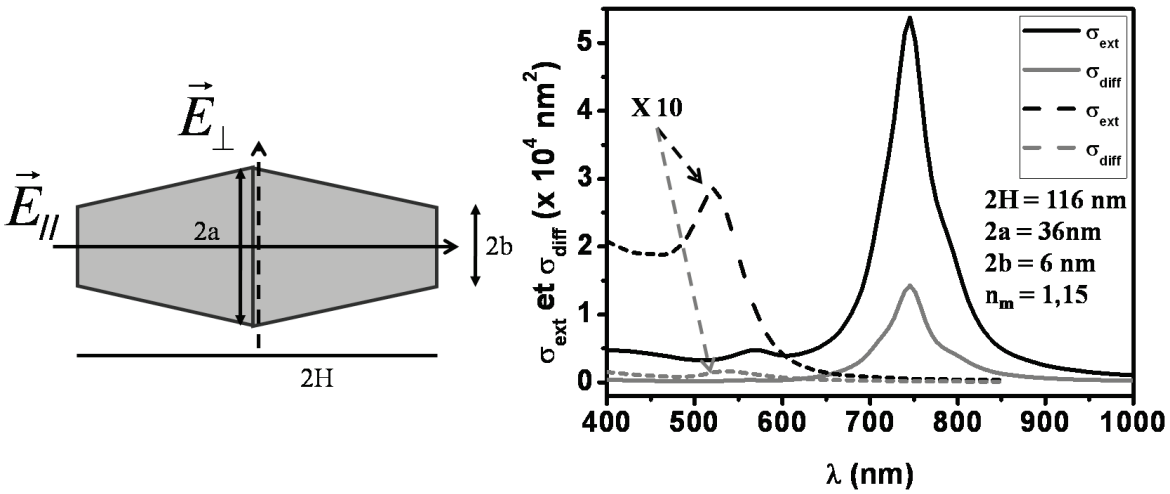

Figure I.18 : Sections efficaces d'extinction et de diffusion pour une bipyramide plongée dans un milieu homogène d'indice diélectrique n_m = 1,15. Le champ incident est polarisé soit selon le grand axe de la bipyramide (trait plein) polarisation longitudinale soit selon le petit axe de la bipyramide (trait pointillé) polarisation transverse.

Si nous réalisons le rapport entre la section efficace de diffusion à la RPS et la section efficace d'extinction à la RPS également avec une polarisation longitudinale on obtient un rapport de : $\frac{\sigma_{diff}(\lambda_{RPS})}{\sigma_{ext}(\lambda_{RPS})} = 26{,}5\%$.

Si nous réalisons le rapport entre la section efficace de diffusion à la RPS et la section efficace d'extinction à la RPS également avec une polarisation transverse on obtient un rapport de : $\frac{\sigma_{diff}(\lambda_{RPS})}{\sigma_{ext}(\lambda_{RPS})} = 5{,}75\%$.

Finalement, la quantité de diffusion dans le signal d'extinction est donc très dépendante de la forme étudiée et de l'excitation.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que de nombreuses méthodes ont été développées afin de modéliser la réponse optique de nano-objets variés. Ainsi, pour des nanoparticules sphériques, la théorie de Mie permet l'obtention des sections efficaces d'extinction, de diffusion et d'absorption. Lorsque les objets sont plus complexes, il s'avère nécessaire d'utiliser d'autres méthodes et d'avoir recourt aux simulations numériques telles que la méthode DDA ou la méthode par éléments finis (COMSOL). Comme nous l'avons vu des différences existent entre les différents modèles numériques. L'étude expérimentale de nanoparticules de formes exotiques peut confirmer ou infirmer la validité d'une des méthodes numériques.

Références

1. Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D., *Solid State Physics*. International Edition, Saunders College: Philadelphia, 1976.

2. Kittel, C., *Physique de l'état solide, 7ème édition*. Dunod: Paris, 1998.

3. Cottancin, E.; Broyer, M.; Lermé, J.; Pellarin, M., Optical properties of Metal Clusters and Nanoparticles. In *Handbook of Nanophysics*, Sattler, K. D., Ed. Taylor & Francis CRC Press: 2010; Vol. Nanoelectronics and Nanophotonics, pp 24 (1-25).

4. Drude, P., Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik* **1900,** 306, (1), 566-613.

5. Fox, M., *Optical Properties of Solids*. 2003 ed.; New York, 2001.

6. Johnson, P. B.; Christy, R. W., Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B* **1972,** 6, (12), 4370-4379.

7. Palik, E. D., *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press: New York, 1985-1991; Vol. Vols. I and II.

8. Kreibig, U.; Genzel, L., Optical absorption of small metallic particles. *Surf. Science* **1985,** 156, 678-700.

9. Kreibig, U.; Vollmer, M., *Optical properties of Metal Clusters*. Springer: Berlin, 1995.

10. Marhaba, S. Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques. Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2008.

11. Berthier, S., *Optique des milieux composites*. Polytechnica: Paris, 1993.

12. Bohren, C. F.; Huffman, D. P., *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley: New York, 1983.

13. Mie, G., Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **1908,** 25, (3), 377.

14. Jin, J., The Finite Element Method in Electromagnetics. In 2nd ed.; Wiley-IEEE Press: 2002.

15. Purcell, E. M.; Pennypacker, C. R., Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains. *Astrophys. J.* **1973,** 186, 705-714.

16. Draine, B. T., Scattering by Interstellar Dust Grains. I. Optical and Ultraviolet. *Astrophys. J.* **2003,** 598, (2), 1017.

17. Flatau, P. J.; Stephens, G. L.; Draine, B. T., Radiative properties of visible and subvisible Cirrus: Scattering on hexagonal ice crystals. *FIRE Science Results* **1988**, 75-80.

18. O'Brien, S. G.; Goedecke, G. H., Scattering of millimeter waves by snow crystals and equivalent homogeneous symmetric particles. *Appl. Opt.* **1988,** 27, (12), 2439-2444.

19. Draine, B. T.; Flatau, P. J., Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Am. A* **1994,** 11, 1491-1499.

Chapitre II

Chapitre II. La Spectroscopie à Modulation Spatiale en corrélation avec la Microscopie Electronique à Transmission

Introduction

Comme on l'a vu dans le Chapitre I (I.2), la réponse optique d'un nano-objet unique est très faible mais sa connaissance s'avère être un enjeu pour de futures applications en biologie[1, 2] ou en médecine[3, 4] (avec les méthodes de SERS par exemple). Dans ce but, il a été développé dans l'équipe *Agrégats et Nanostructures* une méthode de détection optique de nanoparticules uniques ultrasensible : la Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS). Cette technique permet de remonter à la section efficace absolue d'extinction d'une nanoparticule unique sur une large plage spectrale. Cependant, l'extinction est la somme de deux phénomènes : la diffusion et l'absorption. L'absorption ne pouvant pas être mesurée directement, on peut se demander si les mesures d'extinction et de diffusion sont équivalentes et peuvent apporter la même information sur une particule unique.

A notre connaissance, aucune expérience n'a permis de réaliser la mesure de l'extinction et de la diffusion sur un même objet et sur un même dispositif. L'un des buts de ma thèse a donc été d'une part de mettre en place un montage permettant la mesure de l'extinction et de la diffusion et d'autre part d'obtenir une information quantitative sur la diffusion afin de la comparer à la réponse en extinction.

Pour réaliser ces deux mesures sur un même montage, nous avons choisi de partir du schéma de la technique SMS. En effet, la technique SMS utilisant une lampe blanche nous permet de remonter à la section efficace d'extinction absolue sur une large bande spectrale et pour une grande variété de nano-objets. Nous avons voulu profiter de l'expérience acquise dans l'équipe sur cette technique en particulier, sur la distribution de l'éclairement sur l'échantillon qui est un point clé de la calibration. Le challenge était donc de modifier le mode de collection pour permettre dans un premier temps une mesure quantitative de la diffusion et de remonter dans un second temps à la section efficace de diffusion. Cela permet de réaliser la corrélation entre les mesures effectuées en extinction et celles en diffusion.

Dans ce chapitre, après avoir discuté les avantages et inconvénients des mesures d'extinction et de diffusion; nous rappellerons tout d'abord le principe général du dispositif

expérimental et plus particulièrement le dispositif propre aux mesures d'extinction ainsi que la procédure de calibration des spectres qui nous permet de passer de spectres expérimentaux bruts à des sections efficaces d'extinction absolues. Puis nous nous intéresserons à l'extension du montage à la diffusion c'est-à-dire à la corrélation entre les mesures de diffusion et celle d'extinction. La calibration des signaux de diffusion sera un point clé de cette partie. Enfin les résultats obtenus sur des nano-sphères d'or, cas d'étude modèle, seront présentés et corrélés aux images en Microscopie Electronique en Transmission (MET) des nanoparticules étudiées.

I. Réponse optique d'une nanoparticule unique : technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale

I.1- Mesures en extinction et en diffusion

a. Problématique

Comme on l'a vu dans le Chapitre I (I.2), la réponse optique de nano-objet unique est caractérisée par la diffusion, l'absorption et l'extinction (Figure II.1).

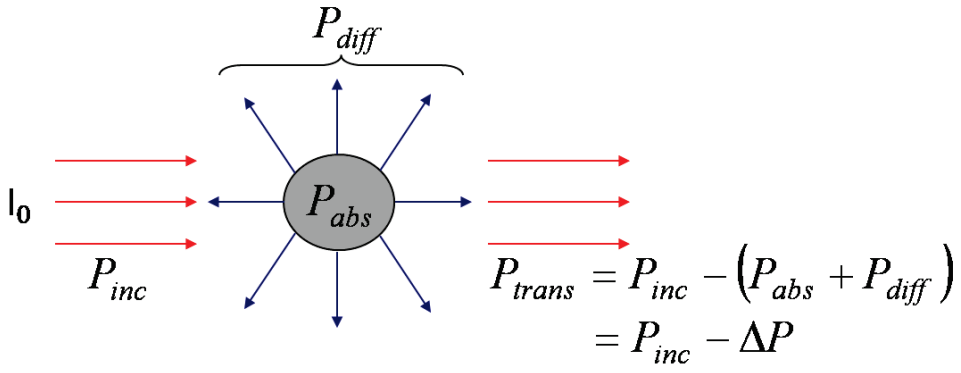

Figure II.1 : Principe de la réponse optique d'une nanoparticule soumise à une onde lumineuse. P_{inc} est la puissance incidente, P_{diff} la puissance diffusée, P_{abs} la puissance absorbée et P_{trans} la puissance transmise.

Ainsi lorsqu'une nanoparticule est illuminée, une partie de la lumière est absorbée par l'objet et une autre partie est redistribuée dans tout l'espace sous forme de diffusion. L'ensemble de ces deux phénomènes correspond à l'extinction de la lumière incidente correspondant à une diminution de l'intensité transmise[5]. Dans le cas d'une onde plane, l'extinction peut être caractérisée par sa section efficace σ_{ext} :

$$\sigma_{ext} = \frac{\Delta P}{I_0} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \qquad (III.1)$$

où σ_{abs} et σ_{diff} représentent respectivement les sections efficaces d'absorption et de diffusion. L'évolution des sections efficaces d'absorption et de diffusion évolue différemment suivant la taille des nanoparticules : pour de petites particules, le signal d'extinction est dominé par l'absorption, proportionnel au volume, alors que la diffusion est proportionnelle au volume au carré (Figure II.2).

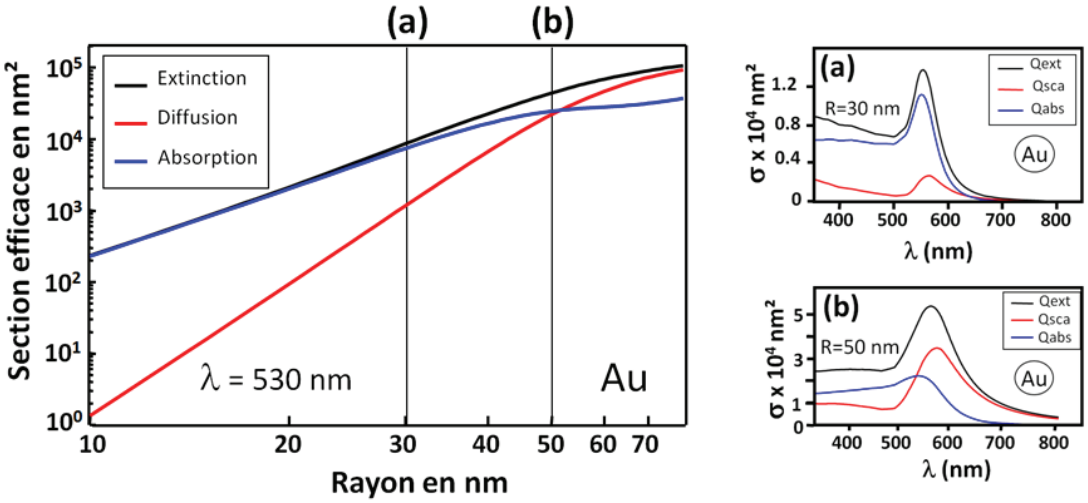

Figure II.2 : Calcul des sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion pour une naoparticule d'or dans le vide, à une longueur d'onde de 530nm. Les inserts (a) et (b) représentent ces sections pour un rayon respectivement de 30 et 50 nm.

Pour des tailles plus importantes, la diffusion n'est plus négligeable et la mesure d'extinction correspond à la somme de la diffusion et de l'absorption. La mesure de diffusion doit donc être réalisée sur des objets de tailles importantes.

Cependant, expérimentalement, les deux types de mesures ne sont pas réalisés dans les mêmes conditions. En effet, la mesure de l'extinction d'un nano-objet unique est une expérience en champ clair, permettant l'obtention de mesures absolues. Elle nécessite de détecter de faibles variations de signal sur un fond continu. Par contre les mesures de diffusion sont réalisées en champ sombre, dans les directions où aucune lumière n'est censée être détectée en l'absence de particules. Dans la suite, nous allons voir comment il est possible de réaliser des mesures sur particules uniques.

b. Mesures en champ clair : extinction

Les sections efficaces d'extinction étant de l'ordre de quelques milliers de nm², afin d'obtenir les signaux les plus importants, le premier réflexe est de focaliser la lumière sur la nanoparticule. En effet, plus l'intensité lumineuse incidente I_0 est importante et plus la variation de puissance ΔP est grande elle aussi (Figure II.2).

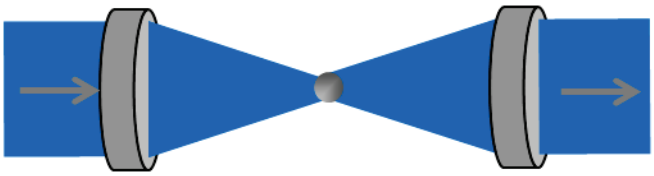

Figure II.2 : Principe de focalisation sur la nanoparticule

Cependant, malgré la focalisation, le signal demeure encore très faible. En effet, pour des nanoparticules de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, les sections efficaces sont supérieures à la section géométrique des nanoparticules mais restent largement inférieures au μm^2 (de l'ordre de 100 à 10000 fois inférieures) qui correspond à la taille limite de focalisation. Les mesures d'extinction sont effectuées en champ clair il faut mesurer des petites variations relatives de signal de l'ordre de 10^{-4} sur ce fond continu.

Pour extraire la mesure du bruit, les équipes « Agrégats et Nanostructures » et « FemtoNanoOptics » du laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire ont développé en collaboration une technique de mesure qui permet l'obtention de la section efficace d'extinction absolue d'une nanoparticule unique. Cette technique consiste à faire osciller la position de l'échantillon (Figure II.3).

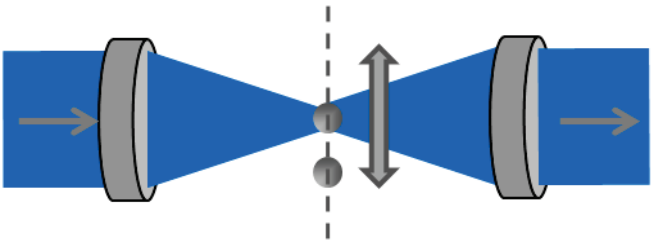

Figure II.3 : Principe de la technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS).

Ainsi, la particule entre et sort du faisceau lumineux ce qui induit une variation de la puissance transmise. Un système de détection synchrone permet alors d'augmenter

significativement le rapport signal sur bruit (RSB). Il s'agit de la Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS) qui sera plus amplement décrite dans la suite[6, 7] (§ II.1).

c. Mesure de la diffusion

Comme nous l'avons remarqué au a), les mesures de diffusion consistent à collecter la lumière diffusée par la particule en dehors des directions par lesquelles la particule est illuminée. En particulier, il est par construction impossible de collecter la totalité de la lumière diffusée par une nanoparticule. Par conséquent, contrairement aux mesures d'extinction, les mesures de diffusion ne pourront pas être absolues. Même s'il existe différentes méthodes pour mesurer la diffusion, elles se déroulent toutes en champ sombre. Nous allons décrire succinctement deux de ces méthodes.

Une première de ces méthodes consiste à réaliser des mesures de diffusion par la méthode en réflexion totale[8] (Figure II.4).

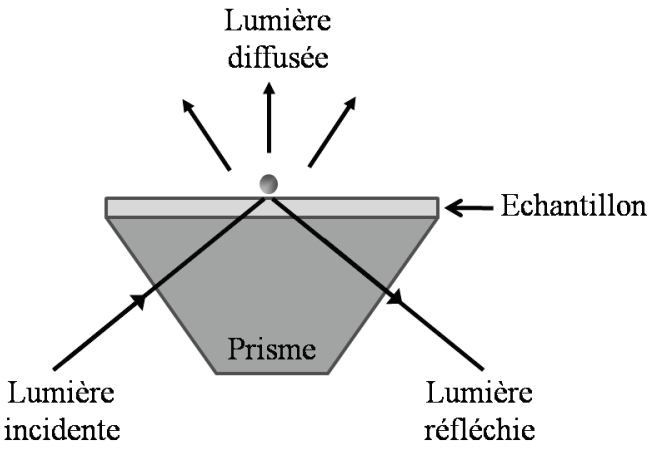

Figure II.4 : Principe des mesures de diffusion par la méthode en réflexion totale[8]

La particule est excitée par un champ évanescent produit par un faisceau lumineux qui subit une réflexion interne totale à la surface de l'échantillon. Les photons émis loin de la surface sont ensuite collectés grâce à un microscope conventionnel en champ lointain. Cette technique permet d'avoir un champ évanescent important localisé perpendiculairement à la surface du prisme, mais par contre plus étendu le long de l'échantillon. Cette technique peut aussi être associée à une pointe de microscope en champ proche.

Une seconde méthode est la microscopie en champ sombre[9] (Figure II.5). Elle consiste à illuminer l'échantillon avec un faisceau lumineux de très grande ouverture obturé en son

centre et de collecter la lumière avec un objectif de plus faible ouverture. Ainsi, la lumière provenant du faisceau incident n'est pas collectée par l'objectif de collection. Ceci permet donc de réaliser des mesures en champ sombre.

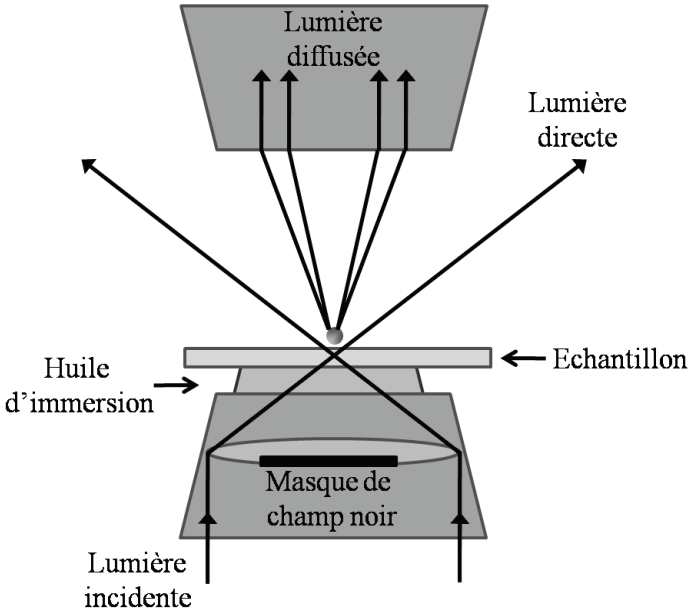

Figure II.5 : Principe des mesures de diffusion par la méthode dite de microscopie en champ sombre

Pour obtenir des ouvertures les plus grandes possibles, ces systèmes sont souvent utilisés avec des objectifs à immersion dans des milieux liquides, ce qui permet aussi d'éliminer les diffusions résiduelles liées au substrat. Le principal désavantage de cette technique est l'utilisation de très grandes ouvertures induisant de nombreuses aberrations et une description du champ au point focal relativement ardue.

Dans ces deux méthodes, l'excitation est effectuée selon un large champ, l'intensité locale I_0 n'est pas connue avec précision. De plus, la collection est partielle dans la zone d'ombre et doit être évaluée pour connaitre la quantité de lumière diffusée collectée. Ainsi les mesures réalisées sont dans la plupart des cas des mesures relatives, difficilement comparables aux sections efficaces de diffusion théoriques.

Dans le cadre de ma thèse, nous avons décidé de mesurer la diffusion sur le montage SMS qui permet déjà de mesurer l'extinction. Ainsi, sur le même montage expérimental, nous voulions être capables de mesurer à la fois l'extinction et la diffusion en utilisant la même technique de détection : la technique SMS. On peut alors se demander pourquoi il est

intéressant d'étudier à la fois l'extinction et la diffusion d'un nano-objet sur le même montage.

D'une part, l'étude étant réalisée sur le même dispositif expérimental, les conditions de mesures et les objets étudiés sont exactement identiques. Il y a donc une corrélation directe possible entre les signaux d'extinction et ceux de diffusion, l'éclairement étant alors le même.

D'autre part, il est nécessaire de connaître de façon précise la distribution d'intensité au point de focalisation en particulier pour calibrer les mesures expérimentales (*cf.* § II.4). Or, l'intensité I_0 a été mesurée et modélisée dans le cadre du montage SMS. Il sera donc possible de déterminer quantitativement les mesures en diffusion ce qui nous permet d'avoir une information supplémentaire par rapport aux mesures de diffusion habituelles.

La question qui se pose maintenant est de savoir comment il est possible de réaliser des mesures d'extinction et de diffusion sur le même montage expérimental.

Tout d'abord, l'utilisation d'un objectif d'excitation de type réflectif génère un cône d'ombre tout en excitant sélectivement une particule (Figure II.6).

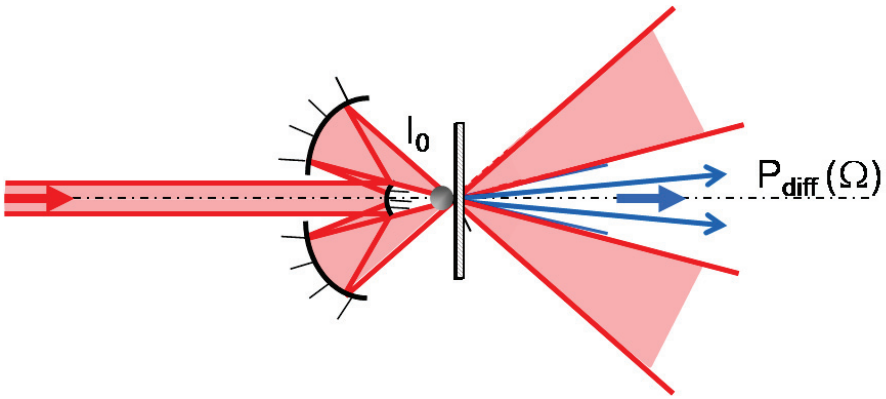

Figure II.6 : Principe du montage de diffusion utilisé pendant la thèse.

Comme l'illustre la Figure II.6, un cône d'ombre est créé par l'utilisation d'un objectif de focalisation de type réflectif. Ce cône d'ombre permet la mesure de la diffusion. La section efficace de diffusion totale est définie par la relation :

$$\sigma_{diff}(total) = \frac{P_{diff}}{I_0} = \alpha(\Omega)\sigma_{diff}(\Omega) \qquad (III.2)$$

$$\sigma_{diff}(\Omega) = \frac{P_{diff}(\Omega)}{I_0} \qquad (III.3)$$

où $\alpha(\Omega)$ dépend *a priori* de la longueur d'onde λ, de la polarisation et de la particule étudiée (sa taille, sa forme, sa composition).

Ce terme $\alpha(\Omega)$ est donc à estimer si l'on souhaite réaliser des mesures quantitatives en diffusion et fera l'objet du paragraphe III. 3). Que va donc nous apporter la technique SMS pour ces mesures sur le même montage expérimental ?

I.2- Apport de la technique SMS

Dans le cas des mesures d'extinction, la technique SMS permet l'obtention de la section efficace d'extinction absolue pour une nanoparticule unique. La technique SMS augmente ainsi la sensibilité de mesure.

Dans le cas de la diffusion, l'utilisation de cette technique augmente également la sensibilité. En effet, même si les mesures sont effectuées en champ sombre, le substrat lui-même peut induire un fond diffusant qui peut empêcher la mesure de la diffusion d'une nanoparticule unique. De plus, la technique permet la connaissance de l'intensité incidente et permet d'avoir accès à la diffusion relative des nano-objets. Une valeur absolue peut même être approchée par une connaissance de la morphologie de la particule.

Enfin, dans l'équipe, une corrélation entre les mesures d'optique sur objet individuel et la morphologie réelle du même objet a été développée. Ainsi les caractéristiques morphologiques et optiques des nano-objets sont connues et ainsi, la réponse optique théorique peut être comparée à l'expérience.

Le but des parties suivantes est donc de montrer comment il est possible d'adapter la technique SMS des mesures d'extinction aux mesures de diffusion. Pour cela, dans un premier temps, nous allons rappeler les fondements de la technique SMS en extinction en particulier sur la calibration de la mesure.

II. Dispositif de Spectroscopie par Modulation Spatiale (SMS) : mesures d'extinction

II.1- Principe

La Spectroscopie à Modulation Spatiale est basée sur la détection de l'extinction de la lumière par une nanoparticule dans une configuration en transmission[6, 7, 10]. L'extinction d'une nanoparticule unique est très faible, et comme les mesures sont effectuées en champ clair, celle-ci peut être noyée dans le bruit global d'émission de la source de lumière. En effet, les variations relatives de puissance transmise sont de l'ordre de $\Delta P_{ext} / P_{inc} \cong 10^{-3} - 10^{-5}$ pour des nanoparticules d'or dont le diamètre varie de 10 à 40 nm. ΔP_{ext} représente la fraction de puissance extraite du faisceau lumineux du fait de l'extinction par la nanoparticule et P_{inc} est la puissance incidente moyenne au niveau du photodétecteur. Afin de palier à cette difficulté, l'idée est de moduler périodiquement à une fréquence f *l*e processus d'extinction et de détecter à cette même fréquence la composante de Fourier du signal correspondant (détection synchrone). Ceci permet de filtrer le bruit dans une étroite bande passante autour de cette fréquence et de diminuer fortement sa contribution au signal.

Souvent, dans ce type de technique, on choisit de moduler l'amplitude de l'onde excitatrice (utilisation d'un hacheur par exemple). Ceci n'est pas idéal car le signal obtenu n'est pas spécifiquement dû à l'objet lui-même. La mesure de sa contribution nécessite de réaliser l'expérience dans deux configurations : objet éclairé et objet non éclairé, et ensuite de différencier les deux signaux.

L'idée originale développée au LASIM et qui constitue la méthode dite de Spectrométrie à Modulation Spatiale (SMS) consiste à déplacer périodiquement la particule hors et sous le faisceau excitateur. De cette manière, le signal est effectivement modulé et ses variations bien que faibles sont directement corrélées à l'extinction de l'objet (Figure II.8). La prise en compte d'un signal de référence est automatique et naturel dans ce cas. Notons que dans le but d'étudier une seule particule à la fois, les échantillons doivent être suffisamment dilués (< 1 nanoparticule/μm^2).

Le principe de la SMS est illustré sur la Figure II.7.

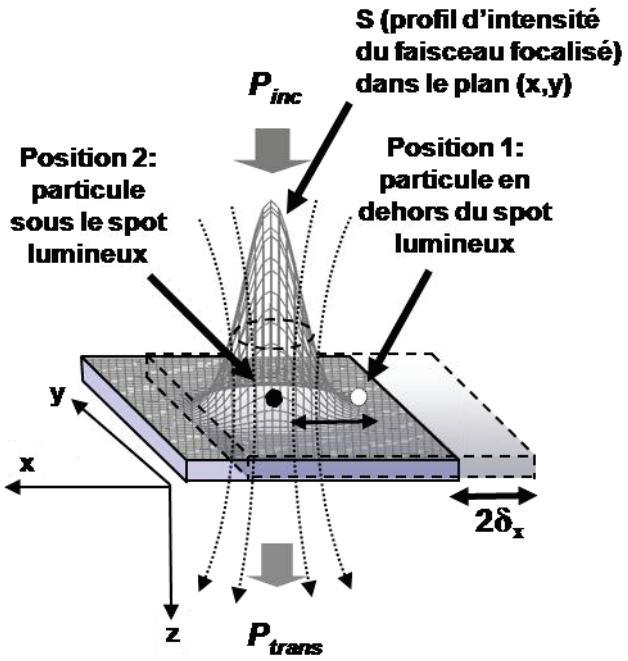

Figure II.7 : Principe de la technique SMS : une lumière incidente de puissance P_{inc} est focalisée à la limite de diffraction dans le plan de l'échantillon. La modulation spatiale de la particule induit une modulation de la lumière transmise de puissance P_{trans} détectée avec un système de détection synchrone en phase avec la modulation de l'échantillon.

Deux méthodes peuvent être utilisées pour la technique SMS : la modulation de la position de la particule au moyen d'une platine piézoélectrique, ou la modulation de la position du faisceau à l'aide d'un miroir vibrant. Nous avons fait le choix d'utiliser la première méthode car une modulation du faisceau entraînerait non seulement une modulation de la position de celui-ci au niveau de l'échantillon mais aussi à travers tout le système optique s'il n'y a pas de compensation. Ceci peut entraîner une variation de l'intensité non désirée dans notre cas.

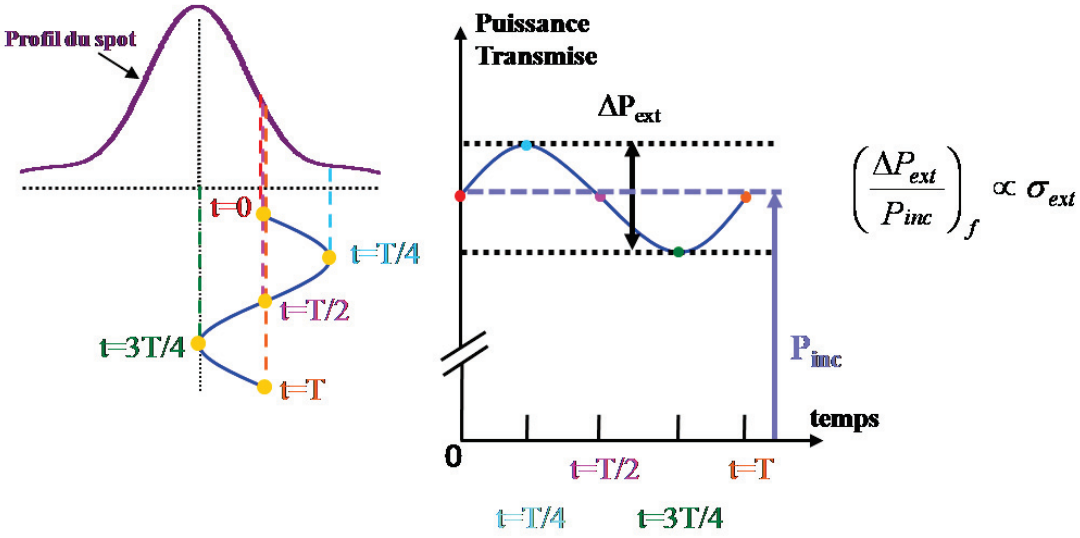

Figure II.8 : Principe de la modulation spatiale : la nanoparticule se déplace sous le faisceau lumineux de façon périodique

On peut ainsi remonter à la section efficace d'extinction absolue d'une nanoparticule en soustrayant la puissance incidente P_{inc} et la puissance transmise P_{trans}. En effet, ces grandeurs sont reliées par la formule suivante :

$$\Delta P = P_{trans} - P_{inc} = -\sigma_{ext} I(x_0, y_0) \qquad (III.4)$$

où $I(x_0,y_0)$ est l'intensité de la lumière à la position (x_0,y_0) où se trouve la particule.

En toute rigueur, σ_{ext} est définie et la formule II.4 n'est valable que dans le cas où la particule serait éclairée par une onde plane d'intensité uniforme $I(x_0,y_0)$. La formule II.4 constitue donc une approximation (approximation « locale ») puisque l'on considère la particule comme étant ponctuelle vis-à-vis de la taille du spot lumineux et que tout se passe comme si elle était éclairée par une onde plane dont l'intensité serait donnée par la valeur « locale » de la distribution d'intensité du spot lumineux.

Si la position de la particule est modulée à une fréquence f dans la direction (Ox) avec une amplitude crête à crête δ_x alors :

$$x(t) = x_0 + \delta_x \sin(2\pi f t) \qquad (III.5)$$

Et la puissance transmise peut s'écrire sous la forme :

$$P_{trans} = P_{inc} - \sigma_{ext} I\left(x_0 + \delta_x \sin(2\pi f t), y_0\right) \qquad (III.6)$$

En supposant que l'amplitude de modulation δ_x est faible comparée à la taille du spot lumineux, la différence de puissance peut être développée jusqu'au deuxième ordre sous la forme suivante :

$$\Delta P \approx -\sigma_{ext}\left(I(x_0, y_0) + \frac{1}{4}\frac{\partial^2 I}{\partial x^2}\bigg|_{(x_0,y_0)} {\delta_x}^2 \right) - \sigma_{ext}\frac{\partial I}{\partial x}\bigg|_{(x_0,y_0)} \delta_x \sin(2\pi f t) + \frac{1}{4}\sigma_{ext}\frac{\partial^2 I}{\partial x^2}\bigg|_{(x_0,y_0)} \delta_x^2 \cos[2\pi(2f)t] \qquad (III.7)$$

Cette formule montre que la variation de transmission ΔP aura des composantes à la fréquence de modulation f et ainsi qu'à chacune des harmoniques (si l'on augmente le développement limité aux ordres supérieurs). On constate que la composante à la fréquence f est proportionnelle à la dérivée première du profil d'intensité du faisceau incident par rapport à la position moyenne (x_0,y_0) de l'échantillon et la composante à la fréquence double $2f$ est proportionnelle à la dérivée seconde.

Dans le cas d'amplitudes de modulation δ_x plus importantes, un formalisme équivalent peut être développé en utilisant les composantes de Fourier aux différentes harmoniques.

Il faut remarquer que les composantes de Fourier de ΔP sont toutes proportionnelles à la section efficace d'extinction σ_{ext}. Si l'on dispose d'une source de lumière à large bande spectrale (lampe blanche par exemple), les mesures des composantes de Fourier de ΔP (fondamentale ou harmoniques) donneraient une information identique à la condition que le profil spectral du spot lumineux (I(x,y)) soit connu avec assez de précision. Ce point sera discuté plus loin (*cf.* § II.4). Dans un premier temps, nous allons voir comment est mise en œuvre cette technique.

II.2- Dispositif expérimental

A mon arrivée au sein de l'équipe *Agrégat et Nanostructures* au LASIM, il existait un montage expérimental dédié uniquement aux mesures d'extinction[10]. Dans le cadre de ma thèse, j'ai développé un second montage facilement adaptable permettant en particulier d'effectuer des mesures en extinction et en diffusion. De nombreux tests ont été nécessaires

pour valider le bon fonctionnement de cette nouvelle expérience. On présente ici la base commune des deux dispositifs, les différences entre les deux montages reposant seulement sur les caractéristiques des composants utilisés et sur la mise en forme du faisceau collimaté. Cela n'a pas d'influence sur le principe de la technique ou même de la mesure. La Figure II.9 représente le schéma du montage expérimental commun à ces deux dispositifs.

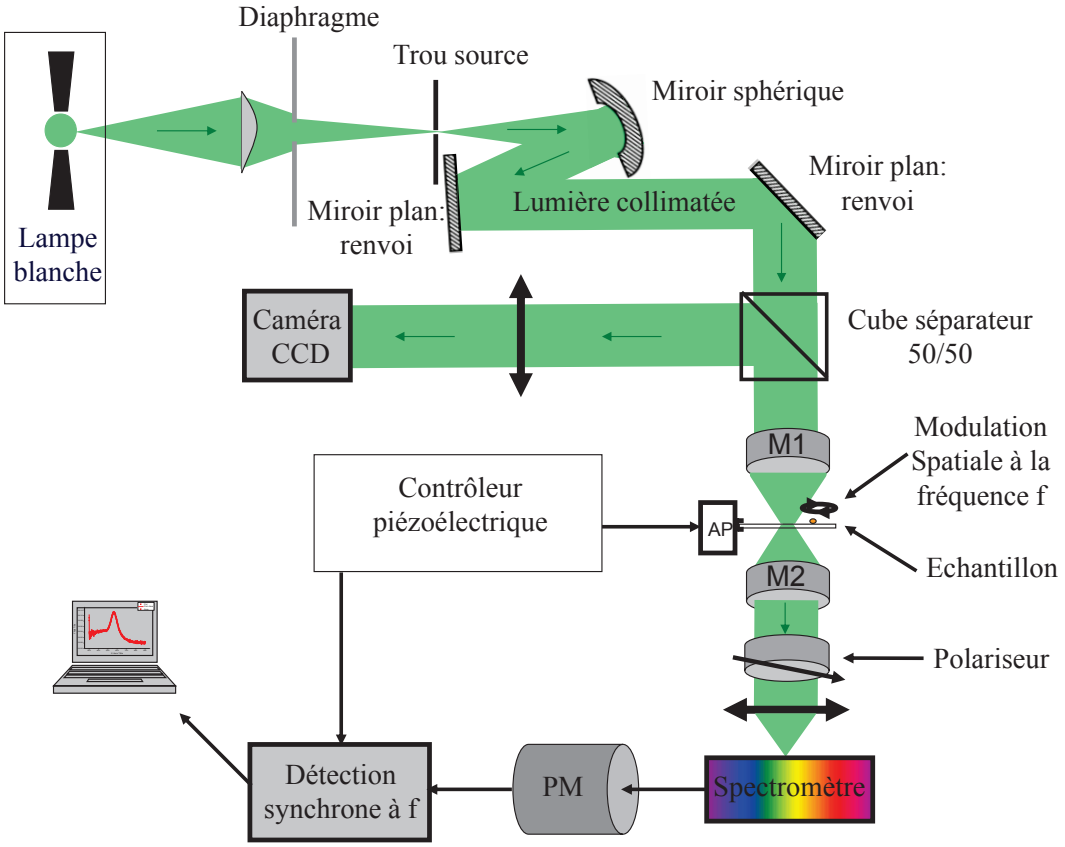

Figure II.9 : Schéma du dispositif expérimental de la SMS.

AP : actuateur piézoélectrique. PM : photomultiplicateur. M1 et M2 désignent les objectifs de microscope.

Ce montage est constitué de quatre parties principales :

a. La source lumineuse

La technique SMS est très flexible. En effet, de nombreux types de sources peuvent être utilisés tels qu'un laser[6], une lampe blanche[10] obtenue soit à partir d'un filament soit à partir d'un arc ou encore une source à supercontinuum produit par injection d'un laser dans une fibre optique[11]. Chacune de ces sources présente des avantages et des inconvénients dont il faut tenir compte suivant le type d'échantillons que nous allons étudier. Le laser présente

l'avantage d'avoir un faisceau bien défini et totalement caractérisé, avec une très forte luminance, permettant d'avoir un très bon rapport signal sur bruit. Par contre, ces sources ne sont en général pas ou très peu accordables et donc difficilement utilisables pour des études spectroscopiques sur une large gamme spectrale. Pour obtenir une source à large spectre, une solution est d'injecter un laser impulsionnel dans une fibre pour obtenir un supercontinuum de lumière. Nous avons testé cette solution à moindre coût à partir d'un laser Q-switch passif injecté dans une fibre monomode. Mais cette source présentait un bruit d'intensité trop important en particulier à cause des variations de puissance pulse à pulse. C'est pourquoi nous avons choisi sur nos montages d'utiliser des lampes blanches de type corps noirs.

Nous disposons de deux types de sources blanches : une lampe blanche quartz-tungstène-halogène (QTH) de chez Oriel et une lampe blanche à arc Xénon de chez Hamamatsu. La lampe à arc présente une luminance moins importante (environ un facteur 20) mais une meilleure stabilité que la deuxième lampe. La Figure II.10 présente les spectres de deux lampes liés également à la réponse optique du système de détection des deux montages (réseaux et photomultiplicateurs).

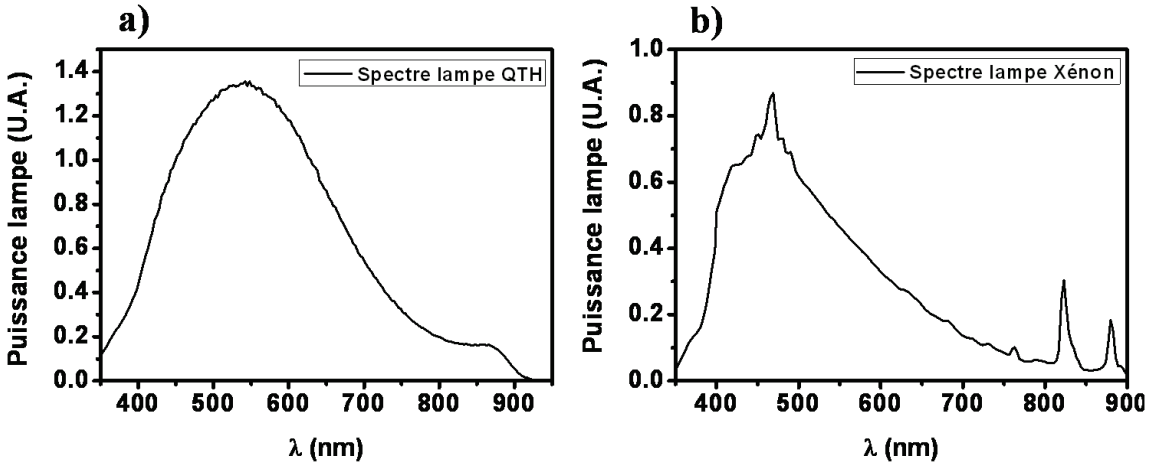

Figure II.10 : Spectres des lampes blanches obtenues sur les deux dispositifs de mesures

a) Lampe blanche quartz-tungstène-halogène (QTH) utilisée sur le premier dispositif

b) Lampe blanche à arc Xénon utilisée sur le second dispositif

Bien qu'on pourrait penser qu'il va être plus facile d'observer des petites particules avec le second montage grâce à la lampe Xénon plus puissante, l'ensemble de détection : {photomultiplicateur, détection synchrone, carte d'acquisition} donne un rapport signal sur bruit (RSB) comparable au premier dispositif.

b. L'optique de focalisation

Afin de transformer la source de lumière blanche en source quasi-ponctuelle, on réalise l'image du filament ou de l'arc en focalisant sur un trou source (diamètre Φ = 100 ou 180 µm selon le montage), qui servira de source ponctuelle. Le faisceau lumineux émergeant du point source est collimaté (dont la taille ne varie plus) à l'aide d'un miroir sphérique de focale f_{miroir}=50 cm ou f_{miroir}=1 m. Ce faisceau collimaté est dirigé par deux miroirs plans successifs sur le premier objectif de microscope réflectif de type Cassegrain. Cet objectif permet de focaliser le faisceau sur la surface de l'échantillon près de la limite de diffraction. Il est caractérisé par une ouverture numérique ON=0.65. Compte tenu de la taille et de la disposition des miroirs qui le constituent, seule une partie du faisceau incident est transmise et le faisceau émergent est délivré entre deux secteurs coniques d'angles limites θ_{min}=15° et θ_{max}=40.5° (Figure II.11). L'objectif réflectif de focalisation est quasi-achromatique, puisqu'il est composé de miroirs métalliques large bande, ce qui permet expérimentalement de ne pas modifier la focalisation du faisceau pour chaque longueur d'onde. Cependant, cet objectif présente des aberrations géométriques intrinsèques. Nous verrons que celles-ci peuvent être prises en compte lors de la calibration au niveau de l'intensité normalisée I_N (*cf.* § II.4).

La lumière incidente est focalisée à la limite de diffraction au niveau de la surface de l'échantillon et est ensuite collectée par un second objectif de microscope réflectif de même ouverture (Figure II.11). Ainsi, le signal transmis par le premier objectif peut être récupéré en totalité par le second.

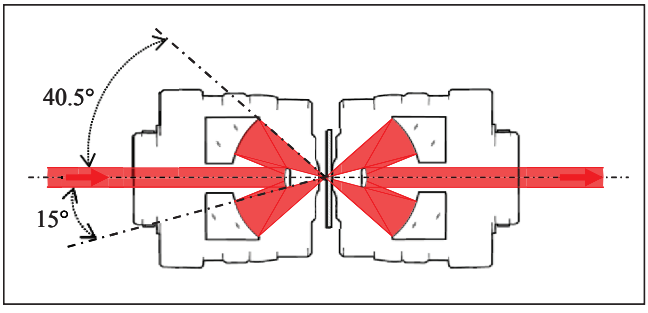

Figure II.11 : Schéma de l'ensemble des deux objectifs de microscope réflectifs entourant l'échantillon en position confocale. Seul un cône de lumière compris entre 15° et 40.5° par rapport à l'axe optique est transmis (cas du premier dispositif).

L'intensité lumineuse arrivant sur l'échantillon peut-être calculée en convoluant l'image du pinhole (cercle de diamètre $\Phi' = f_{objectif} * \Phi_{pinhole} / f_{miroir} \cong 0.71 \mu m$) avec la convolution d'étalement du point encore appelée PSF (Point Spread Function en anglais). La PSF correspond à la réponse impulsionnelle du système optique à une source ponctuelle. Dans le cas d'un système optique sans aberration, la PSF correspond à la fonction d'Airy, mais dans le cas présent, vu la structure de l'objectif de microscope réflectif la PSF nécessite un calcul complet afin de déterminer le profil d'intensité et de réaliser la calibration des signaux (*cf.* § II.4).

c. L'échantillon et la platine piézoélectrique

L'échantillon consiste en une grille de microscopie MET recouverte d'un film mince de Formvar (épaisseur $d \approx 50$ nm et indice $n = 1,5$). Le choix du film mince est dépendant de l'utilisation que l'on souhaite faire de l'échantillon. Dans notre cas, à chaque étude optique est couplée une étude en microscopie. Ainsi, nos échantillons doivent être transparents aux photons et aux électrons. Ceci explique le choix d'un substrat de résine de Formvar. Le dépôt des nanoparticules sur le substrat est effectué par spin-coating. La grille de microscopie est mise en rotation à grande vitesse et quelques dizaines de µL de solution contenant les nanoparticules sont déposées. Le dépôt est ajusté suivant la concentration des nano-objets en solution et suivant le solvant. La taille du spot étant de l'ordre de 1 μm^2, les échantillons sont suffisamment dilués afin de n'étudier qu'une seule particule.

L'échantillon est fixé sur un porte-échantillon et est placé sur une platine de translation piézoélectrique (nanodriver de chez PI Instrument ou MadCityLabs) et pilotée par un logiciel développé sous labview au cours de la thèse. La position selon les directions (x, y) est contrôlée avec une précision de 10 nm environ. L'amplitude de modulation est réalisée au moyen d'un GBF qui délivre une tension sinusoïdale. A une tension donnée correspond une amplitude de modulation donnée. Les déplacements selon (x, y) permettent de contrôler la position de l'échantillon sous le faisceau lumineux ainsi que la direction de la modulation autour d'une position moyenne (x_0, y_0) et suivant n'importe quel axe de ce plan (généralement x) à une fréquence f de 192 Hz et avec une amplitude de modulation de l'ordre de 0,8 µm, correspondant au maximum de signal pouvant être obtenu avec la taille de

spot. La fréquence de modulation a été choisie de sorte qu'elle ne soit pas un multiple du 50 Hz et 60 Hz, et également, qu'elle ne corresponde pas à une fréquence de résonance d'un des appareils. Le réglage de la focalisation sur l'échantillon et de la zone observée s'effectue au moyen de vis micrométriques. Les déplacements possibles avec la platine sont de 75 µm suivant les deux axes ce qui nous permet d'explorer la quasi-totalité d'une case des grilles de microscopie.

d. Le système de détection

La lumière collectée par le second objectif réflectif est collimatée avant d'être focalisée par une lentille achromatique au niveau de la fente d'entrée d'un spectromètre TRIAX de Jobin-Yvon dont le détecteur est un photomultiplicateur. Le spectromètre est équipé d'un réseau de diffraction et l'ouverture des fentes d'entrée et de sortie peut être réglée de manière à modifier la résolution du spectromètre.

Le signal issu du photomultiplicateur est amplifié et envoyé sur un amplificateur à détection synchrone (Stanford Research 530) qui extrait la composante du signal à la fréquence de modulation de la platine f ou à ses harmoniques ($2f$ essentiellement). Il est possible d'obtenir les valeurs efficaces des composantes du signal en phase ou en quadrature avec la modulation de la platine. Ces signaux peuvent être normalisés par la puissance transmise c'est-à-dire par le signal continu que l'on notera DC par la suite. Si l'amplitude de modulation est très faible devant la taille du spot et comme le signal DC est quasiment proportionnel à la valeur de la puissance incidente P_{inc}, pour des extinctions relativement faibles, on obtient à partir de II.4 :

$$\begin{cases} \left(\frac{X}{DC}\right)_f (x_0, y_0) \approx \sigma_{ext} \left.\frac{\partial I_N(x_0, y_0)}{\partial x}\right|_{(x_0, y_0)} \\ \left(\frac{X}{DC}\right)_{2f} (x_0, y_0) \approx \frac{1}{4} \sigma_{ext} \left.\frac{\partial^2 I_N(x_0, y_0)}{\partial x^2}\right|_{(x_0, y_0)} \end{cases} \qquad \textit{(III.8)}$$

où, $I_N(x,y) = I(x,y)/P_{inc}$ qui correspond au profil d'intensité normalisé. De plus, on considère que la particule est localisée à la position (x_0, y_0).

On remarque que les termes $\left(\frac{X}{DC}\right)_f$ et $\left(\frac{X}{DC}\right)_{2f}$ sont proportionnels à la section efficace d'extinction absolue des nanoparticules considérées. L'utilisation de l'une ou l'autre des harmoniques dépend des bruits aux fréquences *f* et 2*f* mais aussi du type d'échantillon. La fréquence 2*f* est préférée dans le cas d'échantillon étudié en microscopie électronique en transmission. En effet, la composante à 2*f* correspond à une modulation de la nanoparticule au sommet de la tâche de focalisation mieux défini que les bords de cette dernière, sondés par une modulation à la fréquence *f*. De plus, si on considère un substrat non homogène, sur lequel la transmission varie lentement suivant une direction, la détection à la fréquence *f* va être entachée d'un offset proportionnel à la variation de transmission de l'échantillon alors que la modulation à la fréquence 2*f* va totalement éliminer ce biais.

Les signaux à *f* et 2*f* sont proportionnels à la section efficace d'extinction. Pour pouvoir remonter à cette dernière, la connaissance du profil d'intensité I_N est nécessaire comme nous le verrons plus loin.

Avant de présenter la partie correspondant à la spectroscopie d'extinction, il est nécessaire de préciser au préalable comment sont repérées les particules sur le substrat grâce aux cartographies de l'échantillon à une longueur d'onde donnée.

II.3- Détection et repérage des nanoparticules

a. Cartographie rapide

Comme l'illustre la Figure II.12 présentant le dispositif expérimental, en rétro-éclairant l'échantillon et grâce à un cube séparateur, il est possible de visualiser directement la case de la grille de microscopie qui se trouve sous le faisceau lumineux par l'intermédiaire d'une caméra CCD. Ceci nous permet de choisir la case que l'on souhaite étudier.

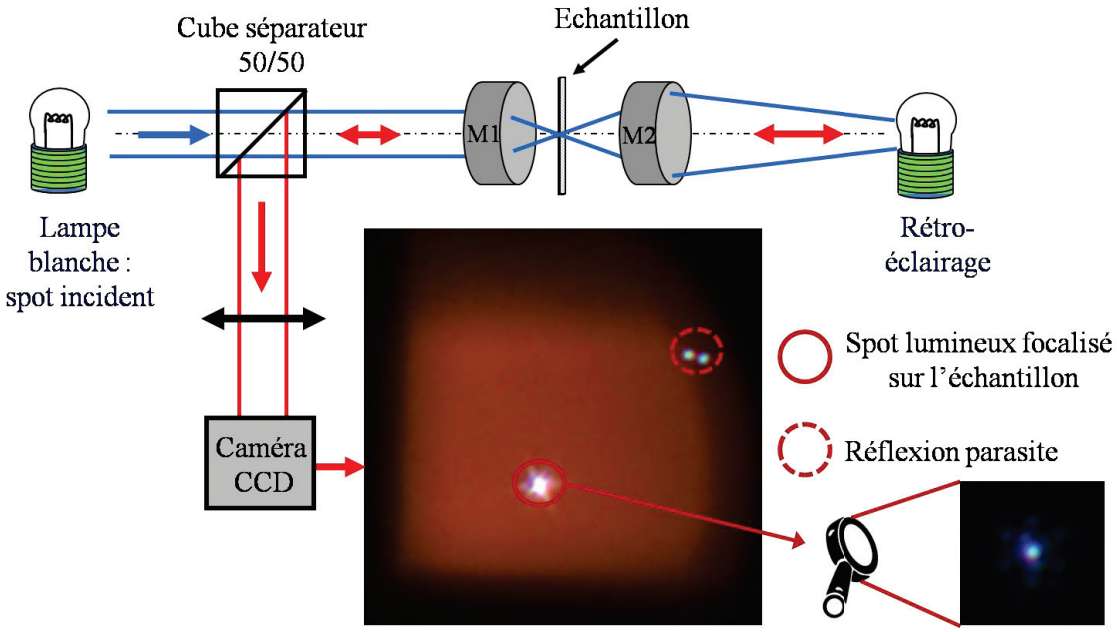

Figure II.12 : Schéma de principe de la visualisation de la case via la caméra et image de la case obtenue en mode extinction.

En effet, comme le montre la Figure II.13, chaque grille est constituée d'un grand nombre de cases (grille de 200 mesh). Par conséquent, les cases de la grille auront une surface de 100 X 100 µm. Pour faciliter le repérage des case de grille MET, certaines d'entre elles sont indexées par un codage alphanumérique illustré sur la Figure II.13 ce qui nous permet de repérer la case choisie par rapport à ces numéros.

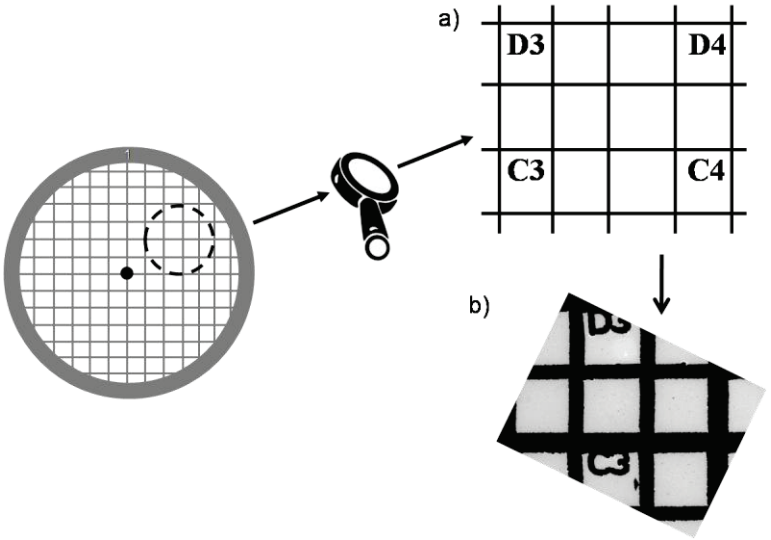

Figure II.13 : Schéma d'une grille de microscopie (a) utilisée pour les dépôts de nanoparticules avec une image MET (b) d'une zone de la grille.

Une fois cette étape réalisée, on balaye la position de l'échantillon sous le faisceau sans oscillation et à une longueur d'onde donnée tout en enregistrant la transmission en chaque point de la case (Figure II.15). Ceci nous permet d'obtenir ce que l'on appelle une « cartographie rapide ». Celle-ci nous donne la position des quatre coins de la case, ce qui est obligatoire pour réaliser le changement de repère entre l'optique et la microscopie électronique en transmission comme nous le verrons dans le § II.5. Cette étape est également importante pour vérifier l'état du film, la transmission devant être uniforme sur toute la case. Enfin, elle nous renseigne sur la présence ou non de gros objets dont l'extinction est importante. Une fois la cartographie rapide réalisée, on choisit une zone de la case sur laquelle on va effectuer une cartographie avec oscillation.

b. Cartographie avec oscillation

La « cartographie avec oscillation » permet de détecter les nanoparticules sur la grille. Son principe est simple : il consiste à balayer la position de l'échantillon dans le plan focal (x,y) de l'objectif de focalisation point par point (généralement 0.25 µm en x et y pour obtenir une résolution suffisante) tout en faisant osciller la platine suivant un axe donné du plan (l'axe (Ox) la plupart du temps) pour chaque point. La cartographie avec oscillation correspond donc à une image du signal $\left(\frac{X}{DC}\right)_f$ ou $\left(\frac{X}{DC}\right)_{2f}$ (Equation II.8) pour chaque point d'acquisition (x_i,y_j). Ainsi, la signature d'une nanoparticule se traduit par la présence de deux pics si l'on extrait le signal à la fréquence f et de trois pics si l'on a réalisé la cartographie à la fréquence $2f$ (Figure II.14).

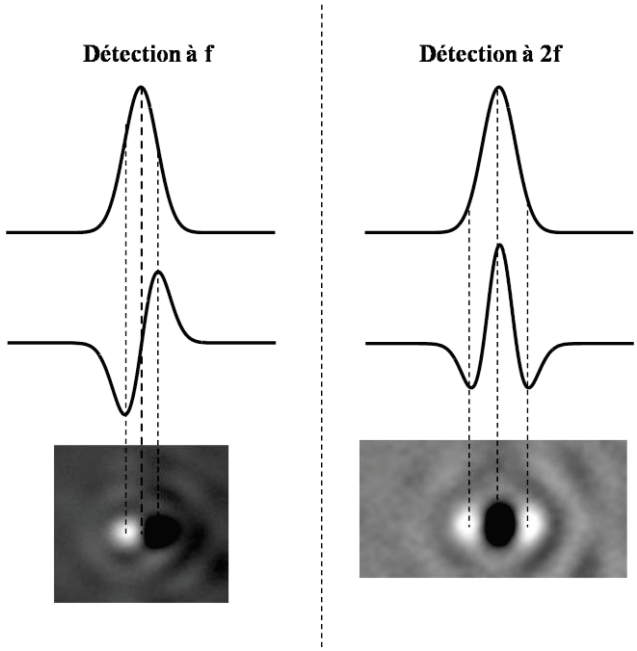

Figure II.14 : Schéma de principe sur la détection de particule à f et 2f.

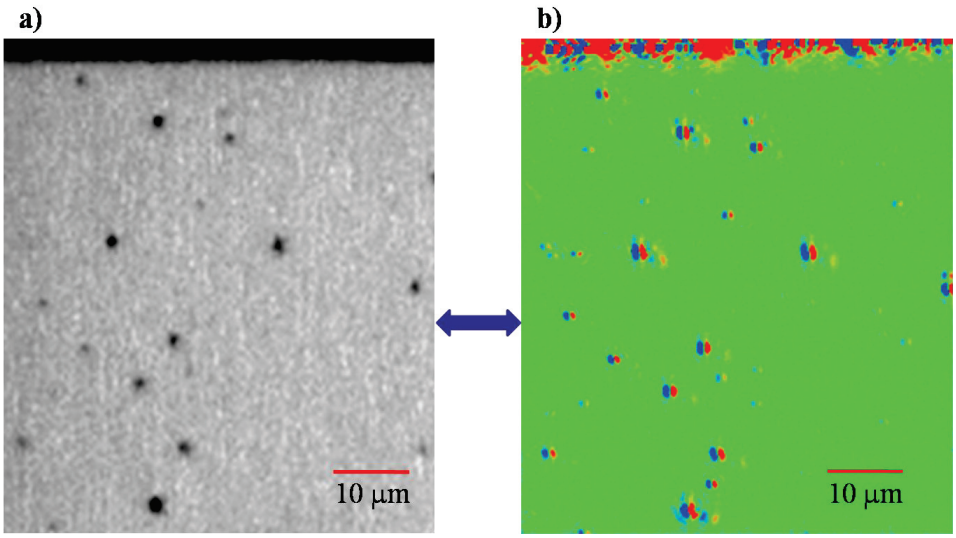

Figure II.15 : a) Cartographie rapide d'une partie de case contenant des bipyramides d'or sur une zone de 60 µm x 65µm réalisée à λ=530 nm avec un pas de 0,5 µm en x et y.

b) Cartographie avec oscillations de cette même zone de case à la fréquence f et à λ=750 nm avec un pas de 0.3 µm en x et en y et une constante de temps τ=300ms

On constate sur la cartographie rapide (Figure II.15) que les points sombres correspondent à de gros objets dont le signal d'extinction est important : ce sont probablement des poussières ou encore des amas de particules agglomérées. On retrouve d'ailleurs un signal très important sur la cartographie avec oscillation aux mêmes endroits (*cf.* Figure II.16)

Dans l'expérience SMS, en mode extinction, tout objet induisant une extinction du spot lumineux va être détecté à condition que celle-ci ait lieu dans le domaine de longueur d'onde choisi pour la cartographie. Comme les échantillons sont fabriqués à partir de solutions colloïdales conçues par voie chimique, une dispersion en taille mais aussi en forme peut exister dans la solution. Il est donc intéressant de pouvoir réaliser une cartographie à deux longueurs d'onde différentes, ceci dans le but de discriminer les différentes formes présentes sur la case étudiée ou les poussières pouvant se déposer au cours de la fabrication de l'échantillon. On réalise la cartographie avec oscillation à une longueur d'onde proche de la RPS des nanoparticules considérées et une à une longueur d'onde en dehors de la RPS. Par exemple, pour un échantillon constitué de bipyramides d'or, on a réalisé une cartographie à deux longueurs d'onde : λ = 530 nm et λ = 750 nm (Figure II.16). Ceci permet de repérer les particules qui pourraient être sphériques sur la case (RPS près de λ = 530 nm) et les bipyramides (RPS près de λ = 750 nm). En effet, la solution colloïdale contenant les bipyramides d'or contient également des sphères en très faible proportion. Ainsi, la corrélation avec la microscopie électronique en transmission sera plus facile.

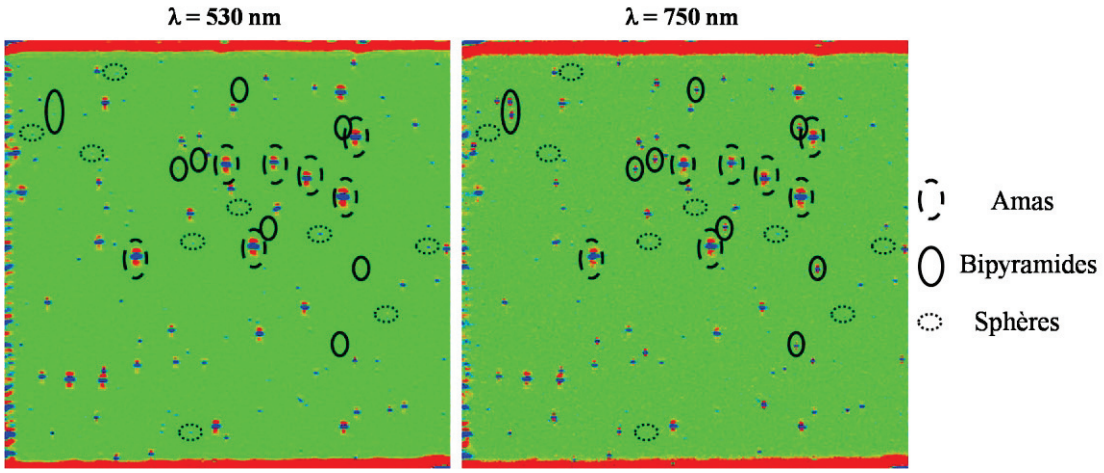

Figure II.16 : Cartographie d'un échantillon de bipyramides d'or à deux longueurs d'onde λ=530 nm et λ=750 nm en modulant la position de l'échantillon sous le faisceau selon l'axe y et en extrayant le signal à la fréquence 2 f.

II.4- Spectroscopies de particules et calibration des mesures

a. Enregistrement du spectre d'extinction

Une fois la cartographie avec oscillation obtenue, on peut réaliser le spectre optique d'une nanoparticule unique. Pour ce faire, connaissant la position de l'objet, avec la platine piézoélectrique, oscillant toujours suivant un des axes, on peut se placer sur l'un des deux

lobes à la fréquence *f* (Figure II.14) et faire varier la longueur d'onde à l'aide du spectromètre entre 350 et 900 nm avec un pas à choisir. Si l'on extrait le signal à la fréquence 2*f*, il faut se positionner sur le lobe du milieu pour obtenir le maximum de signal (Figure II.14). On enregistre alors le signal X_f ou X_{2f} suivant le cas utilisé avec la détection synchrone ainsi que la composante continue (notée *DC*) proportionnelle à la puissance incidente. Le rapport *X*/*DC* permet l'obtention de la réponse de la nanoparticule corrigé de la réponse spectrale du système. Le rapport signal sur bruit est d'autant meilleur que le temps de pause sur chaque point est important (ce qui correspond à la constante de temps τ de la détection synchrone). En effet, le rapport signal sur bruit varie avec $RSB \propto \sqrt{\tau}$.

La Figure II.17 présente un exemple de spectre obtenu sur une bipyramide à la fréquence 2*f*. De plus, il est possible de réaliser une étude en polarisation comme le montre cette même figure.

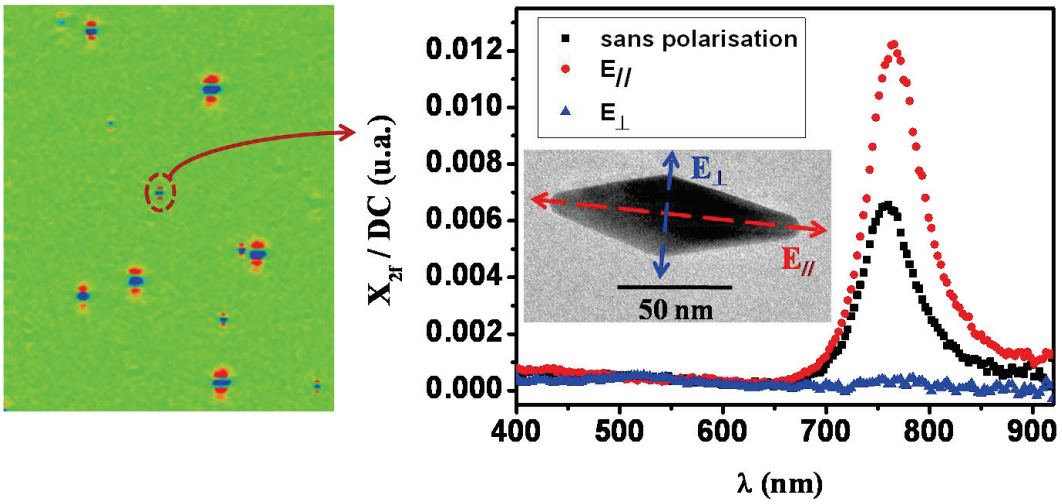

Figure II.17 : Réalisation d'un spectre en se plaçant sur le maximum de signal (pic du centre : couleur bleue sur la cartographie à 750nm à gauche) correspondant à la présence de la nanoparticule (bipyramide unique d'or avec son image MET) et en faisant varier la longueur d'onde du spectromètre entre 400 et 925 nm. La position de l'échantillon sous le faisceau est modulée avec une amplitude de 0.8 µm et une constante de temps τ = 3s. L'interprétation de ce spectre sera réalisée dans le chapitre III.

Une étude de la réponse optique en fonction de la direction de polarisation (linéaire) de la lumière incidente peut être réalisée en intercalant un cube polariseur tournant avant l'objectif de focalisation. La difficulté est qu'un tel système induit une déviation angulaire du faisceau lumineux (due aux faces d'entrée et de sortie qui ne sont pas parfaitement parallèles) et créant un déplacement du spot dans le plan focal qui peut être de l'ordre du

μm. L'éclairement de la particule va ainsi dépendre de la direction de la polarisation ce qui n'est pas réaliste. Pour éviter ce problème, on choisit de placer le polariseur après l'objectif de collection (Figure II.9). Cette configuration n'est pas strictement équivalente à la précédente mais elle reste satisfaisante.

b. Calibration des mesures

Comme on peut le constater sur le spectre expérimental présenté sur la Figure II.17, la section efficace d'extinction obtenue est en unités arbitraires (X_{2f} / DC). Afin d'obtenir une section efficace d'extinction absolue de la nanoparticule, une calibration du signal expérimental est nécessaire[10].

La section efficace d'extinction absolue d'une nanoparticule est directement proportionnelle à la valeur du spectre brut $\left(\frac{X}{DC}\right)_{f\ ou\ 2f}$ (formule II.8). Ce facteur de proportionnalité $F_{cal}^{f,2f}(\lambda)$définit la fonction de calibration de la technique de SMS et peut être estimé avec précision.

Etant donné que les amplitudes de modulation utilisées ne sont pas faibles devant la taille du spot (< 1μm), les formules (II.8) ne sont plus tout à fait valables. On peut montrer que les signaux bruts peuvent s'exprimer de manière exacte sous la forme :

$$\begin{cases} \dfrac{X_f}{DC}(\lambda) = -\dfrac{1}{\sqrt{2}}\sigma_{ext}\left[\dfrac{2}{T}\displaystyle\int_{-T/2}^{T/2} I_N[x(t),y]\sin(2\pi ft)dt\right] = -\dfrac{\sigma_{ext}}{F_{cal}^{f}(\lambda)} \\ \dfrac{X_{2f}}{DC}(\lambda) = -\dfrac{1}{\sqrt{2}}\sigma_{ext}\left[\dfrac{2}{T}\displaystyle\int_{-T/2}^{T/2} I_N[x(t),y]\cos(4\pi ft)dt\right] = -\dfrac{\sigma_{ext}}{F_{cal}^{2f}(\lambda)} \end{cases} \qquad \textit{(III.9)}$$

Cette équation fait intervenir la composante de Fourier à f ou $2f$ de I_N normalisée par la puissance incidente, ces signaux étant proportionnels expérimentalement au signal fourni par la détection synchrone (X) normalisé par la composante continue DC (proportionnelle à P_{inc}). Pour remonter aux sections efficaces d'extinction, il faut déterminer les facteurs $F_{cal}^{f\ ou\ 2f}$. Il est donc nécessaire de connaître très précisément le profil du spot normalisé $I_N(x, y)$ afin d'estimer la fonction de calibration.

La validité des équations (II.9) repose sur l'approximation locale dans laquelle on estime que la nanoparticule est soumise à une onde plane dont l'amplitude du champ électrique

correspond à sa valeur dans le faisceau convergent au centre de la nanoparticule. Il est important de noter que cette approximation n'est valable que pour des petites particules par rapport à la taille du spot et lorsque celles-ci sont situées au centre du spot lumineux. Ceci peut introduire des erreurs dans le cas de trop gros objets ou l'utilisation d'instruments d'optique avec une trop grande ouverture numérique. Cependant, dans le cadre de l'expérience SMS, l'amplitude du champ électrique dans le plan focal est moyennée par l'image géométrique du pinhole. Les variations d'intensité sont donc lissées. Ainsi, les différences entre l'approximation locale et le modèle exact où l'on calcule la réponse optique d'une nanoparticule sphérique dans un faisceau focalisé sont faibles. Ceci a été démontré dans une publication antérieure[12].

Ce profil de spot normalisé peut être déterminé de deux manières différentes. La première consiste en une mesure directe du profil sur l'expérience. Une cartographie autour d'une nanoparticule de référence est réalisée. Si l'on considère une nanoparticule d'or de 150 nm de diamètre, elle va induire une extinction du faisceau lumineux à l'exacte position où elle se trouve. Ainsi, si on réalise une cartographie sans osciller, on va avoir une variation de la puissance transmise à l'endroit où se trouve la particule. La cartographie obtenue est donc directement corrélée à la distribution d'intensité du champ dans le plan focal. Le profil de spot s'obtient en soustrayant le signal au maximum de transmission. La Figure II.18.a présente les profils d'intensité du spot selon les directions x et y obtenus expérimentalement à une longueur d'onde $\lambda = 550$ nm.

Cependant, il est difficile de connaître le profil d'intensité dans des régions assez éloignées du centre de la particule et pour toutes les longueurs d'onde. Les erreurs dues au bruit concernant la valeur de transmission maximale de référence peuvent induire des différences importantes dans la normalisation de l'intensité $I(x,y)$, rendant la calibration délicate. Cette difficulté est due au fait que la mesure s'effectue en champ clair.

Pour éviter ce problème, il faut utiliser une autre méthode. Elle consiste à comparer les profils expérimentaux à ceux calculés dans l'équipe dans un formalisme général qui décrit la réponse optique d'un nano-objet situé dans le plan focal d'un faisceau très convergent[13].

L'approche générale consiste à exprimer le champ électrique au niveau du point focal sur une base d'harmoniques sphériques vectorielles et de considérer le faisceau convergent comme la superposition d'une infinité d'ondes planes d'incidences variables[14]. Ceci dans le

but de calculer exactement la distribution d'intensité aux alentours de la particule sous le spot lumineux. Il faut prendre en compte le caractère vectoriel du champ. Ainsi, en partant de la géométrie exacte de l'objectif réflectif dans le dispositif expérimental, on peut calculer la valeur de l'intensité normalisée $I_N(x,y)$ à n'importe quelle longueur d'onde. L'intensité lumineuse est donnée par la formule :

$$I_N(\vec{r}) = \frac{1}{P_{inc}} \frac{k}{2\omega\mu_0} \left|\vec{E}(\vec{r})\right|^2 \qquad (III.10)$$

où μ_0 est la perméabilité du vide et où le carré du module du champ électrique peut être obtenu à partir de l'expression de ces composantes cartésiennes[12].

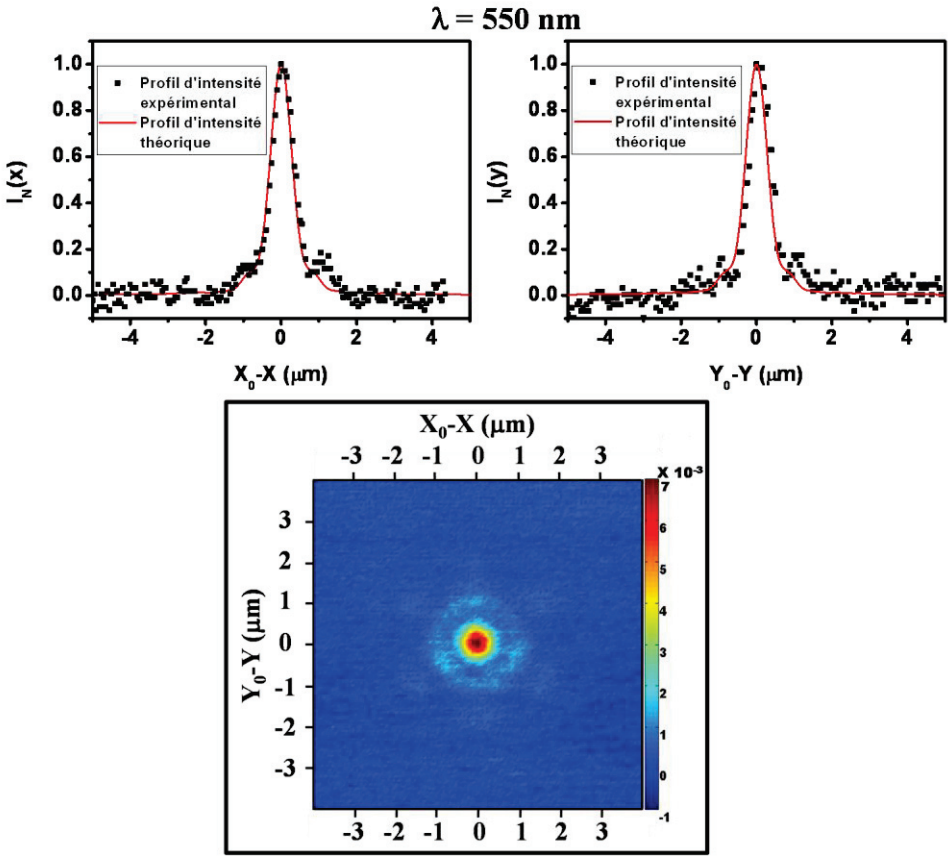

Figure II.18 : a) Comparaison entre les profils d'intensité expérimentaux (carrés noirs) et ceux obtenus théoriquement (courbes rouges) suivant la direction x ou y

b) Cartographie du spot dans le plan focal à λ=550 nm déduite des mesures en transmission sur une nanoparticule unique d'or.

On peut alors comparer les calculs théoriques et l'expérience (*cf.* Figure II.18.a.). On observe un très bon accord entre les mesures expérimentales et les valeurs obtenues

théoriquement selon les deux directions *x* et *y*. De plus, sur la cartographie du spot, on remarque des cercles bleus disposés en hexagones autour de la particule qui correspondent à une moins bonne transmission du signal. Ceci est du à la présence de trois « pattes » de fixation du miroir central dans l'objectif de focalisation.

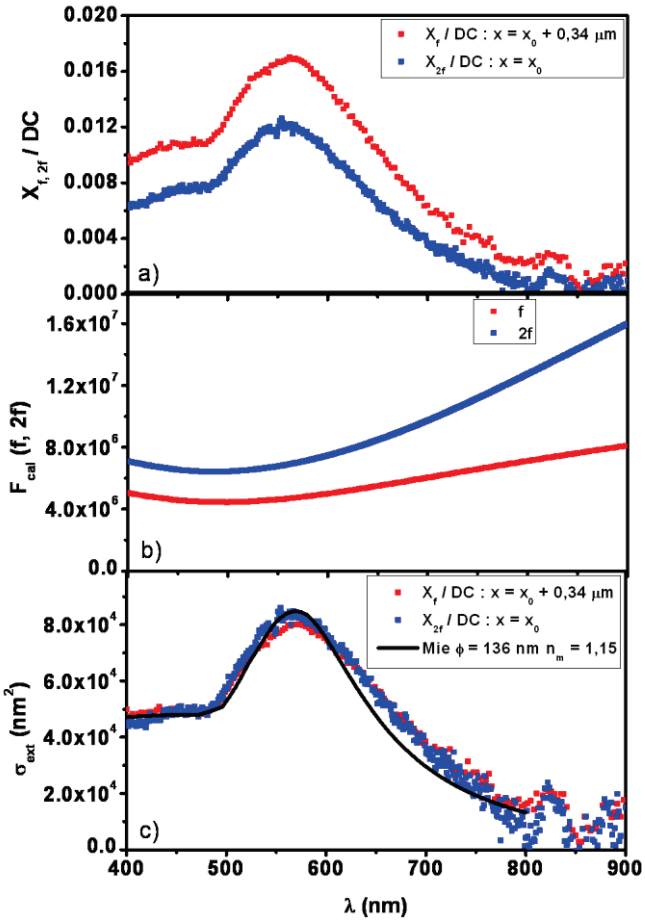

Figure II.19 : a) Spectres d'extinction d'une nanoparticule d'or déposée sur du formvar obtenus à la fréquence f (en se plaçant sur le pic positif ou négatif) ou à la fréquence 2f (en se plaçant sur le pic central).

b) Courbes de calibration pour une amplitude de modulation de 0.8 µm (δx=0.4 µm)

c) Spectres d'extinction absolus déduits des spectres bruts (carrés) et section efficace d'extinction calculée à partir de la théorie de Mie avec la fonction diélectrique de l'or issue de la table de Johnson&Christy pour une particule sphérique de diamètre Φ=136 nm et un milieu d'indice n=1.15.

On peut ensuite passer à l'étape finale qui consiste à calculer la section efficace d'extinction absolue à partir des spectres expérimentaux. Connaissant le profil du spot dans le plan de focalisation ainsi que l'amplitude à laquelle on module l'échantillon et la longueur d'onde, nous pouvons remonter à la courbe de calibration en utilisant la formule (II.9).

La Figure II.19 illustre le résultat de cette procédure de calibration (équation II.9). On peut vérifier en général que les spectres obtenus à partir des trois configurations différentes de départ (fréquence f sur le lobe positif (x_0 +Δ/2, y_0), fréquence f sur le lobe négatif (x_0 -Δ/2, y_0) et la fréquence $2f(x_0, y_0)$ sont très proches (écart inférieur à 15%).

A chaque étude optique se combine une étude en microscopie électronique en transmission. Ceci dans le but de corréler le spectre optique d'une particule à sa morphologie (taille réelle et forme) obtenue en MET[15].

II.5- Corrélation avec la Microscopie Electronique en Transmission

Des objets de formes et de tailles différentes peuvent avoir des réponses optiques similaires. Si l'on n'a pas la certitude qu'elles sont de forme à peu près sphérique (ou sphéroïdale), on ne peut rien conclure sur leurs paramètres géométriques. Il s'avère alors intéressant de connaître avec précision ces deux paramètres pour des formes exotiques (cubes, nanoétoiles, bipyramides …) pour lesquels les ajustements par des modèles connus ne sont plus possibles. La connaissance de la morphologie fine des nano-objets est donc indispensable afin de réaliser par la suite des simulations numériques et les comparer aux spectres d'extinction mesurés.

Ainsi, la microscopie constitue une bonne solution pour caractériser de façon assez précise les objets étudiés. De nombreuses techniques d'observation existent actuellement parmi lesquelles la Microscopie à Force Atomique (AFM en anglais), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Microscopie Electronique en Transmission (MET). Toutes ces techniques présentent des avantages et des inconvénients et leur choix résulte d'un compromis entre la résolution que l'on souhaite atteindre et certaines contraintes techniques. En effet, la MEB permet l'observation sur des substrats épais contrairement à la MET, mais sa résolution est moindre (de l'ordre du nanomètre à la dizaine de nanomètre pour la MEB contre quelques angströms en MET). L'étude de nanoparticules créées par voie chimique qui peuvent être dispersées sur des membranes fines sera effectuée en MET pour atteindre une très bonne résolution spatiale des nano-objets. L'étude de nanoparticules créées en lithographie sera quant à elle réalisée en MEB dont le principe sera décrit dans le chapitre IV et l'annexe MEB.

La MET est très performante dans le plan de l'échantillon mais donne très peu d'informations sur la hauteur des objets ce qui est très bien déterminé par l'AFM. N'ayant

pas pu combiner ces deux techniques (AFM et MET), nous avons réalisé des images MET en trois dimensions (tomographie). Cette technique donne accès à la morphologie fine des nanoparticules qui pourra être corrélée à leur réponse optique (exemples d'images en tomographie dans le Chapitre III § V.3).

Le principe de la MET est décrite dans l'Annexe MET. Dans cette annexe, nous verrons le principe de la combinaison entre la SMS et la MET qui permet d'obtenir des images 2D des objets préalablement étudiés en optique. La MET permet d'apporter des informations supplémentaires par rapport à l'optique, mais cette dernière peut s'avérer plus précise dans certains cas. Nous discuterons aussi des inconvénients de la MET à savoir la détérioration des échantillons par le flux d'électrons.

Brièvement, afin de pouvoir réaliser plus aisément des expériences optiques et des observations par MET, nous avons développé une procédure de changement de repère entre les deux instruments. On connaît précisément (à ±10 nm) les coordonnées optiques (x, y) de chaque point d'une case de la grille considérée et notamment les coordonnées des quatre coins de la case en réalisant une cartographie rapide. On place ensuite l'échantillon en MET et on enregistre les coordonnées des quatre coins de la case (x, y). La procédure de changement de repère permet alors de trouver la position équivalente en MET de n'importe quelle coordonnée en optique et vice et versa. Ceci avec une erreur de ±2 μm environ. Si l'échantillon est très dilué, l'erreur sur la position n'empêche pas de retrouver la particule recherchée. Mais, lorsque de nombreux objets sont présents sur l'échantillon, il faut procéder d'une autre manière. La procédure détaillée du changement de repère avec des illustrations est également présentée dans l'Annexe MET.

II.6- Limites de détection du montage optique

Le signal collecté est proportionnel à la section efficace d'extinction des particules et à l'intensité locale au point de focalisation. Ainsi, pour le signal d'extinction, le Rapport Signal sur Bruit dépend de la luminance spectrale de la source utilisée. L'utilisation d'une lampe blanche étend la gamme spectrale accessible aux études du proche UV au proche IR en passant par le visible. Néanmoins, la plus faible luminance spectrale d'une lampe blanche

comparée à un laser en fait une source moins efficace que ce dernier pour les mesures SMS. La limite de détection en taille sera donc plus haute avec une lampe qu'avec un laser.

D'une manière générale, le bruit sur notre mesure est de l'ordre de 10^{-4} pour le X/DC.

Remarquons de plus que notre montage SMS utilise un corps noir incohérent comme source de lumière (lampe QTH) et est donc limité en théorie par le bruit de photons qui est blanc (indépendant de la fréquence) et proportionnel à la racine carré du nombre de photons mesurés : $RSB \propto \sqrt{N}$ et comme $N \propto \tau$ alors $RSB \propto \sqrt{\tau}$.

Ainsi, en augmentant le temps d'intégration de la détection synchrone τ, nous avons vérifié qu'il était possible d'augmenter le rapport signal sur bruit de nos mesures. Cependant, celui-ci ne doit pas être trop augmenté puisqu'il est lié à la stabilité de l'expérience en particulier aux dérives de position de la nanoparticule (dues principalement à des dérives thermiques de la platine piézoélectrique, malgré une climatisation et une enceinte fermée). Il faut donc trouver un compromis entre RSB élevé et temps d'intégration pas trop long pour avoir la meilleure sensibilité. Toutes les cartographies présentées dans cette thèse sont réalisées à une constante de temps de 300 ms. Ce choix de constante de temps est principalement motivé par le temps pris par une cartographie qui est de l'ordre de 24 H sur une case entière à une seule longueur d'onde. Les spectres sont réalisés avec une constante de temps soit de 300 ms soit 1 ou 3s au maximum.

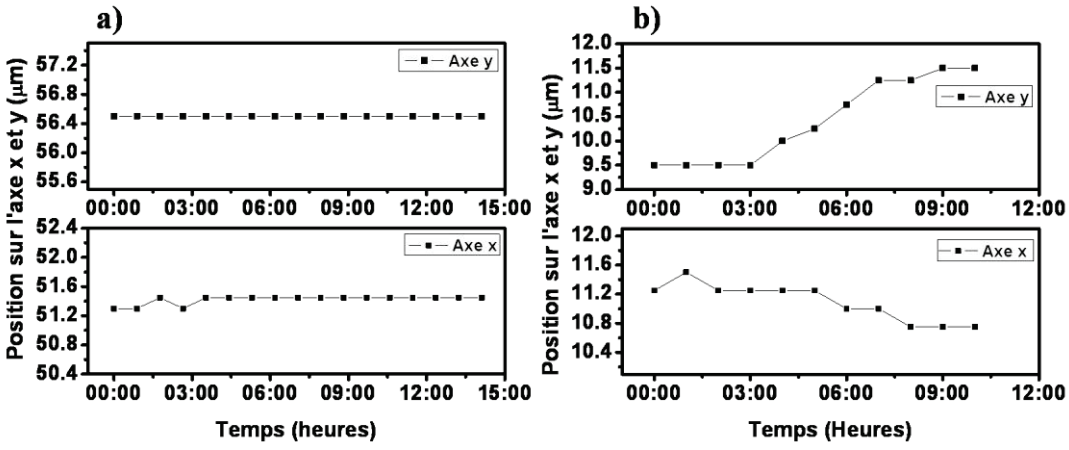

Figure II.20 : a) Evolution temporelle de la position selon les axes x et y en présence de la stabilisation et avec la platine Physik Instrumente.

b) Evolution temporelle de la position selon les axes x et y sans stabilisation et avec la platine MadCitylabs.

La Figure II.20.a présente l'évolution de la position de la particule selon les axes *x* et *y* avec la boîte et la platine Physik Instrumente afin d'en suivre la stabilité en position. On peut donc constater qu'à l'échelle de temps d'une dizaine d'heures environ, les variations en position selon l'axe *x* sont de l'ordre de 100 nm et aucune variation selon l'axe *y* n'est constatée. La Figure II.20.b présente la même expérience réalisée en l'absence de boîte et avec la platine MadCitylabs que j'ai utilisé sur le second montage. Dans cette expérience, les variations en position sont plus importantes et de l'ordre de 2 μm selon l'axe *y* et inférieur au micron selon l'axe *x*.

D'une manière générale, les spectres d'extinction sont obtenus en mesurant à la fois la composante modulée X_f ou X_{2f} et la composante continue *DC*. Or les deux composantes peuvent présenter des bruits entachant la mesure de section efficace. Ainsi chacun contribue au bruit de la mesure que l'on peut résumer par :

$$\Delta\left(\frac{X_{f\ ou\ 2f}}{DC}\right) = \frac{\Delta X_{f\ ou\ 2f}}{DC} + \frac{X_{f\ ou\ 2f}\Delta DC}{DC^2} \qquad (III.11)$$

Dans un premier temps, lors du développement de notre montage, nous utilisions un détecteur (photomultiplicateur à amplificateur intégré) présentant en bruit important qui créait un bruit de l'ordre de 50μV sur la détection synchrone, quelque soit la longueur d'onde étudiée. Comme l'illustre la Figure II 21), le bruit lié à la détection synchrone (premier terme de l'équation II.11) était prépondérant et limitait la détection en particulier pour les longueurs d'onde où la puissance de la lampe diminue. En remplaçant ce détecteur par un photomultiplicateur bas bruit, nous avons grandement amélioré le rapport signal sur bruit et pu diminuer notre limite de détection jusqu'à des sections efficaces de 2500 nm² pour un rapport signal sur bruit de 1.

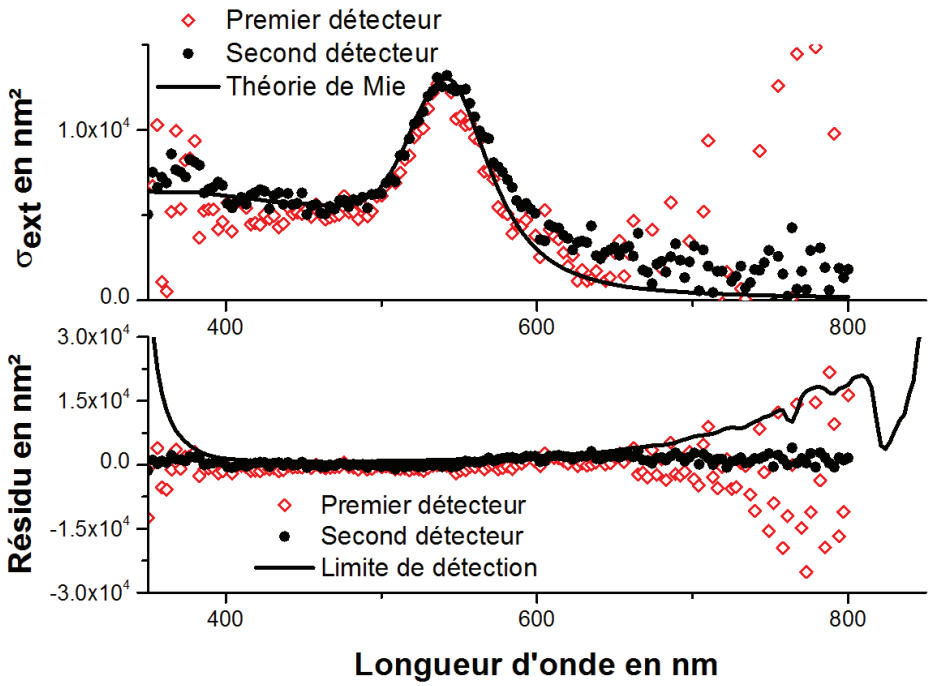

Figure II.21 : Comparaison des signaux SMS sur une particule de 60 nm avec deux détecteurs différents et estimation du bruit (a) Spectre d'extinction pour une nanoparticule d'or de 56 nm de diamètre et la théorie de Mie associée (n = 1,4). (b) Résidu entre les mesures et le spectre théorique. Ceux-ci sont comparés à la limite de détection donnée par un bruit de 50 µV sur la détection synchrone

Ce premier paragraphe nous a permis d'introduire le principe de la technique SMS en extinction. Nous allons maintenant nous intéresser à l'extension du montage SMS à la mesure de la diffusion.

III. Extension du montage à la diffusion

A mon arrivée en thèse, il était possible de réaliser des mesures de section efficace d'extinction absolue, ces mesures étant en très bon accord avec la théorie de Mie pour des nanoparticules sphériques. Comme nous l'avons noté en introduction de ce chapitre, cette signature en extinction est en fait la somme de l'absorption et de la diffusion. Pour répondre à la question concernant l'équivalence entre les réponses en diffusion et en extinction, nous avons décidé de réaliser des mesures en diffusion en utilisant le principe de la technique SMS en particulier en conservant le même montage expérimental. En effet, il existe peu de comparaison entre les mesures réalisées en extinction et celles en diffusion puisqu'il est difficile d'obtenir des mesures quantitatives fiables en diffusion[16-18]. De plus, avec

l'utilisation de la technique SMS, permettant l'obtention de mesures absolues en extinction, on peut se demander s'il sera possible de réaliser des mesures quantitatives en diffusion. Dans cette partie, nous allons dans un premier temps présenter l'extension du montage expérimental pour la mesure de la diffusion. Puis nous nous intéresserons aux signaux attendus, en particulier comment il est possible de réaliser des mesures quantitatives. Enfin, nous présenterons les premiers résultats obtenus sur le cas d'école des nanosphères.

III.1- Dispositif expérimental et principe

Afin de pouvoir comparer les mesures en extinction et en diffusion, il faut avoir un dispositif permettant de réaliser les deux mesures avec le moins de modifications possibles. En particulier, nous voulions profiter du travail réalisé ces dernières années sur le montage SMS en extinction, en particulier sur la modélisation du spot. Ainsi, l'idéal était de conserver exactement le même dispositif d'éclairement de la nanoparticule.

Comme nous l'avons vu en introduction, les deux mesures sont a priori non compatibles, l'une étant réalisée en champ clair et l'autre en champ sombre. Pour pouvoir mesurer la diffusion, une solution serait de collecter la lumière au-delà du cône de focalisation, par exemple en utilisant un objectif de grande ouverture obturé. Or de tels objectifs demandent des distances de travail incompatibles avec l'utilisation d'échantillon en espace libre.

Dans le cadre de la mesure d'extinction, nous avons souligné que l'objectif utilisé était un objectif réflectif (*cf.* Figure II.22 (a)) pour diminuer les aberrations chromatiques. Or ce type d'objectif se présente comme un télescope de type Cassegrain, créant par construction un cône d'ombre dont l'axe est confondu avec l'axe optique. Ainsi, à la sortie de l'objectif, comme l'illustre le schéma ci-dessous, le faisceau présente une tâche sombre en son centre. Nous allons profiter de ce cône d'ombre pour réaliser nos mesures de diffusion. En effet, comme l'illustre la Figure II.22 b), il est possible de collecter la lumière diffusée uniquement dans ce cône d'ombre grâce à un objectif de faible ouverture adapté.

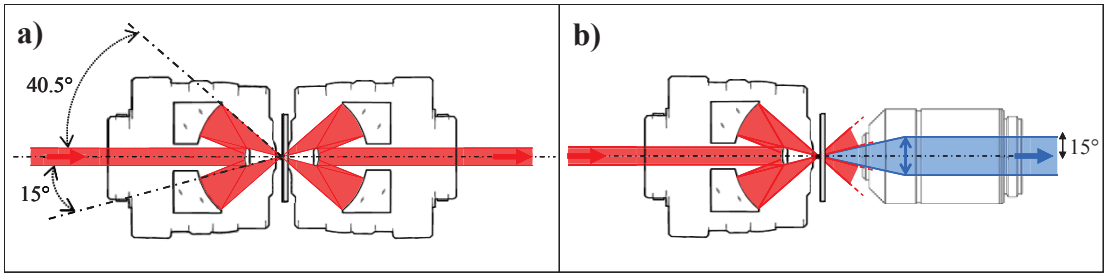

Figure II.22 : a) Schéma de l'ensemble des deux objectifs de microscope réflectifs dans le mode extinction. Seul un cône de lumière compris entre 15° et 40.5° par rapport à l'axe optique est transmis.

b) Schéma de l'ensemble des deux objectifs dans le mode diffusion. Le premier objectif est identique quelque soit le mode choisi : objectif réflectif et le second objectif celui de la collection est un objectif réfractif qui collecte le signal avec un angle allant de 0° à 15°.

D'après les données concernant l'objectif réflectif, ce cône d'ombre possède un angle au sommet de 15°. Nous avons donc choisi pour la diffusion de travailler avec un objectif Olympus x10 (ouverture numérique de 0.25) permettant de collecté la lumière jusqu'à un angle d'environ 14.5°. En théorie, le passage des mesures d'extinction aux mesures de diffusion est relativement simple : il suffit de changer d'objectif de collection par exemple avec une tourelle, en passant d'une forte ouverture à une faible ouverture tout en conservant la modulation spatiale. La technique SMS pourra donc être réalisée en deux temps en enregistrant les signaux modulés normalisés par la puissance incidente (cf. Figure II.23), les puissances collectées pouvant être calibrées quantitativement par la formule (II.9). La mesure de diffusion étant une mesure en champ sombre, il est normal de se demander ce que va donc nous apporter la technique SMS pour ces mesures sur le même montage expérimental.

En effet, la mesure de diffusion se fait habituellement sans signal de fond, et la modulation peut alors paraître inutile.

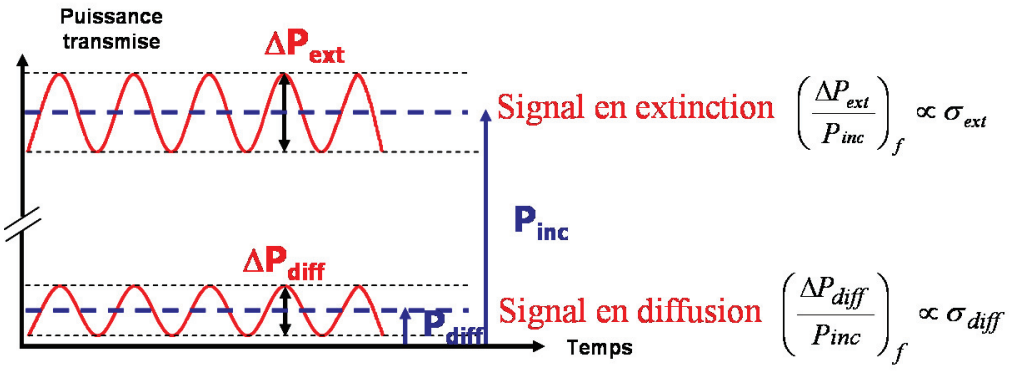

Figure II.23 : Principe de la modulation spatiale pour le mode extinction et diffusion. ΔP_{diff} représente la fraction de puissance diffusée par la nanoparticule collectée et P_{inc} est la puissance incidente moyenne au niveau du photodétecteur dans la configuration extinction.

Même si ce montage permet de passer des mesures d'extinction aux mesures de diffusion, une autre difficulté qui se présente est la différence de niveaux entre les signaux mesurés (Figure II.23). En effet, dans la partie concernant l'extinction, nous avons noté que les

signaux d'extinction étaient de l'ordre de 10^{-3} par rapport au signal continu. Dans le cas de la diffusion, en considérant une particule de 50 nm de rayon, on remarque que la section efficace de diffusion est deux fois plus petite que la section efficace d'extinction (*cf.* Figure II.2). De plus, notre montage ne nous permet que de mesurer la diffusion dans un angle solide réduit. En considérant un diagramme de rayonnement dipolaire, ce cône d'ombre permet de récolter seulement 2,5% de la diffusion totale, soit un signal représentant seulement 10 millionièmes de la puissance totale incidente. Afin de n'avoir aucune modification sur notre détection, nous utilisons en pratique un photomultiplicateur Hamamatsu à bas bruit permettant d'atteindre une telle dynamique.

Nous étudions des nanoparticules déposées sur des grilles de microscopie électronique, qui ont l'avantage d'être transparentes aux électrons et aux photons mais dont l'état de surface (planéité, rugosité) est loin d'être parfait. Ainsi, le substrat lui-même peut induire un fond diffusant (de l'ordre de 10^{-3} par rapport à la puissance incidente dans le cône d'ombre considéré) qui peut empêcher la mesure de la diffusion d'une nanoparticule unique. La modulation spatiale permet alors de soustraire ce fond continu et, comme on le verra dans la suite, d'améliorer grandement le rapport signal sur bruit. Un autre avantage lié à l'utilisation de la technique SMS en diffusion est la possibilité d'utiliser en partie la calibration, à la fréquence f ou à la fréquence $2f$, utilisée en extinction dont la justesse et les limites ont déjà été discutées.

Dans la suite, nous allons décrire la partie dédiée aux mesures de diffusion et d'extinction puis comment il est possible de quantifier la quantité de lumière collectée et la comparer à la section efficace théorique de diffusion.

III.2- Détection des particules et cartographies en diffusion

De manière générale, une étude en diffusion est toujours précédée par une étude en extinction, tout du moins pour le repérage des objets, positions (x_i, y_i) des objets par rapport à l'objectif de focalisation grâce à des cartographies rapides et des cartographies avec oscillation. En particulier, comme l'illustre la Figure II.22, le signal de diffusion est collecté dans le cône d'ombre, ceci signifie qu'il n'y a aucun signal en l'absence de nanoparticule. Il est ainsi difficile de réaliser le réglage de mise au point et l'alignement de l'objectif de collection.

Pour faciliter le passage du mode extinction au mode diffusion, les objectifs que l'on utilise dans les deux modes sont placés sur une tourelle de microscope. Ainsi, si l'on souhaite changer d'objectif, seule une rotation de la tourelle est nécessaire. Cependant, l'alignement est à reprendre car celui-ci est très critique. En toute rigueur, le signal présent sur le photomultiplicateur doit être nul puisque la mesure s'effectue en champ sombre. Ceci n'est cependant pas tout à fait vrai puisque l'échantillon lui-même diffuse légèrement ce qui crée un très faible signal sur le photomultiplicateur (de l'ordre du millivolt pour un volt de signal en champ clair). Il est impossible d'essayer de le maximiser car il conduirait à dérégler l'objectif de collection pour capter une partie de la lumière incidente. La méthode pour réussir l'alignement optique consiste donc à repérer un objet dont la diffusion est importante ou à se placer sur un bord de grille (on détectera alors la lumière diffractée par le bord de grille) tout en oscillant (mode extinction). Il faut vérifier que le signal sur la détection synchrone est très important. Ensuite on passe en mode diffusion en tournant la tourelle et donc en changeant d'objectif. Il suffit ensuite de régler l'objectif de collection en x et y pour l'alignement et le z pour la distance de travail de sorte que le signal sur la détection synchrone soit maximal. Il faut bien veiller à avoir un changement de signe entre les signaux lorsque l'on passe du mode « extinction » au mode « diffusion », correspondant au passage d'un mode de mesure de pertes (extinction) à une mesure de collection de lumière (en présence de diffusion ou diffraction).

Pour faciliter ce réglage, il est possible de visualiser la case et les objets fortement diffusants sur la caméra servant au choix de la case et à la focalisation du spot (Figure II.24). Pour ce faire, on utilise un éclairement par l'objectif de collection afin d'éclairer la case choisie et de la visualiser via la caméra.

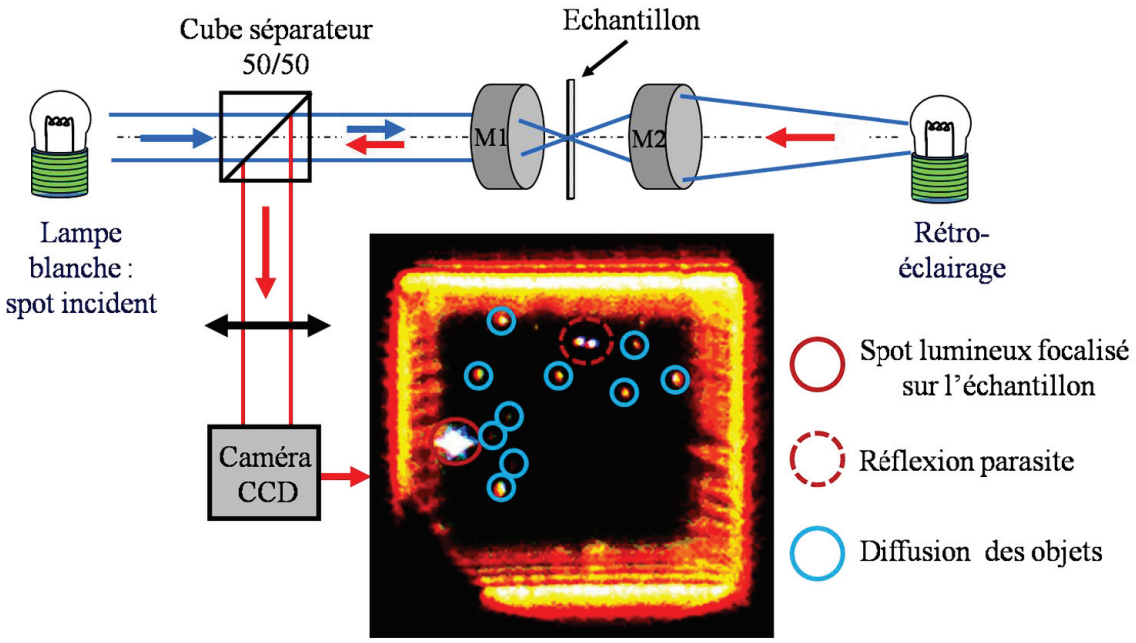

Figure II.24 : Schéma de principe de la visualisation de la case via la caméra et image de la case obtenue en mode diffusion.

On remarque la présence du spot focalisé sur l'échantillon (Figure II.24) et la présence de spots lumineux sur l'échantillon qui correspondent à des particules qui diffusent beaucoup.

Une fois le réglage optimisé, il est possible de réaliser une cartographie sur une zone étudiée au préalable dans le mode extinction (Figure II.25). Si on compare les cartographies en extinction et en diffusion, on remarque des variations relatives de signal suivant le type d'objets observés (deux objets présentant la même quantité de signal en extinction ne présentent plus le même signal en diffusion). Ceci peut s'expliquer par des dépendances différentes avec le volume pour l'extinction et la diffusion. On remarque également un signal important en haut de la cartographie, dû aux bords de la grille.

Grâce à cette technique, on effectue un spectre sur un nano-objet étudié aussi en extinction. En général, après la cartographie dans le mode diffusion, il est fréquent de reprendre légèrement les réglages sur la particule que l'on souhaite étudier pour réaliser un spectre (ceci en particulier à cause des dérives thermiques). Il faut noter que tous ces réglages sont très sensibles et difficiles à effectuer.

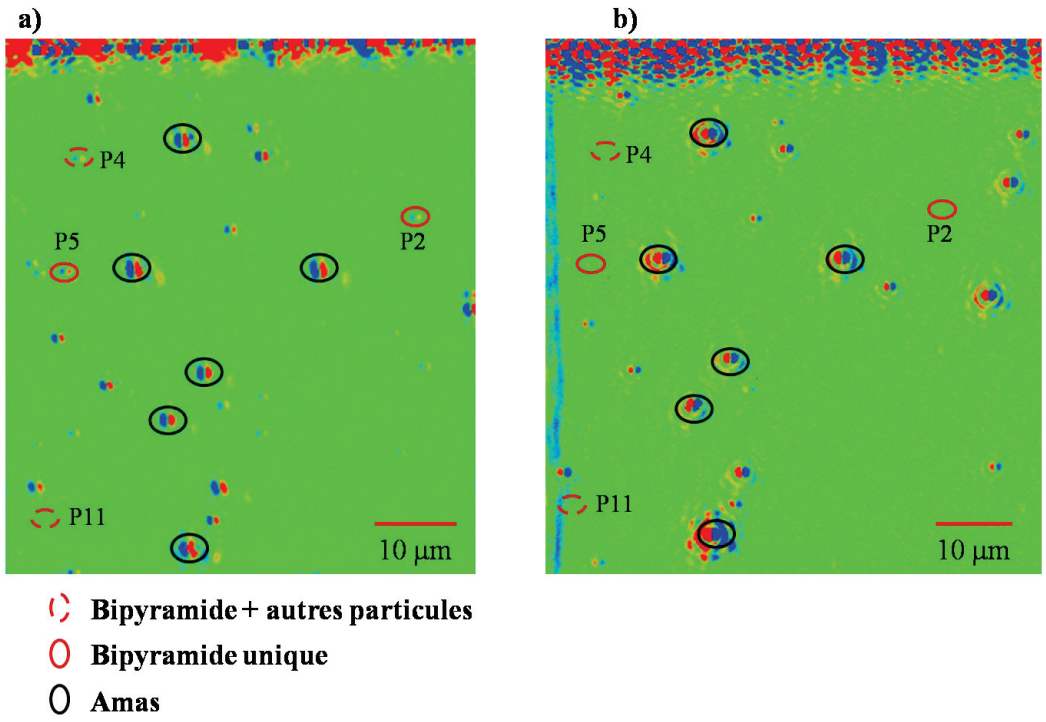

Figure III.25 : a) et b) Cartographie avec oscillations réalisée à la fréquence f dans la configuration extinction (a) et dans la configuration diffusion (b) pour à λ = 750 nm sur une case contenant des bipyramides d'or avec un pas de 0,25 µm en x et y et une constante de temps τ=300ms.

Comme pour les études en extinction, il est possible de réaliser une étude en polarisation. Cependant, une contrainte supplémentaire s'ajoute : il est impossible de placer le polariseur après l'objectif de collection. En effet, puisque l'objectif de collection à un faible grossissement, le cône d'ombre après collimation a une surface de plus d'un cm^2, plus grande que la section d'entrée de notre polariseur. De ce fait si l'on place ainsi le polariseur, une partie de la diffusion détectée ne sera pas transmise. C'est pourquoi il faut le disposer avant l'objectif de focalisation. A chaque changement de polarisation, il faut régler à nouveau la position (x_i, y_i) des objets.

Nous allons dans la suite présenter les résultats obtenus en corrélant extinction et diffusion en décrivant le protocole expérimental adopté. A la vue des signaux de diffusion, nous discuterons de la calibration de ces spectres pour obtenir une mesure quantitative et comment il est possible de remonter à la section efficace de diffusion et la comparer à la théorie de Mie.

III.3- Spectroscopie en diffusion des particules

a. Protocole expérimental

Après avoir repéré les particules intéressantes sur les cartographies, nous avons procédé de la manière suivante pour obtenir les réponses en extinction et diffusion de la nanoparticule voulue:

- On réalise d'abord un spectre de la nanoparticule en extinction, soit à f ou à $2f$, comme on l'a décrit dans la première partie de ce chapitre (§ II.4).

- Suite à ce spectre, on se place à la longueur d'onde présentant le maximum d'extinction (autour de 530 nm par exemple pour une sphère d'or) afin d'obtenir le signal maximum sur la détection synchrone.

- Ensuite, on change l'objectif de collection pour passer en mode diffusion simplement en tournant notre tourelle. On observe alors plus de signal en continu et le signal à la détection synchrone change de signe : en effet, en diffusion, on collecte plus de lumière lorsque la particule est dans le faisceau. Cependant, comme la distance de travail de l'objectif est différente et la mécanique n'est pas assez précise pour assurer un bon alignement du système optique, il faut optimiser les réglages de l'objectif de collection afin d'assurer une collection maximale de la lumière diffusée. On peut aussi vérifier sur le signal de la détection synchrone que la position de la nanoparticule n'a pas dérivé en jouant sur la position de la nanoparticule.

- Après ce réglage, on réalise le spectre de diffusion en enregistrant le signal détecté par la détection synchrone, qui sera ensuite normalisé par le signal continu obtenu en extinction. Il est aussi possible de repasser en mode extinction pour observer si la réponse de la nanoparticule était toujours la même. Ce protocole expérimental permet de limiter toute dérive de la manipulation, non seulement au niveau de la position de la nanoparticule mais aussi du faisceau incident (puissance totale et profil d'intensité).

Un exemple des signaux obtenus est donné dans la Figure II.26. Comme dans le cas de l'extinction, on remarque que le spectre de diffusion présente bien une résonance plasmon autour de 550 nm. Par contre, on remarque une remontée dans la partie UV (position des

interbandes) qui n'est pas attendue en théorie, dont nous discuterons l'origine plus loin dans cette partie.

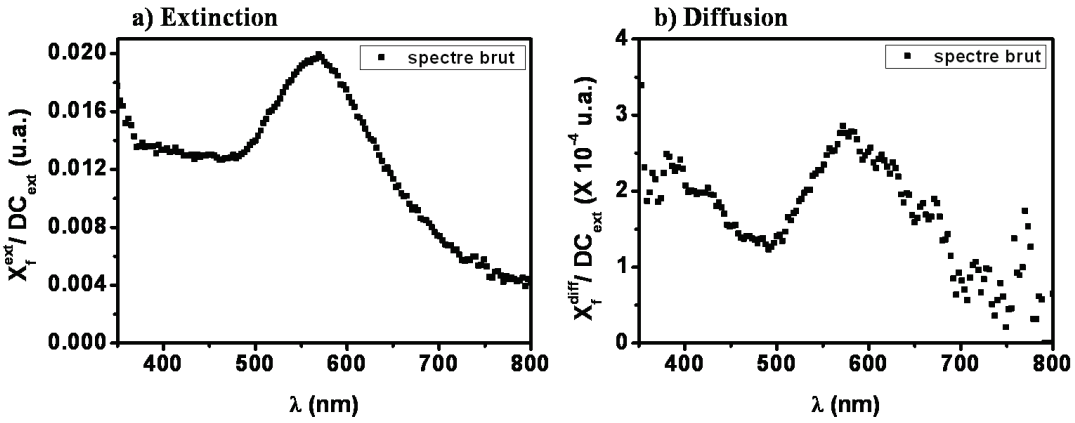

Figure II.26 : Sections efficaces d'extinction a) et de diffusion b) sur une même nano-sphère d'or de diamètre D = 150 nm en unités arbitraires.

Comme dans le cas de l'extinction, il est possible d'appliquer le facteur de calibration $F_{cal}^{f\,ou\,2f}$ (équation II.9) pour remonter à une mesure quantitative. Dans le cas de l'extinction, la variation de signal étant directement proportionnelle à la section efficace d'extinction σ_{ext}, la calibration permet directement d'obtenir cette dernière en nm². Dans le cas de la diffusion, une difficulté supplémentaire apparait puisque toute la puissance diffusée n'est pas mesurée mais seulement la partie collectée. Une des questions qui se pose est de savoir quel est le rapport entre la quantité de lumière diffusée et collectée au cours de l'expérience et la quantité de lumière diffusée dans l'espace entier (4π stéradians).

b. Facteur de calibration

Pour déterminer la quantité de diffusion collectée, il faut introduire le diagramme angulaire de diffusion S_{diff} de la nanoparticule considérée, provenant des paramètres de Stokes[5], donnant le rapport entre l'intensité diffusée dans une direction et l'intensité incidente. La section efficace de diffusion peut alors s'écrire sous la forme :

$$\sigma_{diff} = \frac{1}{k^2}\iint_{4\pi} S_{diff}(\Omega)\cdot d\Omega \qquad (III.12)$$

où Ω est l'angle solide, et k est le vecteur d'onde.

Expérimentalement, la puissance de diffusion collectée peut s'écrire sous la forme :

$$P_{diff}(\Delta\Omega) = \frac{1}{k^2}\iint_{\Delta\Omega} S_{diff}(\Omega)\, I_0(x_0, y_0)\cdot d\Omega \qquad (III.13)$$

où $\Delta\Omega$ représente le cône de l'objectif de collection (de 0 à 15° dans notre expérience), et I_0 l'intensité au niveau de la nanoparticule. En faisant le rapport des deux quantités, on obtient :

$$P_{diff}(\Delta\Omega) = \alpha_{diff}^{corr}(\Delta\Omega)\, \sigma_{diff}\, I_0(x_0, y_0) \qquad (III.14)$$

avec
$$\alpha_{diff}^{corr}(\Delta\Omega) = \frac{\iint_{\Delta\Omega} S_{diff}\cdot d\Omega}{\iint_{4\pi} S_{diff}\cdot d\Omega} \qquad (III.15)$$

La formule II.14 est donc similaire à celle obtenue pour l'extinction au facteur de correction près α_{diff}^{corr} correspondant à la quantité de lumière diffusée collectée

Dans le cadre de la technique SMS, nous avons vu dans la partie II.4 de ce chapitre que le signal obtenu sur la détection synchrone pouvait s'exprimer comme les composantes de Fourier du profil d'intensité du spot. Dans le cas de la diffusion, il est possible d'utiliser le même formalisme. En effet, on peut écrire, par exemple pour la composante du signal à f :

$$X_f(\lambda)_{diff} \propto -\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{2}{T}\int_{-T/2}^{T/2}\left[\frac{1}{k^2}\iint_{\Delta\Omega} S_{diff}(\Omega)\, I_0(x_0, y_0)\cdot d\Omega\right].\sin(2\pi ft)dt\right] \qquad (III.16)$$

Ce signal est proportionnel à la puissance diffusée mais dépend aussi de la réponse spectrale du système de détection. Afin de s'affranchir de cette réponse, comme on l'a fait dans le cas de l'extinction, il est possible de normaliser ce signal par le signal continu DC_{ext} obtenu en extinction, qui est lui même proportionnel à la puissance incidente dans les mêmes proportions. Avec cette normalisation et en utilisant la formule II.15, on obtient :

$$\begin{cases} \sigma_{diff} = F_{cal}^{f}(\lambda)\times\dfrac{1}{\alpha_{diff}^{corr}(\lambda)}\times\dfrac{X_f(\lambda)_{diff}}{DC_{ext}} \\ \sigma_{diff} = F_{cal}^{2f}(\lambda)\times\dfrac{1}{\alpha_{diff}^{corr}(\lambda)}\times\dfrac{X_{2f}(\lambda)_{diff}}{DC_{ext}} \end{cases} \qquad (III.17)$$

où $F_{cal}^{f,2f}$ sont les facteurs de calibration définis par la formule II.9. et α_{diff}^{corr} le facteur correctif lié au cône de collection. Il reste donc à déterminer ce facteur correctif α_{diff}^{corr} ce qui est le but du paragraphe suivant.

III.4- Diagramme de diffusion des nanoparticules

Le but de ce paragraphe est d'estimer le facteur correctif α_{diff}^{corr} en fonction des nanoparticules étudiées (forme et taille). L'hypothèse utilisée ici pour estimer ce pourcentage est que l'excitation est effectuée par une onde plane (approximation locale). Notons qu'il aurait été possible de tenir compte du caractère convergent du faisceau incident en utilisant une décomposition en ondes planes[14]. Nous avons vérifié que cette correction n'apporte pas de modifications significatives des résultats présentés.

Tout d'abord, nous allons définir les notations nécessaires à la compréhension et en particulier la notion de plan de diffusion, à partir des notations du Bohren[5]. Dans ce modèle, on définit la propagation de l'onde incidente selon l'axe z. La particule se trouve à l'origine du système de coordonnées cartésiennes. Le plan de diffusion est défini par la direction de la diffusion $\vec{e}_r$ et la direction de propagation $\vec{e}_z$. Dans le cas particulier où $\vec{e}_r = \pm\vec{e}_z$, tout plan contenant l'axe z est un plan de diffusion.

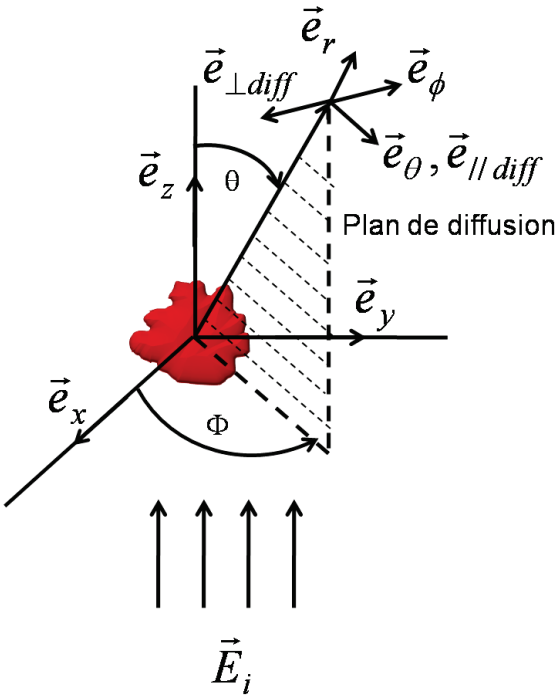

Figure II.27 : Schéma illustrant la diffusion par une particule arbitraire[5].

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons déterminer le facteur α_{diff}^{corr} pour différentes géométries, en allant de la géométrie la plus simple aux objets plus complexes.

a. Cas des particules sphériques

Dans le cas de particules sphériques (*D*), le pourcentage de diffusion collecté avec l'objectif $\alpha_{diff}^{corr}(\Delta\Omega, D, \lambda)$ peut être calculé exactement en utilisant la théorie de Mie. Pour les particules sphériques, deux types de tailles peuvent être différenciés, les petites nanoparticules ($D << \lambda$) et les particules de plus grosses tailles. Pour les nanoparticules sphériques de petites tailles comparées à la longueur d'onde, il est possible de tracer en polaire la distribution de la lumière diffusée pour une polarisation du champ incident parallèle ou perpendiculaire au plan de diffusion et non polarisé (*cf.* Figure II.28)

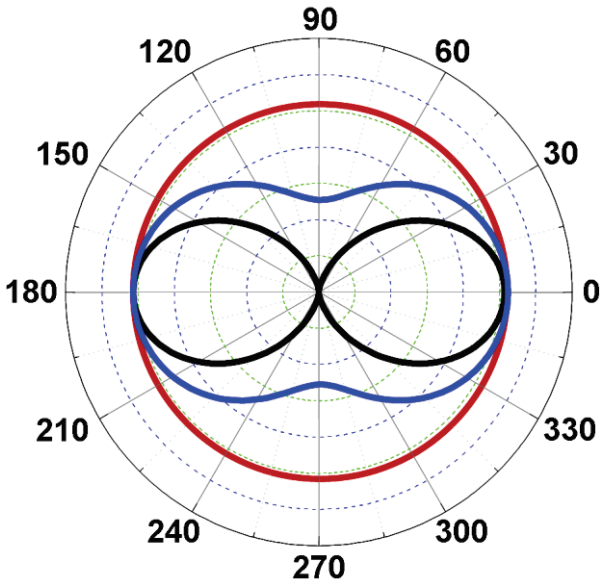

Figure II.28 : Distribution angulaire de la lumière diffusée par une sphère d'or D = 10 nm : lumière incidente polarisée parallèlement (en noir) et perpendiculairement (en rouge) et non polarisée (en bleu) au plan de diffusion.

Dans ces conditions, on retrouve le diagramme de rayonnement d'un dipôle, proportionnel à cos(θ). Ainsi, pour une polarisation parallèle au plan de diffusion, la distribution angulaire est symétrique. Il y a donc autant de diffusion vers l'avant (à 0°) que vers l'arrière (à 180°). Pour une polarisation perpendiculaire au plan de diffusion, la distribution angulaire de diffusion est isotrope dans tout l'espace. Dans le cas d'une lumière non polarisée on obtient une sorte de « cacahuète » pour la distribution de la diffusion.

Quelque soit la longueur d'onde, pour les polarisations perpendiculaires et parallèles au plan de diffusion, à 0° et 180°, la quantité de diffusion est toujours la même. Ceci est dû à la symétrie de la sphère et qu'il n'y a pas d'effet de retard sur le champ, la particule étant petite par rapport à la longueur d'onde.

Dans le cas d'objets de plus grosses tailles (par exemple D = 150 nm), on n'observe plus cette symétrie, à savoir que la distribution angulaire de diffusion est différente entre celle qu'il y a vers l'avant et celle vers l'arrière (*cf.* Figure II.29).

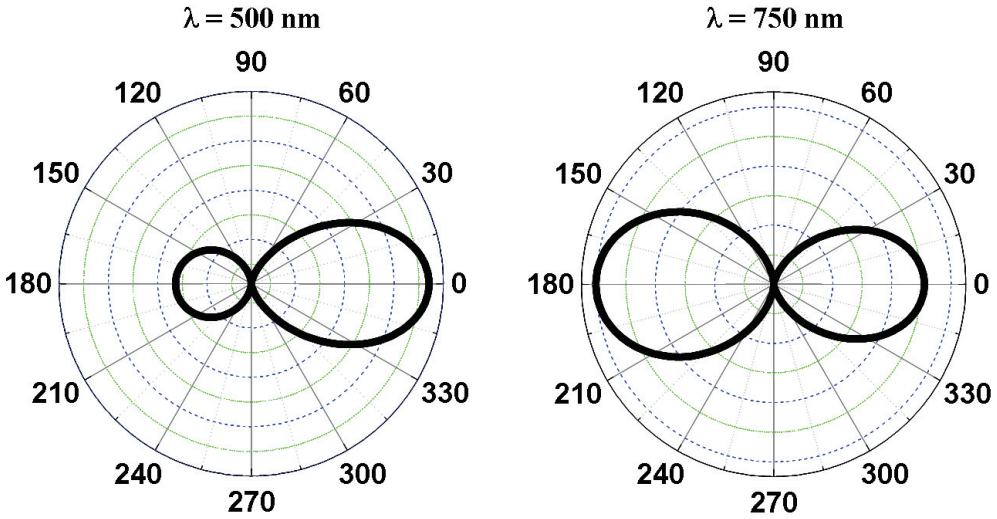

Figure II.29 : Distribution angulaire de la lumière diffusée par une sphère d'or D = 150 nm en lumière incidente polarisée parallèlement au plan de diffusion à deux longueurs d'onde différentes.

Comme le montre la Figure II.29, suivant la longueur d'onde, la diffusion est plus importante vers l'avant que vers l'arrière dans la région des interbandes de l'or et c'est le phénomène inverse dans la partie rouge de la gamme spectrale (750 nm).

A partir de ces calculs, en intégrant les diagrammes de diffusion en lumière non polarisée, il est possible de connaître la quantité de diffusion collectée dans notre expérience en fonction de la longueur d'onde λ (Figure II.30).

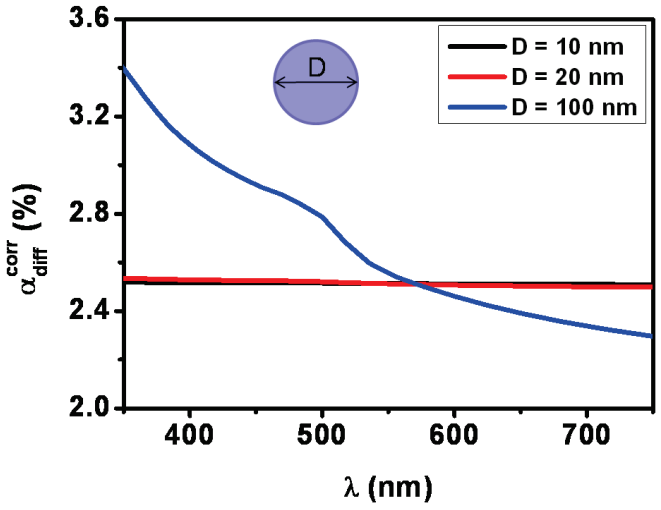

Figure II.30 : Pourcentage de diffusion collectée α_{diff}^{corr} en fonction de la longueur d'onde λ pour différentes tailles D de sphères, D = 10 nm en noir, D = 20 nm en rouge et D = 100 nm en bleu.

Cette figure illustre que pour les petites tailles de nanoparticules D < 20 nm, le pourcentage de diffusion collectée α_{diff}^{corr} ne varie pas en fonction de la longueur d'onde λ et est de l'ordre de 2,5%. Cependant, ceci n'est plus vrai dans le cas des particules de plus grosses tailles D = 100 nm par exemple, on observe une décroissance du pourcentage lorsque la longueur d'onde varie du proche UV au rouge. Ainsi avec une augmentation de la longueur d'onde on remarque une diminution du pourcentage de diffusion. Il faut noter que la valeur moyenne se trouve toujours aux alentours des 2,5%.

b. Cas des sphéroïdes

Dans le cas de particules sphéroïdales (a, b, c) de petites tailles ($D << \lambda$), il est possible de calculer la quantité de diffusion collectée $\alpha_{diff}^{corr}(\Delta\Omega, a, b, c, pol, \lambda)$ à l'aide de l'approximation quasi-statique ou à l'aide de calculs numériques (DDA, COMSOL). Ce facteur correctif est en général très proche de celui d'une sphère de même volume.

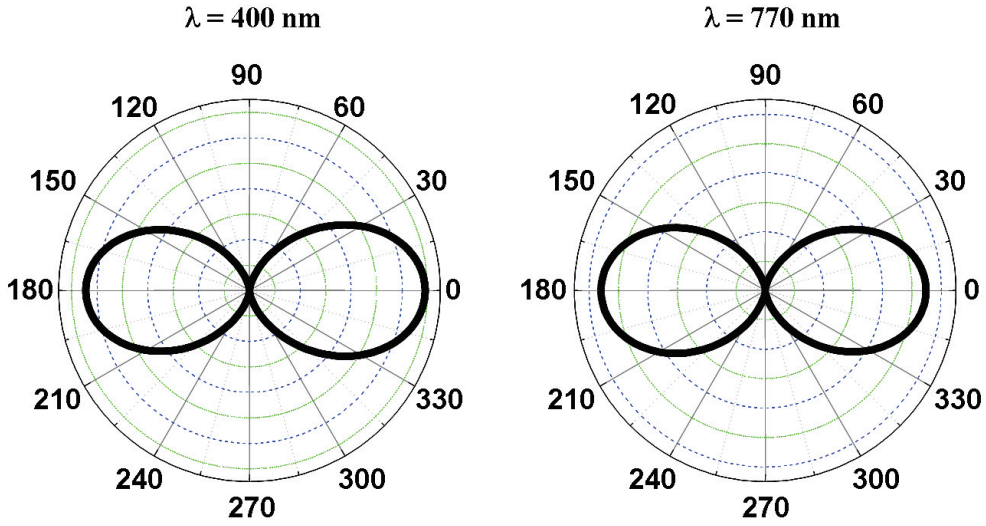

Figure II.31 : Distribution angulaire de la lumière diffusée par une ellipsoïde d'or (a = 50 nm et b = c = 20 nm les demi-axes de l'objet), en lumière incidente polarisée parallèlement au plan de diffusion à deux longueurs d'onde différentes.

c. Cas de particules de formes quelconques

Dans le cas de particules de formes quelconques, $\alpha_{diff}^{corr}(\Delta\Omega, taille, \lambda, pol)$ peut être calculé numériquement (DDA, COMSOL) en prenant en compte la forme réelle ou approchée de la particule suivant la complexité[19].

Finalement, quelque soit la particule étudiée, la condition nécessaire pour que la calibration soit possible est la connaissance de la géométrie (3D) de l'objet. Pour cela, une étude en MET ou tomographie s'avère nécessaire.

Il est donc possible de comparer la quantité de diffusion collectée α_{diff}^{corr} en fonction de la forme des objets (sphère, ellipsoïde et bipyramide).

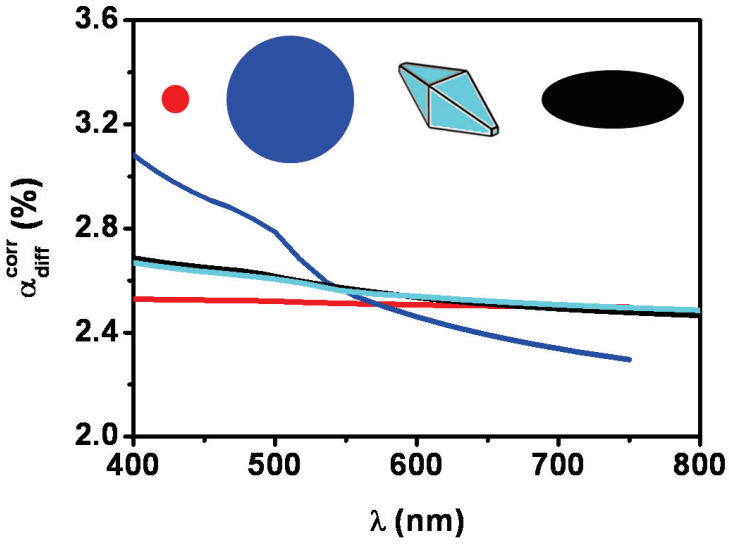

Figure II.32 : Pourcentage de diffusion collectée α_{diff}^{corr} en fonction de la longueur d'onde λ pour différentes formes de particules : sphères en rouge D = 20 nm et bleu D = 100 nm, ellipsoïde en noir et bipyramides en cyan.

La Figure II.32 présente le pourcentage de diffusion collecté α_{diff}^{corr} en fonction de la longueur d'onde pour différentes formes d'objets. Cette courbe montre que plus l'objet est volumineux, plus le diagramme de diffusion est important vers l'avant pour les plus petites longueurs d'onde. Cette tendance peut s'interpréter comme étant dû aux effets retards, plus importants aux courtes longueurs d'onde. Finalement, la forme de la particule ne semble pas intervenir fortement dans la quantité de diffusion collectée. Ainsi dans une première approximation, on pourra considérer le cas d'une sphère de même volume pour estimer le pourcentage de diffusion. Le volume est donc le paramètre le plus important lors de la calibration des signaux de diffusion.

Notons cependant que, lorsque l'objet est orienté dans l'espace, par exemple pour une bipyramide inclinée de 20° par rapport au plan xy, le diagramme de diffusion va être différent de celui d'une bipyramide dont l'axe de révolution est selon y (Figure II.33).

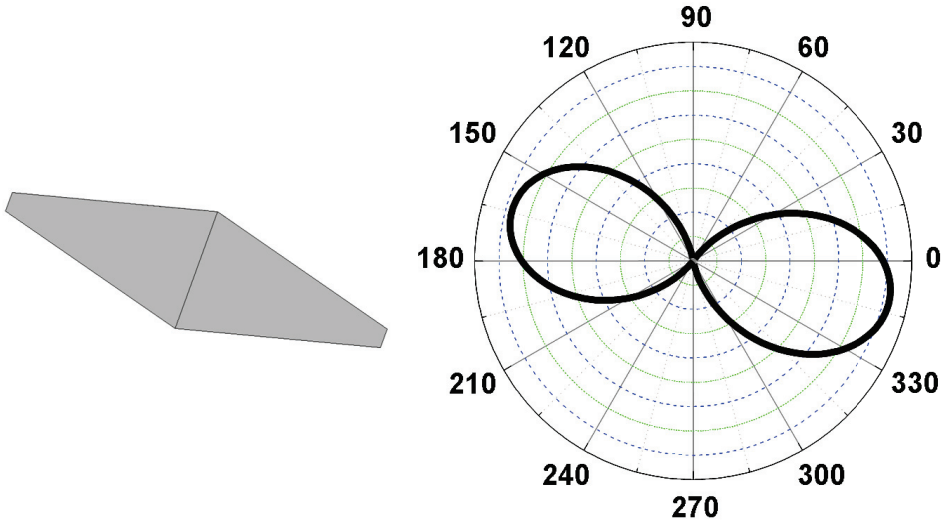

Figure II.33 : Diagramme de diffusion d'une bipyramide inclinée de 20° par rapport au plan xy et sa représentation.

Comme le montre la Figure II.33, le maximum de la diffusion ne sera pas collecté à 0° ou 180° mais à 160° et 340°. Ainsi, l'orientation de l'objet dans l'espace a une influence non négligeable sur le diagramme de diffusion de celui-ci.

Il faut noter que les résultats obtenus ici ne sont pas fondamentalement différents si l'on tient compte de la nature fortement convergente du faisceau excitateur[14].

III.5- Limites des mesures

a. Limites de la calibration

Finalement, les paragraphes précédents montrent qu'il est possible de remonter à la section efficace de diffusion au prix de nombreux efforts. Nous venons de voir dans la partie précédente que le facteur de correction α_{diff}^{corr} nécessite une connaissance *a priori* du volume de la nanoparticule étudiée ce qui est une première limite à notre calibration. D'autre part, comme dans le cas de l'extinction, la calibration de la diffusion dépend de la connaissance du profil d'intensité ce qui entraîne un cumul des erreurs possibles. De plus, pour le moment nous ne savons pas quel est l'effet du substrat sur le diagramme de rayonnement et donc le pourcentage de diffusion collectée α.

Il est ainsi très difficile voire impossible d'obtenir une calibration donnant des résultats à mieux que 30%. Néanmoins, la calibration obtenue avec la technique SMS permet d'avoir une information quantitative, plus précise que les mesures de diffusion en champ sombre et

permet d'obtenir l'ordre de grandeur et les tendances de la section efficace de diffusion en fonction de la longueur d'onde.

Pour résumer, remonter à des sections efficaces de diffusion quantitatives s'avère possible si l'on connaît le diagramme de diffusion de la particule. Pour calibrer les signaux de diffusion, il faut procéder par étape. La première étape consiste à réaliser un spectre d'extinction sur la nanoparticule que l'on souhaite étudier. La comparaison avec la théorie de Mie (dans le cas de particule sphérique) nous permet de remonter à la taille de celle-ci. La seconde étape est de calculer le diagramme angulaire de la particule. Cela nous permet de connaître le pourcentage de diffusion collecté pour toutes les longueurs d'onde. Pour la dernière étape, nous devons appliquer la calibration avec le facteur correctif adéquat

Notons que l'intérêt de cette technique porte sur des objets où l'absorption et la diffusion sont du même ordre de grandeur. En effet, si $\sigma_{abs} << \sigma_{diff}$, il n'y a peu d'intérêt de comparer les mesures d'extinction et de diffusion puisque elles vont donner la même valeur. *A contrario, s*i $\sigma_{abs} >> \sigma_{diff}$, la mesure de diffusion sera difficile et l'extinction sera dominée par l'absorption. L'intérêt premier de la comparaison des deux mesures réside dans les différences spectrales entre σ_{ext} et σ_{diff} notamment lorsque leurs ordres de grandeur sont semblables ou lorsque l'on veut discriminer quel processus (diffusion ou absorption) domine la réponse spectrale de la nanoparticule.

b. Limites de détection

Tout comme dans le cas de l'extinction, le rapport signal sur bruit (RSB) peut être augmenté en augmentant le temps de pause sur la détection synchrone τ.

Comme nous l'avons expliqué auparavant, nous sommes limités par le bruit résiduel sur le signal de la détection synchrone. Actuellement, en diffusion, le bruit est de l'ordre de 5 µV à une constante de 300 ms, ceci conduit à une limite de détection vers $\frac{X_f^{diff}}{DC_{ext}} \approx 10^{-5}$ au maximum du spectre de notre lampe. Dans une première approximation, en considérant que la quantité de diffusion collectée est de 2,5% et en utilisant la calibration, il est possible de remonter à la limite de détection des signaux expérimentaux attendus (*cf.* Figure. II.34).

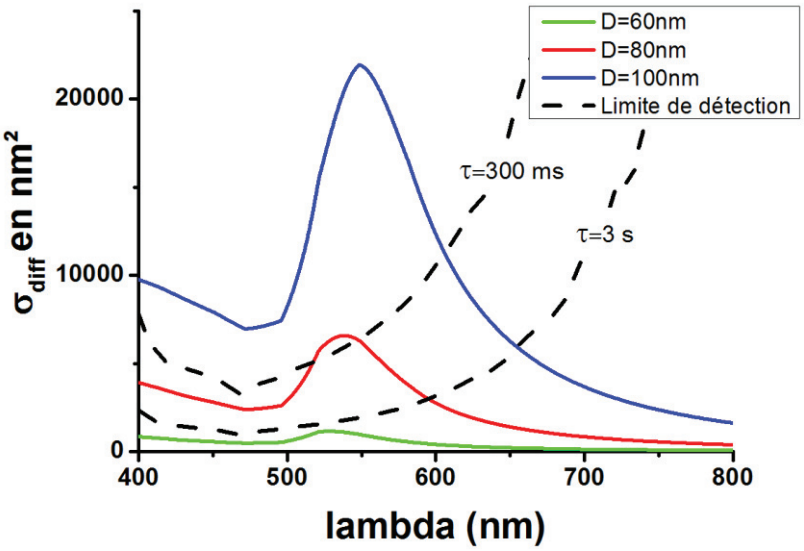

Figure II.34 : limites de détection (RSB=1) pour des constantes de temps τ de 300ms et 3s comparés aux sections efficaces théoriques de diffusion.

La Figure II.34 présente les sections efficaces de diffusion que l'on peut espérer observer avec l'expérience de diffusion. Pour des tailles inférieures à D = 80 nm, il s'avère difficile de mesurer la diffusion.

IV. Etude d'un cas modèle : nanosphère d'or

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux nanoparticules sphériques d'or de grandes tailles (100 et 150 nm de diamètre), qui présentent l'avantage de posséder une forte section efficace de diffusion. De plus, le choix d'étudier des particules sphériques est délibéré et nous permettra d'utiliser la théorie de Mie pour modéliser leur réponse optique.

IV.1- Détection des nanoparticules en extinction et en diffusion

A l'aide du montage expérimental décrit sur la Figure II.9, on peut réaliser une cartographie en extinction pour localiser la position des particules. Ensuite, on réalise un spectre d'extinction sur une des particules que l'on souhaite étudier. Il faut ensuite passer dans le mode diffusion et donc changer d'objectif de collection (réfractif X10) par la méthode décrite dans la partie précédente. Ceci est la partie la plus délicate de l'expérience. Une fois le réglage effectué, il est possible de réaliser des cartographies.

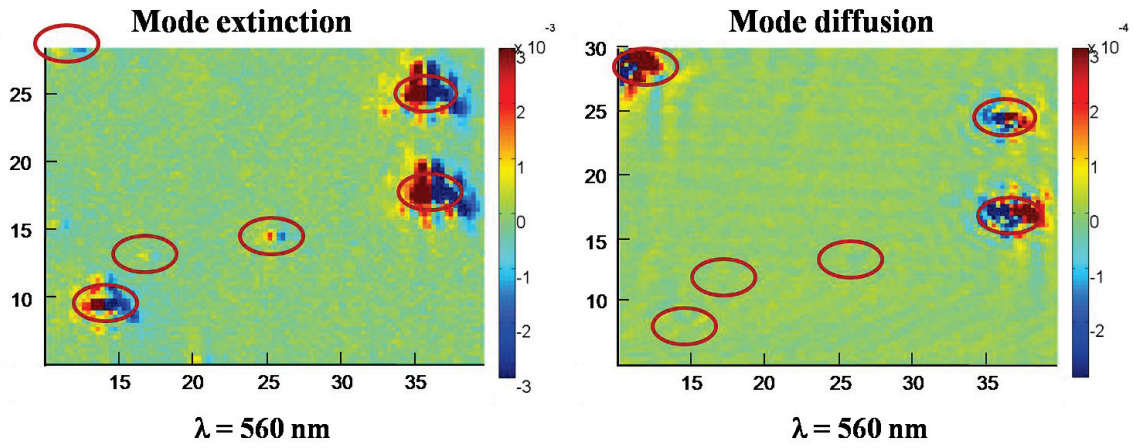

Figure II.35 : Deux cartographies faibles résolutions obtenues en extinction pour celle de droite et en diffusion pour celle de gauche sur le même échantillon composé de nanoparticule sphériques d'or de 150 nm de diamètre environ. L'échelle en x et y est en µm.

La Figure II.35 présente deux cartographies réalisées sur la même zone d'un échantillon (longueur d'onde de 560 nm) dans le mode extinction et dans le mode diffusion. On constate une inversion de couleur qui est du au fait qu'en diffusion il y a une augmentation de signal lorsque la particule est sous le faisceau alors qu'en extinction le signal détecté diminue.

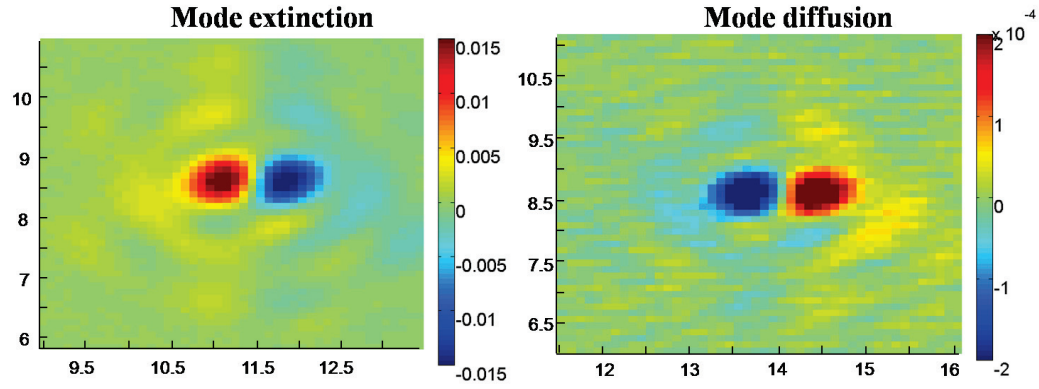

Figure II.36 : Deux cartographies zoomées sur une nanoparticule sphérique d'or de 150 nm de diamètre obtenues en extinction pour celle de droite et en diffusion pour celle de gauche à une longueur d'onde de 550nm. L'échelle en x et y est en µm.

La Figure II.36 présente deux cartographies zoomées sur une nanoparticule d'or de 150 nm de diamètre dans le mode extinction et dans le mode diffusion. On remarque que les deux lobes sont symétriques et de la même forme, confirmant la qualité du spot optique.

Après avoir réalisé des cartographies dans le but de repérer la position exacte des particules, nous pouvons réaliser des spectres sur une particule choisie pour son signal à la longueur d'onde d'étude.

Une fois les spectres bruts enregistrés, il est nécessaire de les calibrer pour obtenir des sections efficaces des processus d'extinction et de diffusion.

IV.2- Calibration des spectres de diffusion : mesures de sections efficaces de diffusion quantitatives

a. Spectres bruts en extinction et en diffusion et calibration de l'extinction

Avant de réaliser la calibration de la diffusion, il faut d'abord calibrer le spectre d'extinction correspondant afin d'estimer la taille de la particule, dans le but de pouvoir simuler son diagramme de rayonnement de diffusion et aussi calibrer cette dernière.

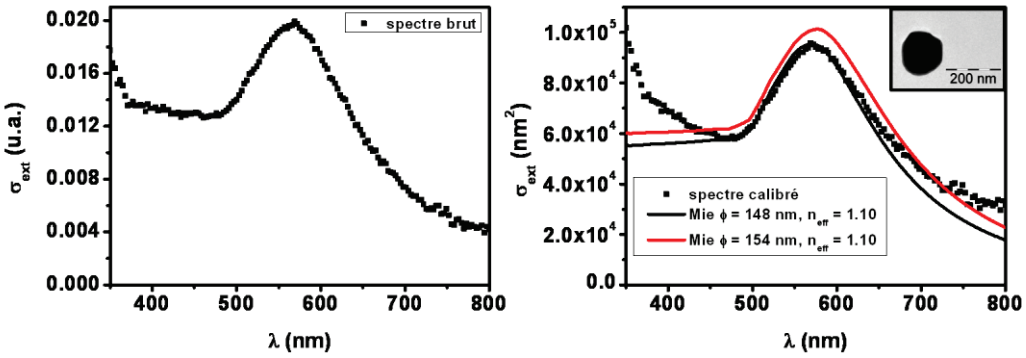

Figure II.37 : Spectres brut et calibré respectivement à gauche et à droite. Le spectre calibré est comparé à la théorie de Mie avec la fonction diélectrique de l'or issue de la table de Johnson&Christy pour une particule sphérique de diamètre Φ=148 nm ou Φ=154 nm et un milieu d'indice n=1.10. L'image MET de la nanoparticule étudiée est présentée en encadré.

La Figure II.37 présente la section efficace d'extinction absolue (après calibration) et la comparaison avec la théorie de Mie. L'ajustement avec la théorie de Mie correspond à une nanoparticule sphérique dont le diamètre est de Φ = 148 nm et un milieu d'indice de n = 1,10. La corrélation avec la microscopie électronique en transmission a été effectuée également et on obtient un diamètre Φ = 154 nm en très bon accord avec la mesure optique.

Cette étape effectuée, il reste à calibrer le spectre de diffusion. Pour ce faire, il faut calculer le pourcentage de diffusion effectivement récupéré par l'objectif de collection

facteur $\alpha(R,\lambda)$. Comme évoqué au dessus, ce pourcentage dépend de la longueur d'onde et de la particule étudiée.

b. Calcul du facteur géométrique associé aux nanoparticules étudiées et obtention d'une section efficace de diffusion quantitative

Connaissant la taille de la nanoparticule étudiée en optique, on peut simuler le diagramme de rayonnement pour cette taille de particule et connaître le pourcentage de diffusion collecté avec notre montage expérimental. Notons qu'ici nous avons tenu compte de la convergence du faisceau pour déterminer le pourcentage de diffusion collecté.

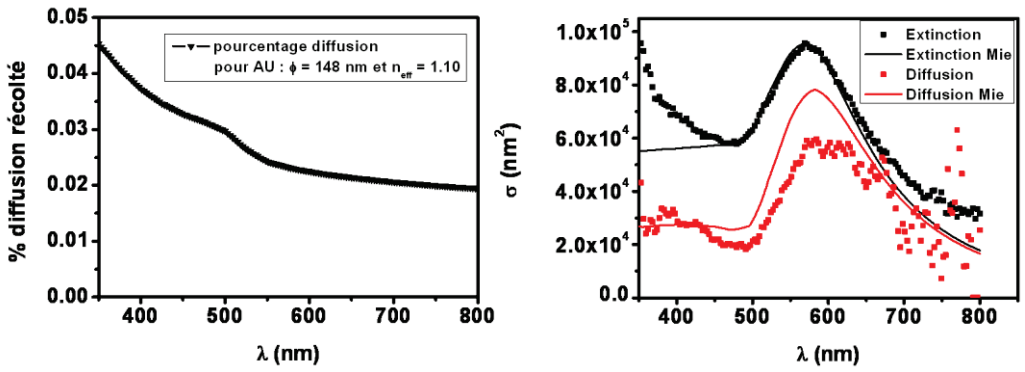

Figure II.38 : Pourcentage de diffusion collecté avec le montage expérimental pour une nanoparticule sphérique de diamètre Φ = 148 nm et un milieu d'indice n = 1,10 (à gauche) et les spectres calibrés en extinction et en diffusion (à droite). Les spectres calibrés sont comparés à la théorie de Mie avec la fonction diélectrique de l'or issue de la table de Johnson&Christy pour une particule sphérique de diamètre Φ = 148 nm et un milieu d'indice n = 1,10

Comme le montre la Figure II.38, les résultats expérimentaux sont en bon accord avec la théorie de Mie. En particulier, nous avons fait le choix de conserver les paramètres de l'ajustement réalisé sur l'extinction pour évaluer la section efficace de diffusion. Les mesures de diffusion sont légèrement en dessous des signaux espérés, peut-être à cause d'un réglage non optimal de la collection. En tout cas, les deux spectres montrent tous deux une résonance autour de 570 nm et le rapport entre les réponses dans les interbandes et à la résonance plasmon semble respecté.

Finalement, ce résultat confirme la possibilité d'obtenir des mesures de sections efficaces de diffusion quantitatives sur des nano-sphères d'or de diamètre Φ = 150 nm.

IV.3- Résultats obtenus sur des nanoparticules sphériques d'or de diamètre Φ=100 nm

Comme le montre la partie précédente, on arrive à détecter des nanoparticules en extinction et en diffusion. Il est également possible de remonter à la section efficace d'extinction absolue et d'obtenir une section efficace de diffusion quantitative. Cependant, les tailles étudiées (Φ ≅ 150 nm) sont relativement grosses. Il est donc intéressant de savoir s'il est possible de détecter des tailles plus petites. Ceci a été réalisé pour des nanoparticules sphériques de diamètre Φ ≅ 100 nm.

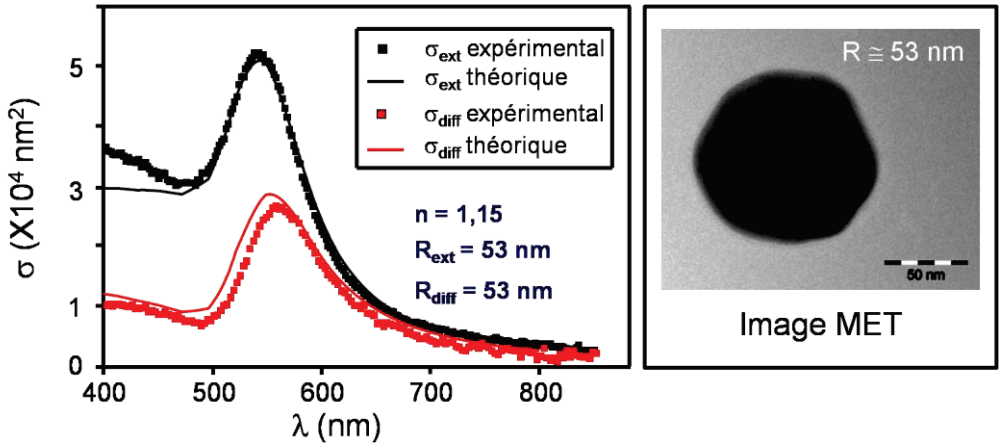

Figure II.39 : Spectres présentant à la fois la section efficace absolue d'extinction (en noir) et la section efficace quantitative de diffusion (en rouge) comparés à la théorie de Mie pour une particule sphérique de diamètre Φ=106 nm et un milieu d'indice n=1.15. L'image MET de la nanoparticule étudiée est présentée en encadré à gauche.

Ainsi, la Figure II.39 montre que l'on est également capable de réaliser des spectres sur des nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre. On remarque également que l'on a un bon accord entre les mesures en extinction et la corrélation avec la microscopie électronique en transmission. De plus, la mesure en diffusion donne une valeur quantitative de la section efficace de diffusion[20].

Comme ce qui a été évoqué précédemment, la quantité de diffusion collectée dans les angles de collection du montage est dépendante de la nanoparticule étudiée et de la longueur d'onde (Figure II.30 partie III.3).

Finalement, pour des nanoparticules sphériques de tailles supérieures ou égales à 100 nm de diamètre, nous sommes capables de remonter à la fois à la section efficace d'extinction absolue et à la section efficace de diffusion quantitative. Le manque de précision sur cette dernière provient principalement de l'incertitude sur le pourcentage réel de diffusion collectée qui dépend des angles de collection. Ceux-ci peuvent légèrement varier suivant le réglage utilisé. Pour améliorer cette mesure, il faudrait connaître avec une grande précision les angles de collection qui varient en théorie de 0 à 15° pour un réglage optimal

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré que la technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale permet, grâce à une lampe blanche, de réaliser l'étude optique de nanoparticules uniques sur une large bande spectrale. Il est donc possible de mesurer l'extinction et la diffusion sur un même objet avec le même montage expérimental. Cette technique peut également être couplée à la Microscopie Electronique en Transmission. Ceci permet une caractérisation complète des nano-objets étudiés en déterminant des paramètres tels que leur taille, leur forme et leur section efficace d'extinction absolue et de diffusion quantitative.

Ces techniques ont donc pu être appliquées afin de faire l'étude optique de nano-objets variés tels que des bipyramides d'or, des échantillons nano-lithographiés de platine, palladium et chrome. Ces études vont faire l'objet des deux prochains chapitres.

Références

1. Jain, P. K.; Huang, X. H.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A., Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine. *Acc. Chem. Res.* **2008,** 41, (12), 1578-1586.

2. Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayad, M. A., Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems. *Plasmonics* **2007,** 2, (3), 107-118.

3. Huang, X. H.; Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A., Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostic and therapy. *Nanomedicine* **2007,** 2, (5), 681-693.

4. Huang, X. H.; Neretina, S.; El-Sayed, M. A., Gold Nanorods: From Synthesis and Properties to Biological and Biomedical Applications. *Adv. Mater.* **2009,** 21, (48), 4880-4910.

5. Bohren, C. F.; Huffman, D. P., *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley: New York, 1983.

6. Arbouet, A.; Christofilos, D.; Del Fatti, N.; Vallée, F.; Huntzinger, J. R.; Arnaud, L.; P.Billaud; Broyer, M., Direct Measurement of the Single-Metal-Cluster Optical Absorption. *Physical Review Letters* **2004,** 93, (12), 127401.

7. Billaud, P.; Huntzinger, J.-R.; Cottancin, E.; Lermé, J.; Pellarin, M.; Arnaud, L.; Broyer, M.; Del Fatti, N.; Vallée, F., Optical extinction spectroscopy of single silver nanoparticles. *European Physical Journal D* **2007,** 43, 271-274.

8. Sönnischen, C.; Geier, S.; Hecker, N. E.; Plessen, G. v.; Feldmann, J.; Ditlbacher, H.; Lamprecht, B.; Krenn, J. R.; Aussenegg, F. R.; Chan, V. Z.-H.; Spatz, J. P.; Möller, M., Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy. *Applied Physics Letters* **2000,** 77, (19), 2949.

9. Klar, T.; Perner, M.; Grosse, S.; Plessen, G. v.; Spirkl, W.; Feldmann, J., Surface plasmon resonance in single metallic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **1998,** 80, 4249.

10. Billaud, P.; Marhaba, S.; Grillet, N.; Cottancin, E.; Bonnet, C.; Lerme, J.; Vialle, J.-L.; Broyer, M.; Pellarin, M., Absolute optical extinction measurements of single nano-objects by spatial modulation spectroscopy using a white lamp. *Review of Scientific Instruments* **2010,** 81, (4), 043101-12.

11. Muskens, O. L.; Del Fatti, N.; Vallée, F.; Huntzinger, J. R.; Billaud, P.; Broyer, M., Single metal nanoparticle absorption spectroscopy and optical characterization. *Applied Physics Letters* **2006,** 88, 063109.

12. Lermé, J.; Bonnet, C.; Broyer, M.; E. Cottancin; Marhaba, S.; Pellarin, M., Optical response of metal or dielectric nano-objetcs in strongly convergent beams. *Phys. Rev. B* **2008,** 77, 245406.

13. Lermé, J.; Bachelier, G.; P.Billaud; Bonnet, C.; Broyer, M.; E. Cottancin; Marhaba, S.; Pellarin, M., Optical response of a single spherical particle in a tightly focused light beam:

application to the spatial modulation spectroscopy technique. *J. Opt. Soc. Am. A* **2008,** 25, (2), 493-514.

14. Li, P.; Shi, K. B.; Liu, Z. W., Optical scattering spectroscopy by using tightly focused supercontinuum. *Opt. Express* **2005,** 13, (22), 9039-9044.

15. Billaud, P.; Marhaba, S.; Cottancin*, E.; Arnaud, L.; Bachelier, G.; Bonnet, C.; Del Fatti, N.; Lermé, J.; Vallée, F.; Vialle, J.-L.; Broyer, M.; Pellarin, M., Correlation between the extinction spectrum of a single metal nanoparticle ant its electron microscopy image. *J. Phys. Chem. C* **2008,** 112, (4), 978-982.

16. Lindfors, K.; Kalkbrenner, T.; Stoller, P.; Sandoghdar, V., Detection and spectroscopy of gold nanoparticles using supercontinuum white light confocal microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2004,** 93, (3).

17. Nehl, C. L.; Grady, N. K.; Goodrich, G. P.; Tam, F.; Halas, N. J.; Hafner, J. H., Scattering spectra of single gold nanoshells. *Nano Lett.* **2004,** 4, (12), 2355-2359.

18. Tamaru, H.; Kuwata, H.; Miyazaki, H.; Miyano, K., Resonant Light Scattering from Individual Ag Nanoparticle and Particle Pairs. *Applied Physics Letters* **2002,** 80, (10), 1826-1828.

19. Encina, E. R.; Coronado, E. A., Plasmonic nanoantennas: Angular scattering properties of multipole resonances in noble metal nanorods. *J. Phys. Chem. C* **2008,** 112, (26), 9586-9594.

20. Anderson, L. J. E.; Mayer, K. M.; Fraleigh, R. D.; Yang, Y.; Lee, S.; Hafner, J. H., Quantitative Measurements of Individual Gold Nanoparticle Scattering Cross Sections. *J. Phys. Chem. C* **2010,** 114, (25), 11127-11132.

Chapitre III

Chapitre III. Etude optique de bipyramides d'or

Introduction

Dans le chapitre précédent, les particules étudiées expérimentalement étaient des nano-sphères d'or. Ce sont des systèmes simples permettant d'illustrer facilement les techniques expérimentales utilisées. Ici, nous allons nous intéresser à des objets plus complexes tels que des bipyramides d'or. Ce type de nanoparticules suscite un grand intérêt pour des applications potentielles en biologie ou en médecine par exemple[1, 2]. Nous avons vu au chapitre I (I.2.c) que la forme des particules influence la position spectrale de la Résonance Plasmon de Surface. Dans le cas d'objets allongés, plus le rapport d'aspect est important et plus la RPS est décalée vers le rouge lorsque le champ électrique incident est polarisé selon le grand axe. Ainsi, en jouant sur la forme du nano-objet, il est possible de sélectionner la position de la RPS. Pour d'éventuelles applications en biologie il est intéressant que la RPS soit située dans le proche Infra-rouge, vers 800 nm. Les tissus biologiques sont transparents dans cette gamme de longueurs d'onde[3], ce qui rend possible la réalisation d'études in vivo. Pour des applications comme bio-capteurs, la sensibilité des nanoparticules aux modifications de leur environnement diélectrique est le paramètre pertinent à considérer. Il est connu qu'aux fréquences de résonance (λ_{RPS}) d'une nanoparticule, le champ proche électromagnétique est fortement amplifié et localisé préférentiellement au voisinage de régions présentant de faibles rayons de courbure (effet de pointe). Les nanostructures anisotropes possèdent de fortes discontinuités dans leurs surfaces (changement brutal du rayon de courbure local) et sont donc de bons candidats comme sondes de leur environnement diélectrique. En effet, une faible modification de l'environnement des nanoparticules au voisinage de « points chauds » va induire une forte perturbation du champ local et de leur réponse optique globale. Ce sera le cas par exemple de nano-bâtonnets, de nano-cubes, de nanoprismes…, caractérisés par la présence de coins, d'arrêtes ou de zones de faible rayon de courbure.

Parmi ces objets, il en est qui sont particulièrement intéressants : les bipyramides d'or. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux travaux antérieurs effectués sur ce type d'objet, puis nous expliquerons leur synthèse chimique. Après avoir caractérisé par MET la morphologie des nanoparticules étudiées, nous effectuerons une étude détaillée de la réponse optique des bipyramides par la méthode des éléments finis (FEM), en particulier le

rôle de certains paramètres géométriques. Ensuite, nous présenterons les mesures expérimentales et les discuterons sur la base des calculs précédents. Enfin, la dernière partie sera consacrée aux applications de ces objets exotiques et aux perspectives envisagées en présentant des résultats préliminaires obtenus sur des nano-étoiles d'or.

I. Effet de la forme sur la RPS de nanoparticules d'or : état de l'art

La résonance plasmon de surface est sensible à la forme des objets. La théorie de Mie permet une description analytique de la réponse optique d'un nano-objet sphérique[4]. Ainsi, pour une sphère d'or de 20 nm de diamètre, la position de la RPS est située vers 520 nm (λ_{RPS} = 520 nm). Lorsque la taille de l'objet augmente, on observe un décalage vers le rouge et un élargissement de la RPS (λ_{RPS} = 600 nm pour un diamètre D = 100 nm). Cet élargissement est du à la fois à l'apparition des différents pics multipolaires et à l'amortissement radiatif de la résonance puisque la diffusion augmente rapidement[5].

Une des clés pour obtenir une RPS intense qui soit décalée vers le rouge, sans pour autant augmenter la largeur de bande de la résonance, est de modifier la forme de la nanoparticule. Pour des objets de forme non sphérique, il y a une levée de dégénérescence de la RPS. Pour une nanoparticule allongée, on s'attend à un décalage vers le rouge de la RPS pour une excitation selon le grand axe de l'objet (excitation longitudinale) à l'inverse, pour une excitation selon le petit axe (excitation transverse), la résonance est faiblement décalée vers le bleu par rapport à celle d'une sphère parfaite. Pour illustrer cet effet, la Figure III.1 représente la réponse théorique d'une sphère de diamètre D = 50 nm et d'un ellipsoïde pour les deux polarisations (transverses et longitudinales). La résonance transverse est dégénérée deux fois puisqu'il y a deux directions perpendiculaires au grand axe équivalentes.

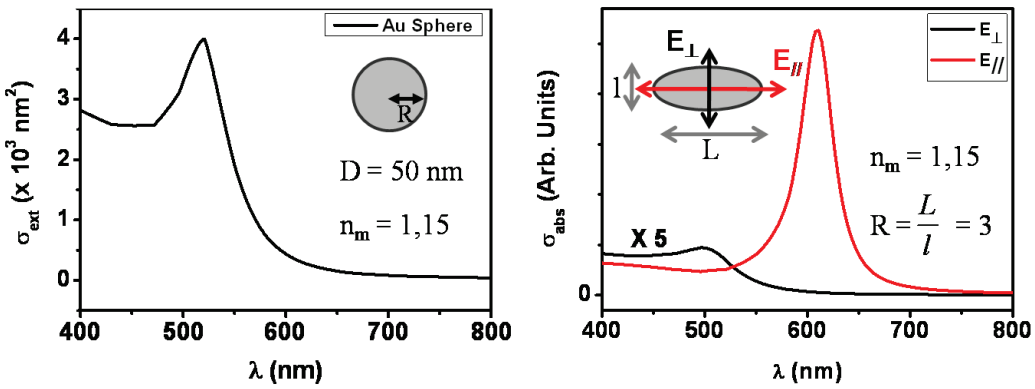

Figure III.1 : Spectre d'absorption pour une sphère (à gauche) et pour un ellipsoïde (rapport d'aspect R = 3 à droite). L et l sont respectivement les dimensions longitudinales et transverses de l'ellipsoïde.

Dans la littérature, il existe de nombreux travaux sur des nano-bâtonnets d'or[6-11]. Comme l'ellipsoïde de révolution décrit auparavant, cette forme manifeste deux résonances plasmon, selon que le champ électrique incident est polarisé selon le grand ou le petit axe. Pour le petit axe, la fréquence de résonance est proche de celle des sphères de même dimension (~ 520-540 nm). Pour le grand axe, la RPS est décalée vers le rouge et peut être localisée entre 600 nm et 1300 nm pour des longueurs allant de 10 à 100 nm avec des diamètres de 10 à 20 nm. Ce même phénomène est observé pour tout objet allongé (sphéroïdes, nano-bâtonnets, bipyramides, « forme en os de chien »). Lorsque le rapport d'aspect R (longueur sur largeur) d'un nano-objet augmente, on constate que le mode longitudinal se décale progressivement dans le rouge (Figure III.1 et 2) alors que le mode transverse se décale légèrement vers le bleu.

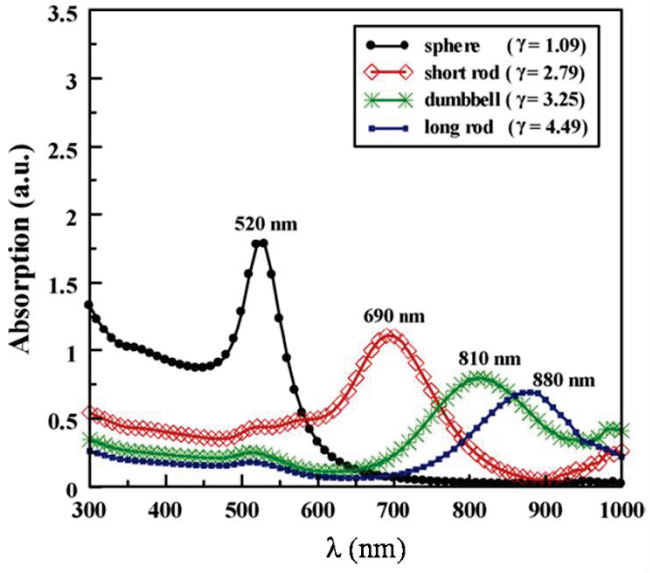

Figure III.2 : Spectres d'absorption pour une quasi-sphère (noir), pour un nano-bâtonnet (R = 2,79 en rouge), pour une haltère (R = 3,25 en vert) et pour un nano-bâtonnet (R = 4,49 en bleu). La notation γ correspond au rapport d'aspect R. Figure extraite de la référence 12.

Ainsi comme le montre la Figure III.2, en jouant sur le rapport d'aspect d'un objet allongé, il est possible de couvrir toute la gamme du visible au proche infrarouge lorsque l'excitation est longitudinale.

De plus, pour un rapport d'aspect fixe, la géométrie des extrémités de l'objet, par exemple hémisphériques ou aplaties (formes en « os de chien » ou en « haltères »), est un autre paramètre qui peut influencer la position de la RPS (Figure III.3).

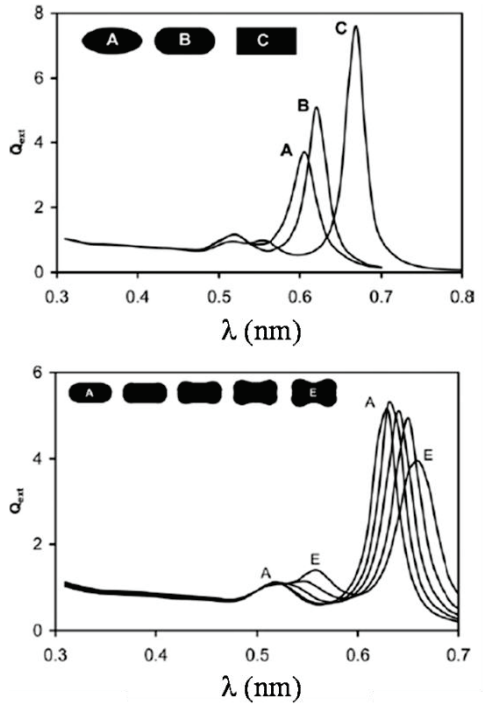

Figure III.3 : Sections efficaces d'extinction pour différentes géométries des extrémités de NP allongées ayant un rapport d'aspect R constant[5]*. Figure extraite de la référence 5.*

D'autres études sont actuellement réalisées sur des objets de formes plus complexes (« nano-étoiles », « forme en oursin », « particules ramifiées » et « formes bosselées »). Ces nouveaux objets présentent plusieurs pics dans leurs spectres de diffusion ou d'extinction. Dans le cas de l'étude de nano-étoiles uniques, il a été montré que chaque pic est polarisé dans une direction différente, et chaque direction correspond en réalité aux pointes de l'étoile[12].

Nehl *et al*. ont réalisé des mesures de diffusion sur des nano-étoiles unique d'or. Les mesures sont réalisées par la méthode de microscopie en champ sombre (Figure III.4).

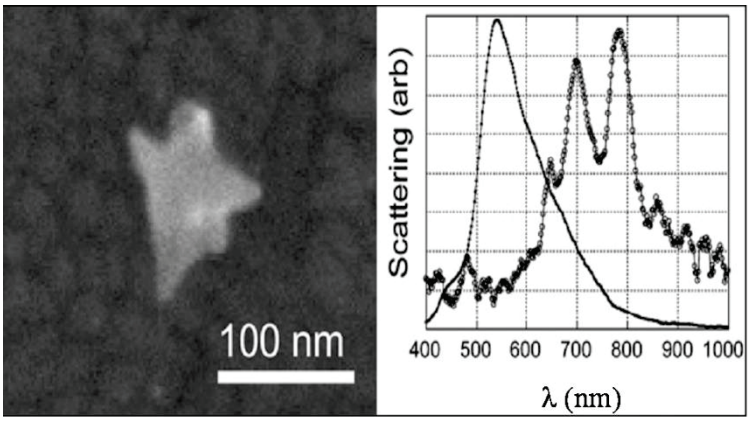

Figure III.4 : Section efficace de diffusion pour une nano-étoile unique corrélée à sa morphologie (image MET et spectre en noir) et pour une sphère en gris[5]. Figure extraite de la référence 5.

La Figure III.4 présente la section efficace de diffusion d'une nano-étoile d'or corrélée à sa forme. Le spectre de diffusion d'une nanoparticule sphérique d'or est également tracé avec une RPS vers les 540 nm.

Les bipyramides sont des objets allongés et aux extrémités fines qui sont susceptibles de combiner les propriétés des nano-bâtonnets et des nano-étoiles par exemple. Elles sont potentiellement intéressantes comme « capteur » et éventuellement pour la thérapie du cancer.

Elles ont déjà été étudiées lors de mesures d'ensemble mais une caractérisation de leur réponse optique à l'échelle d'objets individuels est essentielle et a été effectuée dans le cadre de mes travaux.

II. Synthèse des bipyramides

Les bipyramides apparaissent en général, de façon fortuite, lors de la fabrication de nano-bâtonnets dans des méthodes de chimie douce. Le but est donc de modifier les mécanismes de synthèse afin d'augmenter fortement la proportion de bipyramides par rapport aux autres objets.

II.1- Synthèse chimique

La synthèse chimique pour obtenir des bipyramides d'or a été réalisée par Julien Navarro de l'équipe « matériaux fonctionnels et photoniques » du laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon. Elle utilise l'approche bien connue de croissance assistée par germination « seed-

mediated growth approach »[13-17]. Les germes sont en fait des nanoparticules d'or dont le diamètre est de l'ordre de 2 à 5 nm. Le milieu réducteur est constitué d'hydroquinone. Cette méthode permet de produire des nanobipyramides solubles dans l'eau et stabilisées par une bicouche de CTAB (bromure de cétyltriméthylammonium).

Cette synthèse se déroule en deux étapes. Tout d'abord, les germes de particules sphériques d'or protégés par du CTAB sont obtenus en réduisant des sels d'or avec un agent réducteur puissant le $NaBH_4$ en présence de surfactant. Puis les germes sont maintenus dans l'obscurité à T = 40°C pendant une semaine avant d'être injectés dans une solution de $HAuCl_4$, $AgNO_3$, CTAB et hydroquinone. Les bipyramides obtenues sont stabilisées par une bicouche de bromure de cétyltriméthylammonium. La Figure III.5 présente le spectre d'absorption optique de la solution formée ainsi qu'une image MET de bipyramides d'or extraites de cette solution.

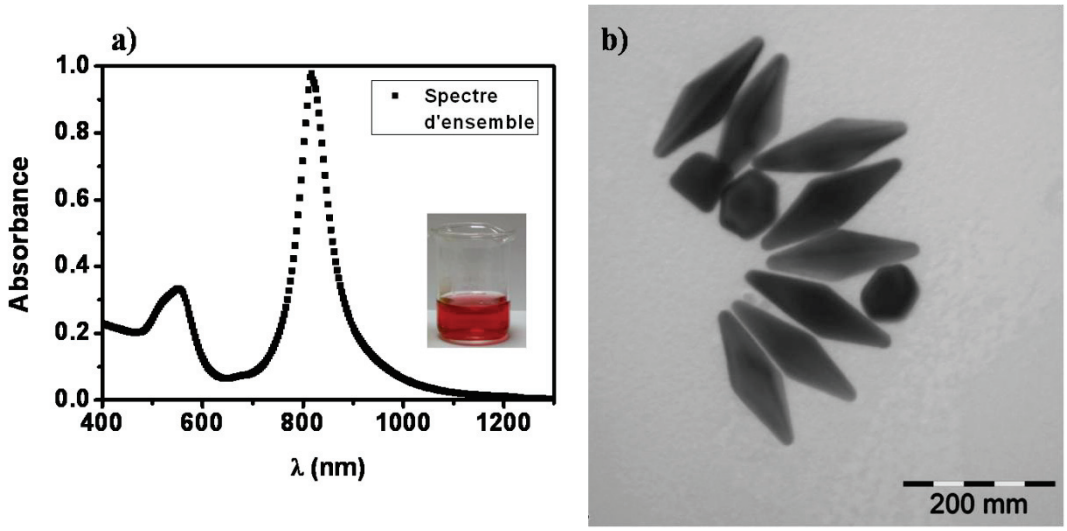

Figure III.5 : a) Spectre d'ensemble d'une solution colloïdale de bipyramides d'or et b) image MET d'un dépôt de bipyramides d'or.

Les images MET effectuées sur les suspensions de bipyramides d'or révèlent la présence majoritaire de bipyramides avec un bon rendement (69%)[13, 18-20]. Comme nous le verrons plus loin, celles-ci sont assez monodisperses en taille avec une distance pointe à pointe de 116 nm ± 18 nm et une longueur de base de 37 nm ± 7 nm (résultats d'une analyse MET systématique réalisée sur plus de 500 bipyramides). Les autres produits moins abondants lors de cette synthèse sont des sphères d'or (15%) et des bâtonnets en forme d'« os de chien » (15%).

Le spectre UV-visible (Figure III.5), les objets étant orientés aléatoirement en solution, montre deux pics distincts : une large bande dans la gamme 500-600 nm et une seconde plus intense et plus fine localisée vers 820 nm. Pour ces tailles, une sphère d'or présente une résonance plasmon de surface aux alentours de 530 nm (Chapitre I). Comme on l'a vu précédemment, la résonance plasmon d'objets allongés se scinde en plusieurs résonances qui peuvent être excitées simultanément lors de la mesure effectuée sur la solution (les particules étant orientées aléatoirement par rapport au champ incident). On s'attend à un décalage vers le rouge de la RPS pour une excitation selon le grand axe de l'objet (excitation longitudinale). Pour comprendre qualitativement le spectre expérimental, on peut se référer à la Figure III.1 qui représente la réponse théorique d'une sphère de diamètre D = 50 nm et d'un ellipsoïde pour les deux polarisations (transverse et longitudinale). On voit que la large bande dans la gamme 500-600 nm peut être attribuée à la superposition de la réponse des sphères dans la solution avec celle de la réponse des bipyramides et des nano-bâtonnets à une excitation transverse ; la seconde bande, localisée vers 820 nm, peut être attribuée à la superposition des réponses optiques des bipyramides et des nano-bâtonnets consécutive à une excitation longitudinale.

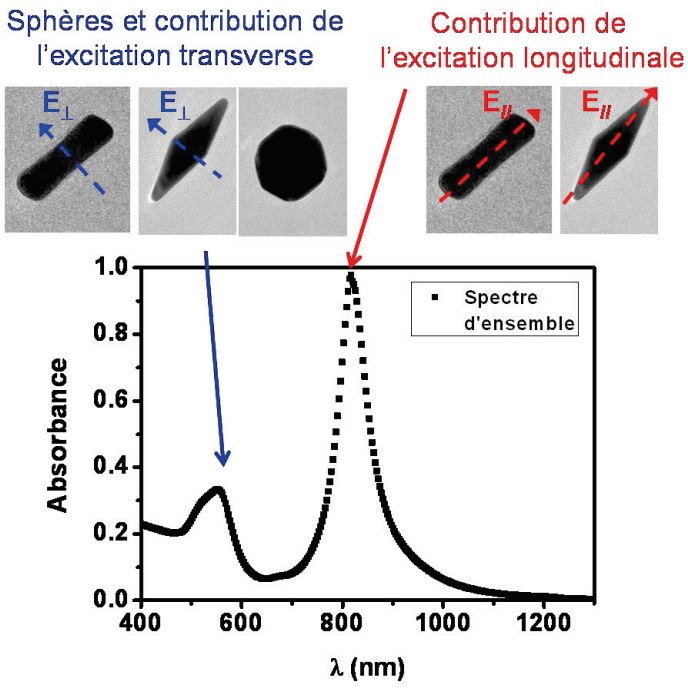

Figure III.6 : Spectre d'ensemble d'une solution colloïdale de bipyramides d'or et avec images MET des objets présents en solution (« os de chien », bipyramide, et sphère).

L'avantage de la technique SMS est qu'elle permettra de mesurer la section efficace d'extinction de chaque objet individuellement en fonction de la direction de polarisation de la lumière incidente[21]. On pourra ainsi mettre en évidence outre des effets de rapport d'aspect ou de taille, des effets de dispersion d'environnement ou de rayon de courbure des pointes (troncature) ; autant de paramètres dont les influences respectives ne sont pas analysables dans les mesures d'ensemble.

Néanmoins, si les mesures d'ensemble ne permettent pas de sonder des effets fins, elles constituent un outil important pour aider à optimiser et à comprendre les nombreux paramètres agissant sur la synthèse des bipyramides.

II.2- Influence de différents paramètres sur la synthèse de bipyramides

L'impact de chacun des réactifs et du temps de vieillissement des germes ont été étudiés. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'influence du vieillissement des germes d'or sur la fabrication des bipyramides[22].

a. Vieillissement des germes

Les germes de NP d'or de 2 à 5 nm de diamètre sont vieillis à l'abri de la lumière dans une étuve à 40°C au minimum durant vingt-quatre heures pour s'assurer de l'hydrolyse complète de l'excès de $NaBH_4$ (C = 0,1 mol/L) avant leur injection dans la solution dite de croissance. Cette solution de croissance est constituée de $HAuCl_4$ (C = 0,125 mmol/L), CTAB (C = 0,1 mol/L). La synthèse des bipyramides a été répétée tous les jours avec la même suspension initiale de germes dans le but de connaître l'effet du temps de vieillissement. La première synthèse a donc été réalisée avec les germes vieillis durant 24H, la seconde ceux de deux jours et ainsi de suite, jusqu'à 58 jours. La température de stockage de la solution des germes est de 40°C.

Les spectres d'absorption des bipyramides obtenus avec les germes vieillis durant 24H présentent trois bandes, lesquelles peuvent être attribuées à un mélange entre bipyramides (530 nm – 650 nm) et nano-batônnets (530 nm – 1000 nm) (*cf.* Figure III.7). On peut déjà noter qu'avec des germes vieillis durant deux jours, on a une diminution de la largeur de la bande à 650-700 nm.

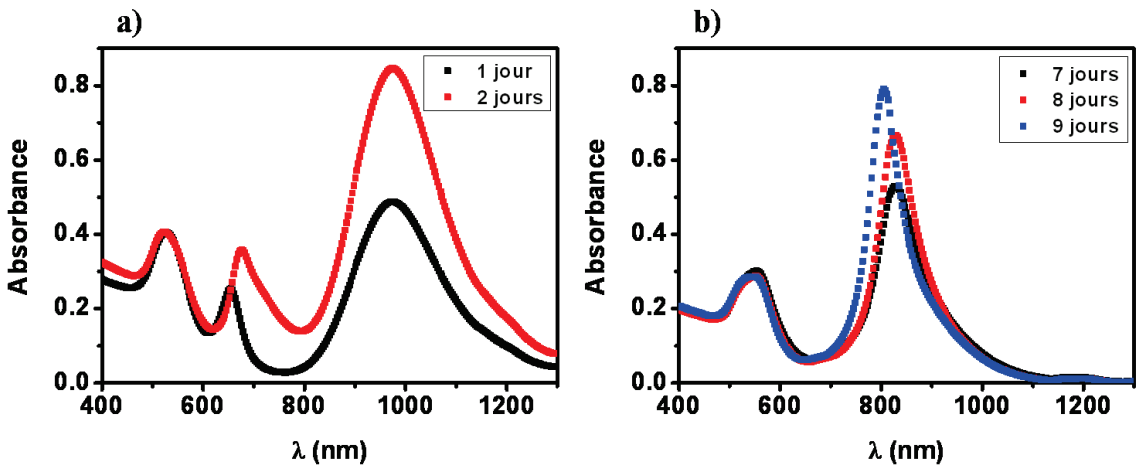

Figure III.7 : a) Spectres d'ensembles de solutions colloïdales de bipyramides d'or dont les germes ont vieilli durant un ou deux jours.

b) Spectres d'ensembles de solutions colloïdales de bipyramides d'or dont les germes ont vieilli pendant une semaine au moins.

Les spectres d'absorption des bipyramides obtenues avec les germes d'une semaine sont nettement différents et présentent seulement deux bandes, la première dans la gamme 530 - 550 nm et la seconde dans la gamme 800-850 nm. La bande initiale à 1000 nm s'est décalée vers 800 nm et sa largeur a fortement diminuée. Au cours du temps les spectres d'absorption se simplifient, et sont constitués deux bandes, caractéristiques de la présence d'objets allongés ayant approximativement une symétrie de révolution autour de leur grand axe (Chapitre I § I.2.c). De plus, la finesse de la RPS dans le rouge est une indication de la monodispersité en forme et en taille des objets les plus nombreux, à savoir les bipyramides. Si on laisse les germes vieillir quinze jours, la solution de bipyramides obtenues n'est plus stable et elle précipite. Cet étude montre bien que la nature des germes, en particulier leur temps de vieillissement, est un des paramètres clé pour obtenir une solution de bipyramides d'or homogènes avec un grand rendement.

L'étape de vieillissement des germes induit une augmentation de la taille du cœur de la nanoparticule d'or initiale (de 2 à 5 nm) et doit également en affecter la cristallinité. Au départ, les germes sont des nanocristaux uniques et ensuite évoluent en une structure polycristalline après plusieurs jours. Celle-ci favorise une croissance anisotrope à la surface du cristal.

Pour résumer, la synthèse de bipyramides d'or ne peut être réalisée que si l'on utilise des germes vieillis durant au moins une semaine.

b. Concentration en hydroquinone

Le second paramètre étudié a été la concentration en hydroquinone (réducteur). En général, lorsque l'on souhaite synthétiser des nanoparticules d'or, le réducteur utilisé est de l'acide ascorbique. Cependant, ce dernier ne permet pas l'obtention de la forme bipyramidale. Une des explications à ce phénomène est la cinétique de réaction qui est plus rapide avec l'acide ascorbique qu'avec l'hydroquinone. Ainsi, avec une cinétique plus lente, une réorganisation de la structure se produit au cours de la synthèse et permet l'obtention de bipyramides. Tous les autres réactifs de la synthèse sont constants : les germes sont vieillis pendant une semaine, C($HAuCl_4$) = 0,125 mmol/L, C(CTAB) = 0,1mol/L, 600 µL $NaBH_4$ (0,1 mol/L) et C($AgNO_3$) = 0,1 mmol/L.

La Figure III.8 présente les spectres d'absorption de solutions colloïdales de bipyramides d'or synthétisées avec différentes concentrations en réducteur (hydroquinone).

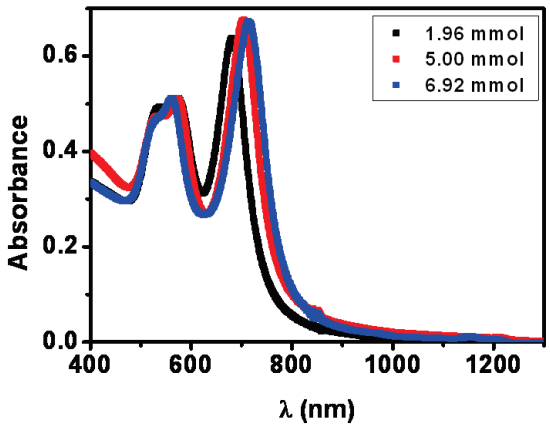

Figure III.8 : Spectres d'ensembles de solutions colloïdales de bipyramides d'or pour différentes concentrations en réducteur (1,96 mmol en noir ; 5,00 mmol en rouge et 6,92 mmol en bleu). Toutes les concentrations sont données en mmol/L.

D'après la Figure III.8, on remarque que la bande plasmon longitudinale, c'est-à-dire le long du grand axe de la bipyramide se décale vers le rouge de 680 nm à 720 nm lorsque la concentration en réducteur augmente. Ceci montre clairement que la concentration en hydroquinone affecte la structure de l'objet final, en particulier son rapport d'aspect.

Dans la suite, la concentration en hydroquinone a été fixée à 6,9 mmol/L et le vieillissement des germes est fixé à une semaine pour obtenir un meilleur taux de bipyramides en solution. Cette concentration permet l'obtention d'objets dont la RPS est la

plus décalée dans le rouge. Rappelons que le but est de synthétiser des bipyramides d'or en forte proportion dont la RPS est proche de 800 nm pour les applications en biologie.

c. Rôle du nitrate d'argent ($AgNO_3$)

Un autre paramètre qui joue potentiellement un rôle est le nitrate d'argent ($AgNO_3$). Le sel d'argent est utilisé pour induire une croissance anisotrope des germes. Tous les autres réactifs de la synthèse sont constants : les germes sont vieillis pendant une semaine, C($HAuCl_4$) = 0,125 mmol/L, C(CTAB) = 0,1mol/L, 600 µL $NaBH_4$ (0,1 mol/L) et C(hydroquinone) = 6,9 mmol/L.

La Figure III.9 présente l'influence de la concentration en $AgNO_3$ sur les spectres d'absorption de la solution colloïdale obtenue.

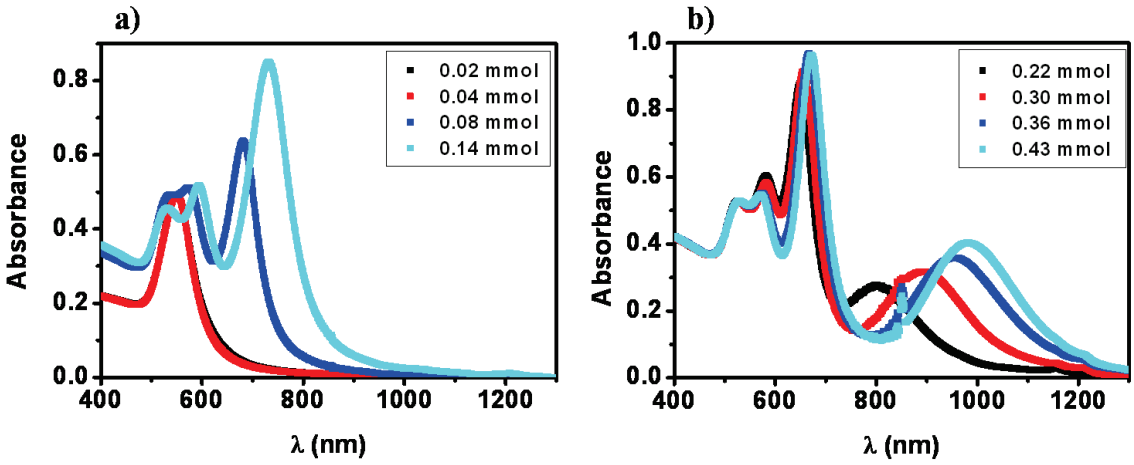

Figure III.9 : a) et b) Spectres d'ensembles de solutions colloïdales de bipyramides d'or pour différentes concentrations en $AgNO_3$. Toutes les concentrations sont données en mmol/L.

Ces spectres confirment l'influence de la concentration de nitrate d'argent sur la formation des bipyramides. Pour des concentrations faibles (20 et 40 µmol/L), aucune forme anisotrope n'est obtenue. La bande d'absorption large, autour de 570 nm, correspond à celle que l'on obtient pour des nanoparticules sphériques d'or de grande taille. En augmentant la concentration en $AgNO_3$ (80 à 160 µmol/L), on observe un dédoublement de la bande centrée autour des 570 nm et une nouvelle bande apparaît dans la gamme 700-900 nm qui est attribuée à la bande plasmon du mode longitudinale de la structure bipyramidale. Pour

des concentrations plus importantes, on observe l'apparition d'une troisième bande (centrée autour de 1000 nm) due à la formation significative de longs nano-bâtonnets dans la solution.

Pour connaître la proportion d'argent présent dans les nanoparticules, nous avons réalisé des mesures de diffusion Rutherford d'ions He^+ (mesures RBS Rutherford Back Scattering en anglais). Cette technique permettet une détermination quantitative précise de la composition d'un matériau déposé en couche mince. Pour cela, la solution de bipyramides est déposée sur un substrat de silicium[23].

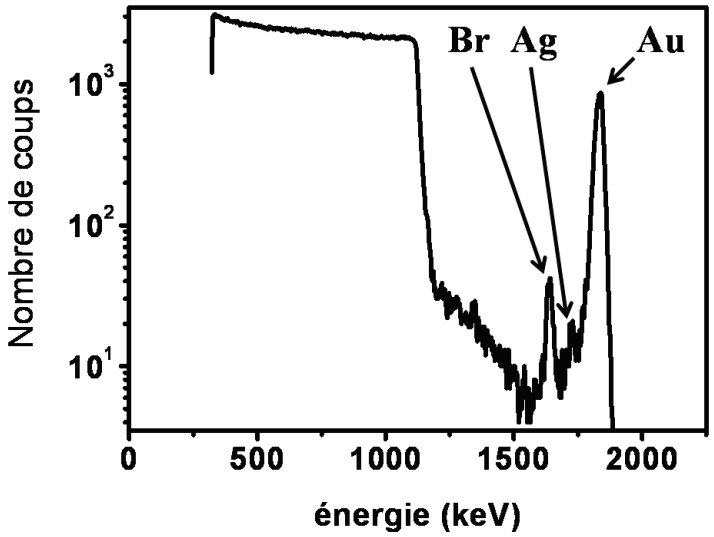

Figure III.41: Spectre RBS d'un dépôt d'une solution de bipyramides d'or sur du silicium. A chaque pic correspond un élément bien identifié. La surface sous un pic est proportionnelle à Z^2 ainsi qu'à la concentration atomique de l'élément en question.

Avec cette étude, on en déduit la composition moyenne du dépôt : Au (77%) ; Br (18%) ; Ag (5%). La quantité d'argent est donc très faible comparé à la quantité d'or. Le brome provient certainement du CTAB, couche protectrice autour des bipyramides.

On voit que les spectres d'ensemble nous donnent des indications précieuses sur les espèces présentes dans la solution (sphères, bâtonnets, bipyramides, …). Cependant, des observations en MET restent indispensables pour interpréter précisément les spectres optiques.

Pour aller plus loin dans l'analyse des réponses optiques des différents objets présents dans la solution, notamment si l'on veut mettre en évidence des effets de taille ou de forme, il faut pouvoir sonder les objets individuellement. En cela, la technique SMS est tout à fait adaptée à ce type d'étude sachant qu'il est possible d'observer les nanoparticules en microscopie électronique à transmission après l'étude optique (corrélation SMS/MET)[24].

III. Caractérisation morphologique des bipyramides étudiées

Avant de présenter et d'interpréter les résultats obtenus en optique avec la technique SMS, une caractérisation morphologique des bipyramides étudiées s'avère nécessaire afin de définir tous les paramètres géométriques qui peuvent influencer la réponse optique que nous allons étudier par la suite.

Une vingtaine de bipyramides ont été étudiées à la fois en optique et en microscopie. Pour chaque particule, les longueurs $2H$, $2a$, $2b$ ont été mesurées à partir des images MET (cf Figure III.10)[19]. On fait ici l'hypothèse simplificatrice que les bipyramides sont à base carrée. Nous verrons plus loin que des écarts à cette forme idéale ne sont pas critiques vis-à-vis de la réponse optique dans les simulations numériques.

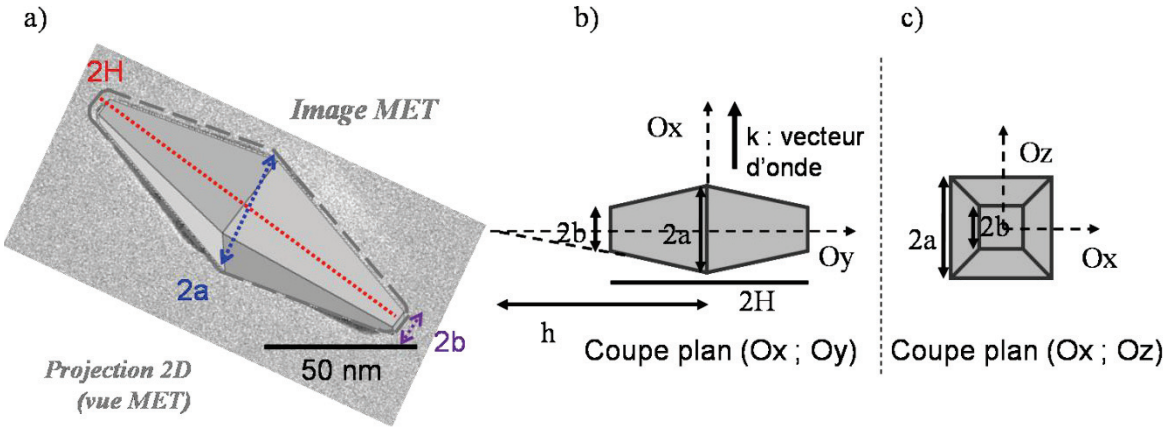

Figure III.10 : Schéma des caractéristiques géométriques des bipyramides telles qu'elles sont mesurées sur l'image MET de la bipyramide (à gauche) et schéma des notations utilisées pour les simulations numériques (à droite).

A ce stade, il est nécessaire de discuter la précision des mesures obtenues à partir des images MET. Tout d'abord, la détermination des contours des objets est limitée par le contraste des images impliquant une incertitude de l'ordre de 1 nm. Cette imprécision est

négligeable devant une autre source d'erreur qui est celle inhérente au fait que la MET donne une projection bidimensionnelle des particules. Celles-ci ne sont pas nécessairement orientées radialement par rapport à la surface du support et au faisceau d'électrons comme dans la Figure III.10.b. Si la particule est au contact du support sur l'une de ces faces, son grand axe n'est pas orthogonal au faisceau et la mesure de $2H$ sous estime sa longueur réelle. De plus, si l'on admet que la bipyramide repose sur l'une des arêtes de la base carrée mais que le faisceau MET n'est pas forcément parallèle aux arêtes latérales alors la valeur de $2a$ peut être surestimée. Mais il est très difficile de préciser les erreurs ainsi commises. On peut cependant estimer l'erreur relative sur $2H$ à :

$$\frac{\Delta(2H)}{2H} \approx 1 - \cos\left(arctg\left(\frac{H}{a}\right)\right) \approx 5\% \text{ pour } arctg\left(\frac{H}{a}\right) \approx 18° \text{ (voir tableau III.1)}$$

Pour $2a$, l'erreur est encore plus difficile à évaluer. On peut estimer qu'elle est du même ordre que celle de $2H$, pour des variations de l'angle d'incidence du faisceau MET par rapport aux arêtes de l'ordre de 10-20°. Concernant l'estimation du volume des particules, ces deux sources d'erreurs allant dans des sens opposés, la première étant systématique, on peut estimer que l'incertitude sur le volume est de l'ordre de 5% à 10%.

Il est également possible d'évaluer la troncature de la bipyramide et donc de connaître la largeur de la pointe. Celle-ci peut être estimée de deux manières complémentaires : mesurer directement la largeur de la pointe ou superposer à la projection 2D de la pointe de la bipyramide un disque dont le diamètre définira la largeur $2b$ de la pointe carrée. Par ces deux méthodes, les valeurs obtenues sont en bon accord les unes avec les autres. L'erreur estimée est de l'ordre de 1 nm.

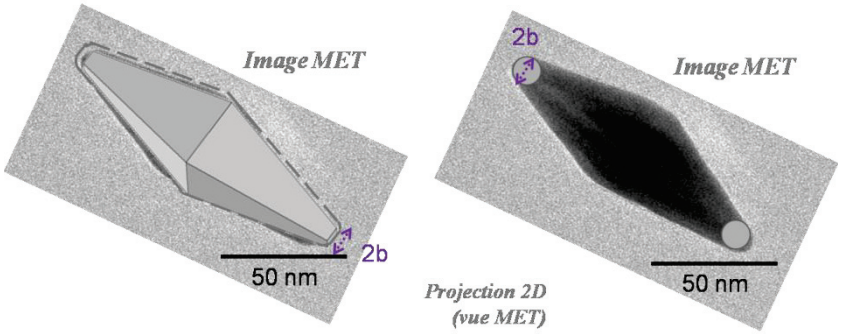

Figure III.11 : Schéma de la mesure de la troncature de la bipyramide 2b par deux méthodes différentes.

Le volume d'une bipyramide tronquée s'exprime suivant la formule :

$$V = \frac{8}{3}a^2 h\left[1-\left(\frac{b}{a}\right)^3\right] = \frac{8}{3}a^2 h\left[1+\left(\frac{b}{a}\right)+\left(\frac{b}{a}\right)^2\right] = \frac{4}{3}\pi a_{eff}^3 \qquad (III.1)$$

où h définit la longueur de la pyramide parfaite (non tronquée) et h est reliée par la relation :

$$h = \frac{aH}{a-b} = \frac{H}{1-\frac{b}{a}} \qquad (III.2)$$

On peut également définir le rapport d'axe comme étant :

$$R = \frac{2H}{D} = \frac{H\sqrt{\pi}}{2a} \qquad (III.3)$$

D correspond au diamètre de la base si la base était un disque ($4a^2 = \pi\frac{D^2}{4}$).

Les grandeurs V, h et R sont obtenues à partir des relations (III.1, III.2 et III.3 respectivement). Toutes les caractéristiques morphologiques des bipyramides étudiées sont reportées dans le tableau suivant (Tableau III.1).

N° particule	2*H* (nm)	2*a* (nm)	2*b* (nm)	*h* (nm)	*V* (nm³)	*R*	*b*/*a*
1	119,4	42,6	7	71,44	86047	2,48	0,164
2	98,6	29	6,2	62,7	34810,3	3,01	0,214
3	122,8	37,6	6,5	74,23	69600,8	2,89	0,173
4	120,2	35,4	7	74,9	62090,6	3,0	0,198
5	121,9	38,5	5,9	71,98	70872,2	2,80	0,153
6	118	39	6	69,7	70418,4	2,68	0,154
7	96,2	34,4	5	58,26	45717,3	2,48	0,145
8	119	39,22	6,6	71,54	73012,7	2,68	0,168
9	134,9	45,1	6,4	78,6	106277,5	2,65	0,142
10	131,40	39,7	6	77,6	78804,6	2,98	0,153
11	113,30	36,2	6	67,9	59049,15	2,77	0,166
12	110	35,25	6,1	66,51	54809,7	2,766	0,173
13	129,2	39	6	76,35	77137	2,94	0,154
14	118,2	40,1	6,6	70,7	75452,9	2,61	0,165
15	109,6	36	6	65,76	56553	2,7	0,167
16	112,7	36,8	6	67,3	60496,9	2,71	0,163
17	120,2	39	5	68,84	69757,9	2,73	0,128
18	111,8	38,7	6	66,16	65811	2,56	0,155
19	113,2	35	6,2	68,78	55858	2,86	0,177

Tableau III.1 : tableau de synthèse des caractéristiques morphologiques des différentes bipyramides étudiées en optique et en MET. En gris les particules présentées dans la partie V.

Dans le but de connaître quels sont les paramètres les plus pertinents pour caractériser des objets, nous allons d'abord représenter le rapport d'aspect en fonction de la demi-longueur H et du volume des bipyramides (Figure III.12).

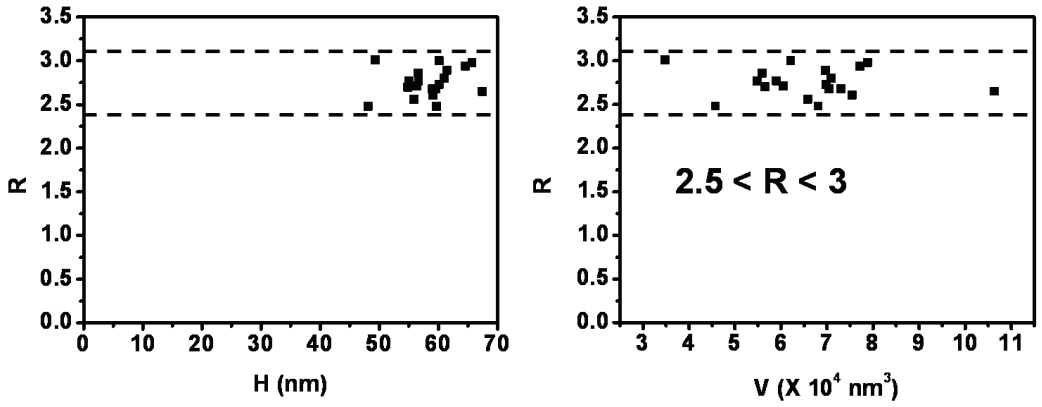

Figure III.12 : Evolution du rapport d'aspect R en fonction de la longueur H d'une pyramide tronquée (à gauche) et du volume des bipyramides (à droite).

De ces deux figures, il ressort que le rapport d'aspect des bipyramides varie peu d'un objet à l'autre bien que les volumes puissent être assez différents. A première vue, il ne semble donc pas qu'il y ait de corrélation entre le volume et le rapport d'aspect. Pour aller plus loin, nous avons représenté sous forme d'histogrammes, les distributions des rapports d'aspect et de volume (Figure III.13) pour l'ensemble des objets étudiés.

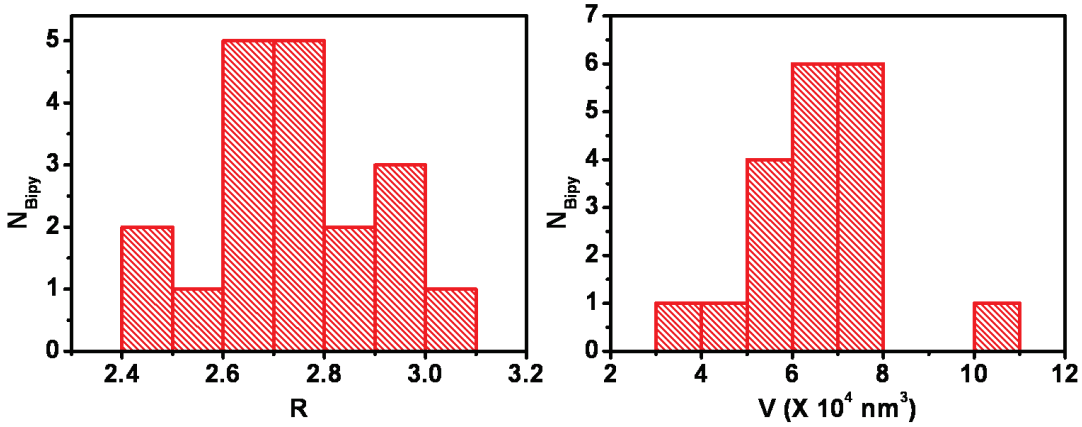

Figure III.13 : Histogrammes sur les mesures du rapport d'aspect R (à gauche) et sur les mesures du volume (à droite) pour les 19 bipyramides.

Concernant les rapports d'aspect, on obtient une valeur moyenne : $\overline{R} = 2.75$ et une déviation standard de : $\sigma_R = 0.16$. La dispersion sur les mesures du rapport d'aspect est donc de l'ordre de $\frac{\sigma_R}{\overline{R}} \approx 6\%$. La moyenne sur les mesures du volume est : $\overline{V} = 66030\ \text{nm}^3$ et la déviation standard $\sigma_V = 14755\ \text{nm}^3$ ce qui donne une dispersion relative de l'ordre de $\frac{\sigma_V}{\overline{V}} \approx 22\%$.

Nous pouvons donc en conclure que les bipyramides étudiées possèdent un rapport d'aspect très bien défini. Les objets ont donc approximativement la même forme globale. En revanche, les variations sur le volume des bipyramides sont quant à elles plus importantes.

Il est également possible de représenter le degré de troncature des bipyramides *b*/*a* en fonction du volume de ces dernières (Figure III.14), ceci afin d'évaluer l'influence du volume des bipyramides sur la troncature de celles-ci.

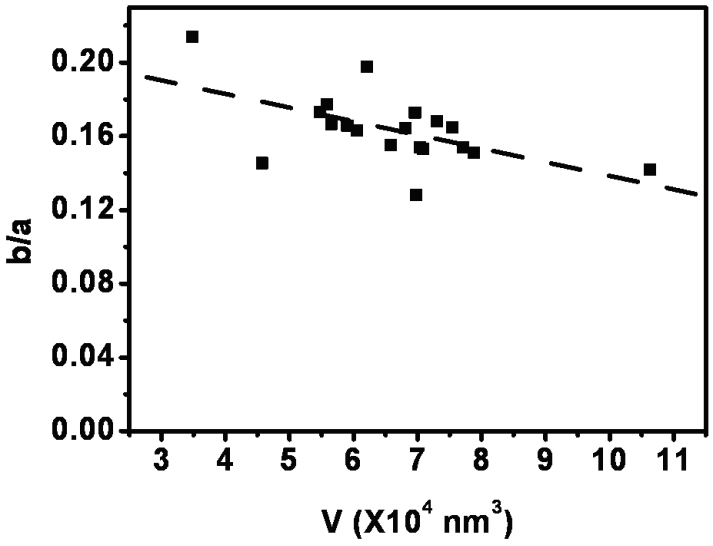

Figure III.14 : Degré de troncature des bipyramides b/a en fonction du volume V. La droite en pointillée permet de guider la visualisation.

La Figure III.14 montre que, globalement, plus le volume des bipyramides augmente, plus le rapport b/a diminue, *i.e.* plus les particules sont relativement plus effilées. Cette variation est faible $\left\langle \frac{b}{a} \right\rangle = 0{,}164$ et $\frac{\sigma_{b/a}}{\left\langle \frac{b}{a} \right\rangle} = 11\%$ et ne modifie pas la conclusion selon laquelle les particules, quelles que soient leur taille, ont à peu près des formes homothétiques.

Après avoir caractérisé la morphologie des bipyramides et avant de présenter et de discuter les résultats expérimentaux, nous avons réalisé une étude théorique sur ces objets afin de dégager les paramètres importants qui peuvent influencer la réponse optique.

IV. Etude théorique des bipyramides

Les études théoriques ont été principalement réalisées à partir de la méthode par éléments finis (COMSOL) et ponctuellement par la méthode DDA (Discrete Dipole Approximation).

Les bipyramides sont caractérisées par leur volume *V*, leur rapport d'aspect *R* et leur degré de troncature *b*/*a*, ou alternativement par les grandeurs *H*, *a* et *b*. On pourrait étudier l'effet d'une modification de l'un de ces trois derniers paramètres en gardant les deux autres fixes mais dans ce cas *V*, *R* et *b*/*a* vont varier. Compte tenu des observations morphologiques (*R* et *b*/*a* à peu près constants), il est plus pertinent d'étudier l'effet d'une modification de

chacun des trois paramètres V, R et b/a en fixant la valeur des deux autres. C'est ce qui sera fait dans la suite par souci de clarification.

IV.1- Effet de volume

D'après l'étude de la morphologie des bipyramides, on constate que le principal paramètre variant le plus est leur volume. Des simulations numériques ont été effectuées pour observer tout d'abord l'effet du volume sur la réponse optique des bipyramides.

Nous avons considéré trois volumes différents de bipyramides ayant un rapport d'aspect constant (R = 2,85), une troncature constate (b/a = 0.16). Les calculs ont été effectués par la méthode des éléments finis en considérant un indice de la matrice environnante égale à n_m = 1,2.

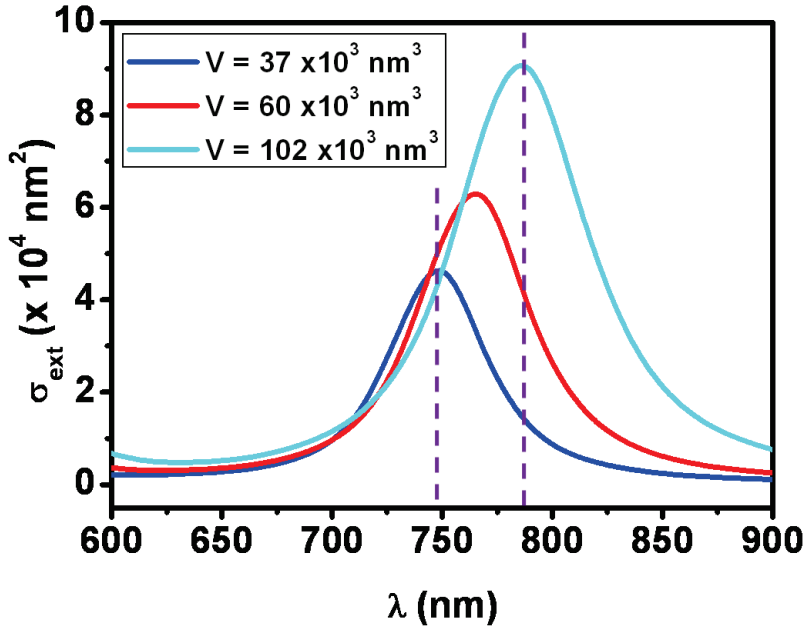

Figure III.15 : Sections efficaces d'extinction d'une bipyramide unique de différents volumes (V = 37 x10³ nm³ en bleu, V = 60 x10³ nm³ en rouge et V = 102 x10³ nm³ en cyan).

Ce graphique met en évidence que, plus le volume augmente, plus la position de la RPS est décalée vers le rouge. De plus, à l'augmentation de volume est associée une augmentation de la section efficace d'extinction. Nous verrons par la suite que ce même phénomène est observé sur nos mesures expérimentales.

Ce paramètre a donc une influence prépondérante sur la réponse optique des bipyramides mais d'autres effets peuvent être à l'origine de modifications significatives de la section efficace d'extinction.

IV.2- Effet du rapport d'aspect *R*

Pour tout objet allongé, un des paramètres clés jouant sur la position de la RPS est le rapport d'aspect *R* de l'objet. En effet, il est connu que pour un ellipsoïde par exemple, plus le rapport d'aspect est important, plus la résonance est décalée dans le rouge pour un champ incident polarisé selon le grand axe de l'ellipsoïde. Nous nous sommes intéressés à ce paramètre en considérant des bipyramides plongées dans un milieu d'indice homogène n_m = 1,20 et un volume de bipyramide constant V = 59800 nm^3. Seul le rapport d'aspect est modifié d'une bipyramide à l'autre.

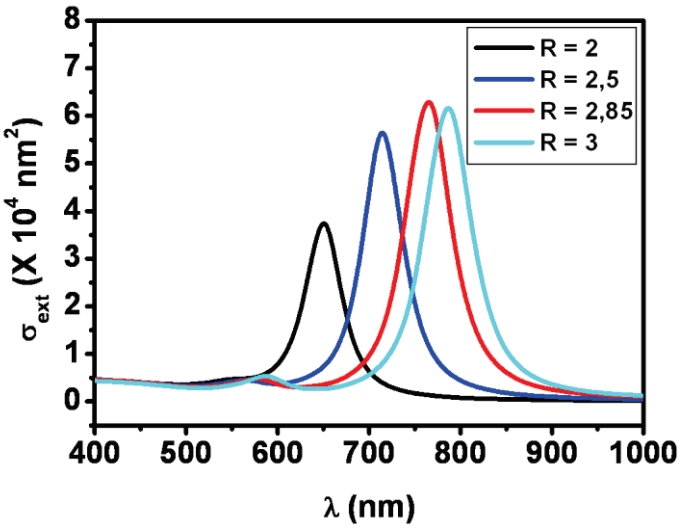

Figure III.16: Sections efficaces d'extinction pour la polarisation longitudinale de bipyramides avec différents rapports d'aspect (R = 2 en noir, R = 2,5 en bleu, R = 2,85 en rouge et R = 3 en cyan).

Ainsi, pour un volume constant, on observe un décalage vers le rouge lorsque le rapport d'aspect augmente, comme dans le cas d'un ellipsoïde ou d'un bâtonnet. Cet effet est non négligeable. Dans notre cas, les bipyramides synthétisées ont un rapport d'aspect qui varie de 2,5 à 3 ce qui peut induire des variations de 75 nm sur la position de la résonance longitudinale.

IV.3- Effet de la troncature

Toutes les bipyramides étudiées en optique ne sont pas parfaites et présentent une troncature au niveau des pointes. Il est intéressant de connaître l'effet de cette troncature sur la section efficace d'extinction (Figure III.17). L'étude est réalisée en imposant un volume et un rapport d'aspect fixes V = 59800 nm^3 et R = 2,85 par la méthode par éléments finis.

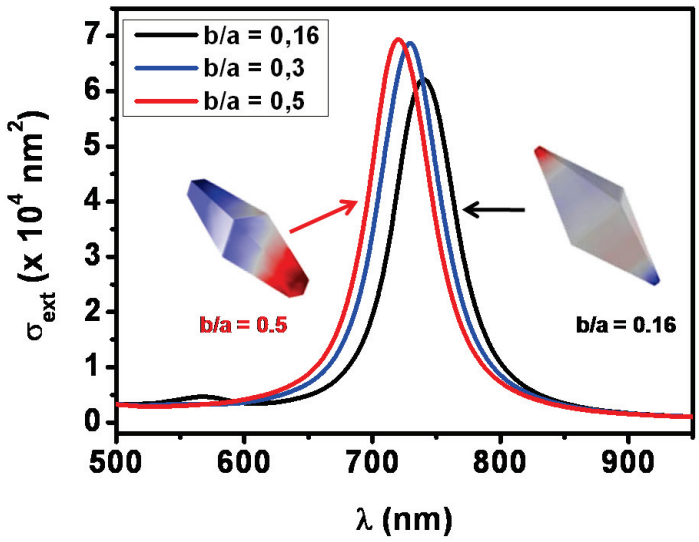

Figure III.17: Sections efficaces d'extinction pour différentes troncatures (b/a = 0.16 jusqu'à b/a = 0.5) à volume et rapport d'aspect constanst.

Un décalage de 20 nm vers le bleu est observé lorsque la troncature passe de 0,16 à 0,5. Ce décalage est faible. De plus, d'après la caractérisation morphologique des objets expérimentaux, la troncature varie de 0,12 à 0,21. Ainsi au vu de la simulation, de si faibles différences de troncatures ne devraient pas jouer de manière significative sur la réponse optique des bipyramides étudiées ici.

Cependant, on remarque l'apparition d'une légère « bosse » vers 550-600 nm pour une troncature de 0,16 qui n'existe pas pour des troncatures plus importantes.

Il faut remarquer que puisque V et R sont ici fixés, une augmentation de b/a va induire une diminution de a^2H (équation III.1) et donc de a et H séparément. Il en suit une augmentation de h, la longueur de la pyramide parfaite. La pyramide va tendre vers un parallélépipède de même rapport d'aspect, *i.e.* $a = b$. Ceci explique le faible déplacement de la RPS.

L'effet de la troncature aurait été plus spectaculaire si on avait fixé les couples a et H ou b et H et fait varier b ou a. En effet, dans ce cas, R aurait augmenté et V diminué ce qui aurait cumulé les effets visualisés dans les Figures III.15 et III.16.

IV.4- Effet de l'environnement

Les particules étudiées sont des particules d'or non enrobées déposées sur un substrat. Ainsi l'indice diélectrique moyen que voit la particule est considéré comme intermédiaire

entre celui de l'air n_{air} = 1 et celui du substrat $n_{substrat}$ = 1,5. En général, dans les expériences effectuées avec notre dispositif expérimental, les résultats sont compatibles avec l'hypothèse d'un indice effectif moyen égal à n_m = 1,15 ou n_m = 1,20. Dans un premier temps, nous allons étudier l'influence de l'indice diélectrique sur la réponse optique d'une bipyramide (Figure III.18). Cette simulation est réalisée par la méthode par éléments finis où seul l'indice diélectrique est modifié. On considère des bipyramides de volume : V = 59800 nm^3 et de rapport d'aspect R = 2,85 (valeurs proches des valeurs expérimentales) (H = 58 nm ; a = 18 nm et h = 69 nm).

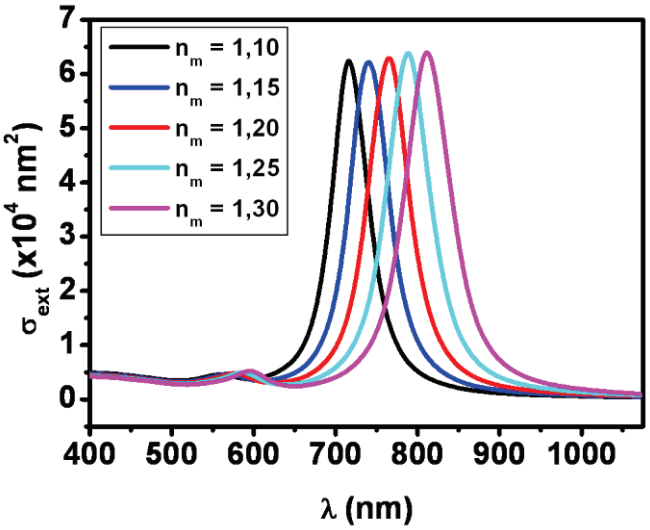

Figure III.18 : Sections efficaces d'extinction pour une même bipyramide unique et pour différents indices diélectriques du milieu environnant (n_m = 1,10 en noir, n_m = 1,15 en bleu, n_m = 1,20 en rouge, n_m = 1,25 en cyan et n_m = 1,30 en magenta).

D'après la Figure III.18 on remarque que lorsque l'indice diélectrique augmente, la résonance plasmon est décalée dans le rouge (phénomène tout à fait général pour les nano-objets). Pour des variations de 18% sur la valeur de l'indice, on observe un décalage de 100 nm environ.

Cette approche consistant à remplacer l'effet du support par celui d'un milieu diélectrique homogène d'indice effectif n_m dans lequel baignerait la particule est empirique. Pour tester sa validité, nous avons réalisé des simulations par éléments finis afin de calculer le spectre d'extinction d'une bipyramide plongée dans l'air (n = 1) et posée sur un film mince de Formvar (d = 30 nm et $n_{substrat}$ = 1,5).

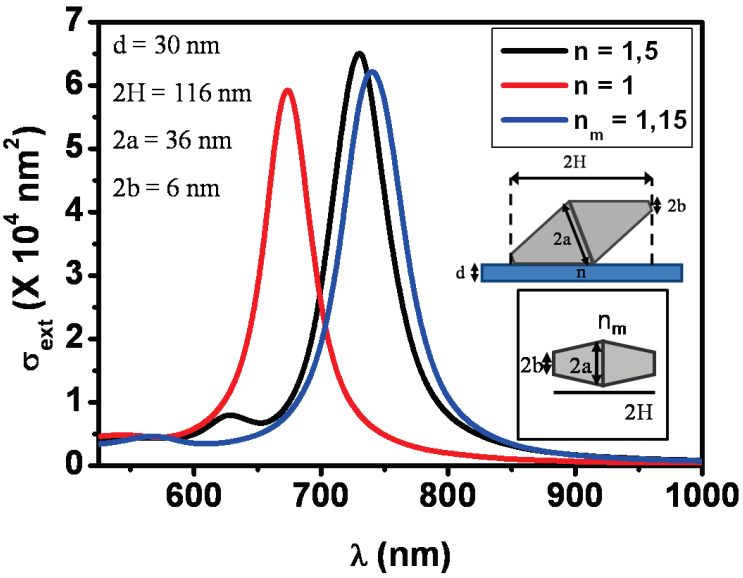

Figure III.19 : Sections efficaces d'extinction pour une même bipyramide unique pour différentes configurations en noir : bipyramide déposée sur un film de Formvar en rouge : bipyramide infiniment éloignée du substrat et en bleu : bipyramide entourée d'un milieu d'indice moyen n_m = 1,15.

On constate que la position de la résonance est en bon accord avec les prédictions d'un calcul supposant que la bipyramide est noyée dans un milieu d'indice moyen $n_m = 1,15$ écart de 2 %. La particule est placée à l'arrière du film mince relativement au sens de propagation de l'onde plane excitatrice. Elle est irradiée par le champ électrique transmis E_t par le film mince et dont l'intensité I_t est mesurée par le détecteur dans notre configuration expérimentale. Nous utilisons I_t plutôt que I_0 (intensité incidente) pour établir les sections efficaces d'extinction σ_{ext} à partir du flux du vecteur de Poynting correspondant.

Il est également possible de comparer les caractéristiques de la RPS entre le cas d'une bipyramide déposée sur le film et le cas où la bipyramide est en équilibre sur le film (Figure III.20).

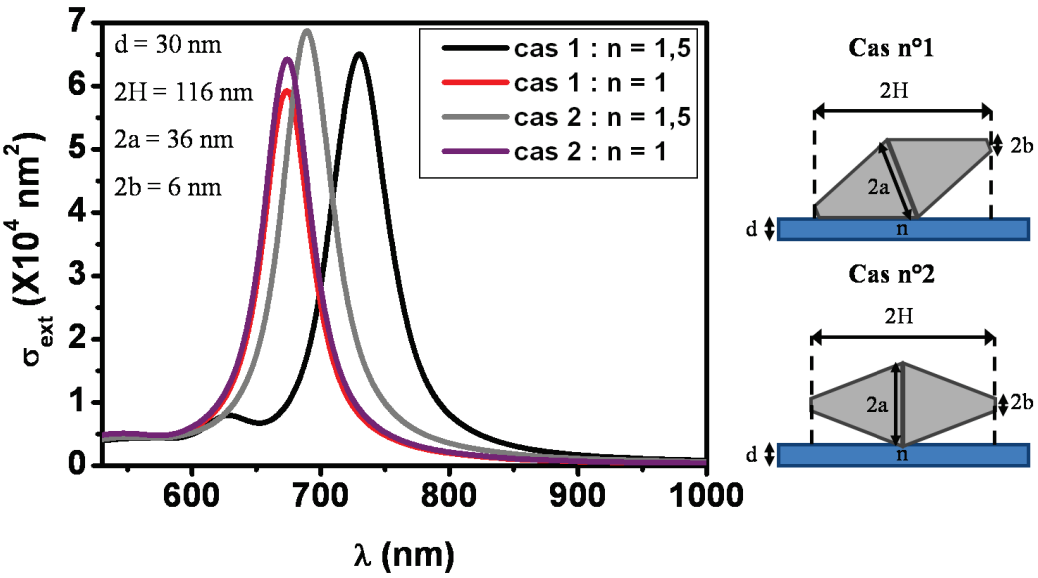

Figure III.20 : Sections efficaces d'extinction pour une même bipyramide unique pour deux cas : bipyramide posée sur un côté (en noir n = 1,5 et rouge n = 1) ou bipyramide posée en équilibre sur un film (gris n = 1,5 et en magenta n = 1).

Il est important de noter que pour les cas (1 et 2) lorsque n = 1, on retrouve quasiment la même section efficace d'extinction. La différence provient de l'inclinaison de la bipyramide dans le cas 1 (de l'ordre de 20°), la projection du champ électrique incident le long du grand axe de la particule étant plus faible que dans le cas 2. De plus, on remarque que l'influence du substrat est moins importante pour la bipyramide en équilibre. Les zones de contacts sont dans ce cas moins nombreuses et la bipyramide « ressent » beaucoup moins l'indice diélectrique du formvar.

Les simulations réalisées avec un milieu environnant homogène d'indice moyen sont plus simples à mettre en œuvre, c'est pourquoi par la suite, nous réaliserons des simulations en considérant cette approximation (en général n_m = 1,15). Pour des raisons de temps de calculs et de convergence, il est plus simple de simuler un indice effectif moyen dans lequel baignerait la bipyramide.

Les bipyramides étant très sensibles à l'effet de l'indice diélectrique du milieu environnant, il s'avère alors intéressant de comparer l'effet d'une petite variation d'indice pour une bipyramide et une sphère.

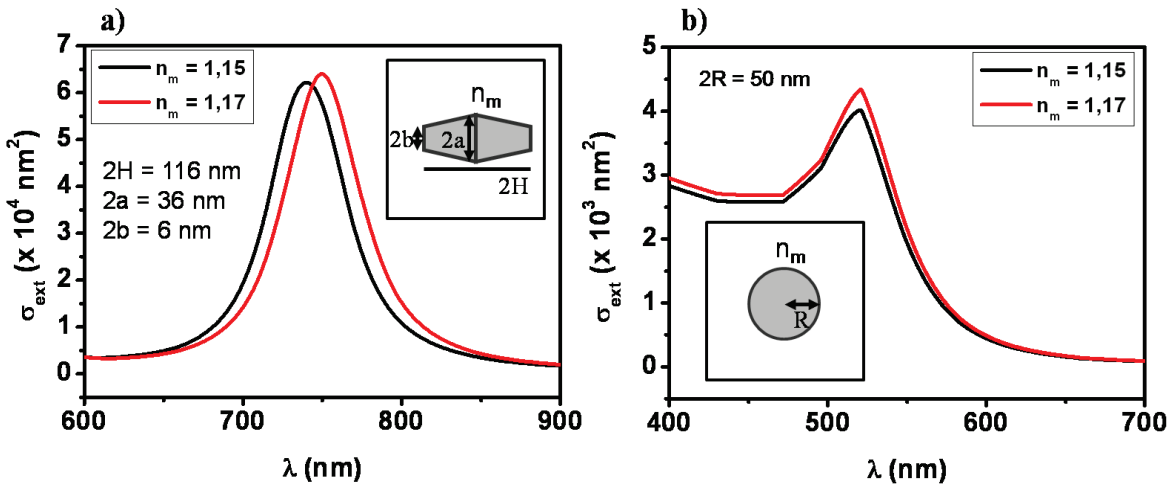

Figure III.21 : a) Sections efficaces d'extinction d'une bipyramide unique pour deux indices diélectriques du milieu environnant (n_m = 1,15 en noir, n_m = 1,17 en rouge)

b) Sections efficaces d'extinction d'une sphère unique pour deux indices diélectriques du milieu environnant (n_m = 1,15 en noir, n_m = 1,17 en rouge)

La Figure III.21 compare l'effet d'une variation d'indice diélectrique pour une bipyramide et pour une sphère. La bipyramide est plus sensible à la variation d'indice que la sphère. En effet, pour un changement d'indice de 2 %, un décalage de la RPS de 10 nm est observé pour la bipyramide alors qu'aucun déplacement concernant la sphère n'est constaté. Cet effet est principalement du au fait que dans le cas de la bipyramide, il n'y a pas de couplage avec les transitions interbandes. Les bipyramides sont donc de bons candidats pour être utilisés comme sondes environnementales du fait de leur sensibilité à l'environnement qui les entoure. Une faible modification de l'environnement de la bipyramide va se traduire par une modification mesurable de la réponse optique de celle-ci.

Après une étude théorique approfondie de l'influence des paramètres pouvant influencer la réponse optique d'une bipyramide, nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus sur des bipyramides uniques grâce à la technique SMS.

V. Etude de nanobipyramides uniques en extinction et en diffusion

Après avoir étudié le rôle des différents paramètres géométriques et environnementaux sur la réponse optique des bipyramides, nous allons présenter et discuter les mesures de section efficace d'extinction absolue réalisées en lumière polarisée sur des objets individuels

dont la morphologie a été caractérisée par MET. Nous utiliserons la technique SMS présentée dans le chapitre II (§ II.4.a).

V.1- Section efficace d'extinction comparaison expérience vs théorie

Une vingtaine de bipyramides uniques ont été étudiées en optique et corrélées avec la microscopie électronique en transmission. Les autres objets étudiés sont des bâtonnets, des doublets (bipyramide avec une sphère ou deux bipyramides) ou même des amas d'objets.

La Figure III.22 présente un exemple de cartographie rapide d'une case (a) et deux cartographies avec oscillations à λ = 530 nm et λ = 750 nm réalisées sur le premier dispositif en extinction (b et c respectivement).

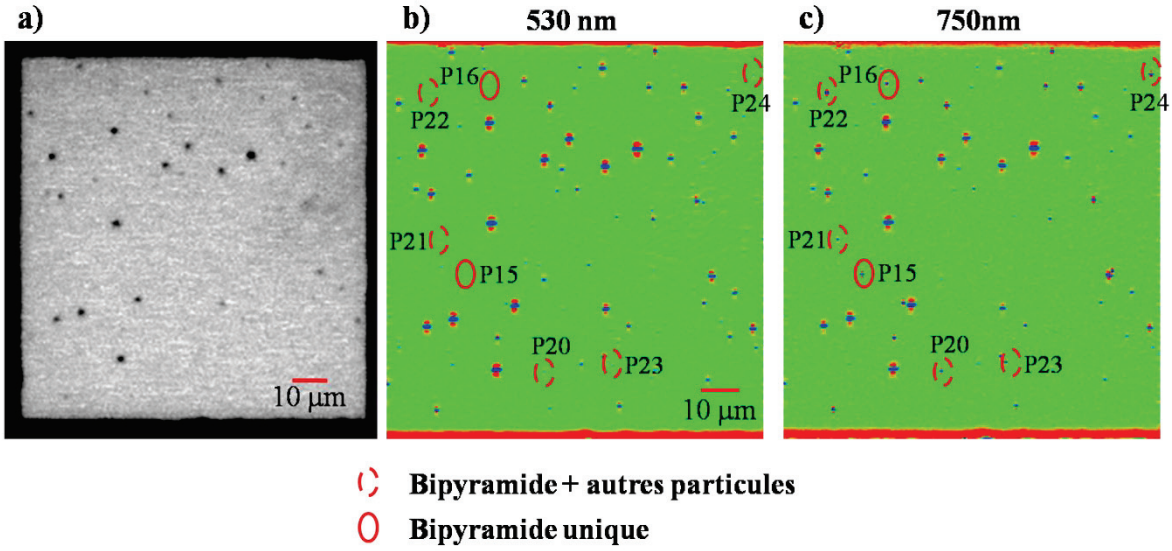

Figure III.22 : a) Cartographie rapide réalisée à λ = 530 nm sur une case contenant des bipyramides d'or avec un pas de 0,5 µm en x et y.

b) et c) Cartographies avec oscillations réalisées à la fréquence 2f et à λ = 530 nm et λ = 750 nm respectivement avec un pas de 0.3 µm en x et en y et une constante de temps τ=300ms.

Ces cartographies permettent de détecter les particules et de différencier les formes suivant le signal obtenu aux deux longueurs d'onde. Ainsi, en analysant la cartographie b et c, on constate que P15, P16, et P21 ne sont visibles que sur la cartographie réalisée à λ = 750 nm. Ceci est caractéristique d'une bipyramide. Cependant, après corrélation avec la microscopie, il s'avère que la particule P21 n'est pas une bipyramide unique mais une bipyramide avec une sphère accolée.

Toutes les bipyramides uniques ont été étudiées en lumière polarisée rectilignement. Grâce à la corrélation entre cartographies optiques et images MET, il est possible de repérer les directions de polarisation de la lumière incidente par rapport aux directions principales des objets déposés (Chapitre II).

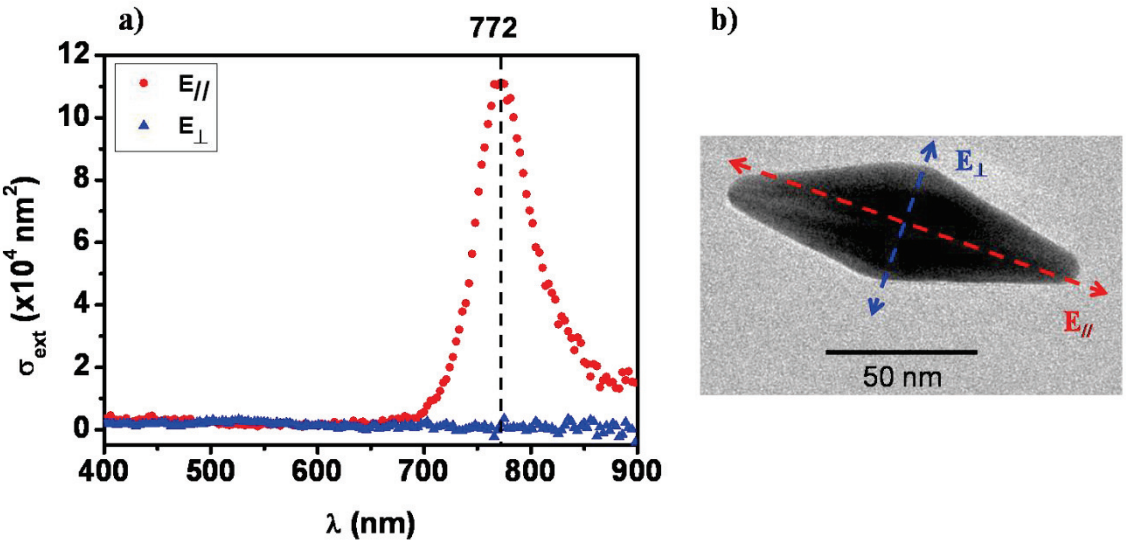

Figure III.23 : Sections efficaces d'extinction d'une bipyramide (a)pour une polarisation le long du grand axe de la bipyramide : excitation longitudinale (en rouge) et le long du petit axe de la bipyramide : excitation transverse (en bleu). Image MET correspondante avec les polarisations observées en optique (b)

La Figure III.23 montre les spectres d'extinction obtenus pour la bipyramide n°14 (tableau III.1).

Lorsque la lumière est polarisée selon le grand axe de la bipyramide, une forte résonance est observée aux alentours de 772 nm (Figure III.23.a). Lorsque la polarisation est selon le petit axe de la bipyramide, une faible résonance est observée vers 530 nm (Figure III.24.b). On peut noter que la polarisation $E_{//}$ étudiée en optique n'est pas totalement alignée avec le grand axe de la bipyramide. Cela peut provenir d'une part de la précision de la mesure avec le polariseur de l'ordre de 5° et d'autre part les erreurs éventuelles sur le changement de repère pour la corrélation en microscopie électronique elle-même.

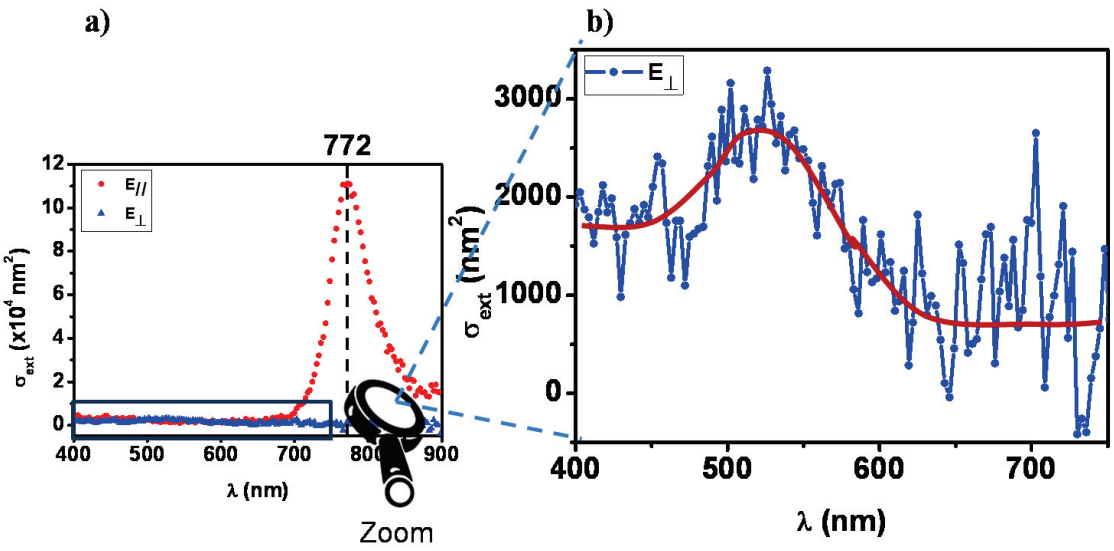

Figure III.24 : a) Sections efficaces d'extinction d'une bipyramide (n°14 dans la tableau III.1) pour une polarisation le long du grand axe de la bipyramide (en rouge) et le long du petit axe de la bipyramide (en bleu)

b) Zoom de la Section efficace d'extinction de la bipyramide pour la polarisation le long du petit axe. La courbe rouge aide à la visualisation de la résonance.

Tous les objets étudiés ont une réponse optique très similaire, comme le confirme la Figure III.25 qui montre les spectres d'extinction d'une autre bipyramide unique (n°11 dans le tableau III.1) selon des excitations longitudinale (en rouge) et transverse (en bleu).

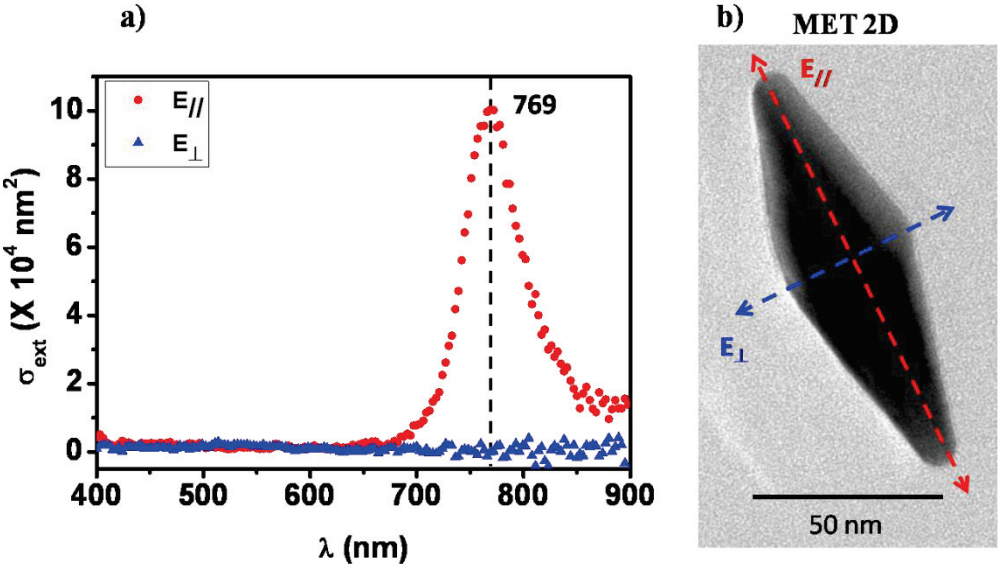

Figure III.25 : Sections efficaces d'extinction d'une autre bipyramide (n°11) avec étude en polarisation (a) et son image en MET 2D (b).

Les axes de polarisation sont reportés sur l'image MET. Dans un premier temps, on peut chercher à voir dans quelle mesure les spectres expérimentaux peuvent être reproduits par les simulations numériques. Par exemple, à partir de l'image MET de la particule n°11, on peut estimer les paramètres géométriques (tableau III.1) qui la caractérisent et les injecter dans le calcul. Une comparaison expérience/théorie (calculs par éléments finis) est donnée dans la Figure III.26 en ajustant uniquement l'indice effectif du milieu environnant (n_m = 1,2). Des calculs utilisant la même géométrie ont été effectués par la méthode DDA et donnent des résultats similaires (Figure III.27)[22].

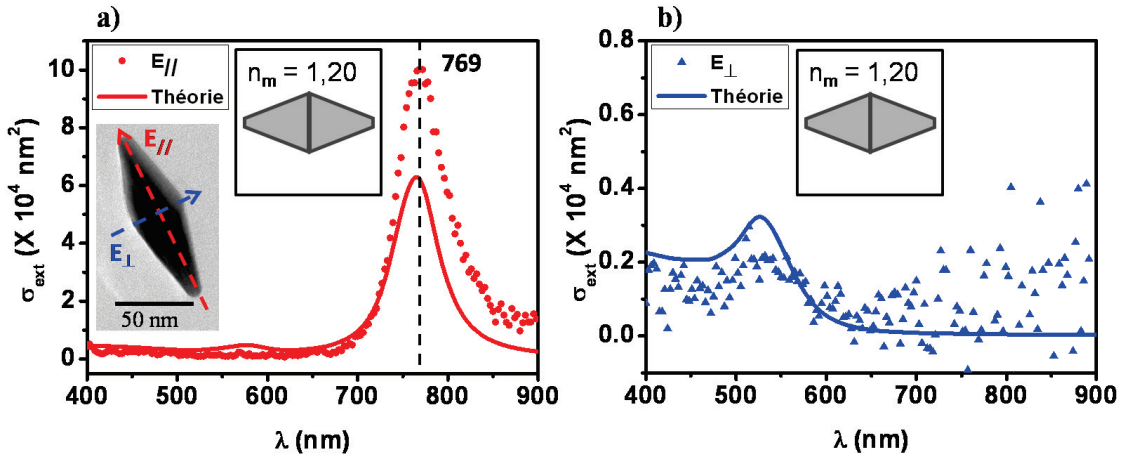

Figure III.26 : Sections efficaces d'extinction pour une excitation longitudinale (a) et une excitation transverse (b) obtenues par l'expérience (points) et en théorie par éléments finis(lignes).

En comparant l'expérience et la théorie, on constate que l'on obtient un assez bon accord sur la position des résonances à la fois en polarisation transverse et en polarisation longitudinale. La théorie a cependant tendance à sous-estimer l'amplitude de la RPS dans le cas de la polarisation longitudinale.

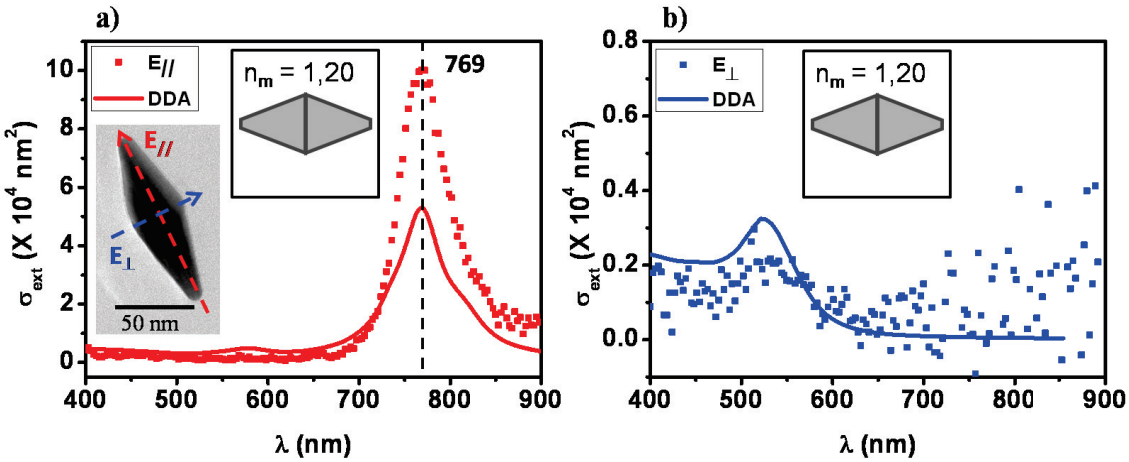

Figure III.27 : Sections efficaces d'extinction pour une excitation longitudinale (a) et une excitation transverse (b) obtenues par l'expérience (points) et par la méthode DDA (lignes).

Ces différences peuvent s'expliquer par un problème de calibration dans la partie rouge du spectre. La calibration étant optimisée pour les longueurs d'onde proches de 530 nm (Chapitre II), elle peut être inadaptée dans la partie proche infrarouge et conduire à une surestimation de la section efficace d'extinction dans cette région du spectre. Un effort particulier sera nécessaire pour réaliser une calibration fiable dans une plus grande gamme spectrale, d'autant que le dispositif SMS est en train d'évoluer dans une configuration pour observer systématiquement la réponse optique d'objets dans le proche IR. Nous verrons dans la partie suivante que cet écart est systématique quelle que soit la particule étudiée, ce qui semble assez conforme à l'hypothèse d'une calibration trop approximative dans l'IR.

V.2- Analyse globale des résultats expérimentaux

Pour chaque bipyramide, grâce à la mesure de sa réponse optique en extinction, la position de la résonance λ_{RPS}, la section efficace d'extinction maximale σ_{ext} (λ_{RPS}) et la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ ont pu être déterminées. Ces valeurs sont reportées dans le tableau III.2 qui complète le tableau III.1.

N° particule	$2H$ (nm)	$2a$ (nm)	$2b$ (nm)	h (nm)	V (nm³)	R	b/a	λ_{RPS} (nm)	σ_{ext} (nm²)	LMH (nm)
1	119,4	42,6	7	71,44	86047	2,48	0,164	766	121880	64
2	98,6	29	6,2	62,7	34810,3	3,01	0,214	730	67314	59
3	122,8	37,6	6,5	74,23	69600,8	2,89	0,173	772	86895	60
4	120,2	35,4	7	74,9	62090,6	3,0	0,198	767	102456	64
5	121,9	38,5	5,9	71,98	70872,2	2,80	0,153	764	112050	63,5
6	118	39	6	69,7	70418,4	2,68	0,154	766	111825	63
7	96,2	34,4	5	58,26	45717,3	2,48	0,145	730	59203	55
8	119	39,22	6,6	71,54	73012,7	2,68	0,168	775	111183	65
9	134,9	45,1	6,4	78,6	106277,5	2,65	0,142	797,8	137304	68
10	131,40	39,7	6	77,6	78804,6	2,98	0,153	781,1	129800	66
11	113,30	36,2	6	67,9	59049,15	2,77	0,166	769,5	100216	63
12	110	35,25	6,1	66,51	54809,7	2,766	0,173	775	105815	62
13	129,2	39	6	76,35	77137	2,94	0,154	788,6	127800	65,4
14	118,2	40,1	6,6	70,7	75452,9	2,61	0,165	772	111118	63
15	109,6	36	6	65,76	56553	2,7	0,167	766	126291	64,4
16	112,7	36,8	6	67,3	60496,9	2,71	0,163	772	105840	65
17	120,2	39	5	68,84	69757,9	2,73	0,128	778	129550	65
18	111,8	38,7	6	66,16	65811	2,56	b/a	773	114740	67
19	113,2	35	6,2	68,78	55858	2,86	0,164	762	109202	69

Tableau III.2 : Tableau de synthèse sur les caractéristiques morphologiques et optiques des différentes bipyramides étudiées en optique et en MET.

A partir de ce tableau de synthèse, il est possible de repérer quels sont les paramètres géométriques les plus importants qui influencent les spectres optiques obtenus.

Précédemment, dans notre étude morphologique du § III, nous avons constaté que le paramètre qui présente la plus grande variabilité était le volume des bipyramides. Dans un premier temps, nous avons choisi de représenter le volume des bipyramides en fonction de la position de la RPS. Sur ce graphique, nous avons ajouté les résultats théoriques sur les effets de volume obtenus à partir des simulations par la méthode des éléments finis, tirés de la Figure III.15.

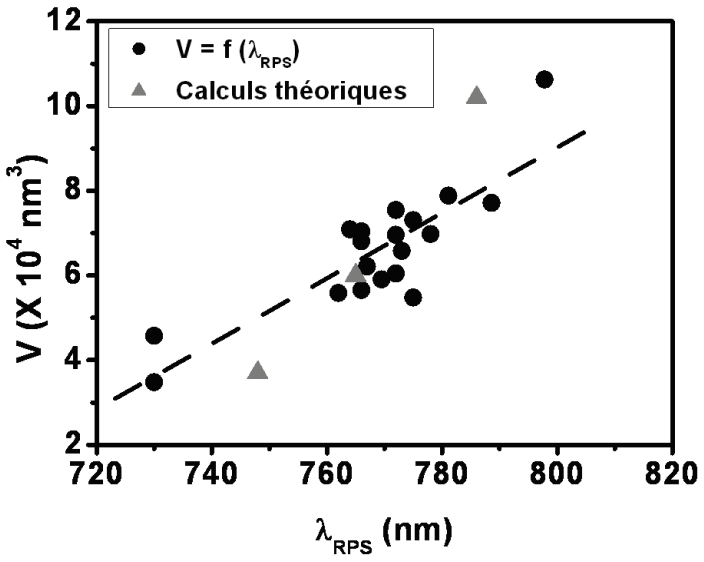

Figure III.28 : Evolution du volume des bipyramides en fonction de la position de la RPS (λ_{RPS}). Points expérimentaux : ronds noirs, points théoriques : triangles gris. La droite pointillée noire sert ici de guide pour visualiser la tendance globale.

Ainsi, comme le suggère ce graphique, la position spectrale de la résonance plasmon de surface semble augmenter de manière monotone avec le volume des bipyramides. Cela est conforme avec la tendance donnée par les simulations numériques. Il semblerait que l'évolution du décalage vers le rouge soit relativement moins important dans l'expérience que dans la théorie, cependant les valeurs absolues restent globalement très proches aux incertitudes expérimentales près.

Deux hypothèses pourraient expliquer en partie l'écart observé entre les évolutions expérimentale et théorique de λ_{RPS} en fonction du volume :

1. Le volume mesuré des objets serait sous-estimé (voir partie III)
2. L'indice n_m du milieu effectif augmenterait légèrement avec le volume des objets (meilleur contact, piégeage de surfactants à l'interface particule/support…)

On pourrait envisager également que le rapport d'aspect augmente avec le volume de manière à amplifier l'évolution du décalage vers le rouge (Figure III.15 et16). Ceci est peu probable car ces deux grandeurs ne semblent pas corrélées (Figure III.12).

Concernant les rapports d'aspect, les résultats de la Figure III.16 laissent présager de fortes fluctuations de λ_{RPS}, indépendamment du volume des bipyramides. Celles-ci ne sont pas visibles dans la Figure III.28 où la plupart des valeurs tombent dans une bande de ± 10

nm autour de 775 nm. Cela peut signifier que les rapports d'aspect réels sont encore moins dispersés que ne le laissent penser les mesures MET. Ce n'est pas étonnant si l'on pense qu'une erreur de 10% sur la mesure de la base carrée *a* (Figure III.10) génère une erreur du même ordre de grandeur sur *R* (Formule III.3- l'erreur sur H étant systématique). Cette incertitude correspond à une erreur absolue de $\Delta R = 0,3$ proche de l'écart type des valeurs mesurées (Figure III.12).

De manière analogue, nous avons représenté dans la Figure III.29 le volume des bipyramides en fonction de l'amplitude des résonances plasmon.

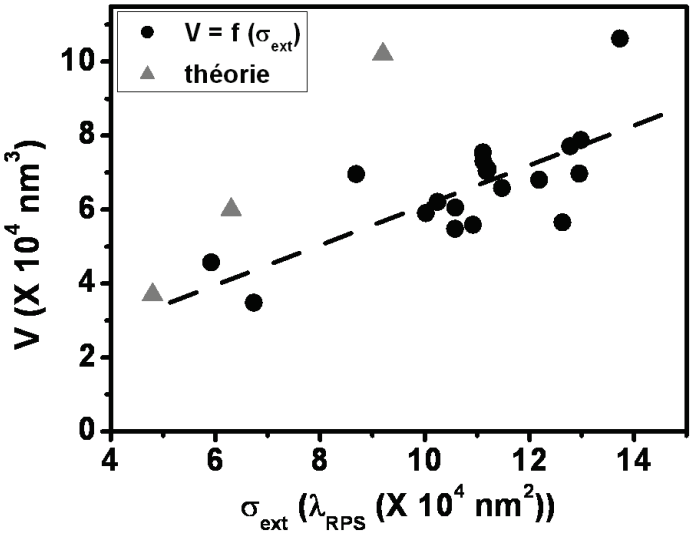

Figure III.29 : Evolution du volume en fonction du maximum de la section efficace d'extinction des bipyramides. Points expérimentaux : ronds noirs, points théoriques : triangles gris. La droite pointillée permet une visualisation de la tendance.

On constate d'abord que σ_{ext} augmente avec le volume (et donc avec le décalage de λ_{RPS} dans le rouge) ce qui est cohérent avec les prévisions théoriques (plus la taille est grande, plus d'électrons seront impliqués dans la résonance géante et plus elle sera intense).

D'autre part, les valeurs mesurées sont systématiquement plus grandes que celles calculées. L'écart est d'autant plus grand que le volume est grand et donc que λ_{RPS} est repoussée dans l'IR (Figure III.28). Ceci est cohérent avec un problème de calibration inadaptée du signal SMS lorsque l'on s'éloigne de la région optimum (500-600 nm), conformément à ce qui avait été remarqué lors de la comparaison théorie/expérience pour la particule 11 (Figures III.26 et III.27).

Une autre donnée expérimentale est très importante du point de vu des applications : la largeur à mi-hauteur des résonances.

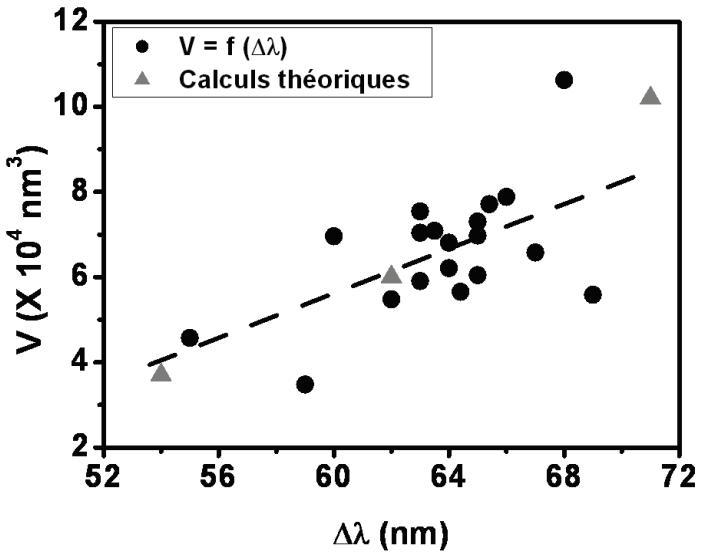

Figure III.30 : Evolution du volume des bipyramides en fonction de la largeur à mi-hauteur de la RPS (Δλ). Points expérimentaux : ronds noirs, points théoriques : triangles gris. La droite en pointillé permet de visualiser la tendance.

La Figure III.30 représente les mesures expérimentales de $\Delta\lambda_{RPS}$ en fonction du volume des bipyramides ainsi que les points extraits de la Figure III.15 (calculs théoriques).

Lorsque le volume augmente, la largeur à mi-hauteur a tendance à augmenter quelque peu, en très bon accord avec les prévisions théoriques.

La largeur à mi-hauteur moyenne est de 64 nm pour les mesures réalisées sur des bipyramides uniques. Pour les mesures réalisées sur des ensembles de bipyramides en solution, la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 70 nm (Figure III.31). Les résonances observées sont donc fines et bien définies.

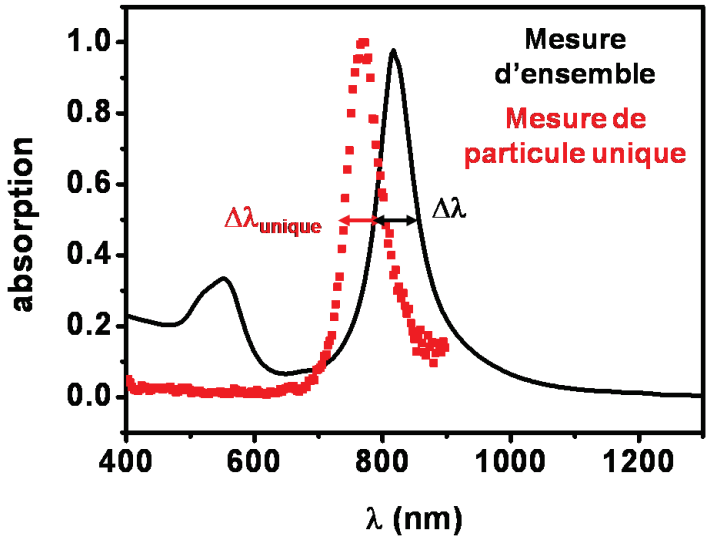

Figure III.31 : Spectre d'ensemble (trait noir) et spectre réalisé sur une bipyramide unique (carrés rouges).

En comparant la mesure sur particule unique et celle sur une solution de bipyramides d'or, on constate que les RPS sont décalées conformément à un effet d'indice environnant. En effet, lors des mesures d'ensemble, l'indice diélectrique vu par les objets est celui de l'eau (n_m = 1,33). Dans le cas des mesures sur particule unique, les objets sont déposés sur un substrat, l'indice diélectrique moyen est donc de l'ordre de 1,15.

La Figure III.31 montre que la synthèse réalisée par Julien Navarro est monodisperse en taille et en forme puisque l'on n'observe aucun élargissement significatif de la résonance sur la mesure d'ensemble.

De toutes ces études, nous pouvons en conclure que le principal facteur responsable des différentes réponses optiques observées est principalement dû à un effet de volume. Pour des volumes similaires, les différences sont liées à d'autres paramètres tels que le rapport d'aspect et l'indice du milieu environnant.

Dans le but de mieux caractériser morphologiquement les bipyramides l'une d'entre elles a été observée en tomographie (image 3D).

V.3- Caractérisation morphologique plus fine : tomographie

Afin de connaître plus précisément la géométrie des bipyramides, il est possible d'avoir recours à la microscopie électronique en transmission à trois dimensions. La MET 2D ne fournissant que des images projetées sur la surface du film supportant les nanoparticules, il

s'avère difficile de remonter à la forme exacte des objets. C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé une étude en tomographie en collaboration avec Xavier JAURAND du Centre Technologique des Microstructures de Lyon (CTμ).

Une seule bipyramide a, pour l'instant, été observée en trois dimensions, après avoir étudié la réponse optique de cette dernière (Figure III.25).

Avant de réaliser une observation en tomographie, une première observation en MET 2D est nécessaire pour repérer les coordonnées en MET de l'objet sur la case de la grille MET. La tomographie est une méthode d'imagerie 3D basée sur la reconstruction d'un volume à partir d'une série de projections 2D acquises à différents angles d'inclinaison. Voici le type d'images que l'on peut obtenir avec cette méthode :

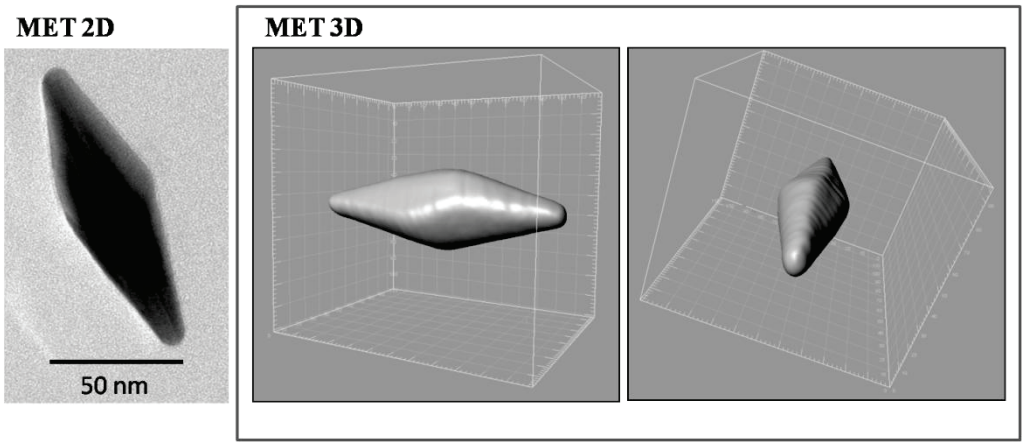

Figure III.32 : Images en MET 2D et MET 3D d'une bipyramide.

Cette étude en MET 3D, permet de constater que la bipyramide est « torsadée ». Les arêtes et les pointes des bipyramides sont lissées et arrondies. De plus, ces images en trois dimensions renseignent sur la base transversale de la bipyramide. Auparavant, nous avions fait l'hypothèse simplificatrice d'une base carrée. Après observation de ces images (*cf.* Figure III.33), la base ne semble pas être carrée, mais plutôt pentagonale[22, 25]. Néanmoins, les angles sont très arrondis et les côtés de tailles très variables. Une approximation par une base carrée n'est pas irréaliste même si une base quasi circulaire semblerait tout aussi valide.

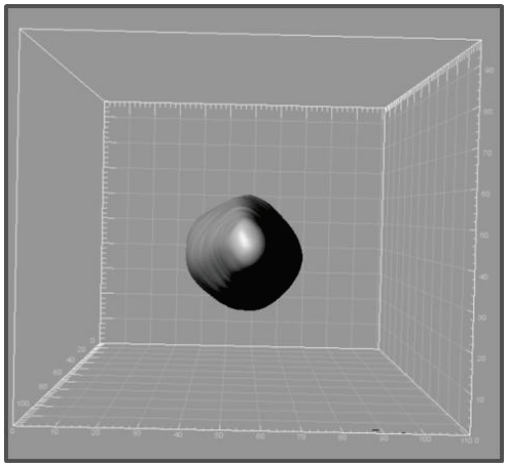

Figure III.33 : Image en MET 3D d'or : forme de la base

On peut se demander si la forme exacte de cette base a une influence sur la réponse optique des bipyramides.

Pour vérifier cela, nous avons comparé la réponse optique de deux particules de mêmes volumes, rapport d'aspect et troncature : une bipyramide à base carrée et un bicône à base circulaire. Les sections efficaces d'extinction pour une excitation le long du grand axe des objets sont tout à fait similaires comme le montre la Figure III.34.

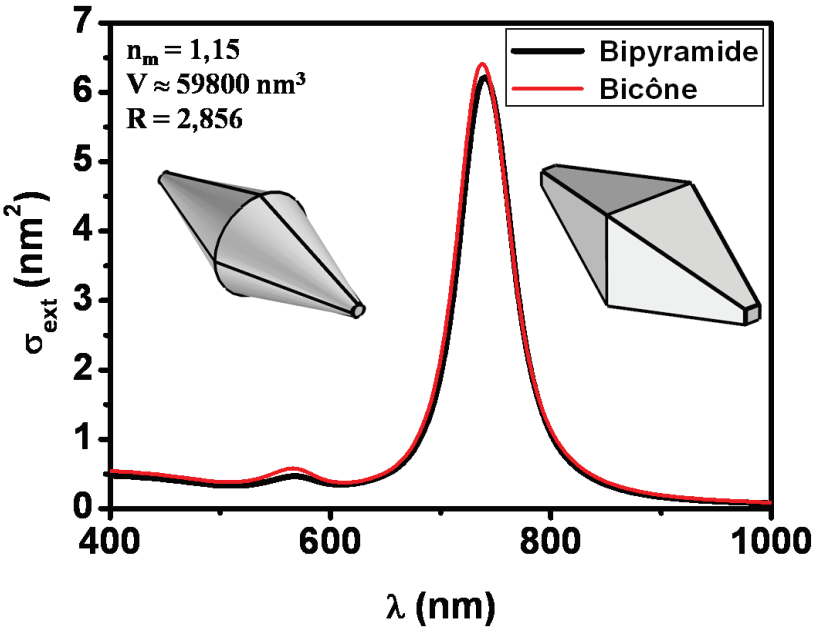

Figure III.34 : Sections efficaces d'extinction pour une bipyramide (en noir) et un bicône (en rouge) pour n_m = 1,15.

En conclusion, la forme exacte de la base, qu'elle soit carrée ou circulaire, n'a pas d'influence notable sur la réponse optique d'une bipyramide unique, de même que l'effet torsadé observé en tomographie. Notre choix de forme, simple à mettre en œuvre dans les calculs théoriques semble donc être une bonne approximation pour simuler la réponse optique d'une bipyramide unique d'or. Cette étude en tomographie, nous a permis d'obtenir le volume de la bipyramide étudiée. Celui-ci est en très bon accord avec celui calculé par la formule en utilisant les équations III.1 et III.2. L'hypothèse d'une sous-estimation du volume lors des mesures MET est alors à écarter.

Les calculs pourraient être raffinés en considérant des pointes arrondies et non droites. Ceci pourrait légèrement modifier la section efficace d'extinction mais l'allure générale devrait être conservée.

V.4- Mesure de la diffusion d'une bipyramide unique

L'étude des bipyramides a été l'occasion de tester le protocole de mesure de la diffusion sur la base de la technique SMS comme présenté dans le Chapitre II.

Après une étude approfondie en extinction, nous nous sommes intéressés à la diffusion des bipyramides.

Après l'enregistrement d'une cartographie dans la configuration extinction, il est possible d'effectuer une cartographie en diffusion en changeant l'objectif de collection sur le même montage expérimental (*cf.* Chapitre II §III.2).

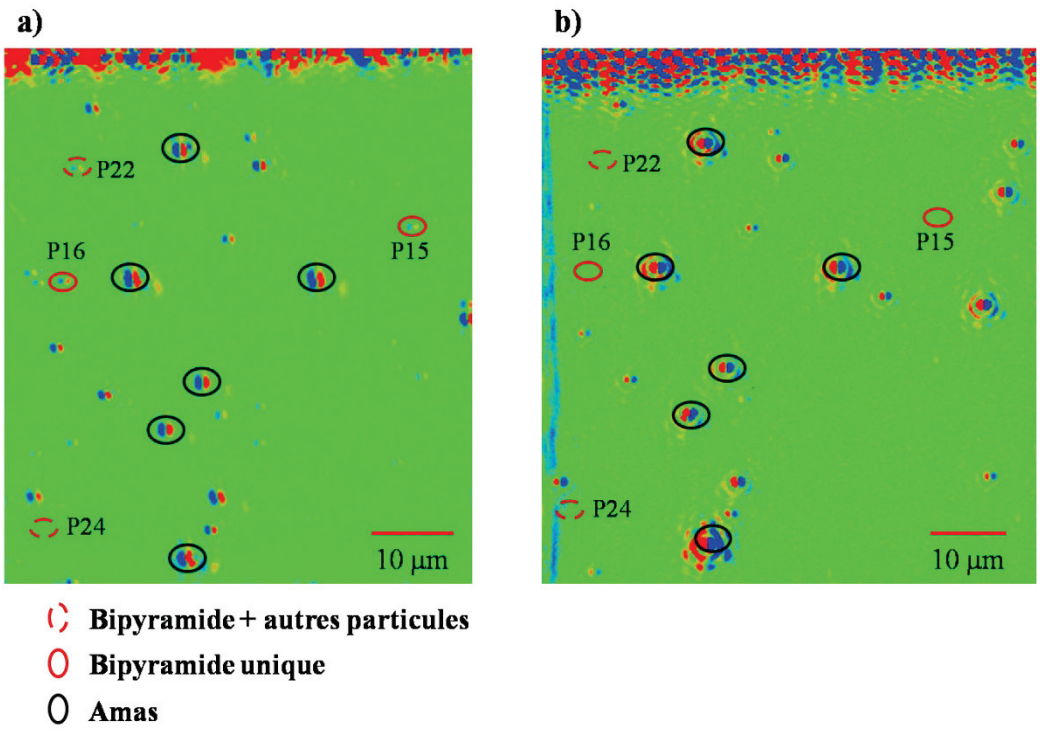

Figure III.35 : a) et b) Cartographies avec oscillation réalisées à la fréquence f dans la configuration extinction (a) et dans la configuration diffusion (b) à λ = 750 nm sur une case contenant des bipyramides d'or avec un pas de 0,25 µm en x et y et une constante de temps τ = 300ms.

La Figure III.35 présente la corrélation entre une première cartographie réalisée dans la configuration extinction et une seconde réalisée dans la configuration diffusion. Il est important de noter l'inversion des couleurs (ou contraste) entre les deux cartographies. Ceci est dû à une inversion de signe du signal SMS lorsque l'on passe de l'extinction à la diffusion. Quand de la lumière est diffusée par la particule (signal positif en mode diffusion), celle-ci est ôtée du faisceau transmis (signal négatif en mode extinction). D'autre part, les objets les plus gros (amas) sont visibles sur les deux cartographies ce qui est beaucoup moins évident pour les bipyramides uniques. Cependant, si une cartographie zoomée sur la zone où se trouve P16 (du tableau III.1 et 2) par exemple est réalisée, il est possible de repérer celle-ci même en diffusion (cf Figure III.36).

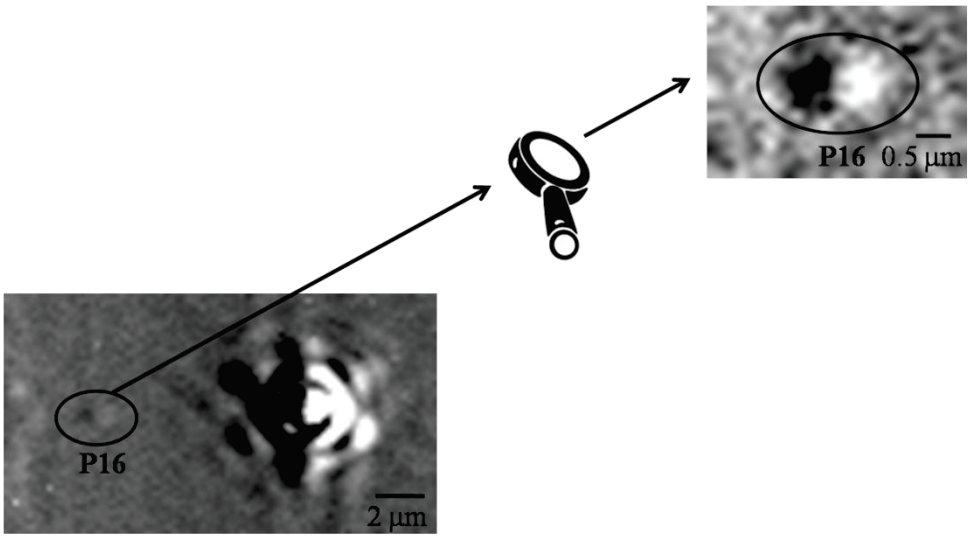

Figure III.36 : Cartographie avec oscillations réalisée à la fréquence f dans la configuration « diffusion » à λ = 750 nm sur la zone où se trouve P16 (pas de 0,15 µm en x et y)

Une fois les bipyramides repérées, il est possible d'effectuer des spectres sur ces objets afin de connaître leur réponse optique.

La Figure III.37 présente les spectres optiques en extinction et en diffusion de la particule P16 (du tableau III.2).

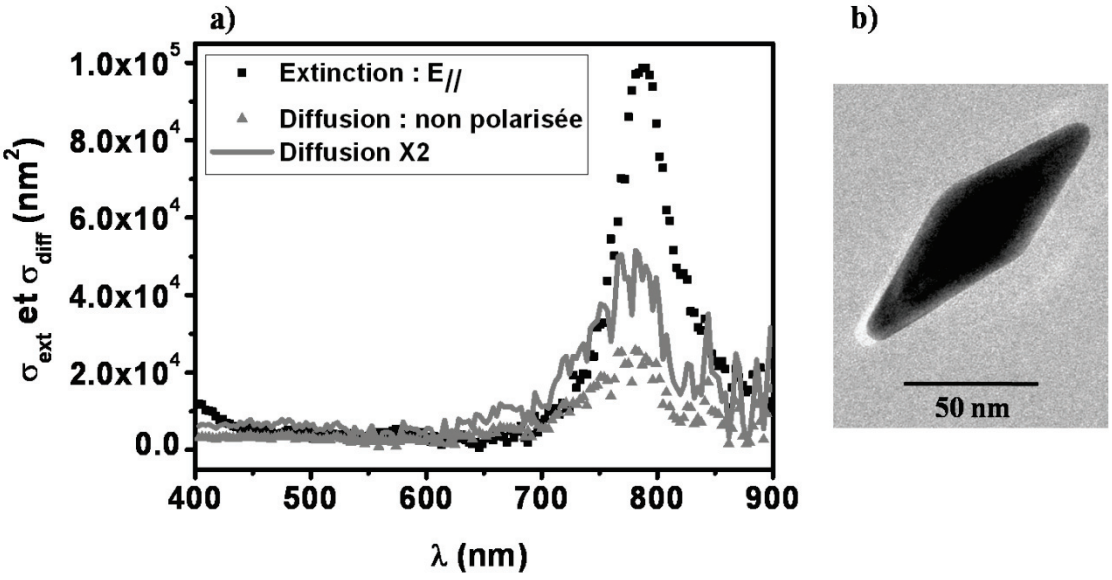

Figure III.37 : a) Spectres d'extinction (carrés noirs) (polarisation longitudinale) et de diffusion (triangles gris) en lumière non polarisée sur une bipyramide unique d'or (particule P16) et son image MET correspondante (b). En trait plein, spectre de diffusion X2.

En extinction, le spectre a été obtenu pour un champ électrique incident polarisé selon le grand axe de la bipyramide. En mode diffusion, le spectre a été obtenu en lumière non polarisée afin d'augmenter le rapport signal sur bruit déjà faible (le polariseur diminue l'intensité incidente d'un facteur 2 puisque la source n'est pas polarisée elle-même). L'ajout d'un polariseur diminue l'intensité incidente par deux. Ainsi, si on fait l'hypothèse que le pic à 786 nm est du à la composante de l'excitation selon le grand axe seulement, le signal de diffusion doit donc être multiplié par 2 pour simuler une excitation polarisée.

Le spectre de diffusion a été calibré selon la procédure décrite dans le Chapitre II partie III, à partir du diagramme de diffusion calculé pour une bipyramide de cette taille. La Figure III.38 montre une comparaison entre les spectres expérimentaux calibrés et les simulations numériques à partir de la géométrie de la bypiramide P16 (n_m = 1,25).

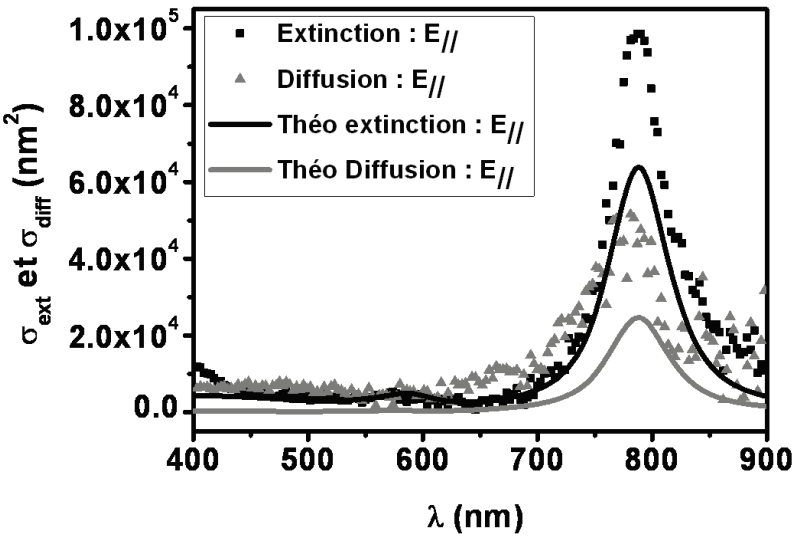

Figure III.38 : Spectres d'extinction (carrés noirs) (polarisation longitudinale) et de diffusion corrigé (triangles gris) corrigé sur une bipyramide unique d'or et comparaison avec la théorie n_m = 1,25.

Que ce soit dans le cas de l'extinction ou de la diffusion, les signaux expérimentaux sont plus intenses que prévus par la théorie. Dans les deux cas (extinction et diffusion) l'écart entre la théorie et l'expérience reste dans les mêmes proportions (inférieur à un facteur deux). Son origine provient probablement de la calibration inadéquate pour l'extinction dans l'infrarouge qui se reporte sur la calibration de la diffusion dans les mêmes proportions. (Chapitre II partie III). Finalement avec la technique SMS, nous sommes capables de remonter à une section efficace de diffusion quantitative. Il faut noter également qu'expérimentalement on observe un très léger décalage de la résonance entre la diffusion et

l'extinction pour l'expérience, ce qui n'est pas le cas dans la théorie. Cette variation peut s'expliquer par le fait que les mesures d'extinction et de diffusion n'ont pas été effectuées le même jour. Comme nous allons le voir dans la partie suivante, nous avons en effet constaté un vieillissement de la réponse optique des bipyramides au cours du temps et sous éclairement qui peut se traduire par un décalage de la RPS.

V.5- « Vieillissement » de la réponse optique d'une bipyramide unique

Au cours de l'étude sur les bipyramides uniques, nous avons pu observer une modification de la réponse optique des objets sous éclairement au cours du temps.

On sait que lors d'une observation prolongée en SMS, une nanoparticule peut être modifiée structuralement ou chimiquement (oxydation) par l'action du faisceau lumineux très focalisé. Cela a été étudié dans le cas de nanocubes d'argent par Nadia Grillet[26]. Nous avons donc voulu vérifier si de tels effets qui induisent à leur tour des modifications de la réponse optique étaient détectables dans le cas des bipyramides d'or.

Dans un premier temps, il est apparu que l'action prolongée d'une illumination par le faisceau focalisé avait pour conséquence un net décalage vers le rouge de la RPS longitudinale, corrélé à une augmentation du signal. L'effet est nettement marqué au bout de quelques heures comme le montre la Figure III.39.a. Les effets d'oxydation sont ici à écarter puisque les bipyramides sont en or. La bipyramide n'ayant pas été observée avant l'étude optique, son image réalisée après cette dernière ne montre aucun changement morphologique évident par rapport à ce que l'on sait de la forme globale bien définie de ces objets (partie III). Un tel décalage vers le rouge, compte tenu des études théoriques précédentes, pourraient être expliqué par :

1. une augmentation de volume (Figure III.15)
2. une augmentation du rapport d'aspect (Figure III.16)
3. une augmentation de l'indice effectif du milieu environnant (Figure III.18)

La première hypothèse est impossible, la seconde est physiquement contre intuitive puisqu'on s'attend plutôt à un phénomène contraire suite à une restructuration (compacification) par l'apport de chaleur du faisceau lumineux. De plus, l'image MET ne va pas dans ce sens. Il reste la troisième solution que l'on peut justifier par la présence

résiduelle de surfactants au niveau de la particule et de son interface avec le substrat. L'action du faisceau lumineux pourrait conduire à une photo-transformation de ces résidus, et à un accroissement de l'indice effectif moyen de l'environnement diélectrique ressenti par les objets. Il faut noter que lorsque l'on interrompt l'éclairement, les spectres n'évoluent plus.

Pour clarifier ce point et tester plus précisément la seconde hypothèse, nous avons tenté de réaliser la microscopie MET avant et après l'étude optique sous illumination prolongée. Malheureusement, il est apparu que l'étude optique fragilisait fortement le substrat. Il se casse de manière systématique lors de la seconde observation MET empêchant l'obtention d'images. Nous avons représenté dans la Figure III.39.b, l'image d'une bipyramide avant l'étude optique ainsi que trois spectres enregistrés à des intervalles de 4 heures, la particule restant en permanence éclairée sous le faisceau focalisé de la lampe QTH (Quartz tungstène).

De manière très surprenante, on ne détecte plus un décalage vers le rouge mais cette fois vers le bleu en totale contradiction avec l'observation précédente.

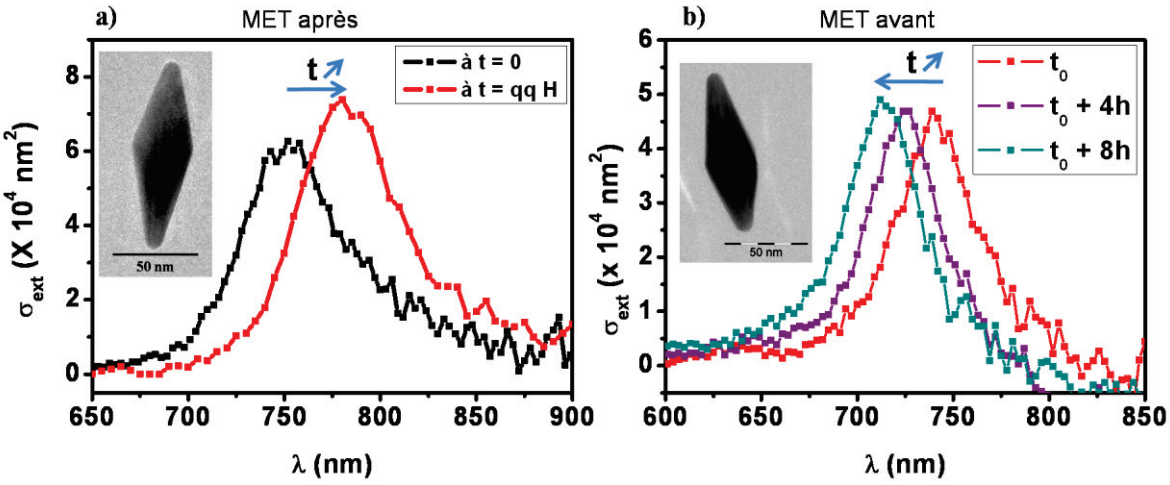

Figure III.39 : a) Evolution au cours du temps de la section efficace d'extinction d'une bipyramide non observé en MET au préalable. Son image MET obtenue après les études optiques est en insert.

b) Evolution de la section efficace d'extinction d'une bipyramide observée en MET avant l'étude optique (image en insert) pour différents temps d'éclairement (t_0 en rouge, t_0 + 4h en violet et t_0 + 8h en vert)

Nous n'avons pas encore d'explication définitive pour rendre compte de manière certaine de ces effets contradictoires. L'hypothèse la plus probable ici serait que l'observation

préliminaire en MET, non réalisée dans la première étude aurait pour conséquence de « nettoyer » le substrat de l'essentiel des résidus organiques de synthèse et de la préparer dans un état où l'éclairement par le faisceau SMS aurait comme effet de l'amincir progressivement au cours du temps. Cet amincissement expliquerait à la fois la fragilité du film qui ne peut plus supporter un second passage en MET sans casser et une modification de l'indice effectif du milieu environnant les particules, en particulier une diminution de cet indice et non plus une augmentation suite à la photo-transformation des surfactants.

On comprend bien intuitivement que si le film qui supporte les nanoparticules s'amincit, son influence sur la réponse optique va alors être moindre et l'indice effectif du film va tendre vers $n_{air} = 1$. Pour tester cela de manière plus précise, nous avons calculé la réponse optique de nanobipyramides placées sur un film d'indice 1,5 (voir la Figure III.40.b) pour des épaisseurs variables. Les résultats sont donnés dans la Figure III.40.b. Lorsque l'épaisseur diminue, la RPS est décalée vers le bleu (effet équivalent à une diminution de n_m) et son amplitude augmente très légérement comme dans l'expérience. Le décalage expérimental vu dans la Figure III.39.b est compatible avec une diminution de l'indice effectif de l'ordre de 5% seulement.

Cette étude préliminaire montre qu'il est nécessaire de prendre en compte les effets de vieillissement induits par l'éclairement lors de l'étude spectroscopique de nanoparticules supportées, quelle que soit leur nature.

En supposant qu'aucun effet de forme ne soit à l'origine de cette modification de réponse optique, l'indice de l'environnement de la bipyramide peut donc en être la cause la plus probable.

Ainsi, la modification de la réponse optique avec l'illumination de la particule s'avère être probablement corrélée à un changement d'indice diélectrique environnant. En effet, les bipyramides sont très sensibles à l'indice du milieu environnant via leur surface de contact avec le substrat qui peut être important (§ IV.4). D'ailleurs pour un changement d'indice environnant, on observe la même variation que dans l'expérience (Figure III.40.a).

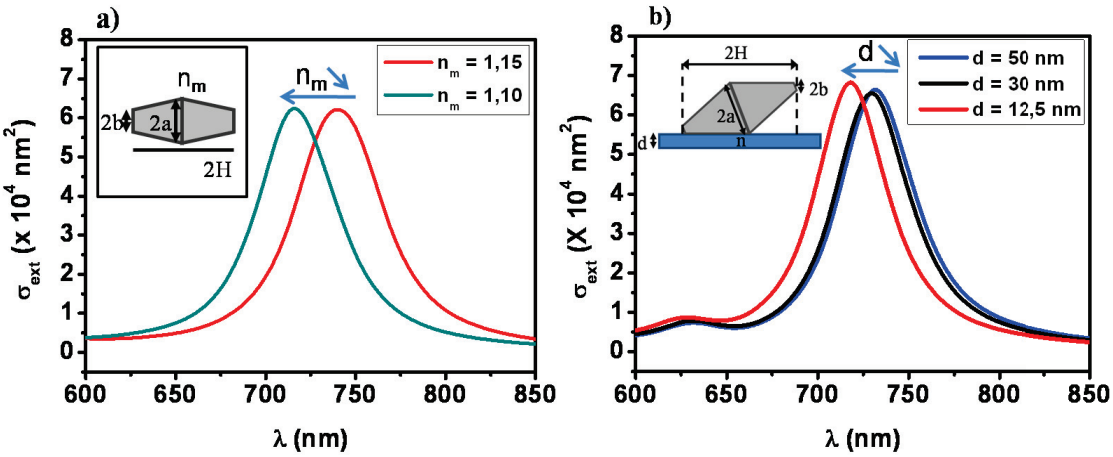

Figure III.40 : a) Sections efficaces d'extinction pour deux indices diélectriques du milieu environnant différents (n_m = 1,15 en rouge et n_m = 1,10 en vert).

b) Sections efficaces d'extinction pour trois épaisseurs de film (d = 50 nm en bleu, d = 30 nm en noir et d = 12,5 nm en rouge et un indice n = 1,5).

Cela ne remet pas en cause les résultats présentés auparavant car les mesures correspondantes ont été réalisées rapidement, avec des temps d'acquisition très inférieurs aux temps caractéristiques des cinétiques de vieillissement.

VI. Applications et perspectives

VI.1- Etudes de nano-étoiles et applications en biologie

a. Etudes des nano-étoiles d'or

Au cours de la collaboration entre les équipes « agrégats et nanostructures » et « matériaux fonctionnels et photoniques », d'autres objets exotiques ont été étudiés comme des nano-étoiles d'or. Ces objets sont des candidats pour de potentielles applications compte tenu de la position de leur résonance plasmon de surface située dans le proche IR[27, 28]. Leurs propriétés intrinsèques résultent de l'hybridation des plasmons liés au cœur de l'objet et à ceux associés aux différentes pointes de la particule. La morphologie des pointes ainsi que leur nombre ont un impact important sur le nombre et la position des résonances plasmon.

La synthèse de ces objets a été réalisée par la méthode de croissance assistée par germination « seed-mediated growth approach » comme pour les bipyramides[29, 30].

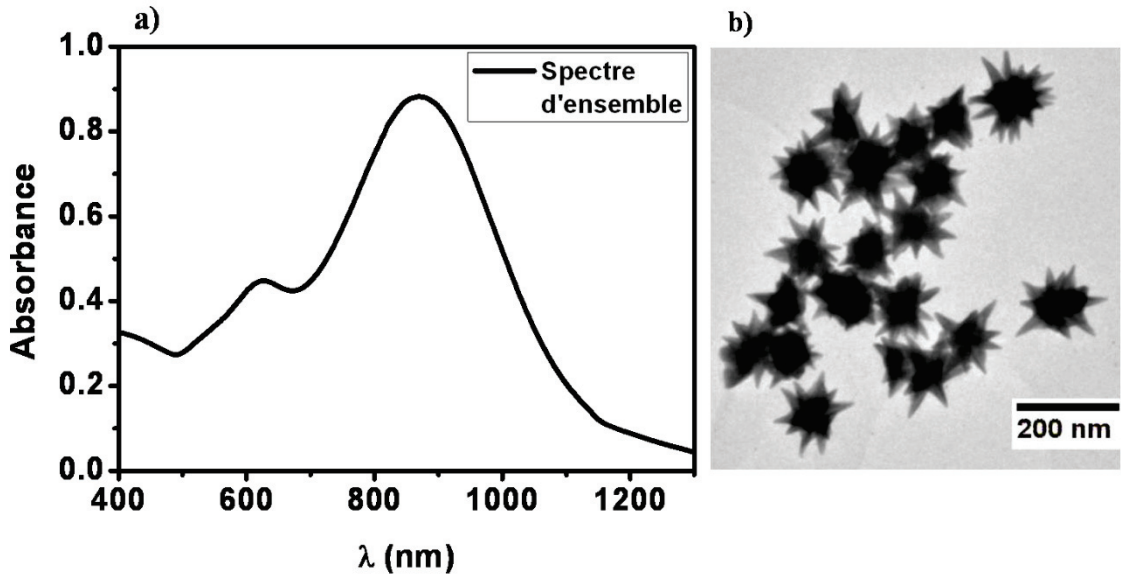

Figure III.42 : Spectre d'ensemble d'une solution colloïdale de nano-étoiles d'or (a) et image MET d'un dépôt de nano-étoiles (b).

La morphologie caractéristique des objets présents en solution est illustrée sur l'image MET de la Figure III.42. Cette figure montre également un spectre d'absorption d'une solution contenant ces objets. On voit que contrairement au cas des bipyramides (Figure III.5), le spectre est très large avec une résonance principale autour de 850 nm et une résonance secondaire vers 650 nm. On ne reconnaît pas la signature optique de structures allongées décrite dans la partie I avec une résonance transverse qui serait proche de 520-540 nm.

Pour aller plus loin et voir en quoi ce spectre peut être le résultat d'un fort élargissement inhomogène, nous avons étudié des objets uniques par la technique SMS en corrélation avec leur caractérisation morphologique en MET.

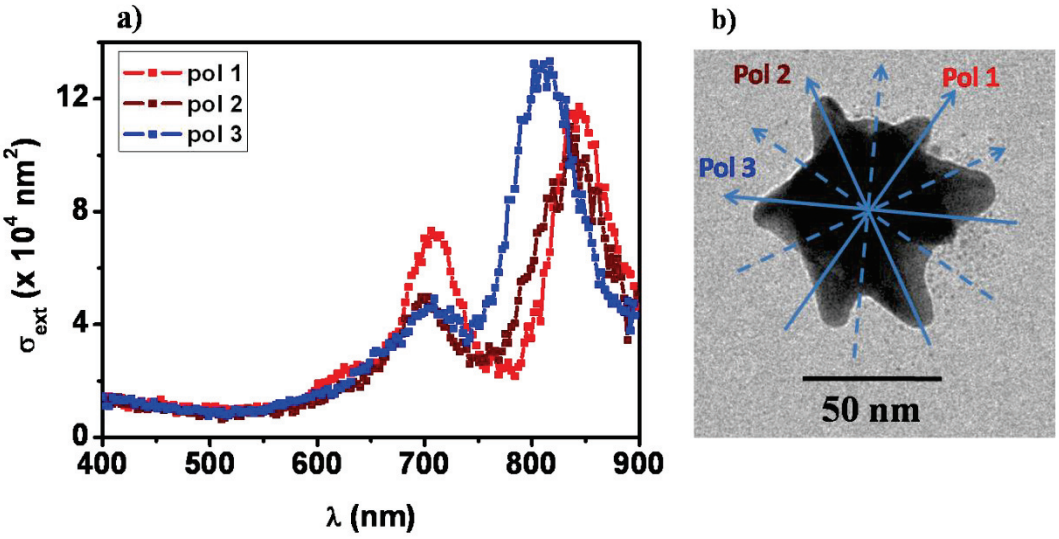

Figure III.43 : Sections efficaces d'extinction d'une nano-étoile unique (a) pour trois directions de polarisation particulières et son image MET correspondante (b).

La Figure III.43.a. présente les sections efficaces d'extinction d'une nano-étoile unique pour différentes polarisations de la lumière incidente, elles-mêmes reportées sur l'image MET correspondante (b). Des spectres ont été enregistrés pour des polarisations variant systématiquement de 30° (pointillés). Les polarisations correspondant aux spectres de a) sont indiquées en trait plein. On constate la présence de deux pics. La position du premier (700 nm) semble indépendante de la polarisation de la lumière contrairement à celle du second vers 800-850 nm. De plus, quelle que soit la polarisation, on observe une résonance dans le proche IR. Ceci n'est pas le cas pour les bipyramides où la polarisation doit être alignée selon le grand axe de celle-ci.

En l'absence d'une étude théorique complète de la réponse optique de ces objets, on ne peut donner que des considérations qualitatives concernant les spectres obtenus.

Il faut remarquer ici que les spectres optiques de tels objets obtenus en lumière polarisée sont intrinsèquement difficiles à interpréter. En effet, supposons qu'une nano-étoile soit constituée de N objets allongés et orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres (« pseudo » bipyramides Figure III.43.b). Pour une direction quelconque du champ incident, il existera *a priori* une projection de celui-ci le long du grand axe de chacun des N objets avec des poids variables. Le spectre résultant sera donc toujours une superposition pondérée des spectres que l'on obtiendrait pour des directions de polarisation alignées avec les directions principales des objets considérés comme isolés en première approximation. Même

si le champ incident est polarisé selon le grand axe de l'un des objets, on ne peut pas affirmer que les spectres obtenus reflètent uniquement la contribution de ce dernier. Le pic insensible à la polarisation (position) est, en l'absence d'une étude plus poussée, plus difficile à expliquer. On comprend donc qu'en fonction de la forme des nano-étoiles (nombre et taille des « pseudo »-bipyramides) et de leurs orientations aléatoires en solution, les spectres d'ensemble subissent un fort élargissement inhomogène (Figure III.42). C'est une situation très différente du cas des bipyramides.

b. Applications possibles en biologie

Ces deux formes exotiques ont été utilisées pour des applications en biologie. En effet, il est possible de remplacer la double couche protectrice de surfactant (CTAB) par un ligand qui permet d'obtenir une particule hydrosoluble stabilisée/fonctionnalisée avec mercapto-oligo(éthylène)glycol (Méthoxy-PEG_{4000}-thiol/ mPEG-SH) pour une biocompatibilité avec les cellules. Les observations MET des objets ainsi formés nous renseignent sur l'épaisseur de la couche de polymères à la surface des objets. Elle est estimée à 7 nm pour les nanoétoiles et 6 nm pour les bipyramides (Figure IIII.44).

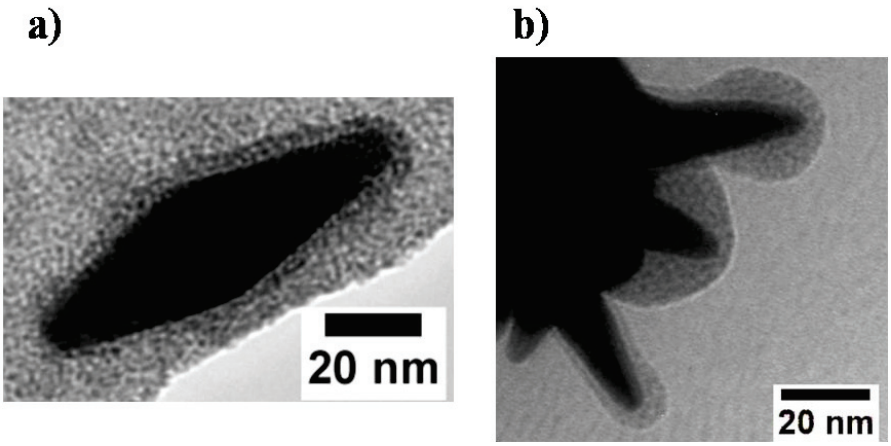

Figure III.44 : a) et b) Images MET de bipyramides d'or (a)) et de nanoétoiles d'or (b)) entourées d'une couche de polymères.

Cette première étape réalisée, il est alors possible d'utiliser soit les bipyramides soit les nanoétoiles afin de visualiser des cellules par des mesures de diffusion en champ sombre. Grâce à ces mesures, on peut localiser les particules à l'intérieur de la cellule. Il apparaît clairement qu'elles s'accumulent dans le cytoplasme, principalement dans les dendrites des cellules et attachées à la membrane nucléaire sans pénétrer dans le noyau (Figure III.45).

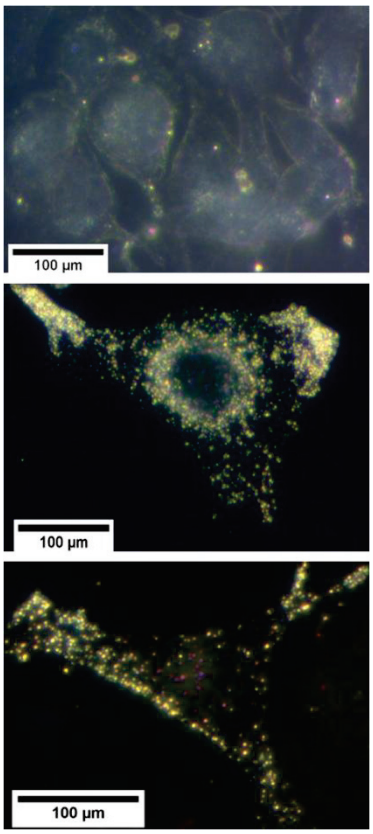

Figure III.45 : Images de microscopie obtenues en champ sombre de cellules (haut) cellules incubées avec des nanoétoiles d'or stabilisé/fonctionnalisé avec mercapto-oligo(éthylène)glycol (milieu) et incubées avec des bipyramides d'or stabilisé/fonctionnalisé avec mercapto-oligo(éthylène)glycol (bas).

Dans le cas des images obtenues avec les nanoétoiles ou les bipyramides (Figure III.45), on remarque la présence de points jaunes et oranges qui correspondent à la RPS de la lumière diffusée dans la région visible proche IR.

Ainsi ces formes exotiques sont très intéressantes pour les applications en biologie, à la fois à cause de la position spectrale de la RPS, et également à cause de leur composition chimique : l'or étant biocompatible. Il est également possible d'attacher des ligands spécifiques autour de ces objets. D'autres applications dans le domaine des capteurs peuvent être envisagées du fait de leur grande sensibilité à des modifications de leur environnement local.

VI.2- Comparaison avec un nano-bâtonnet

Pour terminer, on peut se demander quel peut être l'intérêt des nanobipyramides par rapport à d'autres formes allongées présentant également une résonance longitudinale dans l'infrarouge comme les nano-bâtonnets.

Pour un bâtonnet ou une bipyramide, la réponse optique est liée au rapport d'aspect de ces deux objets allongés. En effet, comme le montrent les Figures III.16 et 46, plus le rapport d'aspect augmente et plus la RPS est décalée vers le rouge que se soit pour une bipyramide ou pour un bâtonnet.

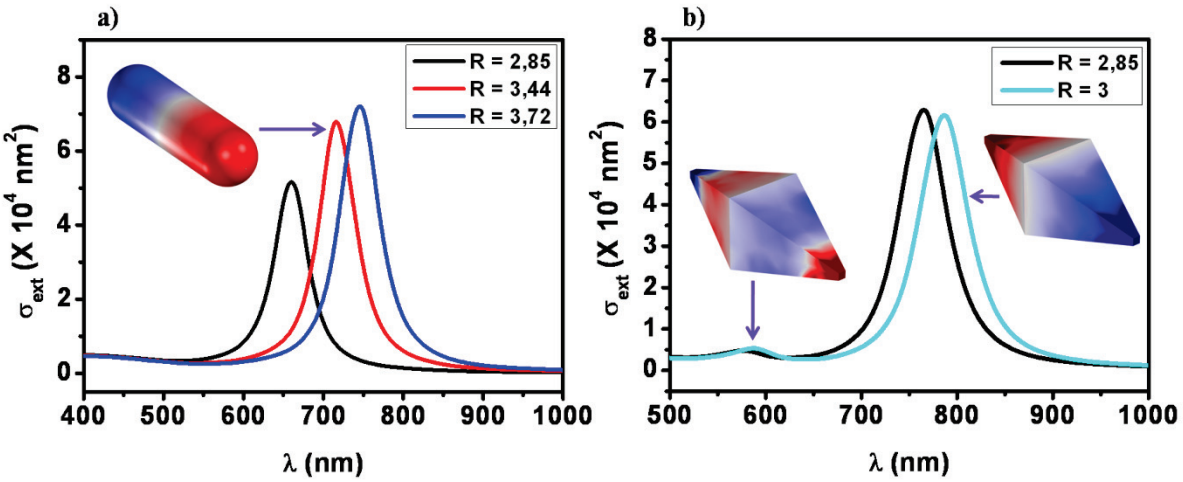

Figure III.46 : a) Sections efficaces d'extinction de bâtonnets avec différents rapports d'aspect (R = 2,85 en noir, R = 3,44 en bleu, R = 3,72 en rouge) et distribution de charge à λ_{RPS} en insert

b) Sections efficaces d'extinction de bipyramides avec différents rapports d'aspect (R = 2,85 en noir, R = 3 en cyan) et distribution de charge à λ_{RPS} et λ =580 nm en insert

Concernant les distributions de charge (Figure III.46), on remarque que la résonance vers 750 nm est due au mode dipolaire pour le nano-bâtonnet et pour la bipyramide. Pour une bipyramide on observe également un léger pic situé vers 580 nm. Il est du au mode quadrupolaire comme le montre la distribution de charge présentée dans la Figure III.46.b.

Compte tenu de l'aspect effilé des extrémités d'une bipyramide, on peut supposer que le champ électrique au niveau de la pointe est plus important que dans le cas d'un nanobâtonnet.

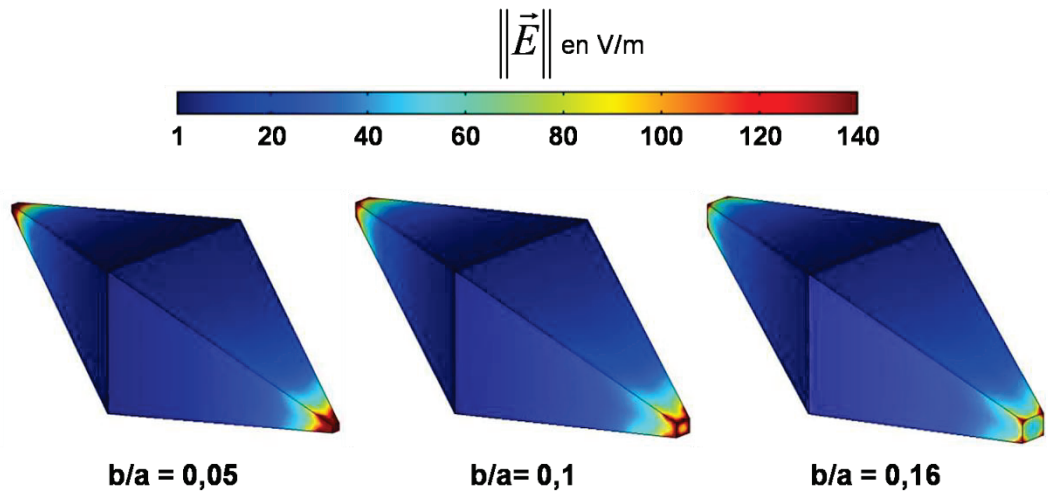

Figure III.47 : Distribution du module du champ électrique sur la surface d'une bipyramide pour différents degrés de troncature b/a = 0,05 (cas de gauche) b/a = 0,1 (au milieu) et b/a = 0,16 (cas de droite) calculs réalisés avec COMSOL à la longueur d'onde de résonance λ_{RPS}.

La Figure III.47 présente la distribution du module du champ électrique sur la surface d'une bipyramide pour différents degrés de troncature pour une polarisation longitudinale et à la longueur d'onde de résonance (λ_{RPS}). Ainsi, les bipyramides sont plus ou moins pointues. Le champ électrique est effectivement situé au niveau des pointes des bipyramides et est d'autant plus intense que les extrémités des bipyramides sont pointues. Cet effet peut s'avérer intéressant pour des applications éventuelles où l'on cherche justement un champ local intense.

Dans le cas d'un nanobâtonnet, l'effet de pointe doit être moins marqué puisque le rayon de courbure de l'extrémité est plus grand, constant et de l'ordre de la demi-largeur du bâtonnet. Pour les bâtonnets présentés ici la courbure est donc environ 5 fois plus importante que dans le cas des bipyramides tronquées.

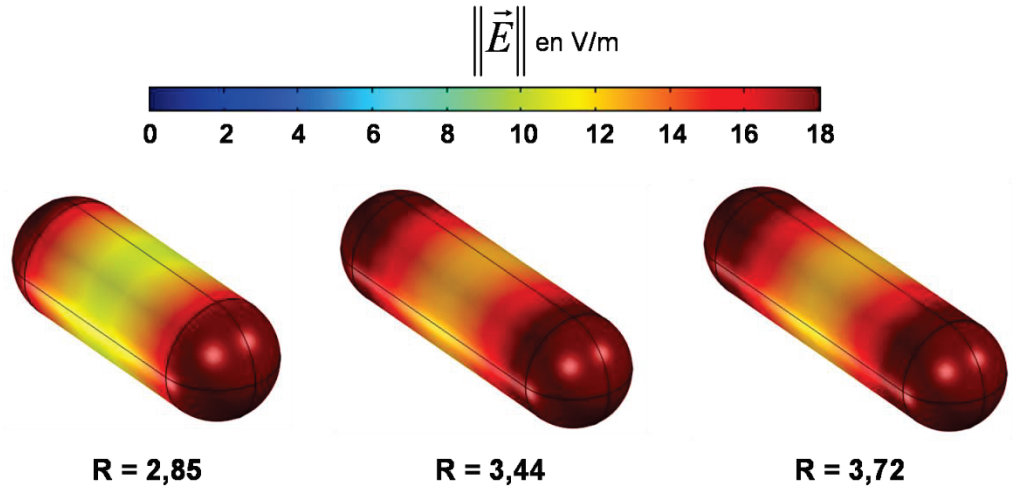

Figure III.48: Distribution du module du champ électrique sur la surface d'un bâtonnet pour différents rapports d'aspect R = 2,85 (cas de gauche) R = 3,44 (au milieu) et R = 3,72 (cas de droite).

Comme le montre la Figure III.48, le champ électrique est réparti sur toute la surface du bâtonnet avec une distribution plus importante aux extrémités pour une polarisation longitudinale et à λ_{RPS}. Néanmoins, l'effet de pointe apparaît clairement moins prononcé dans le cas des bâtonnets que dans celui des bipyramides (Figure IV.49).

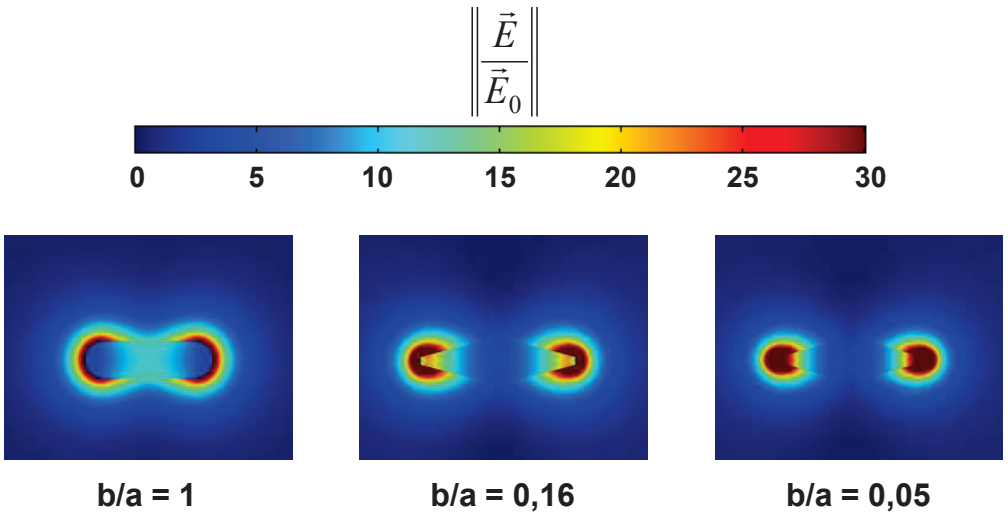

Figure IV.49 : Distributions de la norme du champ électrique E (E_o est le champ appliqué) pour un bâtonnet (à gauche) ou une bipyramide (à droite) d'or pour une excitation longitudinale. Le plan des cartographies est le plan de coupe des objets, perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière incidente.

Cette Figure met en évidence la présence d'un champ local intense au niveau de la pointe des bipyramides. Ce champ existe également dans le cas des bâtonnets mais il est moins important.

Il est également possible de comparer les largeurs à mi-hauteur de la RPS longitudinale pour les deux formes. Si l'on se place à une longueur d'onde de résonance fixe (750 nm par exemple), on remarque que les largeurs sont du même ordre de grandeur dans les deux cas (55 nm dans le cas d'un bâtonnet et 60 nm dans le cas d'une bipyramide Figure III.46). C'est donc au niveau de la distribution du champ proche (amplification et localisation) que les bipyramides sont plus intéressantes que les bâtonnets, plus qu'au niveau de la réponse spectrale.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'étude d'objets exotiques dont les propriétés optiques peuvent présenter un intérêt pour d'éventuelles applications en plasmonique. Ainsi, lorsque le champ incident est polarisé le long du grand axe de la bipyramide (excitation longitudinale), on détecte une forte résonance dans le proche infrarouge, domaine spectral intéressant pour les applications en biologie puisque les tissus biologiques sont transparents dans cette fenêtre spectrale. Lorsque l'excitation est transverse, seule une résonance localisée vers 530 nm est observée comme dans le cas d'une simple sphère d'or. Parallèlement à ces études optiques, nous avons également caractérisé la morphologie des objets grâce aux observations MET et pu corréler les études optiques en polarisation avec leur orientation dans l'espace. Ainsi, une vingtaine d'objets ont été observés en optique et en microscopie nous permettant de réaliser une bonne statistique. De ces études, il ressort que la synthèse chimique réalisée par Julien Navarro permet d'obtenir des objets monodisperses en taille et surtout en forme (rapport d'aspect). Différents paramètres interviennent dans la réponse optique des bipyramides. Après une étude théorique approfondie, elles apparaissent comme de bons candidats pour des applications grâce à leur grande sensibilité aux changements d'environnement local. De plus, la forme effilée des bipyramides leur confère un champ électrique localisé et très important au niveau des pointes. Les simulations numériques nous ont permis de comprendre l'évolution de la réponse optique de ces objets en fonction de paramètres géométriques et environnementaux.

Finalement, ces formes anisotropes sont des candidats de choix dans le domaine des « capteurs biologiques » de part leur grande sensibilité aux changements d'environnement. De plus, du fait d'une exaltation du champ électrique plus importante au niveau des pointes

des bipyramides, celles-ci peuvent être utilisées pour détecter des molécules ou utiles dans les applications SERS (Surface Enhanced Raman Scattering).

Références

1. Huang, X. H.; Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A., Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostic and therapy. *Nanomedicine* **2007,** 2, (5), 681-693.

2. Huang, X. H.; Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A., Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles. *Lasers in Medical Science* **2008,** 23, (3), 217-228.

3. Boulnois, J. L., Photophysical processes in recent medical laser developments : a review. *Lasers in Medical Science* **1986,** 1, 47-66.

4. Bohren, C. F.; Huffman, D. P., *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley: New York, 1983.

5. Nehl, C. L.; Hafner, J. H., Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2008,** 18, (21), 2415-2419.

6. Duan, J. S.; Park, K.; MacCuspie, R. I.; Vaia, R. A.; Pachter, R., Optical Properties of Rodlike Metallic Nanostructures: Insight from Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. C* **2009,** 113, (35), 15524-15532.

7. Perez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M.; Mulvaney, P., Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications. *Coord. Chem. Rev.* **2005,** 249, (17-18), 1870-1901.

8. Alekseeva, A. V.; Bogatyrev, V. A.; Khlebtsov, B. N.; Mel'nikov, A. G.; Dykman, L. A.; Khlebtsov, N. G., Gold nanorods: Synthesis and optical properties. *Colloid J.* **2006,** 68, (6), 661-678.

9. Prescott, S. W.; Mulvaney, P., Gold nanorod extinction spectra. *J. Appl. Phys.* **2006,** 99, (12).

10. Qiu, L.; Larson, T. A.; Smith, D.; Vitkin, E.; Modell, M. D.; Korgel, B. A.; Sokolov, K. V.; Hanlon, E. B.; Itzkan, I.; Perelman, L. T., Observation of plasmon line broadening in single gold nanorods. *Appl. Phys. Lett.* **2008,** 93, (15).

11. Muskens, O. L.; Bachelier, G.; Del Fatti, N.; Vallée, F.; Brioude, A.; Jiang, X.; Piléni, M.-P., Quantitative absorption spectroscopy of a single gold nanorod. *Journal of Physical Chemistry C* **2008,** 112, 8917.

12. Nehl, C. L.; Liao, H. W.; Hafner, J. H., Optical properties of star-shaped gold nanoparticles. *Nano Lett.* **2006,** 6, (4), 683-688.

13. Liu, M. Z.; Guyot-Sionnest, P., Mechanism of silver(I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids. *J. Phys. Chem. B* **2005,** 109, (47), 22192-22200.

14. Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A., Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chem. Mater.* **2003,** 15, (10), 1957-1962.

15. Millstone, J. E.; Wei, W.; Jones, M. R.; Yoo, H. J.; Mirkin, C. A., Iodide ions control seed-mediated growth of anisotropic gold nanoparticles. *Nano Lett.* **2008,** 8, (8), 2526-2529.

16. Orendorff, C. J.; Murphy, C. J., Quantitation of metal content in the silver-assisted growth of gold nanorods. *J. Phys. Chem. B* **2006,** 110, (9), 3990-3994.

17. Ma, Y. Y.; Zeng, J.; Li, W. Y.; McKiernan, M.; Xie, Z. X.; Xia, Y. N., Seed-Mediated Synthesis of Truncated Gold Decahedrons with a AuCl/Oleylamine Complex as Precursor. *Adv. Mater.* **2010,** 22, (17), 1930-+.

18. Burgin, J.; Liu, M. Z.; Guyot-Sionnest, P., Dielectric Sensing with Deposited Gold Bipyramids. *J. Phys. Chem. C* **2008,** 112, (49), 19279-19282.

19. Geitner, N. K.; Doepke, A.; Fickenscher, M. A.; Yarrison-Rice, J. M.; Heineman, W. R.; Jackson, H. E.; Smith, L. M., The morphology and evolution of bipyramidal gold nanoparticles. *Nanotechnology* **2011,** 22, (27).

20. Personick, M. L.; Langille, M. R.; Zhang, J.; Harris, N.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A., Synthesis and Isolation of {110}-Faceted Gold Bipyramids and Rhombic Dodecahedra. *J. Am. Chem. Soc.* **2011,** 133, (16), 6170-6173.

21. Billaud, P.; Marhaba, S.; Grillet, N.; Cottancin, E.; Bonnet, C.; Lerme, J.; Vialle, J.-L.; Broyer, M.; Pellarin, M., Absolute optical extinction measurements of single nano-objects by spatial modulation spectroscopy using a white lamp. *Review of Scientific Instruments* **2010,** 81, (4), 043101-12.

22. Navarro, J. R. G.; Manchon, D.; Lerouge, F.; Cottancin, E.; Lerme, J.; Bonnet, C.; Chaput, F.; Mosset, A.; Pellarin, M.; Parola, S., Synthesis, electron tomography and single-particle optical response of twisted gold nano-bipyramids. *Nanotechnology* **2012,** 23, (14).

23. Palpant, B. Effets de taille dans la réponse optique d'agrégats de métaux nobles en matrice: étude expérimantale et théorique. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, 1998.

24. Billaud, P.; Marhaba, S.; Cottancin*, E.; Arnaud, L.; Bachelier, G.; Bonnet, C.; Del Fatti, N.; Lermé, J.; Vallée, F.; Vialle, J.-L.; Broyer, M.; Pellarin, M., Correlation between the extinction spectrum of a single metal nanoparticle ant its electron microscopy image. *J. Phys. Chem. C* **2008,** 112, (4), 978-982.

25. Burgin, J.; Florea, I.; Majimel, J.; Dobri, A.; Ersen, O.; Treguer-Delapierre, M., 3D morphology of Au and Au@Ag nanobipyramids. *Nanoscale* **2012,** 4, (4), 1299-1303.

26. Grillet, N. Réponse optique de nano-objets uniques d'argent : couplage plasmonique et photo-oxydation. université Claude Bernard Lyon1, Lyon, 2011.

27. Khoury, C. G.; Vo-Dinh, T., Gold Nanostars For Surface-Enhanced Raman Scattering: Synthesis, Characterization and Optimization. *J. Phys. Chem. C* **2008,** 112, (48), 18849-18859.

28. Hrelescu, C.; Sau, T. K.; Rogach, A. L.; Jackel, F.; Feldmann, J., Single gold nanostars enhance Raman scattering. *Appl. Phys. Lett.* **2009,** 94, (15).

29. Kumar, P. S.; Pastoriza-Santos, I.; Rodriguez-Gonzalez, B.; Garcia de Abajo, F. J.; Liz-Marzan, L. M., High-yield synthesis and optical response of gold nanostars. *Nanotechnology* **2008,** 19, (1).

30. Barbosa, S.; Agrawal, A.; Rodriguez-Lorenzo, L.; Pastoriza-Santos, I.; Alvarez-Puebla, R. A.; Kornowski, A.; Weller, H.; Liz-Marzan, L. M., Tuning Size and Sensing Properties in Colloidal Gold Nanostars. *Langmuir* **2010,** 26, (18), 14943-14950.

Chapitre IV

Chapitre IV. Etude du couplage plasmonique dans les dimères : des métaux nobles aux métaux de transition

Introduction

De nombreux paramètres influencent la position spectrale de la Résonance Plasmon de Surface comme la taille des objets étudiés, leur forme mais également l'indice de l'environnement extérieur. Une abondante littérature a montré que lorsque la taille des nano-objets augmente, la RPS est amplifiée et décalée vers le rouge à cause de l'influence grandissante des contributions multipolaires. Ce même phénomène peut être observé lorsque la forme des objets est modifiée. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la réponse optique d'une bipyramide est décalée dans le rouge si le champ excitateur est appliqué le long du grand axe de l'objet. C'est également le cas pour tout autre nano-objet allongé où la position de la RPS est dépendante du rapport d'aspect. Il existe un autre paramètre qui peut jouer un rôle tout aussi important : il s'agit du couplage entre deux particules comme nous allons l'illustrer dans ce chapitre.

Lorsque deux nanoparticules sont proches et éclairées par une onde incidente, le champ diffusé par l'une va également exciter l'autre et réciproquement. Ceci induit un couplage des oscillations de plasmons. Le spectre optique résultant est différent de celui d'une nanoparticule unique. Comme nous allons le voir, il présente un décalage de la résonance de plasmon vers le rouge quand la distance d qui sépare les particules diminue (d est la distance entre les surfaces en vis-à-vis). On prévoit aussi que le champ électromagnétique local va subir une très forte exaltation dans la région séparant les deux nanoparticules d'un dimère au point que des forces « optiques » attractives induites entre les nanoparticules sont susceptibles de les déplacer l'une par rapport à l'autre[1].

La technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS) est particulièrement adaptée à l'étude d'amas de nanoparticules en mesurant leurs spectres d'extinction en lumière polarisée. Dans notre équipe, l'étude du couplage plasmonique a débuté au cours de la thèse de Salem Marhaba[2] qui s'est intéressé à des doublets de nanoparticules sphériques d'or. Ces études ont ensuite été étendues à des dimères de nanoparticules d'argent de forme cubique lors de la thèse de Nadia Grillet[3]. Elles ont permis une bonne compréhension des paramètres

intervenant dans le couplage plasmonique dans les dimères, notamment dans le cas d'une forte proximité entre particules.

Forts de cette expérience, nous nous sommes orientés vers une étude originale du couplage plasmonique entre nanoparticules de métaux de transition. Au niveau individuel, ces systèmes ne présentent pas de réponse optique singulière (RPS) puisqu'elle est fortement couplée aux transitions interbandes présentes dans l'UV. Compte tenu que l'effet principal du couplage plasmonique, tel qu'il se manifeste dans les métaux nobles, est de repousser la RPS dans le domaine de l'infrarouge hors du domaine des transitions interbandes, on peut espérer faire apparaître une signature singulière de la réponse optique dans les dimères de nanoparticules de métaux de transition. Cela ouvrirait la porte à des applications nouvelles dans le domaine de la plasmonique de ces systèmes connus pour leurs applications potentielles en chimie, catalyse ou même magnétisme par exemple.

Ceci constitue la motivation principale du travail présenté dans ce chapitre. Dans une première partie nous allons introduire la problématique du couplage plasmonique dans le cas déjà bien connu des métaux nobles. Nous montrerons comment se manifestent ses effets au travers d'exemples expérimentaux en s'appuyant plus particulièrement sur les résultats obtenus dans l'équipe. Ensuite, nous discuterons son origine du point de vue théorique et nous évoquerons quelques effets spécifiques d'un couplage à très courte distance avant de présenter quelques applications potentielles de ce phénomène.

La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'extension du couplage plasmonique au cas de nanoparticules de métaux de transition. Nous commencerons par présenter les caractéristiques électroniques et physiques des métaux de transition. Une étude théorique sur la RPS dans les métaux de transition (Pt, Pd et Cr) sera ensuite effectuée dans le cas de particules sphériques isolées (théorie de Mie) ou déformées (allongées) par la méthode des éléments finis. Enfin nous discuterons les résultats expérimentaux obtenus sur des dimères de parallélépipèdes de Pt, Pd ou Cr fabriqués par nanolithographie et étudiés au niveau individuel par la technique SMS.

I. Couplage plasmonique dans les dimères de nanoparticules de métaux nobles

I.1- Observations expérimentales : décalage de la résonance de plasmon de surface

Depuis plusieurs années, le couplage plasmonique entre deux nano-objets a été abondamment étudié, notamment dans le cas de l'or pour différentes formes d'objets (plots cylindriques[4], ellipses[5], nanodisques[6], nanocubes[7], nanoprismes triangulaires[1] ou encore système cœur coquille[8]). De manière générale, on constate que pour une excitation lumineuse le long de l'axe du doublet, la RPS est fortement décalée vers le rouge lorsque la distance interparticule diminue et faiblement décalée vers le bleu pour une excitation perpendiculaire à l'axe du doublet (transverse).

Pour illustrer ces phénomènes, nous présentons d'abord les résultats d'une étude exhaustive dans ce domaine, réalisée par L. Gunnarsson *et al.* en 2005 sur des plots cylindriques d'argent formés par nanolithographie avec un espacement contrôlé et ajustable[9]. La Figure IV.1 présente les spectres de diffusion d'une sphère unique d'argent (objet F) et de plusieurs dimères en fonction de la distance interparticule (doublets A à E) pour une polarisation longitudinale et pour une polarisation transverse. Dans le cas d'une polarisation longitudinale, on constate que le pic dipolaire est décalé vers le rouge lorsque la distance interparticule diminue. Le pic obtenu pour une polarisation transverse est très proche de celui correspondant au monomère. On peut noter un faible décalage vers le bleu lorsque la distance interparticule diminue, ce qui est compatible avec les autres études réalisées sur des systèmes voisins et évoquées plus haut.

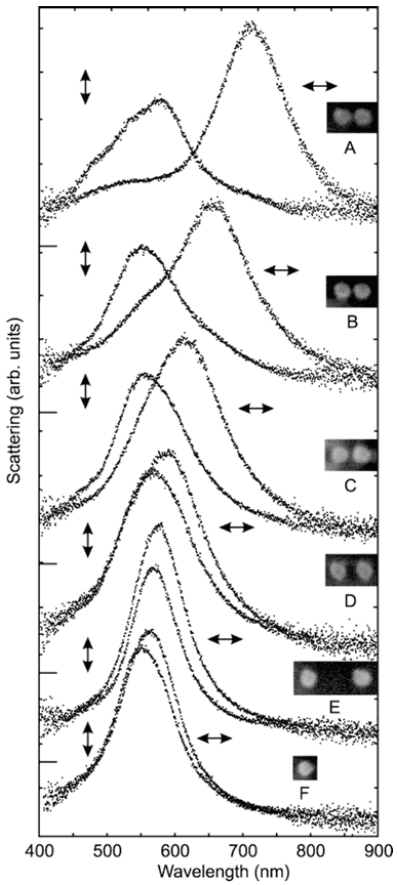

Figure IV.1 : Spectres de diffusion pour des polarisations longitudinale et transversale d'une nanoparticule unique d'argent (F) et de cinq doublets dont la distance interparticule diminue de bas en haut (de E à A) extrait de la référence [9].

Ce comportement peut-être également observé dans le cas de dimères de nanoparticules obtenues par voie colloïdale comme dans les expériences réalisées dans notre groupe depuis quelques années. Lorsque des nanoparticules en solution sont dispersées par « spin-coating » sur une surface, elles ne sont pas toujours isolées. Dans de nombreux cas, on rencontre des objets qui sont des amas de deux nanoparticules (voire plus) plus ou moins éloignées l'une de l'autre mais suffisamment proches pour être sondées simultanément par le faisceau lumineux. Ces amas (dimères, trimères, …) peuvent être formés lors du dépôt ou préexister dans la solution avant dépôt.

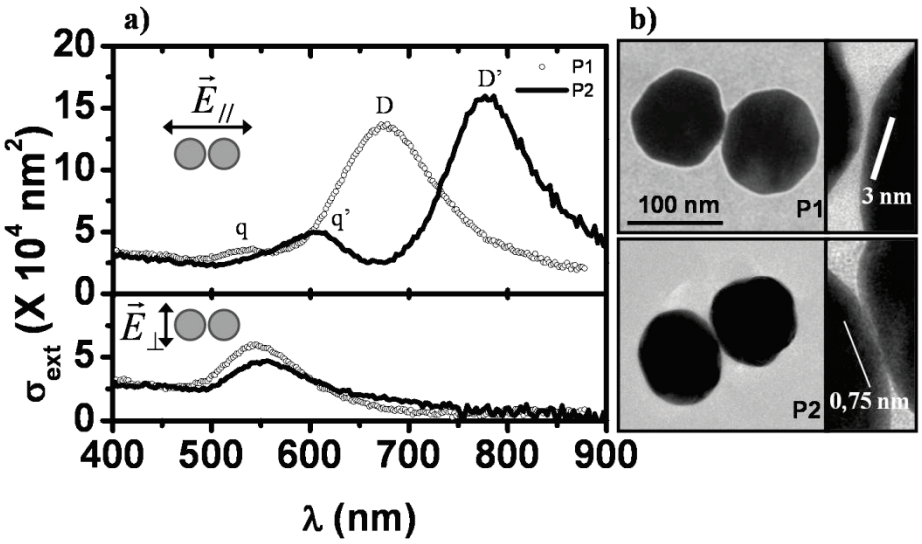

Figure IV.2 : a) Sections efficaces d'extinction absolues mesurées sur des doublets de nanoparticules d'or (cercles : P1 et trait noir : P2). Spectres du haut : polarisation longitudinale (lumière polarisée linéairement le long de l'axe du doublet). Spectres du bas : polarisation transverse. Les résonances à caractère dipolaire et quadrupolaire sont respectivement repérées par les lettres D (D') et q (q') respectivement pour les particules P1 et P2.

b) Images MET des dimères P1 et P2 et zooms sur la région de l'interface entre les deux nanoparticules constituant les doublets.[10]

Au cours de la thèse de Salem Marhaba [2], de nombreux dimères de nanoparticules d'or ont été étudiés grâce à la technique SMS en corrélation avec la MET[10]. La Figure IV.2 montre les spectres d'extinction obtenus sur deux dimères d'or ainsi que les images MET correspondantes. Quand la lumière est polarisée perpendiculairement à l'axe des dimères (excitation transverse), le spectre d'extinction est très proche de celui d'une nanoparticule unique, la position de la résonance de plasmon de surface étant voisine de 540 nm. En revanche, quand la lumière est polarisée selon l'axe des dimères (excitation longitudinale), on détecte une résonance bien plus intense et fortement décalée vers le rouge (pics D et D'). Le décalage vers le rouge est d'autant plus grand que la distance entre objets est faible comme le corroborent les images MET. Cela va dans le sens des observations de la figure IV.1. De plus, on note ici l'apparition d'une seconde résonance pour les faibles longueurs d'ondes (pics q et q'). On constate que plus cette résonance est décalée vers le rouge, plus la résonance dipolaire est intense et elle-même décalée vers le rouge.

Cette manifestation du couplage plasmonique est indépendante de la nature du métal noble (Ag, Au) et de la forme des objets en interaction (plots cylindriques, sphères). Ceci a été confirmé par les mesures réalisées par Nadia Grillet au cours de sa thèse sur des

nanoparticules cubiques d'argent[3, 11]. La Figure IV.3 présente la réponse optique d'un dimère de cubes d'argent et son image MET à fort grossissement qui nous renseigne sur la distance interparticule qui est ici de l'ordre de 2 nm. Comme dans le cas de doublets de sphères, la résonance plasmon pour une excitation longitudinale est fortement décalée vers le rouge par rapport à celle obtenue dans le cas d'une polarisation transverse qui se trouve être très semblable à celle d'un cube unique.

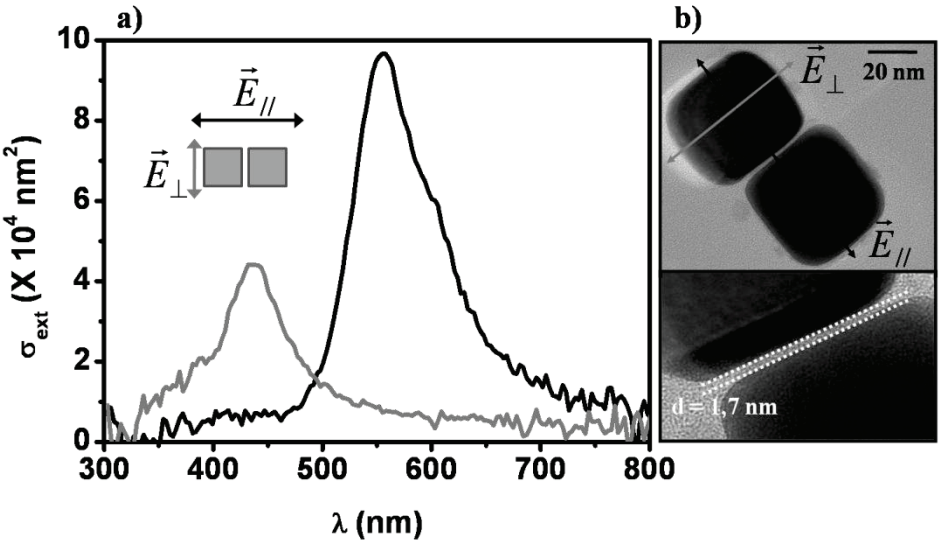

Figure IV.3 : Sections efficaces d'extinction absolues mesurées sur un dimère de particules d'argent correspondant aux deux polarisations extrêmes repérées sur l'image MET.[11]

I.2- Couplage plasmonique : interaction entre dimères

A ce point, il est utile d'expliquer l'origine physique des modifications de la réponse optique due au couplage entre nanoparticules. Nous discuterons d'abord les effets observés plus haut sur la base « concrète » d'un couplage électrostatique entre particules, d'abord de manière qualitative puis sur la base plus formelle du concept « d'hybridation de plasmons ». Nous terminerons en montrant comment des simulations numériques dans le cadre d'une théorie de Mie généralisée rendent naturellement compte de ces processus.

a. Couplage plasmonique : approche qualitative

Tout d'abord, supposons que la RPS d'une particule individuelle soit dominée par le mode dipolaire. Lors d'une excitation longitudinale, les électrons de conduction de chaque

particule vont osciller, ce qui va générer une distribution surfacique de charges de symétrie dipolaire (Chapitre I) comme illustré sur la Figure IV.4a. A tout instant, les dipôles électriques sont en phase avec le champ appliqué et la distribution de charge de surface d'une particule est susceptible d'interagir avec celle de l'autre particule via une interaction électrostatique de type « dipôle-dipôle ».

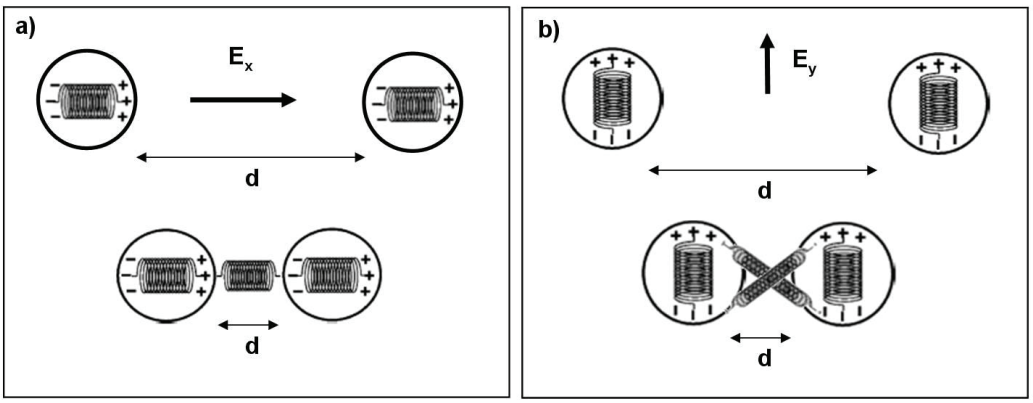

Figure IV.4: Schéma illustrant l'interaction électromagnétique entre deux nanoparticules dans le cas d'une excitation longitudinale (a) ou transversale (b) en fonction de la distance d entre les nanoparticules (Figure adaptée de la référence [9]).

Si les particules sont très éloignées (Figure IV.4.a), cette interaction est négligeable et le spectre d'extinction total sera la somme des spectres d'extinction des particules individuelles (deux oscillateurs découplés). Par contre si les particules sont rapprochées (Figure IV.4.a bas), on aura, à chaque instant, une interaction forte correspondant à l'attraction entre charges de signes opposés situées sur les faces en regard. Cette attraction aura pour conséquence de freiner l'oscillation sur chaque particule et donc de repousser la fréquence d'oscillation de l'ensemble vers les plus basses énergies. Cette situation est analogue à celle de deux oscillateurs harmoniques couplés, en mécanique classique. C'est ce phénomène qui est à l'origine du déplacement vers le rouge de la résonance plasmon de type dipolaire tel qu'il est observé dans les exemples plus haut. Dans le cas d'une excitation transversale, il existe aussi un couplage électrostatique de ce type (Figure IV.4.b). Compte tenu de la symétrie, l'interaction entre charges localisées sur chacune des particules sera moindre que dans le précédent et aura ici tendance à augmenter la force de rappel ressentie par les nuages

électroniques oscillants et donc à induire un léger déplacement vers le bleu de la résonance plasmon.

b. Couplage plasmonique : modèle de l' « hybridation » de plasmons

Il existe un modèle plus général et quantitatif permettant d'interpréter finement la réponse optique de nanoparticules en interaction et en particulier de justifier la présence de pics de résonance supplémentaires dans les spectres en excitation longitudinale (Figure IV.2). Il est basé sur le concept d'« hybridation de plasmons »[9, 12]. D'un point de vue classique, l'excitation d'une sphère métallique par un champ électromagnétique incident va induire une déformation du gaz d'électrons et l'apparition d'une densité surfacique de charge oscillante σ, avec une structure spatiale complexe qui peut être développée sur la base de déformations élémentaires (modes propres), sous la forme :

$$\sigma(\Omega,t) = n_0 e \sum_{l,m} \sqrt{\frac{1}{R^3}} S_{lm}(t) Y_{lm}(\Omega) \qquad (IV.1)$$

où $Y_{lm}(\Omega)$ est un harmonique sphérique d'angle solide Ω et $S_{lm}(t)$ représente les nouveaux degrés de liberté. n_0 est la charge positive qui est uniformément distribuée sur la surface de la particule. A chacun des modes propres d'oscillation du nuage électronique sera associé une fréquence propre ou fréquence de plasmon d'ordre l (l est l'ordre de l'harmonique sphérique associée et m est le nombre quantique azimutal). Elle s'exprime sous la forme $\omega_{S,l} = \omega_B \sqrt{\frac{l}{2l+1}}$ (1)

où $\omega_B = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_0}{m_e}}$ est la fréquence de plasmon de volume. L'indice l fait référence à un terme multipolaire particulier (dipolaire (l = 1), quadrupolaire (l = 2)…). Le potentiel d'interaction sera déterminé par l'interaction coulombienne entre les charges surfaciques des deux particules (rayons R_1 et R_2) et vaudra $V(D) = \int R_1^2 d\Omega_1 \int R_2^2 d\Omega_2 \frac{\sigma^1(\Omega_1)\sigma^2(\Omega_2)}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|}$.

Un dimère de nanoparticules sphériques en interaction avec le champ électro-magnétique peut être donc considéré comme une « molécule diatomique », chaque nanoparticule étant assimilable à un atome « géant » dont les niveaux d'énergie quantifiés (1) sont couplés par ce potentiel. La structure énergétique de l'ensemble est schématisée dans la Figure IV.5 pour deux directions de polarisation de la lumière incidente.

.

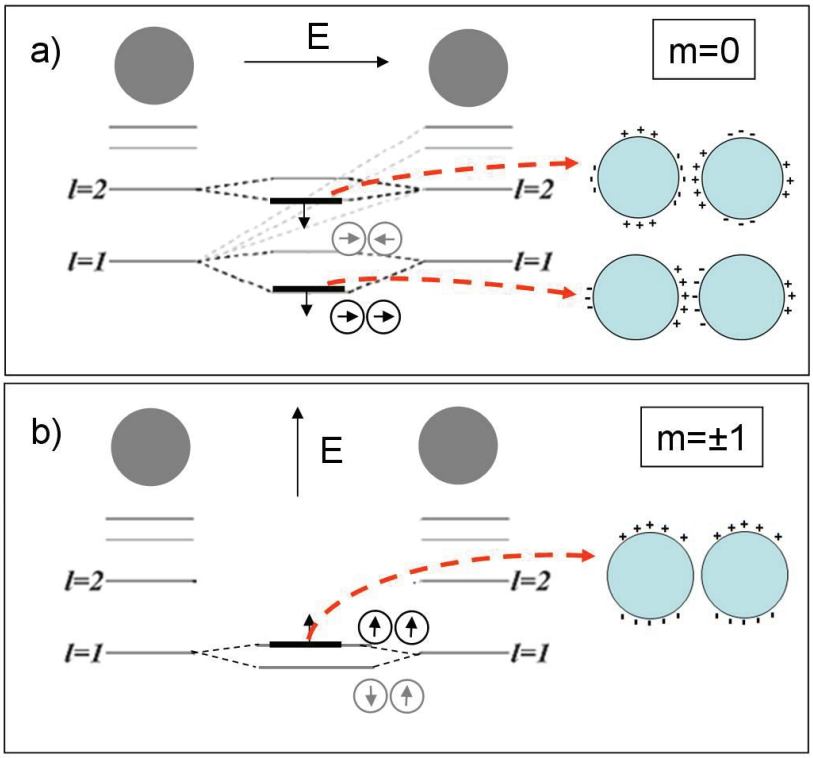

Figure IV.5: Schéma illustratif du concept d'hybridation de plasmons pour un dimère de nanoparticules identiques. (Figure adaptée de le Ref. [12]).a) : cas d'une excitation longitudinale (m = 0) et b) : cas d'une excitation transverse (m = ±1). Pour l = 1, l'orientation des dipôles dans les états liant et anti-liant sont schématisés. Les traits noirs épais identifient les états susceptibles d'être couplés à l'excitation lumineuse polarisée correspondante. Les distributions de charge approximatives pour ces modes sont dessinées sur la droite.

Si on se restreint aux seuls modes dipolaires (l = 1) pour une excitation longitudinale (m = 0 [*]), on voit sur la Figure IV.5.a que le couplage électrostatique va induire la levée de dégénérescence du niveau d'énergie de la particule isolée. L'énergie de plasmon la plus

[*] Si l'axe polaire est l'axe inter-particules alors m sera un bon nombre quantique, c'est-à-dire que deux modes de valeurs de m différentes ne sont pas couplés par V(D) (on aura m = 0 pour une excitation longitudinale et m=±1 pour une excitation transverse)

élevée correspond à un état anti-liant et celle la plus basse (en trait gras) à un état liant. Ces états sont des combinaisons linéaires des modes d'oscillation dipolaires de chaque particule. Dans l'état liant, les charges surfaciques sur chaque sphère oscillent en phase, c'est donc le mode qui pourra être physiquement couplé au champ électromagnétique et qui sera mis en évidence dans l'expérience. Dans ce cas, on trouve bien un décalage du plasmon dipolaire vers les basses énergies. Si on considère les modes d'ordres plus élevés (ex : $l = 2$), on aura le même type de levée de dégénérescence (Figure VI.5.a). De plus, comme l'interaction électrostatique couple des modes d'ordre l différents ($|m|$ fixé), le mode quadrupolaire qui n'est pas nécessairement excité pour une (petite) particule isolée, va donc prendre une partie de la force d'oscillateur du mode dipolaire et se manifestera dans le spectre expérimental. C'est ce qui explique le pic (q) aux plus hautes énergies observé dans la Figure IV.2. L'hybridation entre $l = 1$ et $l = 2$ accentue le décalage de la résonance dipolaire vers les basses énergies qui est d'autant plus marqué que les particules seront proches.

Dans le cas d'une excitation transverse (Figure IV.5.b), c'est l'état anti-liant de plus grande énergie qui est maintenant actif et couplé à la lumière, expliquant le décalage vers le bleu de la RPS du dimère.

c. Couplage plasmonique : approche numérique

La description précédente est intéressante pour comprendre le déplacement des résonances plasmon dans les spectres (énergies) mais elle n'est pas adaptée pour une description plus fine de leur intensité ou de leur largeur. Comme nous l'avons vu au Chapitre I, différentes approches théoriques et numériques peuvent modéliser les spectres optiques d'un dimère de nanoparticules dont parmi elles la théorie de Mie généralisée[13, 14]. La Figure IV.6 présente les spectres d'extinction de dimères de nanoparticules calculés avec cette méthode en fonction de la distance interparticule d[10]. Les nanoparticules sont supposées sphériques, de diamètre $D = 100$ nm et piégées dans un milieu d'indice effectif $n_m = 1,15$. La fonction diélectrique de l'or est celle donnée par Johnson & Christy[15].

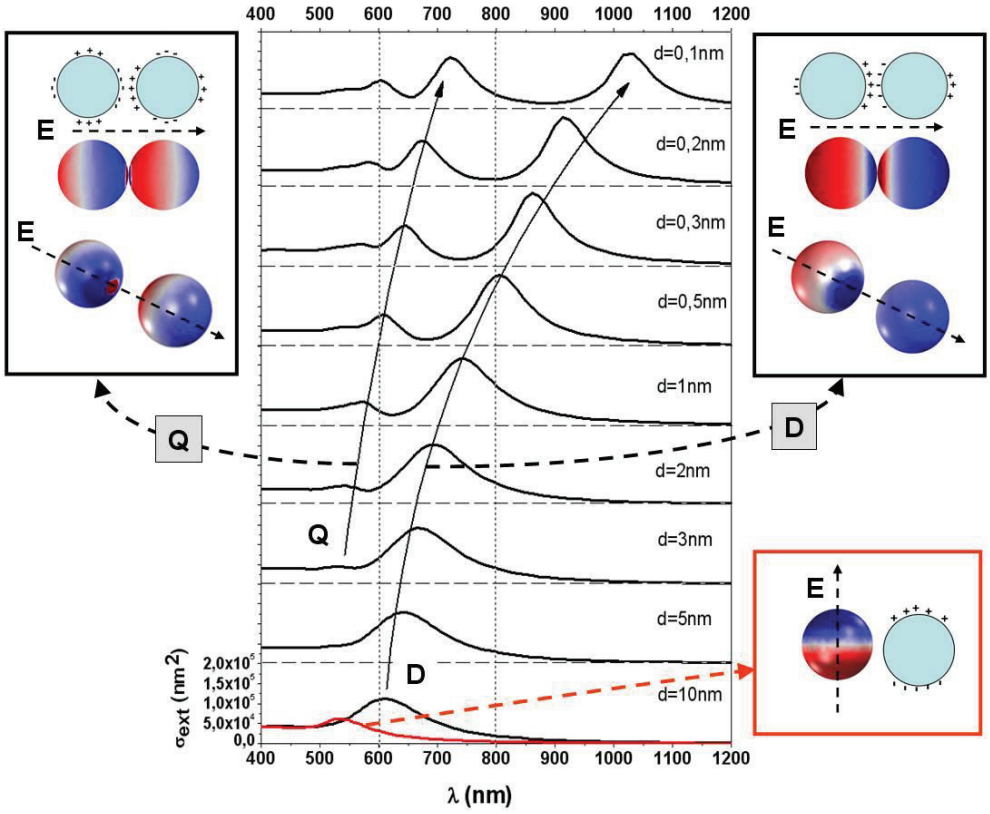

Figure IV.6 : Spectres d'extinction (excitation longitudinale) d'un dimère d'or (R = 50nm, n_m = 1,15) calculés par la théorie de Mie généralisée en fonction de la distance inter-particule d. Le spectre en rouge est obtenu pour une particule isolée. Pour guider l'œil, des flèches indiquent le décalage vers le rouge de la résonance dipolaire (D), quadrupolaire (q). Les inserts montrent les distributions de charge électrique calculées à la surface des particules (2D ou 3D) pour différentes résonances et directions du champ appliqué (bleu : charges positives, rouge charges négatives). Des dessins précisent ces distributions de charges.

Quand la lumière est polarisée perpendiculairement à l'axe du dimère, le spectre d'extinction est très similaire à celui d'une nanoparticule d'or unique reporté en rouge dans la Figure IV.6. Une étude en fonction de la distance d entre particules (diminution) laisse entrevoir un léger décalage vers le bleu assez peu marqué toutefois. Pour une direction de polarisation de la lumière selon l'axe du dimère, la résonance principale (pic D) se déplace vers le rouge lorsque d diminue. Au fur et à mesure que les particules se rapprochent, on distingue des résonances dans la partie « bleue » du spectre (Q est le plus intense). Ces pics apparaissent, croissent et se déplacent vers le rouge lorsque d diminue. Le pic Q peut être associé au mode de caractère « quadrupolaire » qui devient détectable et de plus en plus intense grâce à l'hybridation progressive avec le mode « dipolaire » principal. Les modes d'ordre supérieur finissent également par apparaître pour des distances d faibles.

Les comportements prédits par la théorie de Mie sont tout à fait compatibles avec les observations expérimentales et les théories d'hybridation simplifiée. Ils sont parfaitement identiques à ceux qui peuvent être faits par des méthodes numériques comme celle par éléments finis. L'avantage de ces dernières et notamment du logiciel commercial COMSOL, c'est qu'elle permettent une représentation facile de la distribution des charges électriques à la surface des particules au voisinage des résonances, donnant une vision « concrète » de la structure des oscillations plasmons impliquées. On voit par exemple, sur la Figure IV.6, qu'à la résonance « dipolaire » longitudinale du dimère (D), on a bien globalement une accumulation de charges de signes opposés sur chacune des surfaces les plus éloignées. De plus, sur chacune des particules on observe une distribution de type dipolaire mais qui est distordue par rapport à celle de la nanoparticule isolée à cause du couplage électrostatique. On a bien deux dipôles en interaction. Pour la résonance Q, la distribution de charge sur chaque particule est de type « quadrupolaire » bien que déformée (pas de symétrie par rapport au plan équatorial orthogonal au champ électrique). On a une interaction entre deux quadrupoles orientés selon le schéma indiqué dans la figure.

Dans la région interparticule, on observe une forte concentration de charges de signes opposés. Le champ local va être fortement amplifié et va constituer un « point chaud » qui peut donner lieu à des applications particulières comme nous le verrons par la suite. Ceci est illustré sur la Figure IV.7 dans le cas d'un doublet de nanoparticules d'or (voir Figure IV.6) avec une distance interparticule d = 0,5nm. Pour les résonances longitudinales (Q et D dans la Figure IV.6) on constate une forte localisation et amplification du champ électrique dans la zone interparticule. Pour une excitation transverse au dimère, à la résonance, on obtient une distribution du champ plus diffuse et proche celle de sphères isolées.

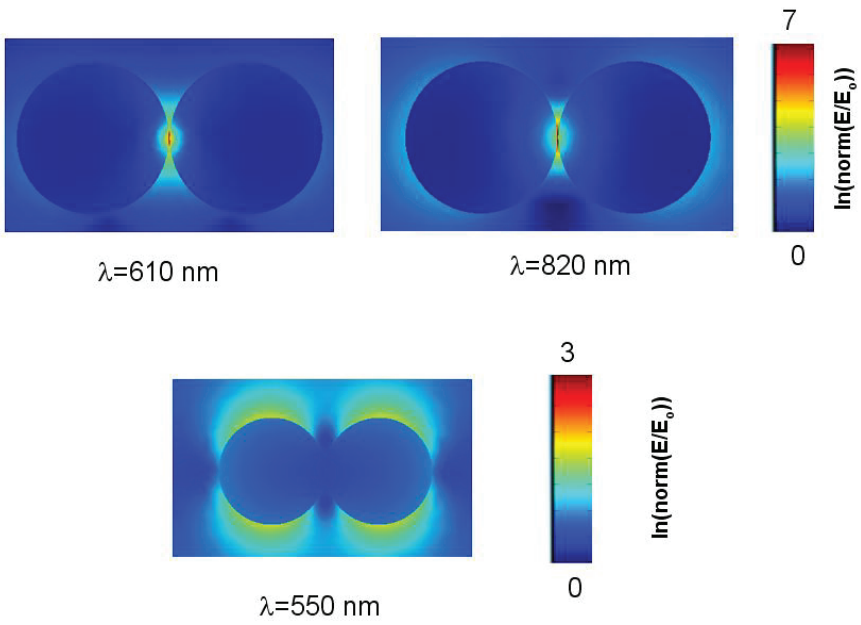

Figure IV.7 : Distributions du logarithme de la norme champ électrique E (E_o est le champ appliqué) pour un doublet de nanoparticules d'or (spectre à d = 0,5 nm de la figure IV.6) pour une excitation longitudinale haut) et une excitation transverse (bas). Le plan des cartographies est le plan de coupe des dimères, perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière incidente.

I.3- Couplage plasmonique : effets capacitifs et de morphologie des nanoparticules

Les observations expérimentales et les descriptions théoriques présentées plus haut correspondent à des situations idéales de couplage plasmonique car les objets ont des formes simples, facilement modélisables par la théorie, et les distances entre particules sont suffisamment importantes pour que des descriptions classiques restent valables. Il existe des situations expérimentales où les nanoparticules sont extrêmement proches l'une de l'autre, en situation de quasi contact (d < 0,1nm). Dans ce cas, on observe des réponses optiques singulières qui sont difficiles à interpréter ou qui mettent en évidence des effets très fins dans le couplage électrostatique.

Compte tenu de leur résolution spatiale limitée, les techniques de nanolithographie ne permettent pas de fabriquer des doublets de particules dont la distance entre surfaces en vis-à-vis soit à la fois faible (< 5 nm) et contrôlable. Par contre, les dimères obtenus par regroupement de nanoparticules synthétisées par voie colloïdale sont beaucoup plus intéressants. En effet, les surfactants résiduels agissent comme une couche isolante qui empêche les particules de rentrer en contact métalliques tout en les maintenant à une distance minimum donnée par la taille des chaînes moléculaires. Le couplage plasmonique

en régime de quasi-contact a été ainsi mis en évidence au cours de la thèse de Salem Marhaba [2, 10] et est illustré dans la Figure IV.8 dans le cas de nanosphères d'or.

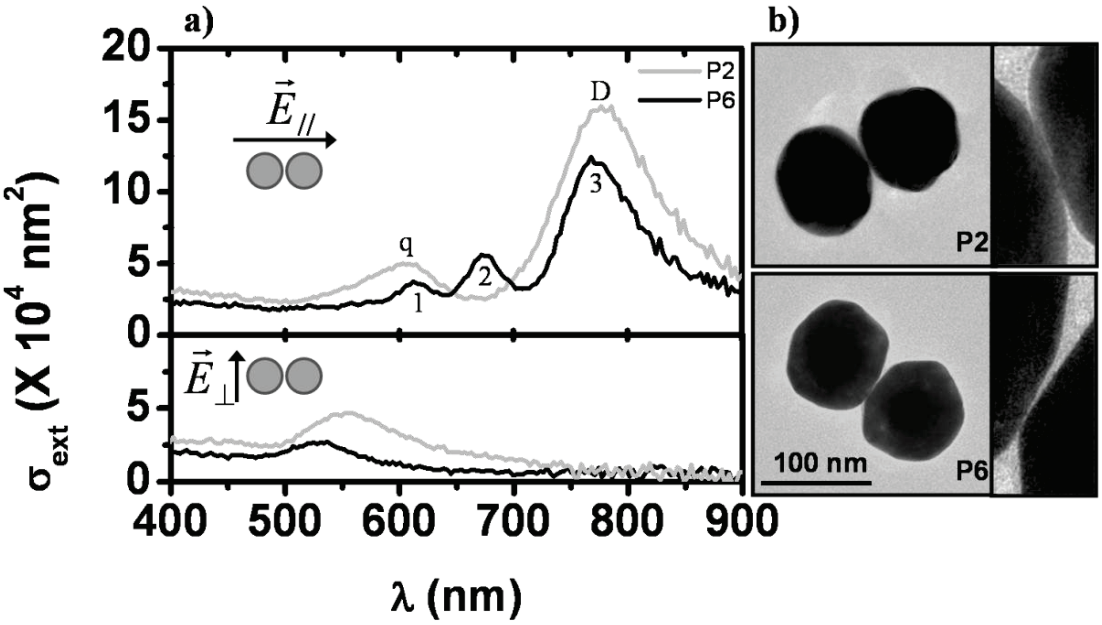

Figure IV.8 : a) Sections efficaces d'extinction absolues mesurées sur des doublets de nanoparticules d'or (gris : P2 et noir : P6). Spectres du haut : polarisation longitudinale (lumière polarisée linéairement le long de l'axe du doublet). Spectres du bas : polarisation transverse. Les résonances à caractère dipolaire et quadrupolaire sont respectivement repérées par les lettres D et q pour P2. Les trois résonances pour P6 sont notées 1,2 et 3.b) Images MET des dimères P1 et P6 et zooms sur la région de l'interface entre les deux nanoparticules constituant les doublets.

Contrairement au dimère P2 dont la réponse optique a déjà été présentée dans la Figure IV.2 et qui est facilement explicable par le couplage plasmonique standard de nanosphères, le dimère P6 présente un spectre d'extinction tout à fait différent, avec l'apparition d'une résonance supplémentaire. Ce phénomène pourrait, d'après des calculs réalisés par I. Romero *et al.*[16], être compatible avec une distance interparticule extrêmement faible ($d \approx$ 0.25 Å) ou un contact électrique quasi ponctuel. Ceci est peu vraisemblable. Cette distance est très inférieure à la taille de molécules qui pourraient rester en surface, le contact ne semble pas avéré sur les images MET et un calcul classique pour de si faibles distances n'est pas réaliste. Il a été en effet montré que la prise en compte du débordement du nuage électronique à la surface des particules et les effets non-locaux d'interaction électrostatique conduisait à des modifications notables des prédictions classiques (sphère métallique parfaite) dans ces gammes de distance entre objets[17].

Dans le cas présent, il est probable que la structure fine observée est due à la géométrie particulière de la zone délimitée par les surfaces des particules en vis-à-vis. En effet, cette zone agit comme un condensateur où viennent s'accumuler les charges de surface sous l'action du champ électrique excitateur. On voit que pour le dimère P6 cette zone est très différente du cas idéal considéré par la théorie, à savoir deux arcs de cercle. En particulier, il y a une région assez étendue ou les facettes des particules sont très proches l'une de l'autre. La signature optique du dimère P6 doit refléter un effet capacitif fin dans le couplage électrostatique.

Le rôle de la géométrie des surfaces en vis à vis dans le couplage plasmonique entre nanoparticules a été confirmé par les travaux réalisés par Nadia Grillet [3]. La Figure IV.9 montre une série de spectres d'extinctions obtenus sur des dimères de nanocubes d'argent (et un dimère hétérogène cube-sphère). Le premier (voir aussi la Figure IV.3) laisse apparaître une seule résonance décalée dans le rouge pour une excitation longitudinale.

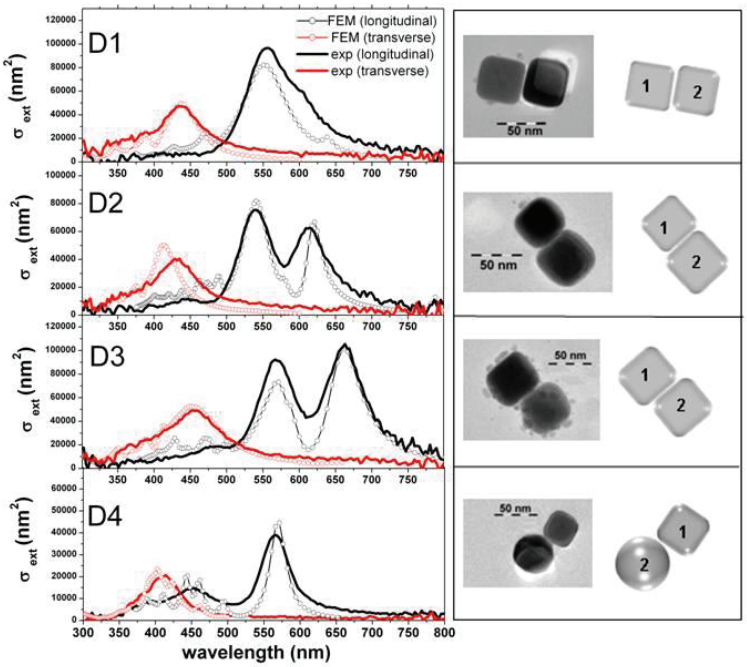

Figure IV.9 : Spectres d'extinction absolue de dimères de nanocubes d'argent (D1, D2, D3) et d'un dimère associant un cube et une sphère (D4). Les courbes en trait plein noir et rouge correspondent aux spectres mesurés en polarisation transverse et longitudinale respectivement. Les courbes constituées de cercles sont le résultat de calculs avec COMSOL sur la base des géométries mesurées par MET (à gauche). Les distances interparticules et les indices effectifs ajustés sont ($d = 2,6, n_m = 1,3$), ($d = 0,75, n_m = 1,2$), ($d = 1,15, n_m = 1,35$), ($d = 1,3, n_m = 1,35$) pour D1, D2, D3 et D4.

Les dimères D1 et D2 ont des spectres très différents et on distingue une fragmentation de la RPS en deux résonances. Ceci a pu être expliqué par le fait que les arêtes des cubes n'étaient pas parfaites mais légèrement arrondies (haut de la Figure IV.10). Cette courbure localisée a pour conséquence de modifier la forme du condensateur défini par les faces des cubes en vis-à-vis, la répartition des charges surfaciques et par la même le couplage électrostatique entre les particules[11]. Cet effet est très net sur les simulations DDA présentées dans la Figure IV.10. Pour une distance entre cubes fixée, on prévoit bien une seule résonance pour des arêtes vives (Figure IV.10.a). Lorsque le degré d'arrondissement des arêtes augmente, il apparaît un dédoublement de la résonance en deux pics d'intensité devenant comparable. D'autre part la Figure IV.10.b montre, que pour des cubes arrondis de la même manière ce dédoublement ne sera visible que s'ils sont suffisamment proches l'un de l'autre. Cela explique le spectre de D1 dans la Figure IV.9.

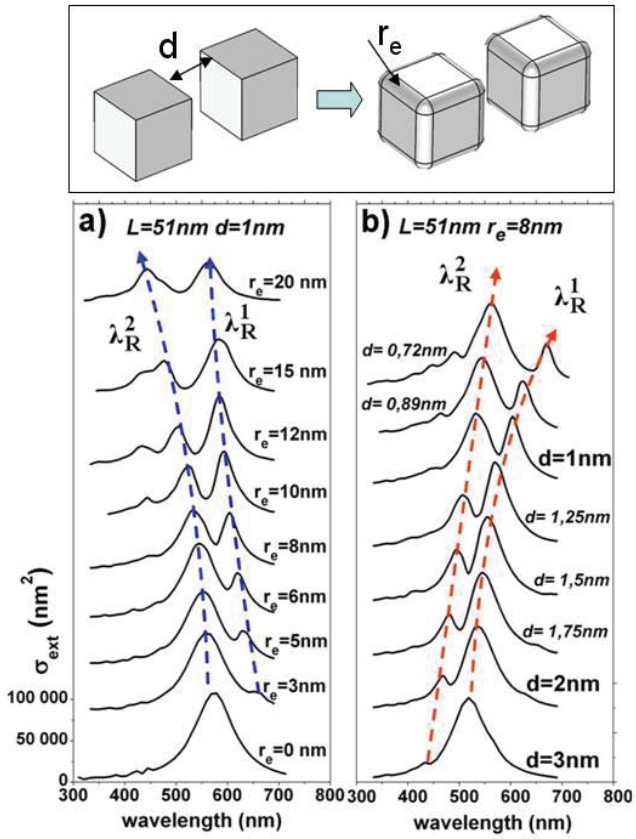

Figure IV.10 : a) Evolution du spectre d'extinction absolue d'un dimère de nanocubes d'argent (51 nm de côté et d = 1 nm) obtenu par la méthode DDA en fonction du degré de rognage r_e ; b) Evolution du spectre d'extinction absolue d'un dimère de nanocubes d'argent rognés (51 nm d'arête et r_e = 8nm) obtenu par la méthode DDA en fonction de la distance interparticules d.[11]

Par la suite, nous avons également réalisé des simulations par la méthode des éléments finis (COMSOL) qui sont venues confirmer ces hypothèses. Nous avons pu réaliser un ajustement assez précis entre des spectres expérimentaux en se basant essentiellement sur les caractéristiques morphologiques des doublets tels qu'elles ont pu être déterminées à partir des images de microscopie (Figure IV.9). Cette étude a montré que le paramètre clé qui régissait le couplage plasmonique à courte distance était le rapport de la distance interparticule aux rayons de courbure des objets au voisinage du point de plus grande proximité, plutôt qu'à la taille des objets eux-mêmes. Le comportement du dimère sphère-cube D4 dans la Figure IV.8 est tout à fait cohérent avec cette image.

Il faut retenir ici que le couplage plasmonique de nanoparticules très proches doit être considéré avec précaution car les effets capacitifs dus à la forme exacte des objets peuvent avoir un rôle prépondérant.

I.4- Applications du couplage plasmonique

Comme nous l'avons vu auparavant, le couplage plasmonique entre nanoparticules induit non seulement des modifications spectrales mais également des modifications sur la localisation du champ proche exalté lors de la mise en résonance des nano-antennes. La position de la RPS et des « points chauds » du champ électromagnétique sont deux paramètres qu'il est possible de contrôler. Ainsi, un grand nombre d'applications en plasmonique ont vu le jour ces dernières années utilisant les propriétés de dimères de nanoparticules en interaction.

Du point de vue spectral, l'intérêt majeur est de pouvoir synthétiser des nano-antennes dont la position de la fréquence de résonance va être une fonction de l'écartement des objets. Des calculs ont été réalisés sur des dimères de sphères, de disques[6], de nanoparticules elliptiques[12], de systèmes cœur-coquille ou encore des nanoprismes triangulaires d'or[1] (aussi appelé « noeuds papillon ») ainsi que des dimères de plots d'argent. Ils sont en accord avec l'augmentation exponentielle de la position relative de la résonance $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ lorsque la distance interparticule diminue. Jain *et al.* ont modélisé ce phénomène par une équation universelle appelée « plasmon ruler equation »[6] : $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = Ae^{-\frac{d/D}{\tau}}$ où A et τ sont deux paramètres qui dépendent de la forme des nanoparticules considérées. D correspond à la taille des nanoparticules et d à leur écartement bord à bord.

Des paires de nanoparticules d'or ont été utilisées comme « règles plasmoniques » (« Plasmon Rulers » en anglais) grâce à la dépendance de leur spectre de diffusion en fonction de la distance interparticule[18]. En outre, ces règles plasmoniques peuvent être utilisées afin de mesurer des processus dynamiques biophysiques tels que la division de l'ADN par l'enzyme de restriction EcoRV [19] par exemple.

Les dimères de nanoparticules et, de manière générale, les nano-antennes « structurées » sont des systèmes dont la RPS est extrêmement sensible à des modifications de l'environnement diélectrique extérieur. En effet, les « points chauds » étant très localisés, on voit que si l'on perturbe le milieu à leur voisinage (en y plaçant par exemple des molécules) alors la condition de résonance sera fortement modifiée. Jain *et al.* ont ainsi montré que l'augmentation de la sensibilité dans le cas de deux nanoparticules en interaction est beaucoup plus importante que dans le cas de solutions colloïdales de nanoparticules métalliques dispersées[13]. Ainsi les systèmes de dimères sont plus adaptés à des applications dans la détection de nanoparticules (techniques de « nanosensing »)[13]. Récemment, Sonnischsen *et al.* ont mesuré des distances entre nano-objets à l'échelle nanométrique (jusqu'à 70 nm) et étudié la cinétique d'hybridation de l'ADN par l'intermédiaire de doublets de nanoparticules d'or et d'argent[14].

Une autre approche est l'utilisation des techniques SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) [20, 21], qui est une méthode très sensible permettant de réaliser la détection et la spectroscopie Raman de molécules attachées à une structure métallique plasmonique. Elle consiste à augmenter considérablement l'efficacité d'excitation en plaçant l'objet dans la zone proche de la nano-antenne où le champ local est exalté à la résonance (« point chaud »). De plus, elle profite du fait que la longueur d'onde d'excitation peut être optimisée en utilisant la «règle plasmonique ». Des facteurs d'amplification du processus Raman de l'ordre de 10^{14} on pu ainsi être mis en évidence, permettant la détection d'objets uniques[22].

Xu *et al.* ont utilisé des dimères d'argent pour étudier en SERS une macromolécule biologique, l'hémoglobine, responsable du transport de l'oxygène[23]. Les deux nanoparticules d'argent sont ainsi reliées par un « pont d'hémoglobine » et un facteur d'exaltation de l'ordre de 10^{11} au niveau du gap a été observé, tandis que celui obtenu avec des molécules de rhodamine adsorbées sur des nanoparticules d'argent uniques ne s'élève qu'à 10^2-10^3 (*cf.* réf 24)

Depuis peu, cette même technique utilise également des métaux de transition comme le platine et le palladium[24]. Bien que les nanoparticules isolées de ces métaux ne développent pas de résonance de plasmon dans le domaine visible à cause d'un fort couplage avec les transitions interbandes, les propriétés du couplage plasmonique et en particulier la possibilité de décaler fortement dans le rouge la RPS longitudinale, laisse entrevoir de nouvelles possibilités d'applications plasmoniques pour ces systèmes. C'est cette problématique qui va être présentée et discutée dans la partie suivante, à partir de mesures réalisées sur des nano-antennes individuelles.

II. Plasmonique dans les métaux de transition : aspects théoriques

On a vu au travers des études sur les dimères d'or et d'argent que la RPS localisée était très sensible à la distance interparticule et à la morphologie des surfaces en regard des deux objets formant le dimère lors de couplages forts (très faibles distances interparticules). Ainsi, en jouant sur ces paramètres, il est possible de façonner la réponse optique des nanostructures à des fins applicatives (par exemple dans le « biosensing »[25] ou la détection de molécules fluorescentes[26, 27]).

Néanmoins, la plupart des systèmes étudiés sont à base d'or ou d'argent (car leur RPS est dans le visible ou le proche IR pour des NPs à haut rapport d'aspect ou des dimères), limitant ainsi les applications. Depuis quelques années, des études sont réalisées sur les métaux de transition (essentiellement le platine et le palladium) où l'on peut imaginer des applications dans le domaine de la catalyse ou des capteurs. Par exemple, des échantillons multicouches à base de nanofils de Pd qui présentent une absorption quasi parfaite ont été utilisés pour détecter de l'hydrogène[28]. Par ailleurs, un réseau de NPs de Pt d'environ 50 nm a permis d'exalter la génération de somme de fréquence permettant l'étude de l'adsorption de CO[29].

Pour des particules d'une dizaine de nanomètres, on devine à peine une résonance dans l'UV[30]. C'est seulement dans des systèmes de plusieurs centaines de nanomètres qu'une résonance émerge dans le visible proche IR[24, 31]. Ces études menées sur des ensembles de disques nanolithographiés montrent que le Pt, le Pd ou l'Al peuvent faire apparaître de larges résonances du visible à l'IR en faisant varier les diamètres d'environ 50 nm à 500 nm (avec une hauteur constante égale à 20 nm).

L'idée générale est de décaler la résonance plasmon vers le rouge ou le proche IR pour la découpler au mieux des transitions interbandes qui interviennent sur tout le spectre visible. Pour cela on peut jouer sur la taille comme dans le cas des nanodisques, mais aussi sur la forme. Par exemple, dans le cas de cubes de Pd, on peut légèrement décaler la RPS (de 320 vers 400 nm) en jouant sur la taille des cubes (25 nm et 50 nm de côté)[32]. Pour décaler la résonance plus loin vers le rouge, on peut aussi jouer sur le rapport d'aspect. On peut citer par exemple les travaux de S. Jung *et al.* portant sur des nanobâtonnets de Pt et Pd synthétisés par voie chimique[33]. Les solutions montrent qu'une RPS émerge progressivement dans l'IR (entre 1200 et 1600 nm). Celle-ci est d'autant plus intense et décalée vers le rouge que le rapport d'aspect est élevé. Le décalage est d'ailleurs plus important pour le Pd que pour le Pt.

Notons qu'un autre moyen de faire émerger une RPS dans le visible et l'IR a été obtenu avec des nanoboîtes d'alliages de Pt-Ag. Cependant, la résonance est d'autant plus large qu'elle est décalée vers le rouge.

Par ailleurs, toutes ces études ont été effectuées sur des assemblées et encore jamais à notre connaissance sur des nanoantennes (dimères) dans le domaine visible-proche IR. Le but des études réalisées ici est de s'intéresser à des dimères de NPs en interaction pour voir si l'on peut mettre en évidence un effet de couplage plasmonique corrélé à une exaltation de champ électromagnétique dans la zone interparticule qui pourrait se révéler utile au niveau applicatif, notamment si on arrive à exploiter la présence de « points chauds » (hot spots) sur des surfaces sensibles d'un point de vue de l'activité catalytique.

Pour cela, on a réalisé des études sur des échantillons nanolithographiés réalisés à l'Institut de Nanotechnologie de Lyon (INL) en collaboration avec Ali Belarouci et Cécile Jamois. Les études optiques ont été menées sur des dimères sélectionnés individuellement grâce à la technique SMS. En parallèle, nous avons également caractérisé en microscopie électronique à balayage (MEB) les nanoantennes étudiées au Centre des Nanotechnologies des Microstructures avec l'aide de Xavier Jaurand. Cela nous a permis de caractériser morphologiquement les objets sondés optiquement pour ensuite réaliser des simulations numériques afin de faire des comparaisons expérience/théorie. Avant de rentrer dans l'analyse des résultats expérimentaux, nous allons tout d'abord voir à quelle réponse optique on peut s'attendre avec des métaux de transition en exploitant le code développé par Jean Lermé au laboratoire permettant de calculer rapidement la réponse de dimères sphériques en

interaction. Notons que les résultats présentés ici pour le Pt, Pd et le Cr sont valables pour de nombreux autres métaux de transition présentant des fonctions diélectriques similaires (Ni, Co, Fe,…).

II.1- Structure électronique des métaux de transition

Le platine et le palladium appartiennent à la même colonne du tableau périodique. Cependant, leurs configurations électroniques diffèrent. Le palladium a sa couche d remplie alors que le platine a un électron dans la couche 6s et un électron manquant dans la couche 5d.

Pd : [Kr] $4d^{10}$

Pt : [Xe] $4f^{14}$ $5d^{9}$ $6s^{1}$

Le chrome quant à lui possède une couche d à moitié remplie et un électron dans la couche s.

Cr : [Ar] $3d^{5}$ $4s^{1}$

Tous ces métaux font exception à la règle de Klechkowski pour le remplissage des couches électroniques, à savoir que la couche s commence à se remplir avant que la couche d soit remplie totalement[34].

Si on s'intéresse à la structure de bande des métaux de transition, on remarque que la bande d va s'étendre jusqu'à la bande de conduction et même dépasser le niveau de Fermi. On a donc un recouvrement complet de la bande de conduction par la bande de valence. C'est pourquoi, les transitions interbandes dominent dans les métaux de transition de l'ultra-violet au proche infrarouge.

Si l'on trace la fonction diélectrique des métaux de transition en comparaison avec l'or par exemple, on remarque que la contribution des interbandes dans le cas du platine intervient effectivement sur tout le spectre visible, proche-UV et proche-IR.

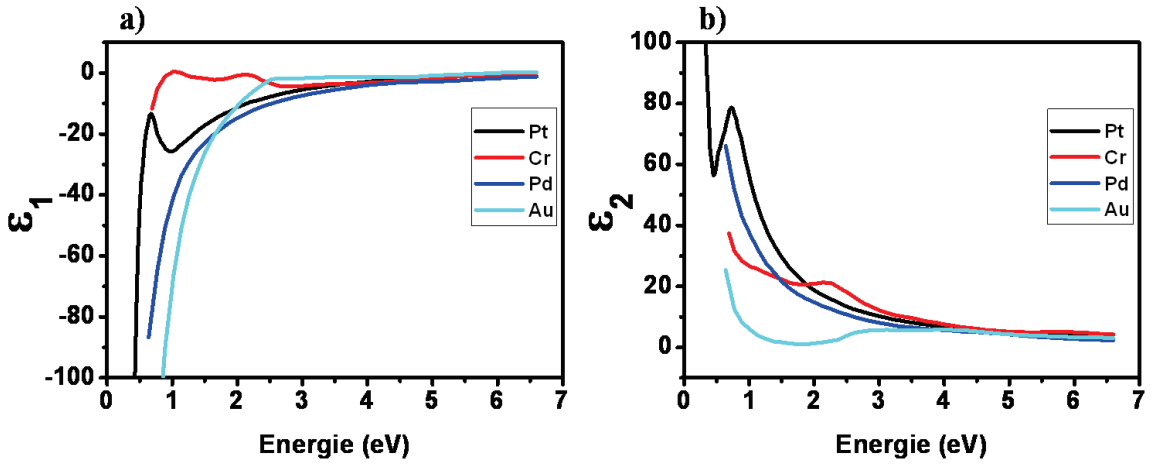

Figure IV.11 : Parties réelles (a) et imaginaires (b) des fonctions diélectriques du platine (trait noir), du chrome (trait rouge), du palladium (trait bleu) et de l'or (trait cyan).

On peut voir que dans le platine, le palladium ou le chrome, la partie imaginaire de ε (ε_2) caractéristique de l'absorption du matériau est beaucoup plus grande que celle de l'or entre 0,5 et 2,5 eV. On voit la remontée due aux transitions interbandes dans l'or aux alentours de 2,3 eV, et un comportement de type Drude en deçà, alors que pour les métaux de transition, il est difficile de séparer la contribution de type Drude de celle due aux transitions interbandes. Néanmoins, on peut imaginer que la contribution de type Drude (électrons quasi-libres) est plus importante à basse énergie. Ainsi, si on arrive à décaler la condition de résonance vers les basses énergies, on peut espérer faire émerger la RPS.

II.2- Décalage de la Résonance Plasmon de Surface : effets de taille et de forme

Comme observé dans la littérature, la RPS des métaux de transition peut émerger pour des grosses tailles. On a étudié de façon systématique les effets de tailles pour une sphère de Pt en prenant un indice effectif $n_m = 1{,}15$.

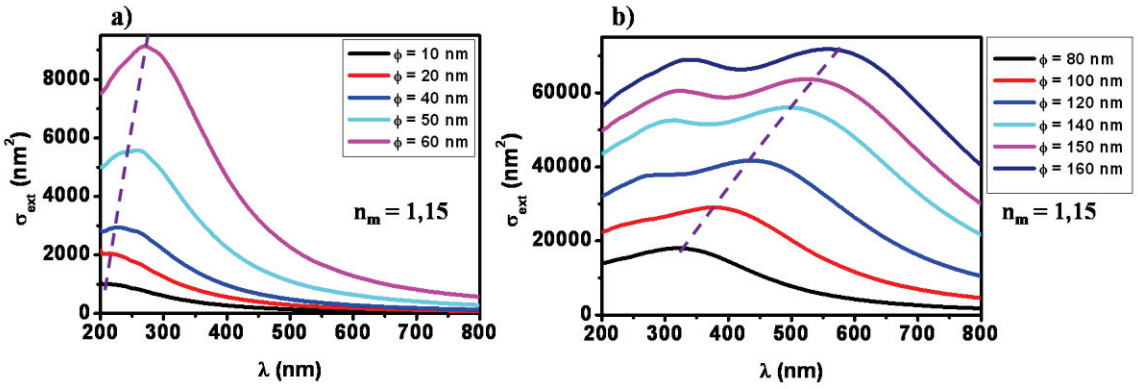

Figure IV.12 : Théorie de Mie pour une sphère de platine pour différent diamètres Φ plongée dans un milieu homogène d'indice n_m = 1,15. Les courbes pour Φ = 10 nm et Φ = 20 nm sont multipliées par 25 et 6 respectivement pour des questions d'échelle.

Ainsi la Figure IV.12 présente l'évolution de la RPS en fonction du diamètre d'une sphère de platine. Plus le diamètre augmente et plus la RPS est décalée de l'UV au visible et élargie. On note aussi l'apparition de mode multipolaire pour des diamètres supérieurs à 100 nm. Un comportement similaire est observé pour d'autres métaux de transition comme le palladium ou le chrome (Figure IV.13). Ces effets d'élargissement très importants, similaires à ceux observés dans les nanodisques[31] montrent que la taille n'est pas le seul paramètre sur lequel il faut jouer pour faire émerger une RPS dans le visible. Néanmoins, on voit à travers ces graphes (Figures IV.12 et IV.13) qu'il faut des diamètres de l'ordre de la centaine de nm pour que la RPS apparaisse nettement.

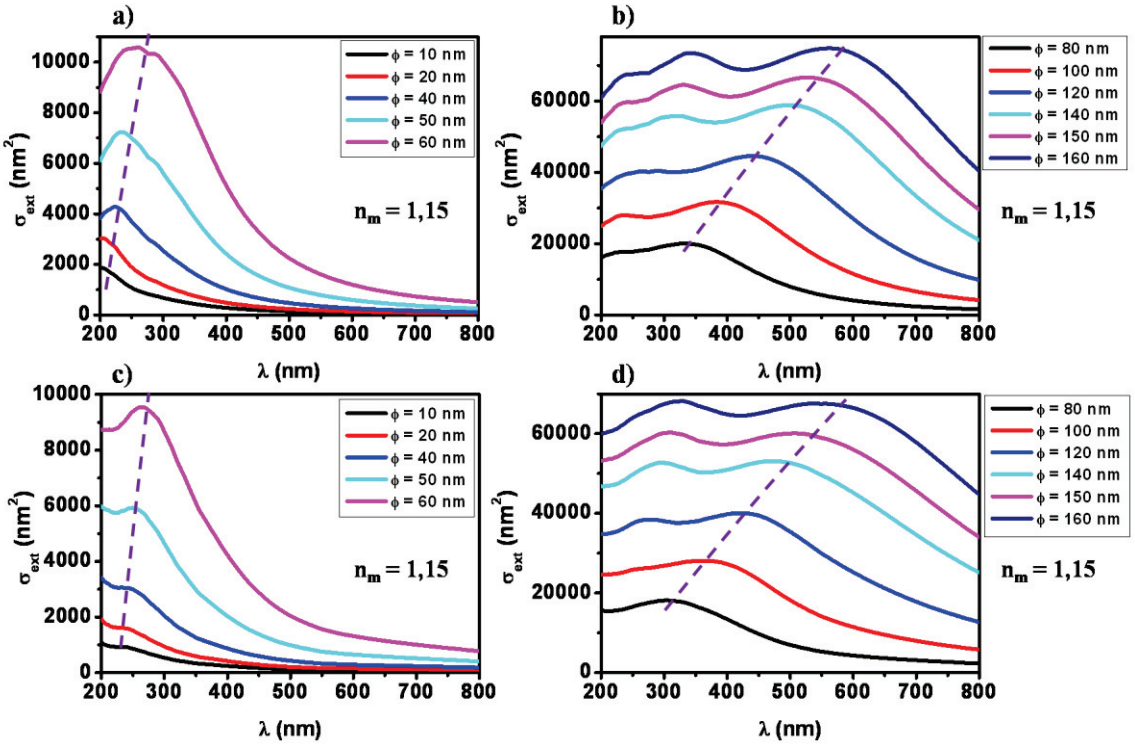

Figure IV.13: Théorie de Mie pour une sphère de palladium (a) et (b) ou de chrome (c) et (d) pour différent diamètres Φ plongée dans un milieu homogène d'indice n_m = 1,15. Les courbes pour Φ = 10 nm et Φ = 20 nm sont multipliées par 25 et 5 respectivement pour des questions d'échelle.

On peut décaler la RPS aux plus grandes longueurs d'onde en jouant sur la forme des objets. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I et le chapitre III, l'allongement d'un objet induit un décalage de la RPS si l'excitation est effectuée selon le grand axe de l'objet (excitation longitudinale)[35] (Figure IV.14).

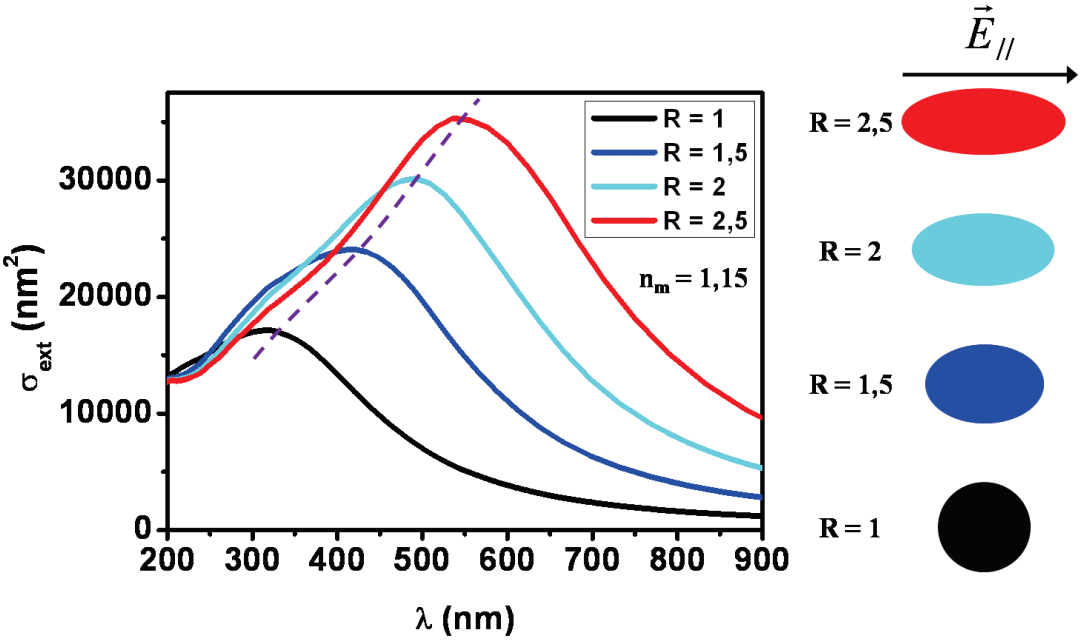

Figure IV.14 : Sections efficaces d'extinction pour des objets de platine plongés dans indice diélectrique n_m = 1,15 avec différents rapports d'aspect et leurs schémas à droite.

La Figure IV.14 illustre le décalage de la RPS en fonction du rapport d'aspect des objets à volume constant : volume équivalent entre la sphère et l'ellipse (V = 250 000 nm^3). Pour les ellipses, les calculs sont réalisés par éléments finis. Ce décalage est également suivi d'une augmentation de la section efficace. Pour la sphère, on a un rayon R = 39 nm. Pour les ellipsoïdes, on a le demi-grand axe qui est égal à a = 51 nm, 62 nm et 72,5 nm respectivement et les deux demi-petits axes sont égaux à $b = c$ = 34 nm, 31 nm et 29 nm.

On voit que la forme de l'objet est un paramètre plus pertinent pour obtenir une résonance marquée dans le visible sans être trop élargie spectralement. Cependant, si la réponse en champ lointain reste intéressante, elle l'est peut être moins en champ proche car de telles géométries ne donnent pas lieu à des points chauds («hot spot »).

II.3- Couplage entre dimères : effet sur la RPS

Les dimères sont plus intéressants de ce point de vue et nous avons réalisé des calculs sur des dimères de sphères de platine en faisant varier d'une part la taille Φ (30, 60 et 100 nm) des objets et d'autre part la distance d entre les deux objets (0,25 ≤ d ≤ 10 nm) en utilisant la théorie de Mie généralisée.

Que se passe-t-il tout d'abord sur la RPS de dimères de Pt pour une taille Φ d'objets fixe et une distance d entre objets qui varie ?

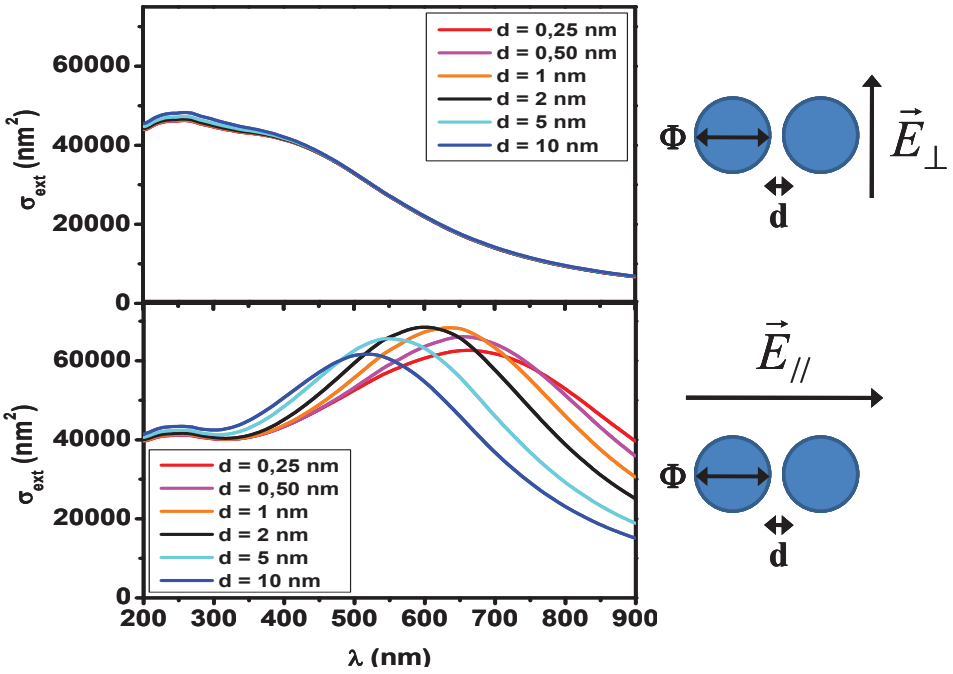

Figure IV.15 : Sections efficaces d'extinction pour des dimères de platine Φ = 100 nm plongés dans indice diélectrique n_m = 1,15 pour différentes distances entre particules d pour une excitation longitudinale (graphe du bas) ou une excitation transverse (graphe du haut).

La Figure IV.15 présente les sections efficaces d'extinction de dimères de platine de Φ = 100 nm de diamètre avec une distance entre particules qui varie de d = 0,25 nm à d = 10 nm. Pour une excitation transverse, on obtient quasiment la même section efficace d'extinction quelle que soit la distance car les deux sphères n'interagissent quasiment pas pour cette direction de polarisation. Pour une excitation longitudinale, on observe en revanche la présence d'une large résonance décalée dans le visible dont la position est légèrement dépendante de la distance interparticule d. Le maximum de section efficace d'extinction est atteint pour une distance d = 2 nm et est centrée aux alentours des 600 nm. Notons que l'influence de la distance est beaucoup moins importante que dans le cas de l'or.

Ces mêmes calculs ont été réalisés sur des dimères de platine dont le diamètre est différents Φ = 60 nm (Figure IV.16) et Φ = 30 nm. Dans le cas de dimères de Pt où Φ = 60 nm, on observe le même phénomène que pour ceux de 100 nm. Le maximum de section efficace est également atteint pour d = 2 nm mais la résonance est située aux alentours des 400 nm. En revanche, pour Φ = 30 nm, le phénomène de résonance n'est pas très marqué et si résonance il y a, elle reste dans l'UV.

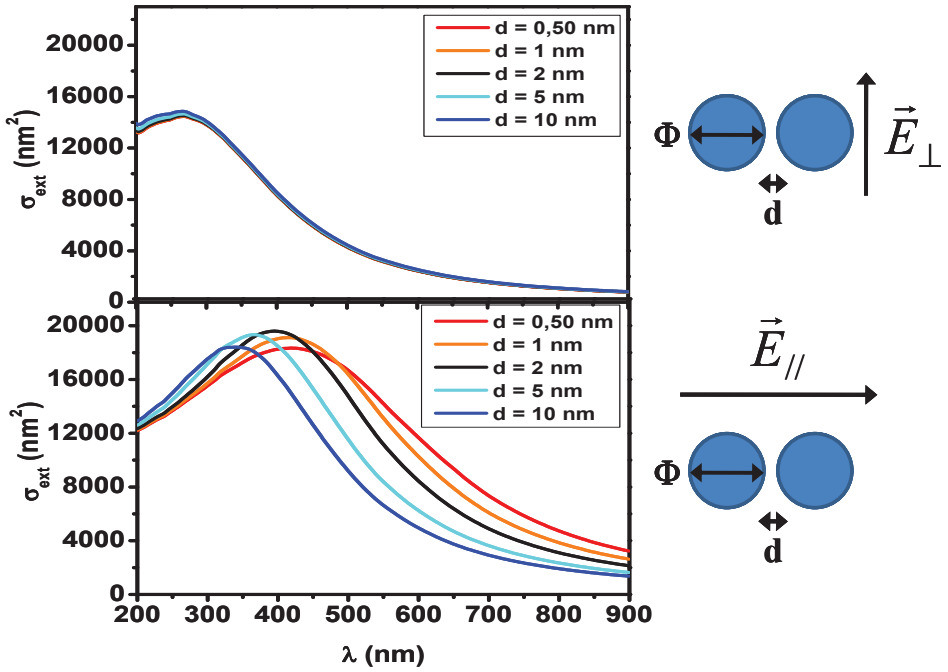

Figure IV.16 : Sections efficaces d'extinction pour des dimères de platine Φ = 60 nm plongés dans indice diélectrique n_m = 1,15 pour différentes distances entre particules d pour une excitation longitudinale (graphe du bas) ou une excitation transverse (graphe du haut).

Si maintenant on compare les sections efficaces pour différents diamètres et trois distances interparticules caractéristiques (d = 0,25 ; 2 ; 10 nm), on voit que, quelle que soit le matériau (Pt (Figure IV.17), Pd ou Cr (Figure IV.18)), les tailles de dimères les plus adaptées à une étude sur notre montage expérimental sont de l'ordre de la centaine de nanomètre. Dans ce cas, on a une résonance bien marquée dans le visible. Concernant les distances on a bien le décalage dans le rouge attendu quand la taille décroît mais on peut remarquer pour les trois métaux que la résonance est plus élevée en amplitude pour une distance de d = 2 nm.

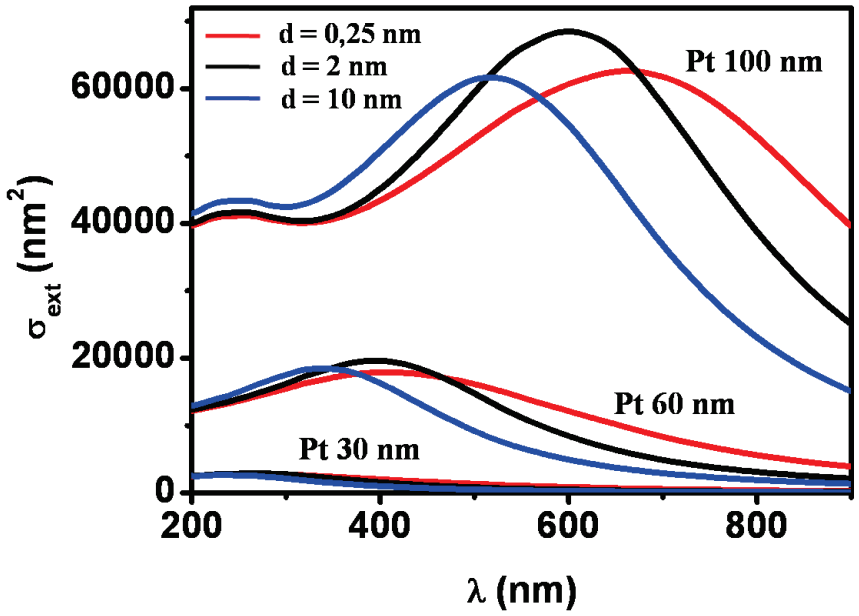

Figure IV.17 : Sections efficaces d'extinction pour des dimères de platine de différentes tailles Φ = 30, 60 ou 100 nm plongés dans milieu d'indice diélectrique n_m = 1,15 pour différentes distances entre particules d = 0,25 en bleu, d = 2 nm en noir et d = 10 nm en rouge pour une excitation longitudinale.

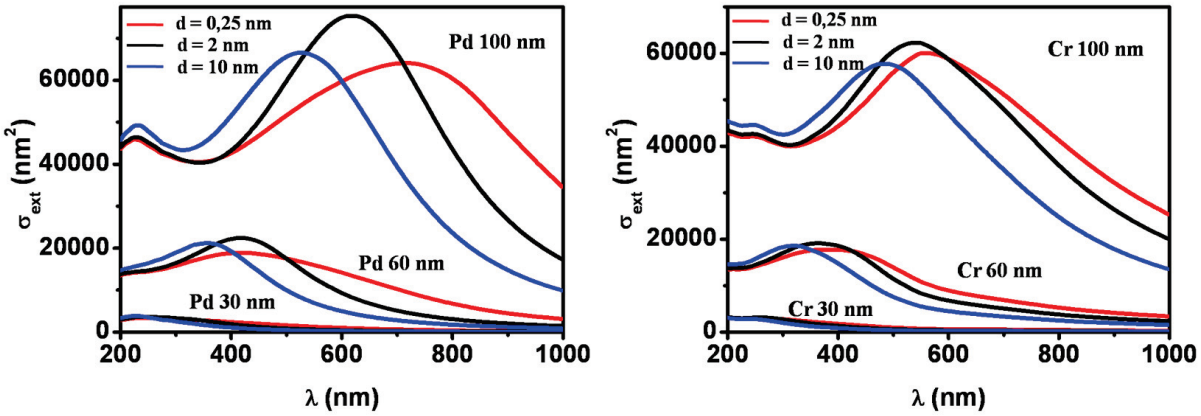

Figure IV.18 : Sections efficaces d'extinction pour des dimères de palladium (à gauche) ou de chrome (à droite) de différentes tailles Φ = 30, 60 ou 100 nm plongés dans un milieu d'indice diélectrique n_m = 1,15 pour différentes distances entre particules d = 0,25 en bleu, d = 2 nm en noir et d = 10 nm en rouge pour une excitation longitudinale.

Il est important de noter que pour une distance interparticules d fixe (Figure IV.14 et 15), plus la taille des objets Φ est grande et plus la RPS est décalée vers le rouge et la section efficace d'extinction importante. Notons que le décalage vers le rouge est moins important dans le cas du chrome que pour les deux autres matériaux.

Contrairement à l'or où la résonance augmente continûment en amplitude lorsque la distance interparticule diminue (de 10 à 0,5 nm), ici on a une distance optimum, aux

alentours de d = 2 nm où la résonance est plus intense et légèrement moins large que pour les distances plus petites. Ce phénomène semble corrélé à l'importance relative de l'absorption par rapport à la diffusion dans la section efficace d'extinction. En effet, la part de l'absorption dans la réponse d'un dimère d'or par rapport à la diffusion est très faible. La résonance est complètement découplée des transitions interbandes qui ne commencent qu'à partir de 2,0 eV (~ 600 nm). Dans les dimères de métaux de transition, l'importance de l'absorption est beaucoup plus grande que dans l'or. Des expériences relatives sur des nanodisques d'argent, d'or, de platine et de palladium ont d'ailleurs mis en évidence ces différences d'un point de vue expérimental[36]. Dans ces expériences, les auteurs ont montré que l'absorption domine encore dans le Pt et le Pd pour des diamètres de quelques centaines de nm alors que la diffusion devient dominante aux alentours de 200 nm pour l'or et 100 nm pour l'argent.

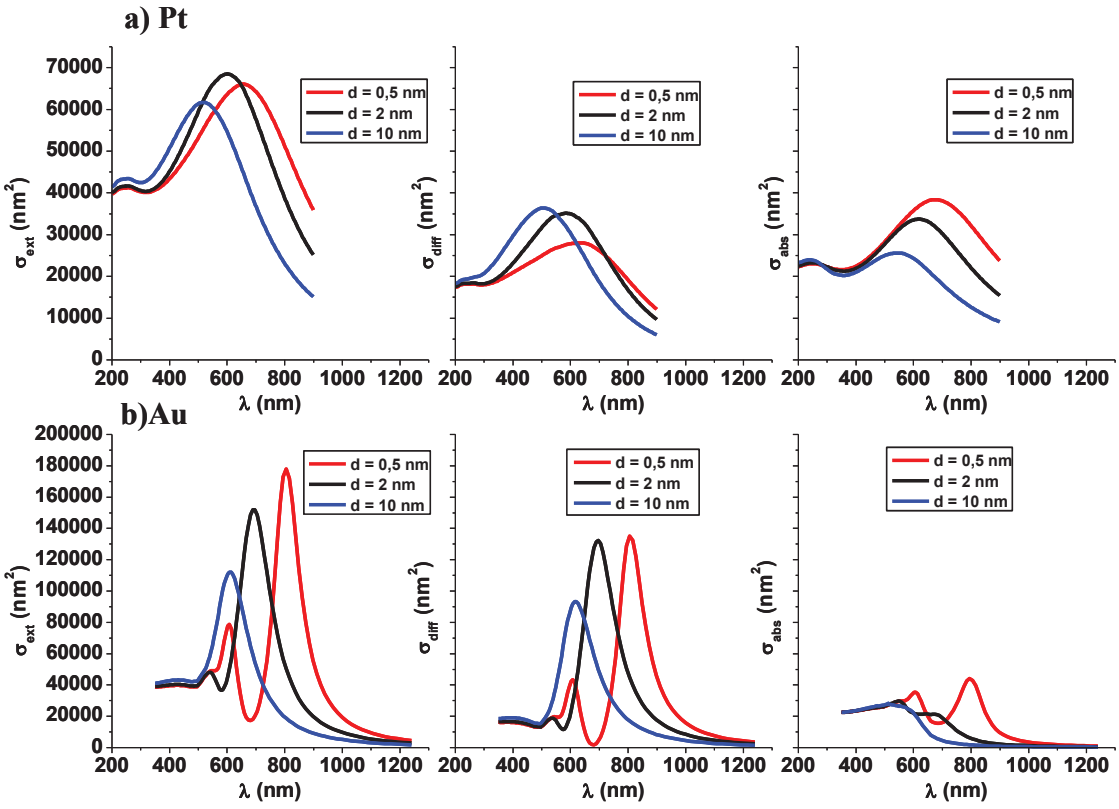

Figure IV.19 : Sections efficaces d'extinction, de diffusion et d'absorption pour le platine (a) et pour l'or (b) pour des tailles de dimères Φ = 100 nm et différentes distances d = 0,5 ; 2 et 10 nm.

Si on compare les sections efficaces d'extinction, de diffusion et d'absorption de dimères d'or et de Pt de NPs de 100 nm de diamètre pour des distances interparticules allant de 10 à 0,5 nm (Figure IV.19), on note que l'essentiel de l'extinction est dû à la diffusion pour l'or alors que pour le Pt diffusion et absorption sont du même ordre de grandeur. On retrouve les

« red-shifts » lorsque la distance interparticule diminue pour les deux métaux. Mais, on peut noter que si l'amplitude de l'extinction ne cesse d'augmenter quand la distance interparticule diminue pour l'or, on a une distance optimale pour le Pt pour laquelle l'extinction est maximale. Dans l'or, on peut aussi souligner l'apparition des modes multipolaires quand la distance interparticule diminue alors que ceux-ci ne sont pas visibles pour le Pt (probablement masqués par les effets des transitions interbandes). Concernant l'absorption, on observe la même tendance avec la distance interparticule pour les deux métaux, à savoir une augmentation de l'absorption quand la distance interparticule diminue. En revanche, pour la diffusion, elle augmente dans l'or lorsque *d* passe de 10 nm à 2 nm (avec un phénomène de saturation entre 2 nm et 0,5 nm) alors que pour le Pt elle diminue lorsque d diminue en se décalant vers le rouge, à l'inverse de l'absorption pour l'amplitude. On voit que pour ces tailles dans le Pt et dans cet intervalle de distances d, absorption et diffusion évoluent en sens inverse au niveau amplitude. Leurs importances relatives s'inversent pour $d = 2$ nm. Pour $d > 2$ nm, la diffusion domine et inversement pour $d < 2$ nm c'est l'absorption qui domine. Pour $d = 2$ nm, elles sont du même ordre de grandeur et l'extinction est maximale.

III. Couplage plasmonique dans les métaux de transition : naissance d'une RPS dans le visible

Ces études théoriques nous ont permis d'obtenir l'ordre de grandeur au niveau taille et distance interparticule des dimères pour lesquelles on peut espérer mettre en évidence un couplage plasmonique. Les dimères étant fabriqués par nanolithographie, le contrôle de la distance reste cependant très compliqué, comme nous le verrons sur les images MEB obtenues sur les échantillons observés en optique. De plus, l'obtention de très courtes distances (< 10 nm) s'avère être impossible avec la lithographie.

III.1- Méthode d'élaboration des dimères : nanolithographie

Les dimères étudiés (parallélépipèdes de platine, chrome ou palladium et nœud papillon et nanodisques de platine) (Figure IV.20.b)) ont été fabriqués par lithographie à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon par Taiping Zhang. Dans cette partie, nous allons expliquer brièvement le principe de la technique de fabrication par nanolithographie (Figure IV.20).

Sur du verre, on dépose par spin-coating deux couches de résine photosensible (PMMA pour Polymethylmetacrylate et MMA). Un dépôt d'aluminium est également réalisé pour limiter les effets de charge et permettre un dépôt sur du verre. Un faisceau d'électrons, contrôlé par ordinateur, trace le motif désiré (disque, rectangle) dans le PMMA qui sert de masque après une étape de développement. Le matériau que l'on veut déposer (platine, chrome ou palladium) est ensuite évaporé et va remplir, entre autres, les creux dans le masque. Enfin, la résine photosensible est dissoute dans un bain d'acétone (processus de lift-off) : il ne reste plus que le matériau souhaité. En dépit de la précision du faisceau d'électrons, obtenir des formes avec des angles droits est compliqué par cette technique tout comme le contrôle de la distance.

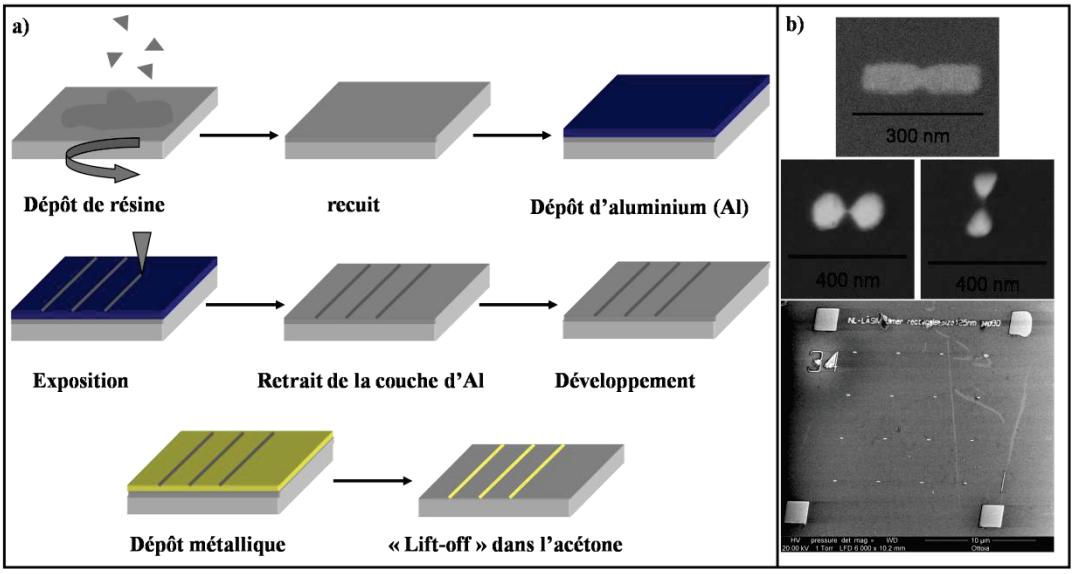

Figure IV.20 : a)Schéma des étapes de fabrication par nanolithographie électronique.

b) Exemple de dimères réalisés : dimères de disques et de prismes triangulaires (bow tie et de parallélépipèdes.

Soulignons que les dépôts étant réalisés sur du verre, il faut rajouter une couche d'accroche en chrome de 5 nm. Pour le Pt et le Pd, cela pourra induire des différences entre les mesures optiques et les calculs théoriques où cette couche n'est pas prise en compte (calculs numériques par éléments finis).

La méthode de lithographie permet l'obtention de formes diverses. Une caractérisation morphologique des objets en microscopie électronique à balayage est indispensable pour connaître la forme, la taille et la distance interparticule *d*.

III.2- Etude morphologique des dimères

Une partie des dimères étudiés en optique a été observée en microscopie électronique à balayage MEB dans le but de corréler la réponse optique de l'objet à sa morphologie. Finalement le principe reste le même que dans le cas d'échantillons dont les nanoparticules sont fabriquées par voie chimique avec la corrélation SMS/MET. Ici, les observations en MET sont impossibles puisque le substrat sur lequel est effectué la lithographie est épais. Seule une observation au MEB s'avère possible. La première étape consiste donc à repérer la zone lithographiée repérée par un carré de grande dimension. Une fois ce repère trouvé, il ne reste plus qu'à retrouver les objets étudiés en optique. Ce repérage est beaucoup plus aisé que dans le cas d'échantillons fabriqués par « spin-coating ». En effet, une fois le repère trouvé, la position des objets se déduit de ce repère.

L'observation au MEB dont le principe sera expliqué en annexe a été effectuée dans le cas du platine, du palladium et du chrome. Notons que les échantillons étant réalisés sur du verre, on a du réaliser de la microscopie environnementale en introduisant un gaz (vapeur d'eau) dans l'enceinte sous une pression de quelques Torr. Finalement de ces observations, il est possible de caractériser morphologiquement les objets étudiés et de tirer quelques conclusions concernant la nanolithographie et les tailles théoriques attendues.

Les objets réalisés sont des parallélépipèdes de différentes tailles (Figure IV.21), soit des monomères soit des dimères dont la distance interparticule *d* varie. Les objets sont distants de 4 µm, ce qui permet de réaliser l'étude sur des objets uniques par modulation spatiale.

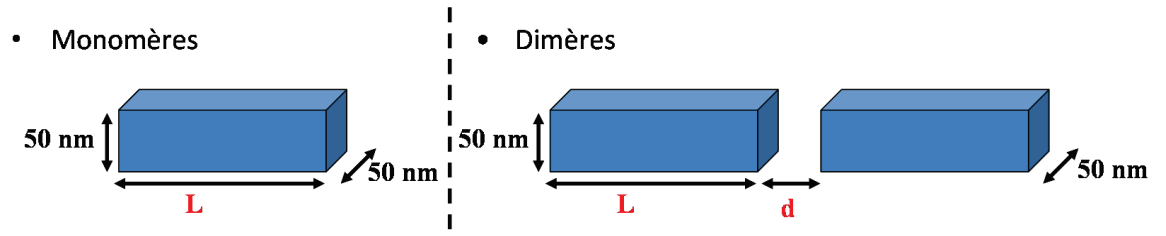

Figure IV.21 : Schéma des objets fabriqués par nanolithographie.

Seuls les paramètres *L* et *d* sont modifiés entre chaque carré. Nous nous rendrons compte après une observation au MEB que les distances interparticules *d* ne sont pas vérifiées pour les très courtes distances. Ainsi, pour chacun des objets après avoir effectué une étude en optique sous lumière polarisée, une observation en microscopie électronique à balayage dans le but de confirmer les tailles théoriques des objets a été réalisée.

Seize objets de même taille et distance interparticule *d* sont réalisés dans un carré (Figure IV.22).

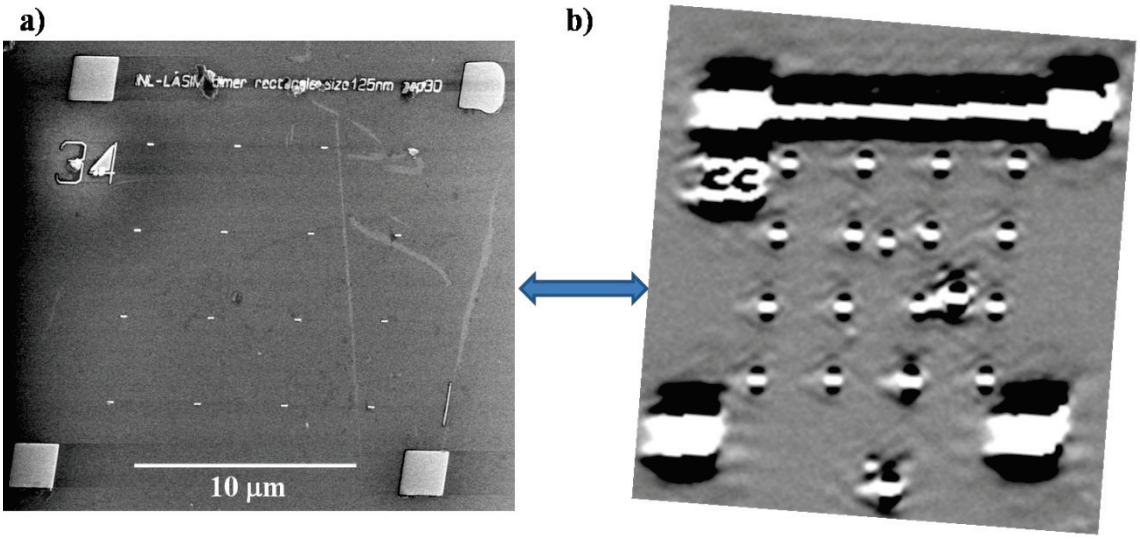

Figure IV.22 : a)Image MEB d'un carré contenant 16 dimères de platine nanolithographiés.

b) Cartographie optique avec oscillations obtenues par la technique SMS d'un autre carré lithographié.

Comme on le remarque sur la Figure IV.22, chaque carré est repéré par un nombre dans le but de faciliter le repérage en optique et ensuite en microscopie.

Dans le cas du platine et du palladium, on a observé par MEB les différents objets en fonction de taille *L* et des distances interparticules prévues par le programme (Figure IV.23 et 24).

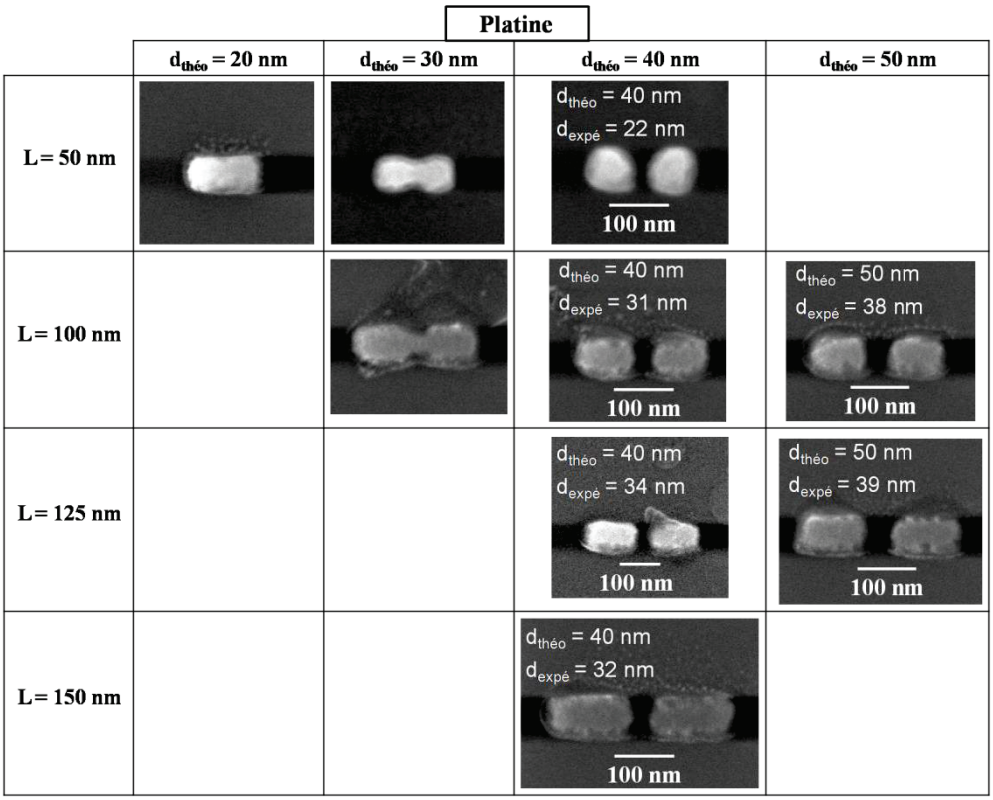

Figure IV.23 : Images MEB : Pt dimères et monomères étudiés en optique.

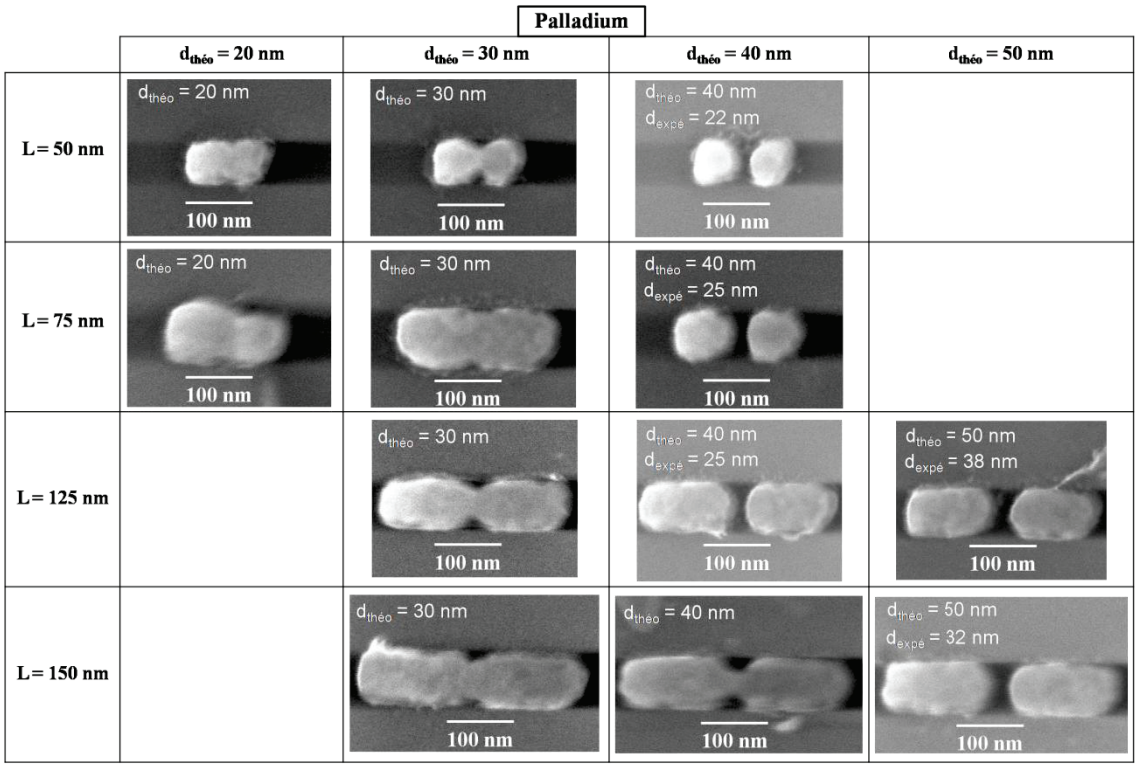

Figure IV.24 : Images MEB : Pd dimères et monomères étudiés en optique.

Après analyse de ces images, on constate que ce soit pour le platine ou le palladium, les dimères dont la distance interparticule théorique est inférieure à 40 nm, les particules sont en contact avec des effets d'étranglement dans certains cas. Pour des distances théoriques supérieures, les objets sont bien séparés. Dans le cas du platine, pour des distances d = 40 nm, la distance moyenne d_{moy} = 30 nm alors que dans le cas du palladium, d_{moy} = 24 nm. Pour des distances d = 50 nm, d_{moy} = 39 nm dans le cas du platine et d_{moy} = 35 nm pour le palladium.

Lorsque les dimères se touchent, la distance totale correspond à la distance L des deux dimères plus la distance interparticule que l'on attend. Ainsi pour $L_{théo}$ = 125 nm et $d_{théo}$ = 30 nm, on mesure expérimentalement L_{totale} = 276 nm proche des 280 nm attendus.

Quel que soit l'objet considéré la largeur $l_{théo}$ = 50 nm, après analyse des images MEB, on obtient l_{moy} = 60,2 nm dans le cas du platine et l_{moy} = 69 nm dans le cas du palladium. En règle générale, la distance L est assez bien reproduite pour les deux matériaux avec une erreur de 4%. Cette erreur est assez faible puisqu'elle peut provenir également des mesures effectuées au MEB.

En conclusion, on note que soit les dimères sont accolés soit la distance interparticule d est supérieure à 25-30 nm. Il est difficile avec cette géométrie d'objets d'obtenir des distances interparticules (d = quelques nanomètres) pour lesquelles on peut s'attendre à un couplage plasmonique très marqué.

Pour le cas du chrome, les observations ont été plus délicates, cet élément étant plus léger que les deux autres matériaux. Cependant, les analyses MEB ont pu être réalisées dans des conditions légèrement modifiées par rapport aux deux autres, mais une analyse en fonction de la distance et la taille des objets n'a pas encore été réalisée. Finalement, on obtient des conclusions similaires à savoir que pour obtenir deux objets bien distincts, la distance « théorique » doit être d'au moins 40 nm. De même, les distances L et l sont du même ordre de grandeur que pour le platine et le palladium.

Un dernier paramètre morphologique qui ne peut pas être étudié en MEB est la hauteur h des objets. Une première mesure a été réalisée en AFM (Microscope à Force Atomique) sur l'échantillon de platine. Deux dimères L = 100 nm et $d_{théo}$ = 50 nm ont été observés en microscopie à force atomique (Figure IV.25).

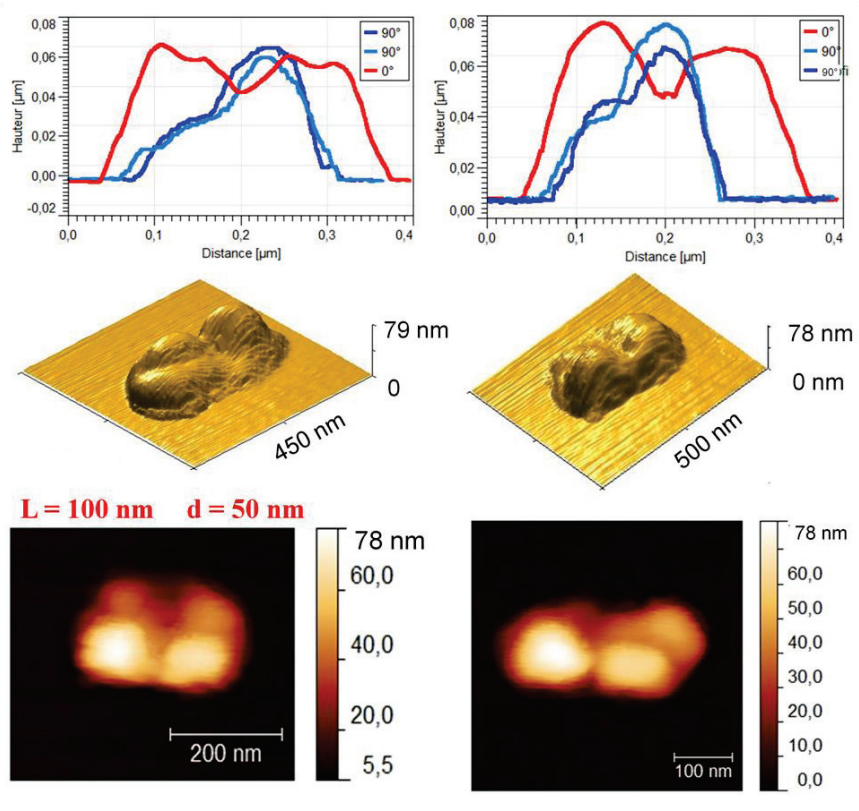

Figure IV.25 : Images AFM de deux dimères identiques de Pt L = 100 nm et $d_{théo}$ = 50 nm. La hauteur moyenne h = 70 nm.

Dans les graphiques du haut, la courbe rouge à 0° correspond à un alignement le long du grand axe de l'objet et les courbes bleues à 90° correspondent à une orientation orthogonale aux dimères.

Il faut bien avoir à l'esprit que les mesures AFM ont tendance à arrondir les bords et à majorer les distances latérales du fait de la convolution par la pointe. On constate que les bords ne sont pas droits mais une pente est observée. Ces images nous renseignent sur la topographie de nos objets. Une hauteur moyenne de l'ordre de 70 nm a été mesurée. On remarque également la présence d'un « objet double » sur les images du bas de la Figure IV.22 très probablement dû à la pointe AFM qui doit présenter un défaut.

III.3- Etude du couplage plasmonique

Après avoir caractérisé morphologiquement les dimères de métaux de transition, il est possible d'étudier leur réponse optique. Soulignons néanmoins que chronologiquement, les études optiques ont été réalisées avant la caractérisation par MEB.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux monomères dans le but de vérifier l'effet du rapport d'aspect sur la réponse optique (Figure IV.14).

a. Cas des monomères

Sur les échantillons, nous disposons de cinq carrés dont les objets sont des monomères, dont la taille varie de L = 50 nm à L = 150 nm. Ainsi pour une excitation longitudinale par rapport au parallélépipède, nous allons regarder l'effet de l'allongement de l'objet sur la réponse optique (Figure IV.26).

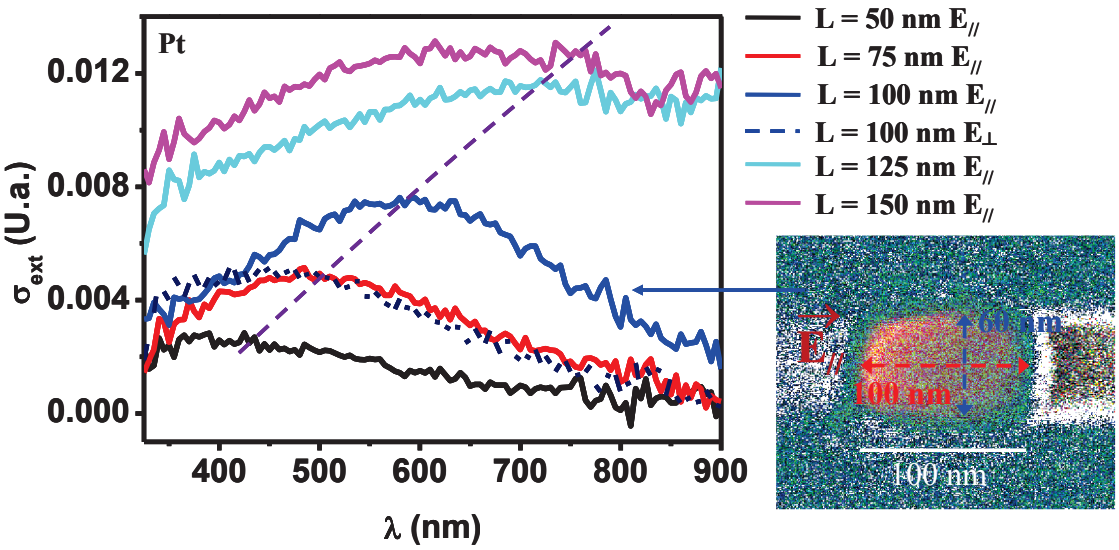

Figure IV.26 : Sections efficaces d'extinction pour différentes tailles de monomères de platine de L = 50 nm à L = 150 nm (du noir au magenta). Image MEB sur un monomère L = 100 nm.

Comme le suggère la Figure IV.26, plus l'objet de platine est allongé et plus la RPS est décalée vers le rouge. Les images MEB obtenues permettent de vérifier la taille théorique attendue des objets. On voit que pour un pavé 50 X 50 on n'a pas de résonance. Celle-ci commence à émerger pour L = 75 nm et L = 100 nm. Pour L = 100 nm, le rapport d'aspect L/l = 2 et on a une résonance assez large mais bien marquée aux alentours de λ = 550-600 nm. Pour des rapports d'aspect plus élevés, on note une extinction plus importante (effet d'augmentation de volume) mais en revanche la résonance est très large. Il est même difficile de définir la position du maximum. L'effet d'amplification et le décalage vers le rouge de la RPS est bien marqué si l'on compare pour un même objet la RPS pour une excitation longitudinale et une excitation transverse (courbe bleue en traits pleins pour excitation longitudinale et tirets pour l'excitation transverse).

Le même effet est observé également dans le palladium (Figure IV.27) et le chrome (Figure IV.28).

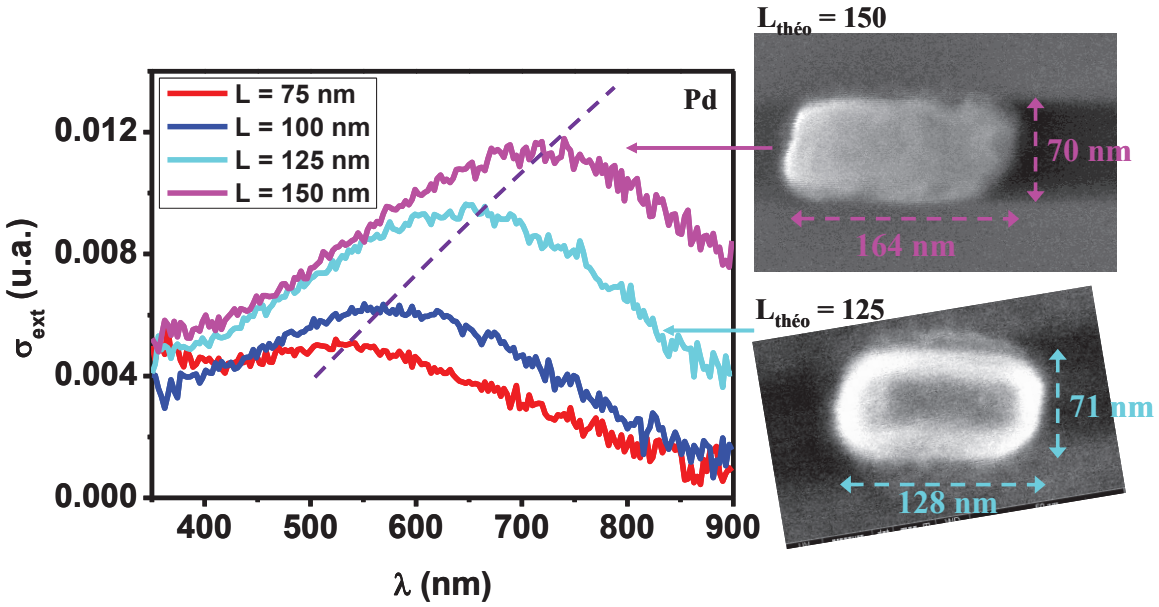

Figure IV.27 : Sections efficaces d'extinction pour différentes tailles de monomères de palladium de L = 75 nm à L = 150 nm (du rouge au magenta). Images MEB sur un monomère L = 125 nm et L = 150 nm pour une excitation longitudinale.

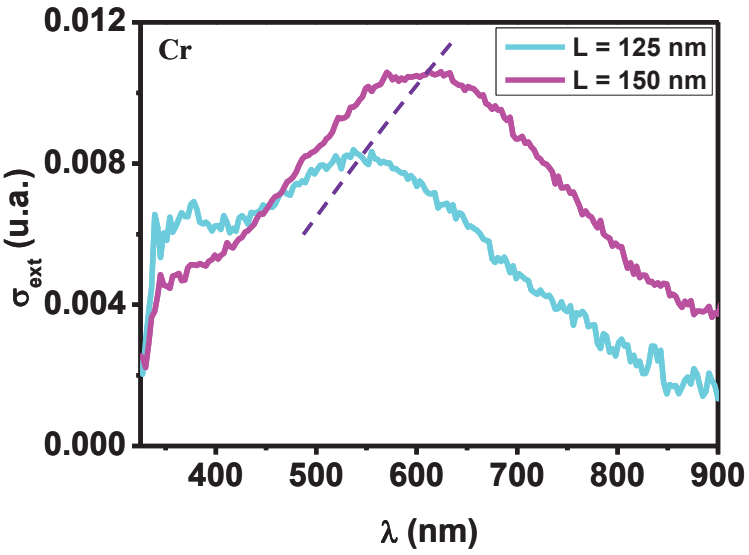

Figure IV.28 : Sections efficaces d'extinction pour deux tailles de monomères de chrome de L =125 nm et L = 150 nm (du cyan et magenta respectivement).

Il semble que la résonance est plus marquée pour des rapports d'aspect plus élevés pour le palladium et le chrome. Pour L = 150 nm, la résonance est décalée vers 700 nm pour le palladium et 600 nm pour le chrome. De plus, elle est beaucoup moins large que dans le cas

du platine. Il faut noter que les résonances sont les plus fines dans le cas du chrome en comparaison avec les deux autres métaux.

Les spectres présentés ci-dessus étaient les spectres bruts. On peut les calibrer (voir Figure IV.29 pour le palladium). Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, la courbe de calibration est fortement dépendante de la longueur d'onde et remonte de façon importante dans le rouge, cela de façon plus marquée à la fréquence 2*f*. En conséquence, la résonance est décalée vers le rouge par rapport à un spectre non calibré et parfois, elle n'est pas complètement visible. On devine par exemple un maximum à λ = 850 nm pour L = 150 alors qu'il était positionné aux alentours de λ = 700 nm dans le spectre non calibré. Pour avoir un spectre plus complet, il serait nécessaire d'étendre le montage actuel dans l'IR (développement en cours *cf.* perspectives).

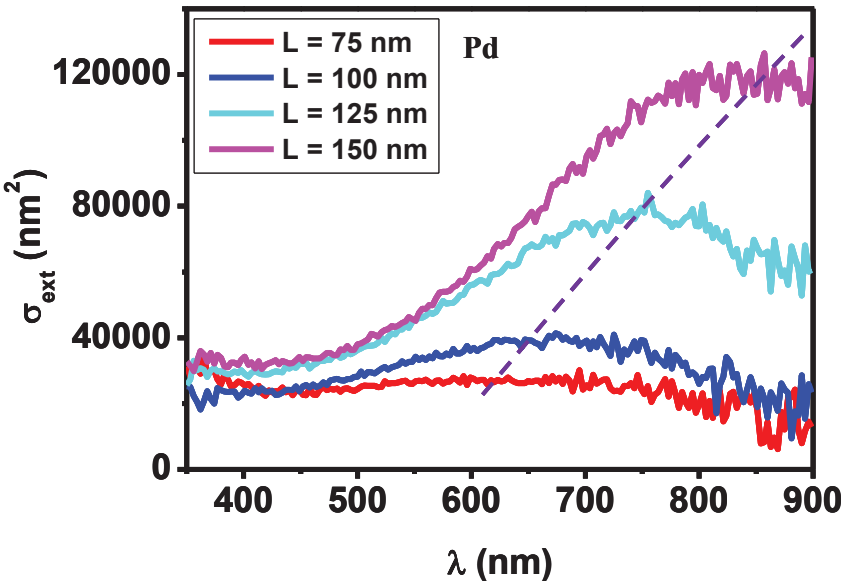

Figure IV.29 : Sections efficaces absolues d'extinction pour différentes tailles de monomères de palladium (de L = 75 nm à L = 150 nm du rouge au magenta) pour une excitation longitudinale.

On voit donc qu'une méconnaissance du facteur de calibration dans le rouge peut engendrer des sources d'erreur sur la position « réelle » de la RPS. Pour limiter l'erreur, il aurait fallu réaliser des mesures à f car le facteur de calibration varie plus lentement avec la longueur d'onde. Par la suite, je présenterai plutôt les spectres d'extinction non calibrés tout en sachant que l'on aura une erreur possible sur la position spectrale absolue de la RPS. Néanmoins, on pourra toujours effectuer une étude comparative entre les différents dimères pour voir les effets de distance interparticule (effet du couplage) d'une part et de l'influence de la nature chimique des nanoantennes d'autre part.

Dans le cas d'un monomère de 100 nm de longueur, 65 nm de largeur et de 70 nm de hauteur (caractéristiques déduites de la MEB et de l'AFM), j'ai réalisé un calcul par éléments finis (COMSOL) en introduisant comme seul paramètre ajustable l'indice diélectrique n_m simulant l'influence de l'air et du substrat de verre (Figure IV.30)

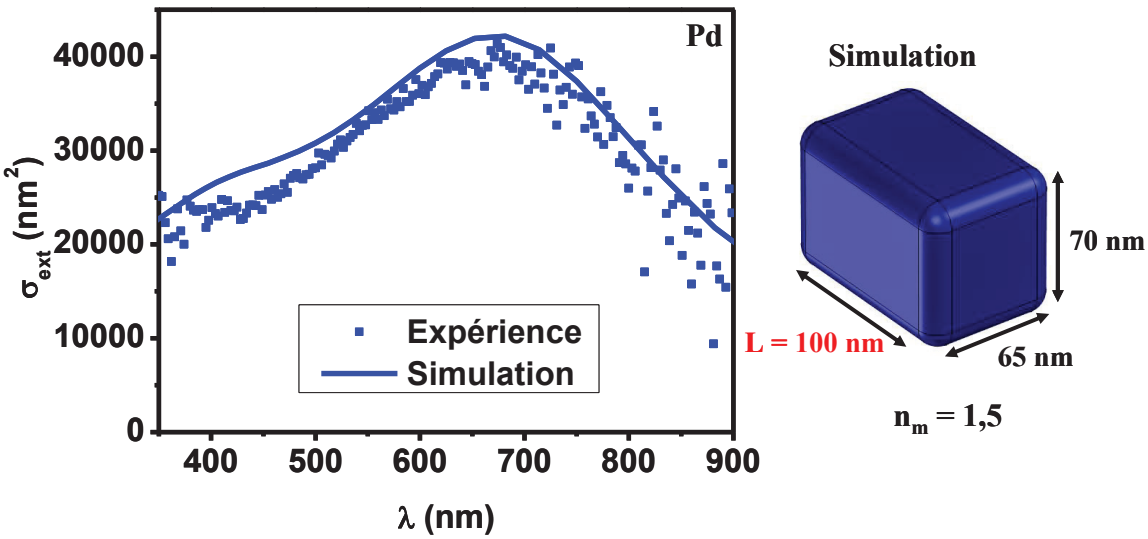

Figure IV.30 : Sections efficaces d'extinction expérimentale (points bleus) et théorique (trait cyan) pour un monomère de L = 100 nm légèrement rogné (r_c = 10 nm) et un indice diélectrique n_m=1.5.

Finalement, en comparant au spectre calibré, on obtient un bon accord entre l'expérience et la théorie pour un indice n_m = 1,5 (Figure IV.27). L'indice effectif est plus élevé que l'indice pris habituellement pour les différents objets déposés sur formvar. Il se peut que l'indice du verre soit légèrement supérieur à celui du formvar. Mais, il faut noter que les objets étant nanolithographiés, on a une petite couche d'adhérence de chrome (5 nm) entre le substrat et le parallélépipède qui peut induire des modifications non prises en compte dans la théorie. D'autre part, comme précisé précédemment, une erreur sur la calibration induit une erreur sur la position spectrale du maximum qui est peut être trop décalée vers le rouge par rapport à la réalité. Dans ce cas de figure, un indice effectif plus faible permettrait un bon accord expérience/théorie. Enfin, à la vue de la forme des objets, les interactions avec le substrat sont plus fortes que dans le cas d'objets sphériques synthétisés par voie chimique et déposés ensuite.

Enfin, on a comparé la réponse optique d'un monomère de L = 100 nm avec celle d'un dimère de deux objets L = 50 nm et $d_{théo}$ = 0 nm. Elles devraient être semblables puisque la taille totale de l'objet est de l'ordre de 100 nm dans les deux cas (Figure IV.31). Cette comparaison a été effectuée sur le platine et l'on a un bon accord ce qui signifie que la

distance totale demandé (*L*+*L*+*d*) correspond bien à celle « demandée » au moment de la gravure.

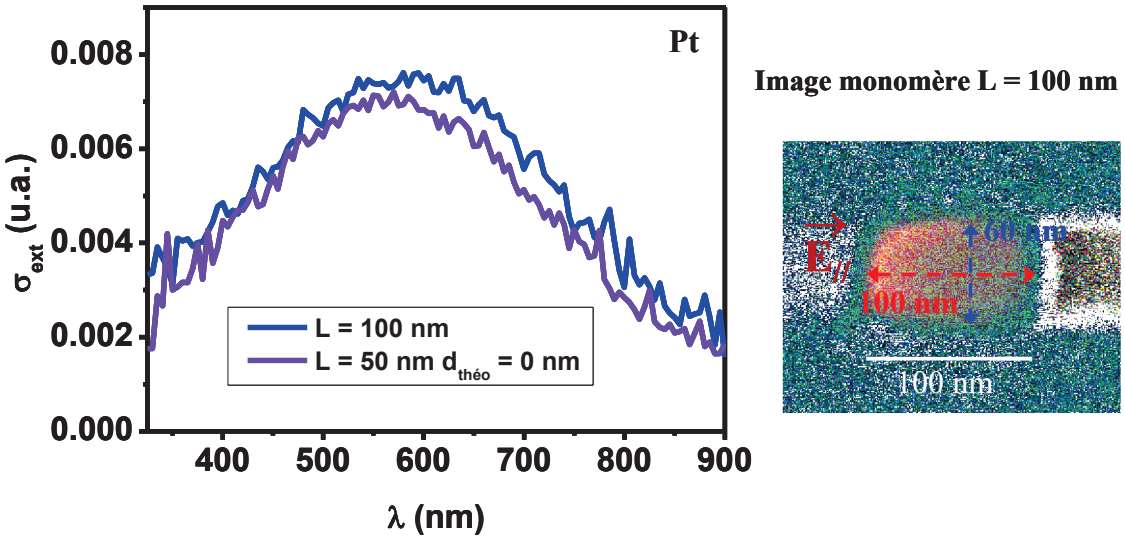

Figure IV.31 : Sections efficaces d'extinction pour un monomère L = 100 nm (bleu) et un dimère de Pt L = 50 nm et $d_{théo}$ = 0 nm (en violet) pour une excitation longitudinale.

Finalement, on a mis en évidence des effets de forme dans la réponse optique des monomères de Pt, Pd et Cr. On constate pour tous les matériaux étudiés que la RPS est décalée dans le rouge lorsque le rapport d'aspect R augmente ainsi qu'une augmentation de l'intensité liée à une augmentation de volume. Dans le cas du platine, c'est pour un rapport d'aspect de 2 (*L* = 100 nm) que la RPS est la mieux définie, alors que pour le Pd, on voit une résonance qui se décale vers le rouge lorsque le rapport d'aspect augmente sans être néfaste sur la largeur de la résonance. Ceci semble être le même comportement concernant le Cr bien qu'une étude systématique n'a pas été réalisée. Pour les plus grands rapports d'aspect possibles, on observe une résonance bien définie comme dans le cas du Pd mais moins décalée dans le rouge. Par ailleurs, la calibration dans cette zone spectrale reste délicate et la position réelle de la RPS peut être plus ou moins décalée par rapport à celle mesurée dans les spectres bruts. Enfin, on a pu obtenir un bon accord expérience/théorie pour le Pd, moyennant un indice diélectrique relativement élevé (n_m = 1,5) par rapport aux comparaisons habituelles (n_m = 1,15). Cela peut être dû à la présence de chrome, ou à l'interaction avec le support qui est plus forte que dans le cas des NPs élaborées par voie chimique et déposées sur du formvar ou encore à une erreur de calibration. Notons néanmoins que les bons ordres de grandeur sont retrouvés en ce qui concerne les valeurs absolues de sections efficaces d'extinction.

b. Cas des dimères : effet de couplage

- Observations générales sur le platine

Sur tous nos échantillons, nous avons également étudié des dimères afin de voir si on a un couplage plasmonique sur ce type de structures. Nous allons nous focaliser sur le cas du platine, mais nous avons obtenu des tendances similaires sur le Cr et le Pd, systèmes pour lesquels nous montrerons aussi certains résultats.

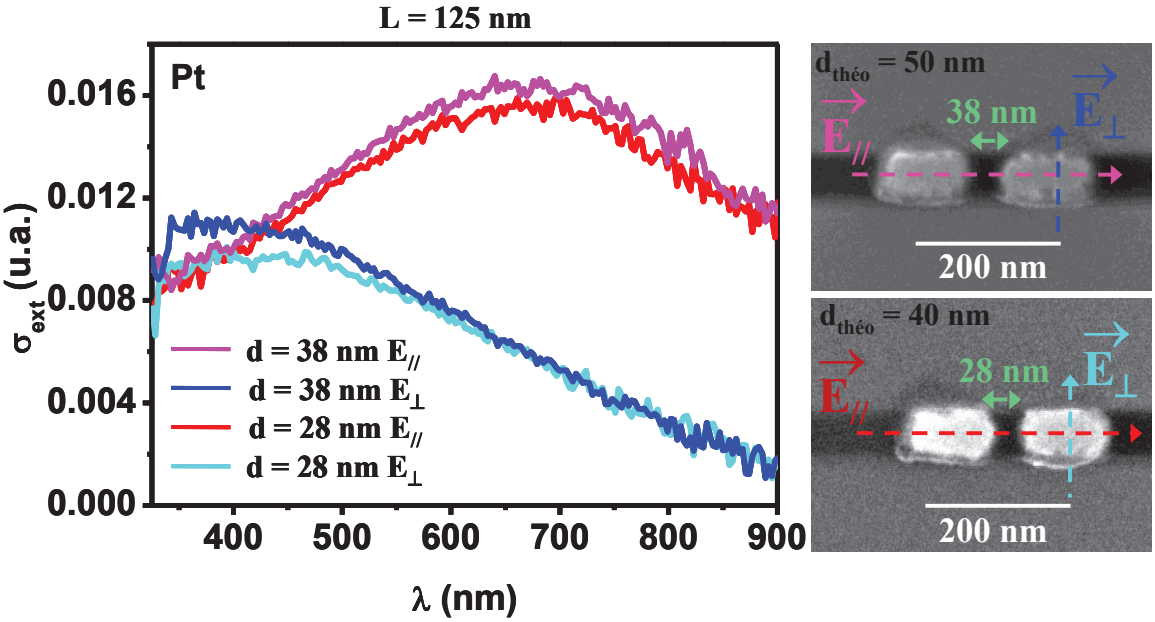

Figure IV.32 : Pt : Sections efficaces d'extinction pour différentes distances interparticules d = 38 nm et d = 28 nm en lumière polarisée (longitudinale ou transverse). Images MEB des deux objets observés en optique avec leurs grandeurs caractéristiques.

La Figure IV.32 présente les sections efficaces d'extinction selon les deux excitations possibles (transverse et longitudinale) pour des dimères où L = 125 nm et deux distances interparticules d = 38 nm et d = 28 nm. Peu de différences sont observées entre ces deux distances sur la réponse optique, mais on voit que la résonance est assez nette pour une excitation longitudinale. Elle est centrée aux alentours de 650-700 nm et amplifiée d'un facteur 3 par rapport à l'excitation transverse. Comme on reste dans des gammes de distance interparticule assez grande, on n'a quasiment pas d'effet dû à la variation de distance interparticule.

Concernant l'effet du couplage, pour voir s'il est effectif, on a comparé la réponse de dimères séparés avec celle de dimères en contact de même longueur totale (pour une excitation le long du grand axe du doublet).

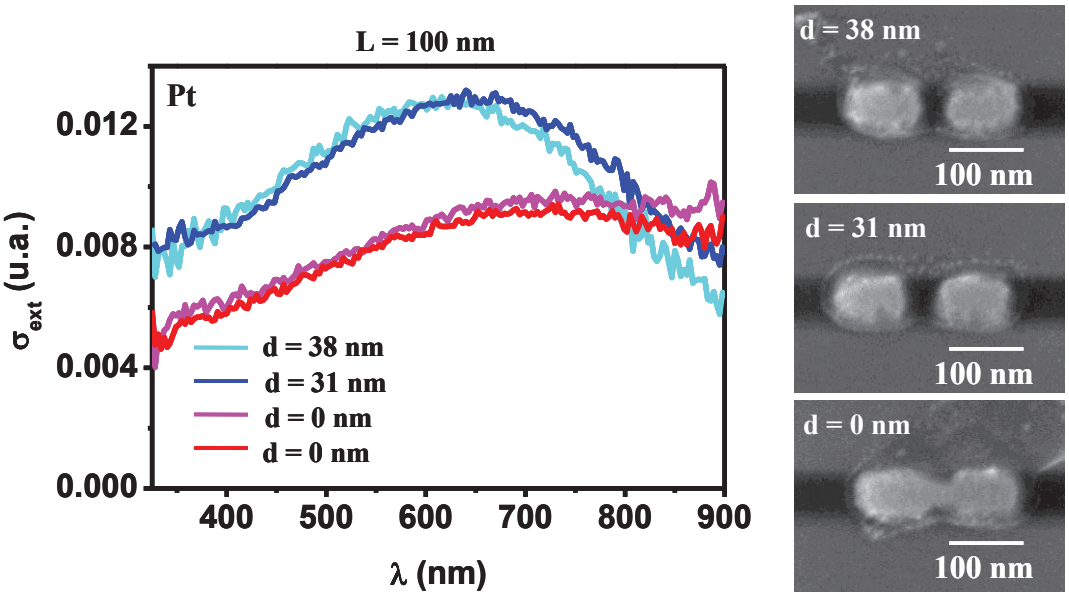

Figure IV.33 : Pt : Sections efficaces d'extinction pour différentes distances interparticules de d = 38 nm à d = 0 nm (du cyan au rouge). Images MEB des dimères observés en optique L = 100 nm.

On voit sur la Figure IV.33 que les extinctions sont différentes. La résonance est beaucoup plus large pour l'objet unique et décalée vers l'IR par rapport aux doublets de parallélépipèdes séparés où la RPS est encore visible. Le fait d'avoir deux objets séparés semble donc permettre l'obtention d'une résonance mieux marquée. En diminuant la distance interparticule on devrait pouvoir décaler la RPS vers le rouge, mais cela n'est pas possible avec la lithographie pour ces formes de géométrie. On constate que la réponse optique pour d = 38 et d = 31 nm est quasiment semblable, un léger décalage vers le rouge est observé lorsque d diminue. Ceci est confirmé par la théorie (Figure IV.14). De même la réponse optique lorsque les deux monomères se touchent est également équivalente. La différence de volume est très faible (due à une légère différence dans la longueur totale). Enfin, les faibles distances interparticules d, de l'ordre du nanomètre étant impossibles à obtenir avec la nanolithographie, l'étude du couplage plasmonique dans la zone de fort couplage s'avère pour l'instant impossible expérimentalement.

- Influence de la taille des particules constituant le dimère

Un grand nombre d'objets ont été étudiés en optique. On a regardé l'évolution de la réponse optique pour une distance interparticule d fixe et donc pour différentes tailles de dimères de platine (Figure IV.34).

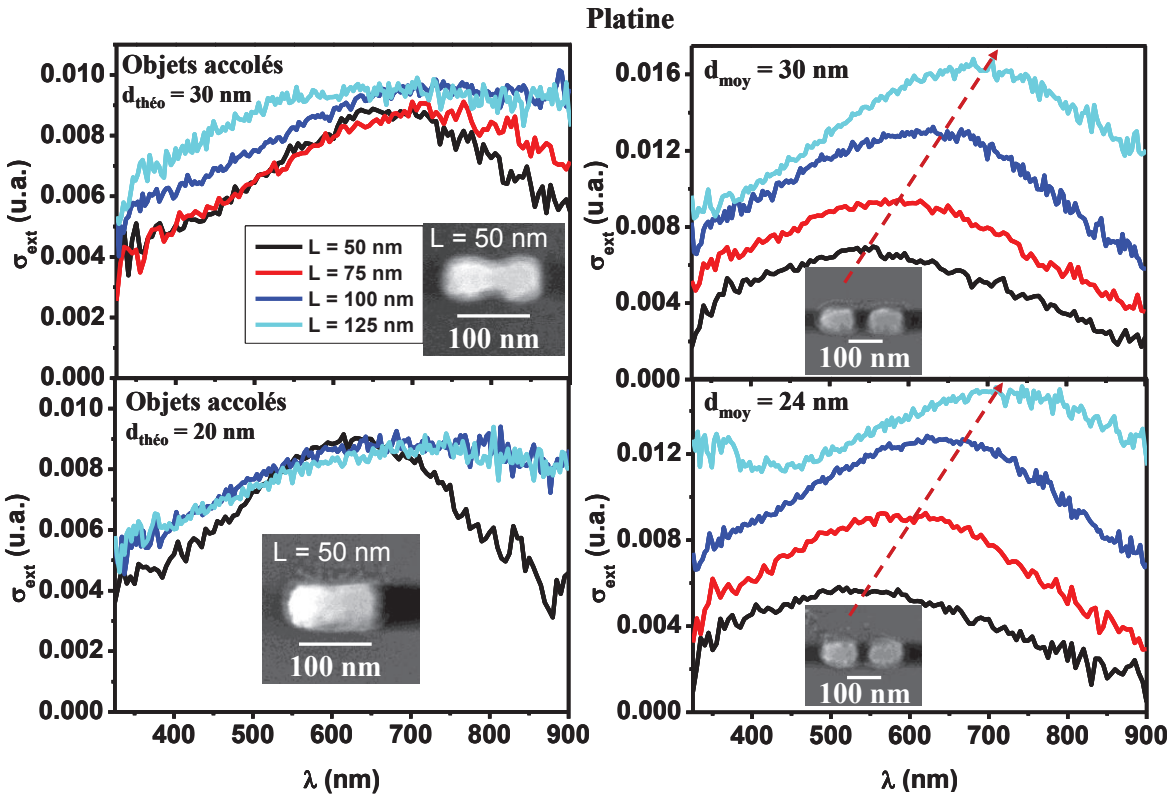

Figure IV.34: évolution des sections efficaces d'extinction à distances interparticules d fixes pour une excitation longitudinale pour le platine.

Pour des dimères accolés, une résonance dans le visible n'est observée que dans le cas de L = 50 nm. L'effet observé est simplement un effet de forme. Pour les plus grands rapports d'aspect, la résonance est très élargie et décalée dans l'IR, zone inatteignable pour l'instant avec le dispositif expérimental. Ceci induit un décalage de la RPS dans l'IR, zone non sensible sur le dispositif expérimental. Pour les distances d_{moy} = 24 nm et d_{moy} = 30 nm on observe une résonance dans le visible pour toutes les tailles de dimères. On a donc bien une signature d'un effet de couplage dans les dimères « séparés ». Lorsque la taille des dimères s'accroit on remarque un décalage vers le rouge de la résonance.

On peut aussi représenter l'évolution de la réponse optique pour une taille de dimères L fixe pour différentes distances interparticules d (Figure IV.34).

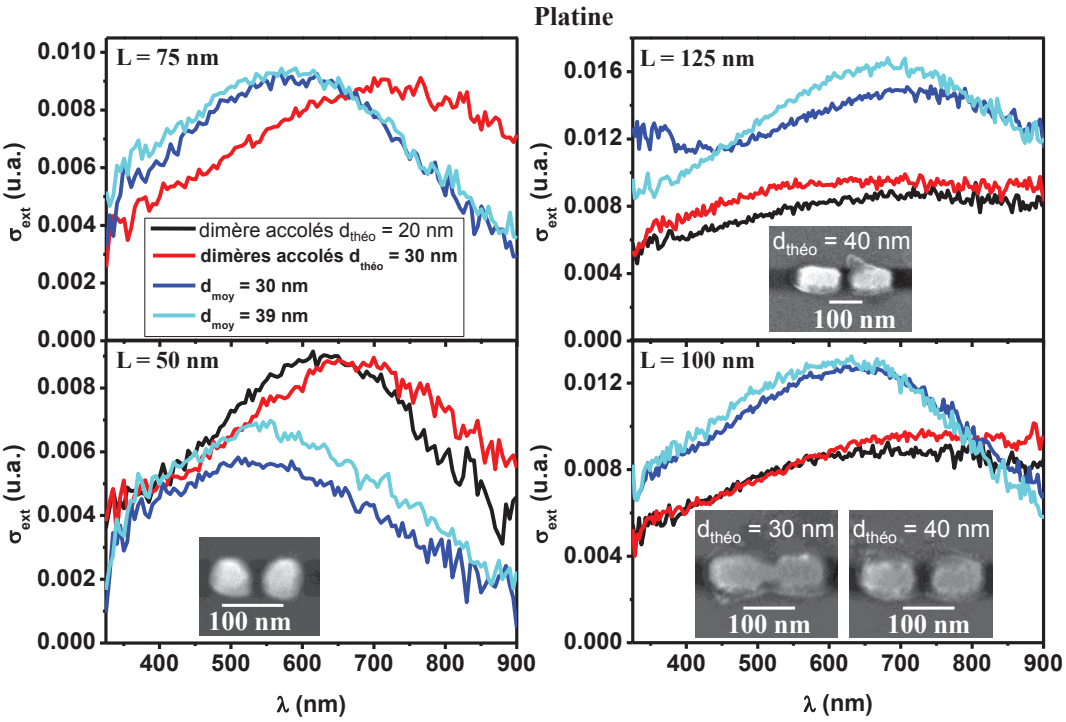

Figure IV.35 : Evolution des Sections efficaces d'extinction à tailles de particules L fixes pour une excitation longitudinale pour des dimères de platine.

La Figure IV.35 montre bien l'effet du couplage plasmonique. On a toujours pour des objets accolés une résonance beaucoup plus décalée dans le rouge et souvent plus large par rapport à celle des dimères séparés. Les différences observées entre les courbes noires et rouges et celles en bleues sont certainement dues à des effets de couplage plasmonique. Si l'on observe les différences expérimentales pour d = 31 nm et d = 38 nm (Figure IV.35 L = 100 nm), on remarque que l'augmentation de la distance interparticule est corrélée à un léger décalage dans le bleu comme le prédit les calculs effectués sur les doublets sphériques. La différence de distance entre chaque objet est cependant peu significative d'autant plus que l'on se trouve dans la zone des grandes distances interparticules correspondant à un faible couplage. Pour obtenir un effet plus important, la distance entre objets doit être diminuée.

Ces effets sont du même ordre de grandeur dans le cas du palladium et du chrome (Figure IV.36 et IV.37).

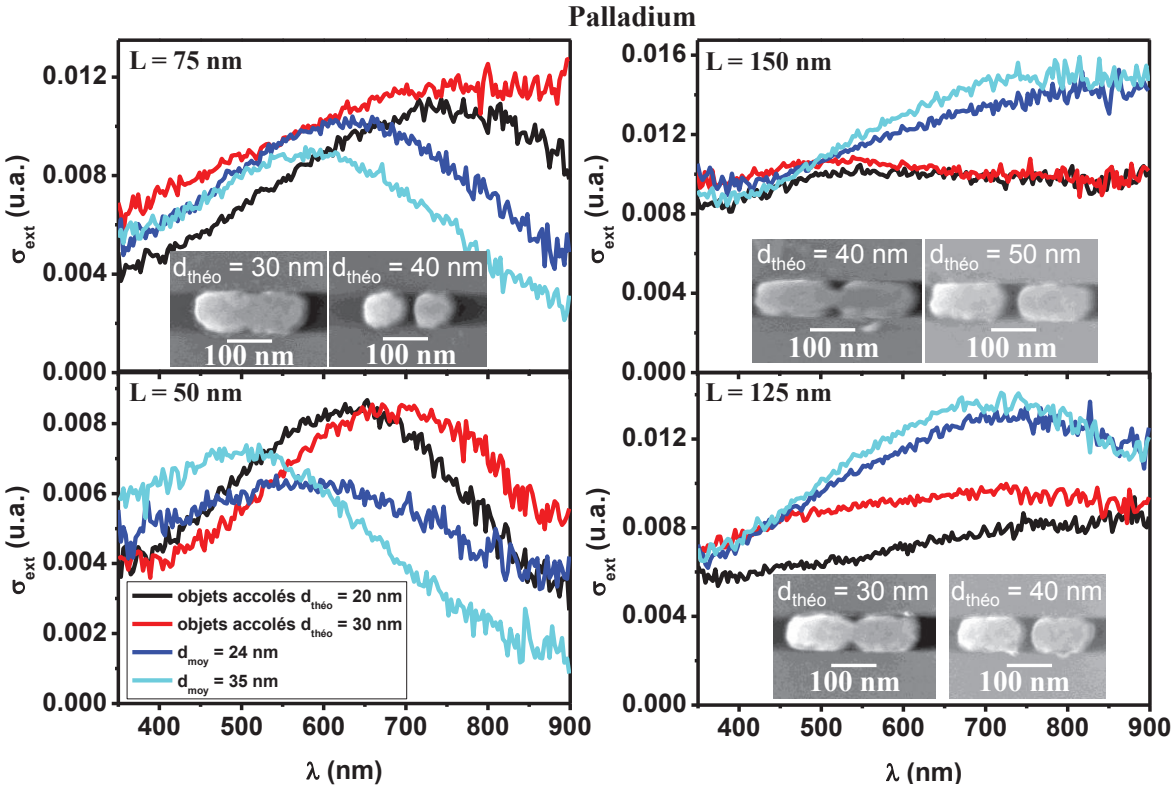

Figure IV.36 : Evolution des sections efficaces d'extinction à tailles de particules L fixes pour une excitation longitudinale dans le cas de dimères de palladium.

Pour les graphes L = 50 nm ou 75 nm, les résonances sont plus dans le bleu dans le cas où les dimères sont séparés ($d \geq 40$ nm). De plus, plus la distance entre les deux particules est grande et plus ce décalage dans le bleu est important. Ce phénomène est confirmé par la théorie (Figure IV.15, Figure IV.16 et Figure IV.17) obtenue sur des dimères sphériques de platine qui présentent le même comportement que pour le palladium (Figure IV.18).

Pour les graphes L = 125 nm ou 150 nm, aucune résonance n'est visible dans la gamme spectrale étudiée pour des distances $d < 40$ nm. On observe une nouvelle fois un décalage dans le bleu lorsque la distance entre objet augmente.

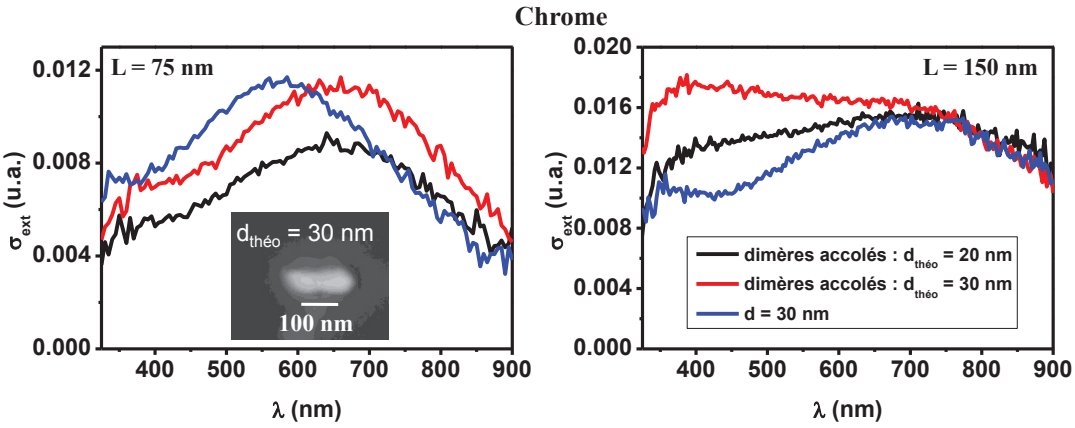

Figure IV.37 : Evolution des sections efficaces d'extinction à tailles de particules L fixes pour une excitation longitudinale dans les dimères de chrome.

Dans le cas du chrome, les résonances observées sont plus fines et moins décalées dans le rouge. Cependant, les mêmes conclusions concernant le couplage plasmonique peuvent être tirées (Figure IV.37 et Figure IV.38). Par exemple pour L = 75 nm et d = 30 nm, on a une résonance aux alentours de 580 nm alors que dans le cas du palladium elle se trouve vers 630 nm.

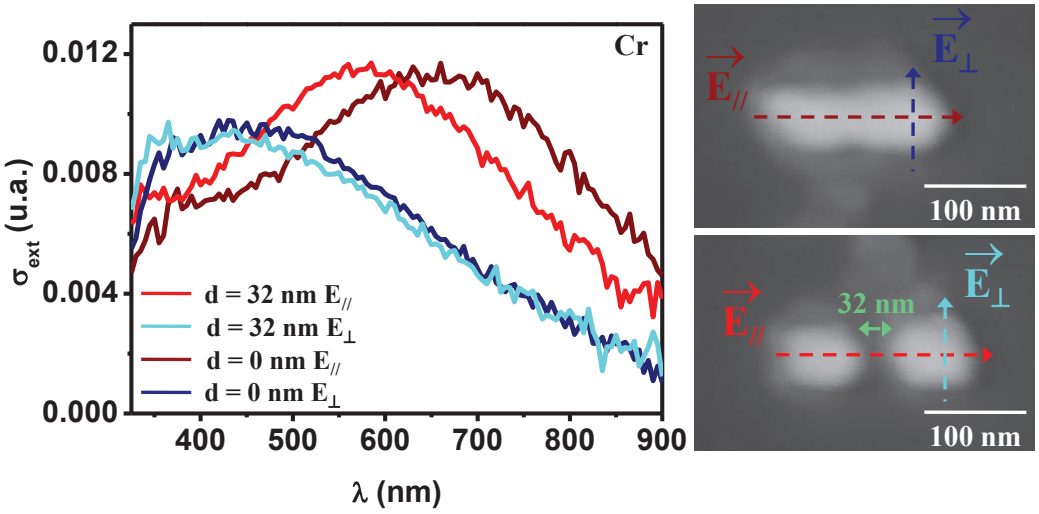

Figure IV.38 : Sections efficaces d'extinction pour le chrome pour différentes distances interparticules $d_{théo}$ = 40 nm et $d_{théo}$ = 30 nm et L = 75 nm en lumière polarisée (longitudinale ou transverse). Images MEB des deux objets observés en optique avec leurs grandeurs caractéristiques.

La Figure IV.38 présente l'effet du couplage dans le cas du chrome. Les mêmes observations sont réalisées. Le couplage induit un décalage dans le bleu de la résonance par rapport à un objet allongé. La principale différence ici concerne la position des résonances et

leur largeur qui sont plus dans le bleu et moins larges que dans le cas du platine et du palladium.

- Comparaison avec les simulations numériques

Il est possible de comparer ces résultats expérimentaux à la théorie par la méthode des éléments finis dans le cas du platine par exemple. Notre but est ici de confirmer la présence d'un effet de couplage sur la RPS lorsque les particules ne sont pas en contact. Nous allons donc étudier l'évolution de la RPS lorsque les nanoparticules sont en contact correspondant à L = 100 nm et $d_{théo}$ = 30 nm par exemple et lorsqu'elles ne sont pas en contact correspondant à L = 100 nm et $d_{théo}$ = 40 nm ou $d_{théo}$ = 50 nm. Pour ce faire, nous utilisons la méthode des éléments finis en « injectant » comme paramètres ceux obtenus en MEB et prenant un indice environnant n_m = 1,20. Si l'on avait pris une valeur plus grande pour l'indice diélectrique, les spectres théoriques auraient été décalés vers le rouge (Figure IV.40).

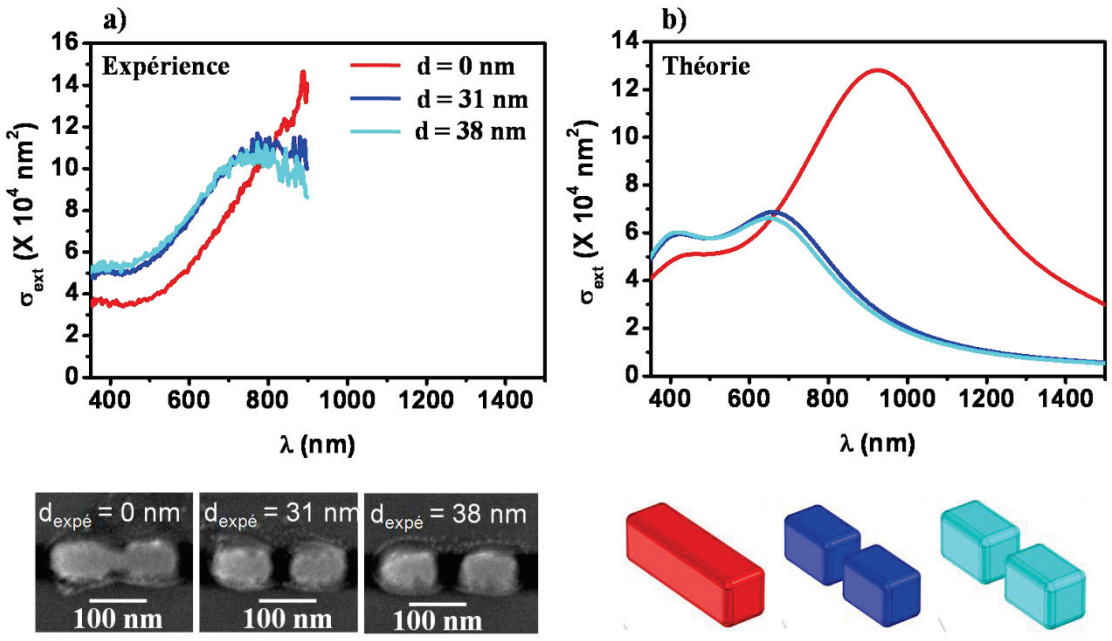

Figure IV.39 : a) Sections efficaces absolues d'extinction expérimentales pour différentes distances interparticules $d_{théo}$ = 30 nm (en rouge), $d_{théo}$ = 40 nm (en bleu) et $d_{théo}$ = 50 nm (en cyan) pour L = 100 nm en lumière polarisée longitudinalement. Images MEB des trois objets observés en optique.

b) Sections efficaces absolues d'extinction théoriques avec les paramètres déduits de la MEB n_m = 1,20. Images des objets étudiés en théorie.

La Figure IV.39 permet une comparaison partielle entre la théorie et l'expérience. Dans un premier temps, on remarque que la tendance expérimentale se retrouve dans la théorie, à

savoir que la section efficace d'extinction est plus décalée dans le rouge lorsque les deux objets sont en contact (en rouge). Avec l'expérience, il est cependant difficile de connaître la position de celle-ci puisqu'elle est dans la zone proche infrarouge (930 nm obtenu en théorie). Dans le cas des deux objets qui ne sont pas en contact (d = 31 nm et d = 38 nm) la RPS se situe dans le visible. Cependant, il faut noter que la RPS est plus dans le rouge dans l'expérience que la théorie (766 nm pour la courbe cyan dans l'expérience et 655 nm dans la théorie). Cette différence peut être due à un effet d'environnement diélectrique ou au rognage des parallélépipèdes (Figure IV.40).

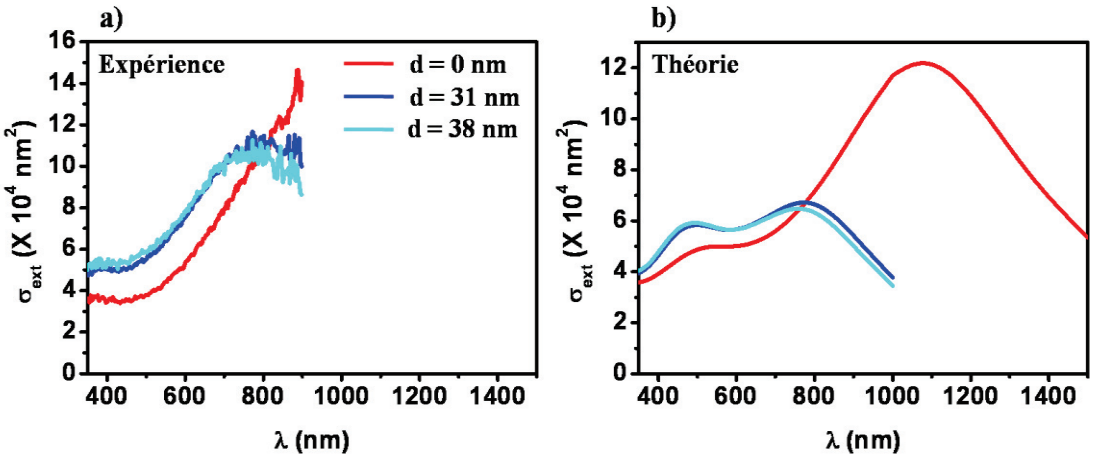

Figure IV.40 : a) Sections efficaces absolues d'extinction expérimentales pour différentes distances interparticules $d_{théo}$ = 30 nm (en rouge), $d_{théo}$ = 40 nm (en bleu) et $d_{théo}$ = 50 nm (en cyan) pour L = 100 nm en lumière polarisée longitudinalement.

b) Sections efficaces absolues d'extinction théoriques avec les paramètres déduits de la MEB n_m = 1,40

Un autre point important est le fait que l'on retrouve le décalage vers le rouge de la RPS lorsque la distance entre les objets diminue, 766 nm contre 790 nm dans l'expérience quand d diminue et 655 nm contre 665 nm dans la théorie. Cet effet semble plus marqué dans le cas de la théorie ce qui peut provenir d'une erreur lors de la mesure de la distance entre les objets. En effet si l'écart de distance entre les objets est plus important que prévu, l'effet sera plus marqué même dans la théorie. Un dernier point concerne l'amplitude de la section efficace d'extinction qui est un peu plus importante dans l'expérience que dans la théorie. Néanmoins, cette différence n'est pas énorme compte tenu de la précision de nos mesures (qui diminue dans le rouge).

Nous sommes également capables d'obtenir la distribution du champ électrique autour de la particule (Figure IV.41). On constate la présence de « points chauds » entre les deux objets. Cette augmentation du champ électrique local est très intéressante pour les applications dans le domaine des capteurs. Bien entendu, plus la distance d entre les deux objets est faible et plus ces « points chauds » sont importants.

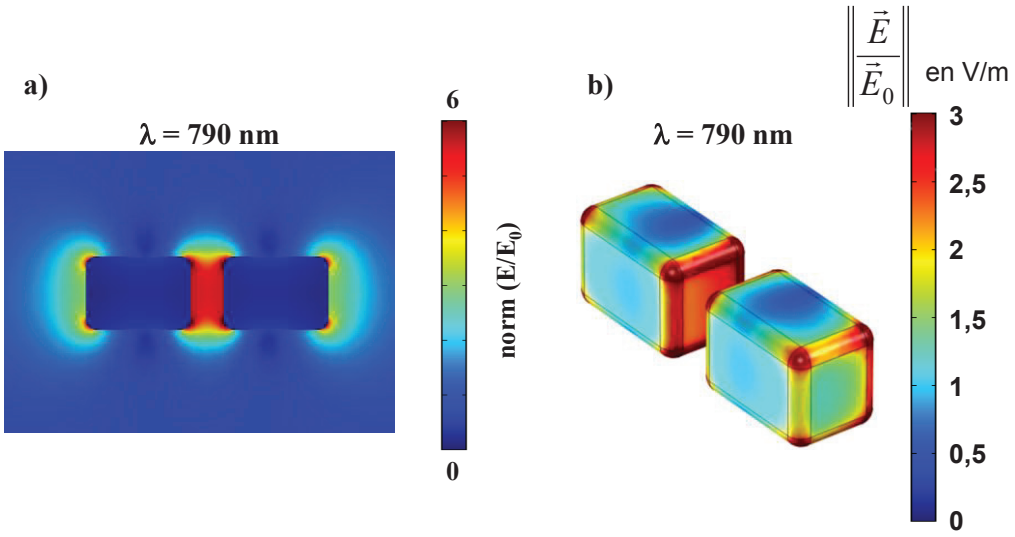

Figure IV.41 :a) Distributions de la norme du champ électrique E (E_o est le champ appliqué). Le plan des cartographies est le plan de coupe des dimères, perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière incidente et b) Norme du champ électrique local à la surface du dimère de Pt L = 100 et d = 31 nm à la Résonance Plasmon de Surface pour une excitation longitudinale.

Les faces en regard présentent un champ électrique plus important que les autres (Figure IV.41). Ceci est caractéristique d'une exaltation du champ proche entre les deux objets. On note également un champ plus important aux coins des parallélépipèdes (effet d'arrondissement).

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous sommes partis des propriétés optiques des métaux nobles pour arriver aux métaux de transition. Fort de notre expérience sur le couplage plasmonique dans les métaux nobles, nous avons étudié ce phénomène dans les métaux de transition, lesquels peuvent présenter de nombreuses perspectives dans des applications variées (catalyse, spectroscopie vibrationnelle, SERS, capteurs).

Dans un premier temps, l'étude théorique en théorie de Mie généralisée sur des dimères sphériques de platine, palladium ou chrome a montré que ces métaux de transition possèdent

une RPS dans le visible et qui peut être décalée en jouant sur la distance entre les objets. Les études expérimentales sur des parallélépipèdes en interaction de Pt, Pd et Cr ont permis de valider les prédictions théoriques.

Pour les trois matériaux étudiés un phénomène de couplage plasmonique a été observé. On observe de façon systématique des résonances plus nettes et décalées vers le bleu pour des dimères séparés par rapport aux dimères accolés de même longueur totale ($L_{tot} = 2L + d_{théo}$). On voit donc que l'on n'a pas seulement un effet de forme dans les spectres, mais bien un léger effet de couplage.

Cependant, la nanolithographie ne permet pas la fabrication de distances interparticules faibles ce qui nous empêche de sonder la zone de fort couplage, zone intéressante comme l'ont déjà montré nos études sur les métaux nobles. Par la suite, il serait intéressant d'essayer de diminuer la distance entre les deux objets afin de confirmer les études théoriques réalisées à ce sujet en modifiant par exemple la forme des objets nanolithographiés (ex : bowties où des distances interparticules plus faibles peuvent être obtenues). Enfin, dans l'équipe, un développement dans la partie infrarouge est en cours dans le but de caractériser la réponse optique de ces objets sur une plus grande gamme spectrale.

Références

1. Fromm, D. P.; Sundaramurthy, A.; Schuck, P. J.; Kino, G.; Moerner, W. E., Gap-dependent optical coupling of single "Bowtie" nanoantennas resonant in the visible. *Nano Letters* **2004,** 4, (5), 957-961.

2. Marhaba, S. Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques. Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2008.

3. Grillet, N. Réponse optique de nano-objets uniques d'argent : couplage plasmonique et photo-oxydation. université Claude Bernard Lyon1, Lyon, 2011.

4. Rechberger, W.; Hohenau, A.; Leitner, A.; J.R.Krenn; Lamprecht, B.; Aussenegg, F. R., Optical Properties of Two Interacting gold Nanoparticles. *Opt. Comm.* **2003,** 220, 137.

5. Su, K. H.; Wei, G. H.; Zhang, X.; Mock, J. J.; Smith, D. R.; Schultz, S., Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles. *Nanoletters* **2003,** 3, 1087.

6. Jain, P. K.; Huang, W.; Sayed, M. A. E., On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: a Plasmon Ruler Equation. *Nanoletters* **2007,** 7, 2080.

7. Kim, D. S.; Heo, J.; Ahn, S. H.; Han, S. W.; Yun, W. S.; Kim, Z. H., Real-Space Mapping of the Strongly Coupled Plasmons of Nanoparticle Dimers. *Nano Letters* **2009,** 9, (10), 3619-3625.

8. Jain, P. K.; El-Sayed, M. A., Universal Scaling of Plasmon Coupling in Metal

Nanostructures: Extension from Particle Pairs to Nanoshells. *Nano Lett.* **2007,** 7, (9), 2854-2858.

9. Gunnarsson, L.; Rindzevivius, T.; Prikulis, J.; Kasemo, B.; Käll, M.; Zou, S.; G. C. SchatzJ. Phys. Chem. B 109, Confined Plasmons in Nanofabricated Single Silver Particle Pairs: Experimental Observations of Strong Interparticle Interactions. *J. Phys. Chem. B* **2005,** 109, 1079.

10. Marhaba, S.; Bachelier, G.; Bonnet, C.; Broyer, M.; Cottancin, E.; Grillet, N.; Lermé, J.; Vialle, J.-L.; Pellarin, M., Surface Plasmon Resonance of single gold nanodimers near the conductive contact limit. *Journal of Physical Chemistry C* **2009,** 113, 4349-4356.

11. Grillet, N.; Manchon, D.; Bertorelle, F.; Bonnet, C.; Broyer, M.; Cottancin, E.; Lermé, J.; Hillenkamp, M.; Pellarin, M., Plasmon Coupling in Silver Nanocube Dimers: Resonance Splitting Induced by Edge Rounding. *ACS Nano* **2011,** 5, (12), 9450-9462.

12. Jain, P. K.; El-Sayed, M. A., Surface plasmon coupling and its universal size scaling in metal nanostructures of complex geometry: elongated particle pairs and nanosphere trimers. *J. Phys. Chem.C* **2008,** 112, 4954.

13. Jain, P. K.; El-Sayed, M. A., Noble Metal Nanoparticle Pairs: Effect of Medium for Enhanced Nanosensing. *Nano Letters* **2008,** 8, (12), 4347-4352.

14. Sonnichsen, C.; Reinhard, B. M.; Liphardt, J.; Alivisatos, A. P., A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles. *Nat. Biotechnol.* **2005,** 23, (6), 741-745.

15. Johnson, P. B.; Christy, R. W., Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B* **1972,** 6, (12), 4370-4379.

16. Romero, I.; Aizpurua, J.; Bryant, G. W.; Garcia de Abajo, J., Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers. *Optics Express* **2006,** 14, (21), 9988.

17. de Abajo, F. J. G., Nonlocal Effects in the Plasmons of Strongly Interacting Nanoparticles, Dimers, and Waveguides. *J. Phys. Chem. C* **2008,** 112, (46), 17983-17987.

18. Reinhard, B. M.; Siu, M.; Agarwal, H.; Alivisatos, A. P.; Liphardt, J., Calibration of dynamic molecular rule based on plasmon coupling between gold nanoparticles. *Nano Letters* **2005,** 5, (11), 2246-2252.

19. Reinhard, B. M.; Sheikholeslami, S.; Mastroianni, A.; Alivisatos, A. P.; Liphardt, J., Use of plasmon coupling to reveal the dynamics of DNA bending and cleavage by single EcoRV restriction enzymes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2007,** 104, (8), 2667-2672.

20. Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R.; Feld, M. S., Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.* **1997,** 78, (9), 1667-1670.

21. Nie, S. M.; Emery, S. R., Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science* **1997,** 275, (5303), 1102-1106.

22. Temnov, V. V.; Armelles, G.; Woggon, U.; Guzatov, D.; Cebollada, A.; Garcia-Martin, A.; Garcia-Martin, J. M.; Thomay, T.; Leitenstorfer, A.; Bratschitsch, R., Active magneto-plasmonics in hybrid metal-ferromagnet structures. *Nat. Photonics* **2010,** 4, (2), 107-111.

23. Xu, H. X.; Bjerneld, E. J.; Kall, M.; Borjesson, L., Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.* **1999,** 83, (21), 4357-4360.

24. Langhammer, C.; Yuan, Z.; Zoric, I.; Kasemo, B., Plasmonic properties of supported Pt and Pd nanostructures. *Nano Letters* **2006,** 6, (4), 833-838.

25. Anker, J. N.; Hall, W. P.; Lyandres, O.; Shah, N. C.; Zhao, J.; Van Duyne, R. P., Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nature Materials* **2008,** 7, (6), 442-453.

26. Ringler, M.; Schwemer, A.; Wunderlich, M.; Nichtl, A.; Kürzinger, K.; Klar, T. A.; Feldmann, J., Shaping Emission Spectra of Fluorescent Molecules with Single Plasmonic Nanoresonators. *Phys. Rev. Lett.* **2008,** 100, 203002.

27. Acimovic, S.; Kreuzer, M. P.; Gonzalez, M. U.; Quidant, R., Plasmon Near-Field Coupling in Metal Dimers as a Step toward Single-Molecule Sensing. *ACSNano* **2009,** 5, 1231-1237.

28. Tittl, A.; Mai, P.; Taubert, R.; Dregely, D.; Liu, N.; Giessen, H., Palladium-Based Plasmonic Perfect Absorber in the Visible Wavelength Range and Its Application to Hydrogen Sensing. *Nano Lett.* **2011,** 11, (10), 4366-4369.

29. Baldelli, S.; Eppler, A. S.; Anderson, E.; Shen, Y. R.; Somorjai, G. A., Surface enhanced sum frequency generation of carbon monoxide adsorbed on platinum nanoparticle arrays. *J. Chem. Phys.* **2000,** 113, (13), 5432-5438.

30. Creighton, J. A.; Eadon, D. G., Ultraviolet Visible Absorption-Spectra of the Colloidal Metallic Elements. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1991,** 87, (24), 3881-3891.

31. Zoric, I.; Zach, M.; Kasemo, B.; Langhammer, C., Gold, Platinum, and Aluminum Nanodisk Plasmons: Material Independence, Subradiance, and Damping Mechanisms. *Acs Nano* **2011,** 5, (4), 2535-2546.

32. Xiong, Y. J.; Chen, J. Y.; Wiley, B.; Xia, Y. N.; Yin, Y. D.; Li, Z. Y., Size-dependence of surface plasmon resonance and oxidation for pd nanocubes synthesized via a seed etching process. *Nano Lett.* **2005,** 5, (7), 1237-1242.

33. Jung, S.; Shuford, K. L.; Park, S., Optical Property of a Colloidal Solution of Platinum and Palladium Nanorods: Localized Surface Plasmon Resonance. *J. Phys. Chem. C* **2011,** 115, (39), 19049-19053.

34. Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D., *Solid State Physics*. International Edition, Saunders College: Philadelphia, 1976.

35. Bohren, C. F.; Huffman, D. P., *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley: New York, 1983.

36. Langhammer, C.; Kasemo, B.; Zoric, I., Absorption and scattering of light by Pt, Pd, Ag, and Au nanodisks: Absolute cross sections and branching ratios. *J. Chem. Phys.* **2007,** 126, (19).

Conclusion et perspectives

Dans le domaine des nanosciences, les études optiques sur des particules uniques connaissent actuellement un fort développement. Ces caractérisations peu coûteuses et non destructives sont nécessaires pour s'affranchir des effets d'élargissement inhomogène sur les mesures d'ensemble et donnent ainsi accès à des informations plus précises d'autant qu'il est possible de caractériser la morphologie des objets par des techniques d'imagerie (microscopie électronique, microscopes à force atomique…).

De ce point de vue, la technique de spectroscopie ultra-sensible développée au laboratoire, la Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS), est un outil performant pour mesurer la réponse optique en champ lointain d'objets uniques ou en interaction. Sa mise au point a fait l'objet du travail de thèse de Pierre Billaud en 2006 et elle continue encore aujourd'hui à être développée. Cette technique permet l'obtention de la section efficace d'extinction absolue d'un nano-objet unique. Pour aboutir à ce résultat, une étape cruciale a été de mesurer et de modéliser avec précision le profil spatial de l'excitation lumineuse afin de déterminer la fonction de calibration du nanoscope. Par la suite, afin de confirmer les résultats optiques, il s'est avéré indispensable de connaître la morphologie des objets étudiés puisque ceux-ci sont préparés par voie chimique, la forme et la taille pouvant différer sensiblement d'une nanoparticule à l'autre. Ce travail de développement d'un protocole permettant de corréler les mesures optiques à la morphologie exacte des objets a constitué une grande partie du travail de thèse de Salem Marhaba en 2008. Les études de nanoparticules ont débuté avec des cas modèles : sphères d'or ou d'argent. Nous avons ensuite étendu nos études à des objets plus complexes tels que des dimères de nanoparticules métalliques en couplage fort (sphères d'or dans la thèse de Salem Marhaba). La thèse de Nadia Grillet a également été consacrée à l'étude du phénomène de vieillissement de l'argent (oxydation) ainsi qu'à l'étude du couplage plasmonique dans des dimères de cubes d'argent. Des phénomènes physiques jusqu'alors peu étudiés ont pu être observés et mesurés grâce à la corrélation entre les deux techniques (SMS et microscopie électronique à transmission MET).

Jusqu'alors, seules des mesures d'extinction étaient possibles sur le dispositif SMS. Comme sa limite de sensibilité ne permettait pas de mesurer des objets de taille suffisamment petite pour que leur diffusion puisse être réellement négligée (mesure directe de l'absorption), nous avons développé un nouveau montage utilisant ce même principe pour mesurer à la fois l'extinction et la diffusion d'une nanoparticule unique dans les mêmes conditions d'éclairement. L'idée était d'obtenir une information spectroscopique plus complète, à la fois sur les propriétés de diffusion et d'absorption sachant que l'extinction représente la somme de ces deux processus. Dans le but de valider ce nouveau dispositif expérimental, les premières mesures ont été réalisées sur des nanosphères d'or d'une centaine de nanomètres de diamètre. Grâce à la technique de modulation spatiale, nous sommes dorénavant capables d'accéder à la section efficace absolue d'extinction et à la section efficace quantitative de diffusion pour des objets de taille suffisamment importante (quelques dizaines de nm de diamètre).

Ceci a été l'occasion d'explorer les propriétés optiques d'objets exotiques aussi bien en ce qui concerne leur forme (bipyramides d'or et nano-étoiles d'or) et leur composition (métaux nobles, métaux de transition), objets pouvant donner lieu à de nouveaux capteurs biologiques. L'étude des bipyramides d'or fait l'objet d'une collaboration avec l'équipe de Stéphane Parola du Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon. La technique SMS a permis de sonder un grand nombre d'objets permettant de réaliser une étude statistique. Une étude morphologique poussée par microscopie électronique a mis en exergue la faible variation du rapport d'aspect des bipyramides, en accord avec les mesures optiques, illustrant la qualité de la synthèse chimique. Une modélisation théorique par la méthode des éléments finis a également permis de comprendre quels étaient les paramètres importants qui influençaient les sections efficaces d'extinction de ces objets. A cette occasion, la comparaison entre théorie et expérience a révélé une déficience de la calibration du nanoscope SMS dans la partie rouge du spectre puisque l'on a constaté une surestimation systématique des sections efficaces d'extinction mesurées dans cette gamme spectrale.

Enfin, nous avons poursuivi les études sur le couplage plasmonique entreprises au cours des thèses de S. Marhaba et N. Grillet. Elles ont été étendues à des métaux de transition dont la réponse optique de particules isolées ne présente pas de résonance plasmon de surface dans le domaine visible, hors du domaine des transitions

interbandes. Le but ici était de réussir à limiter le couplage de la RPS avec les transitions interbandes et à faire émerger cette résonance plus clairement en la décalant fortement dans la partie visible du spectre, ceci en jouant à la fois sur la forme des objets ainsi que sur leur couplage mutuel. Ces études font l'objet d'une collaboration avec l'Institut des Nanotechnologies de Lyon. Elles ont mis en évidence, dans le cas de nanoparticules anisotropes de forme allongée, et ceci quel que soit le métal de transition considéré (Pt, Pd ou Cr), un décalage vers le rouge et une exaltation de la RPS lorsque le champ incident était polarisé le long de leur grand axe. Ce décalage est d'autant plus marqué que le rapport d'aspect des nanoparticules est grand. D'autre part, un phénomène tout à fait similaire peut être observé non plus dans le cas d'un objet anisotrope unique mais dans le cas d'un système de deux objets placés à proximité l'un de l'autre, en situation de couplage plasmonique, configuration intéressante puisqu'on observe une exaltation du champ électrique entre les deux objets. Afin de connaître les caractéristiques des objets étudiés, une corrélation avec la microscopie électronique à balayage (MEB) a été mise en place, les études MET étant impossibles du fait de l'épaisseur des échantillons. Ces observations MEB nous ont renseigné sur les distances entre objets. De plus, leur confrontation à des simulations numériques prenant en compte l'ensemble des paramètres morphologiques nous ont permis d'établir le rôle respectif des effets de couplage et des effets de forme sur la réponse optique de ces systèmes.

Les études présentées dans ce travail vont être poursuivies afin d'explorer plus finement les paramètres qui influencent la réponse optique de nanostructures métalliques uniques. Cela concerne la question du couplage plasmonique entre nanoparticules ainsi que celle de l'influence de paramètres extérieurs sur la structure de la RPS : déformations, perturbations de l'environnement local.

Une des difficultés à laquelle nous sommes confrontés dans l'étude des nanoantennes à base de métaux de transition obtenues par lithographie électronique est l'absence d'un contrôle précis de la distance entre objets. Ceci est notamment critique dans le domaine des faibles écartements (de l'ordre du nanomètre) pour lesquels les

effets de couplage plasmonique sont les plus importants et les plus intéressants. Pour l'instant, les distances obtenues sont de l'ordre de 30 nm. Elles sont principalement limitées par les contraintes sur la forme des objets individuels. Compte tenu du savoir-faire de nos partenaires de l'ILN dans ce domaine, et dans la continuité de la collaboration initiée avec eux sur l'étude des parallélépipèdes de platine, palladium et chrome, il est envisagé d'étudier d'autres systèmes pour lesquels il est plus aisé de réduire la distance entre objets. Par exemple, les formes en « nœuds de papillon » (bow ties en anglais) permettent l'obtention de distances mieux contrôlées pouvant descendre jusqu'à quelques nanomètres (*cf.* Figure 1).

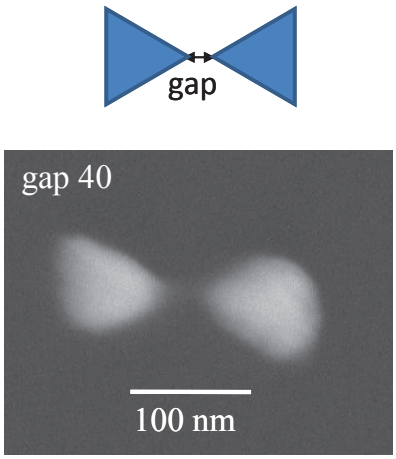

Figure 1 : Image MEB de dimères de prismes triangulaires (ou forme en « nœuds papillon ») avec un schéma de la forme en haut.

L'interprétation du couplage plasmonique dans les métaux de transition est rendue difficile par le fort couplage entre les excitations des électrons de la bande de conduction et les transitions interbandes. Les résonances sont larges et non structurées. Afin de mieux comprendre les phénomènes sous-jacents, il sera intéressant de comparer les résultats obtenus sur les métaux de transition à ceux que l'on obtiendrait sur les métaux nobles (or par exemple) avec des structures de formes identiques ou encore sur des systèmes mixtes mettant en jeu des métaux de différentes natures. Actuellement, les techniques de nanolithographie conventionnelles ne permettent pas de fabriquer des objets hétérogènes de ce type. Une piste possible serait de réussir à fixer une nanoparticule d'or, fabriquée par voie chimique, à un plot de métal de transition, lui-même fabriqué par nanolithographie.

Jusqu'à présent, nos études ont été limitées à la partie visible du spectre (300-900 nm) compte tenu des spécifications de notre système de détection de la lumière transmise. Les effets du couplage plasmonique, que ce soit pour les métaux nobles ou les métaux de transition, se font essentiellement ressentir dans la partie rouge et IR du spectre. A diverses occasions, il est apparu que les spectres optiques de certaines nanoantennes semblaient se manifester assez loin dans l'IR et apparaissaient donc tronqués à 900 nm. Pour améliorer la gamme spectrale de détection et par conséquent l'interprétation des mesures optiques, il serait intéressant d'obtenir la spectroscopie sur une gamme spectrale allant de 300 à 1500 nm afin de mieux caractériser la réponse optique de dimères de métaux de transition. Ce développement est en cours. Il va nécessiter d'établir un protocole de calibration des mesures d'extinction sur une large gamme spectrale par une analyse spatiale précise du profil du spot lumineux dans le plan focal. Il a en effet été constaté, dans l'étude des bipyramides d'or, que la calibration initiale dans la gamme 300-700 nm pouvait devenir inadéquate au delà de 700 nm.

Enfin, on sait que la résonance de plasmon qui est sensible à la taille, la forme et l'environnement des nanostructures métalliques peut être utilisée comme une sonde de ces paramètres dans divers types d'applications. D'un point de vue fondamental, il est crucial de comprendre les phénomènes physiques sous-jacents induits par une modification de ces paramètres. Cependant, dans les études menées jusqu'à présent, ces derniers sont figés par la méthode de synthèse et de préparation des échantillons. Un des objectifs serait de pouvoir les modifier *in situ* au cours d'expériences de spectroscopie. Pour cela il est nécessaire de placer les nanoparticules dans une cellule au sein de laquelle elles pourraient être soumises à différents types de perturbation : chauffage, interaction avec une atmosphère gazeuse contrôlée, interaction avec une pointe (AFM, SNOM…). Ceci pose un problème technique de fond lié aux dimensions extrêmement réduites de la zone de travail dans notre dispositif SMS de mesure de l'extinction. Une solution serait de travailler non plus en mode « transmission » mais

en mode «réflexion » afin de libérer un demi-espace d'un côté de l'objet et permettre son inclusion dans une cellule environnementale par exemple (Figure 2a).

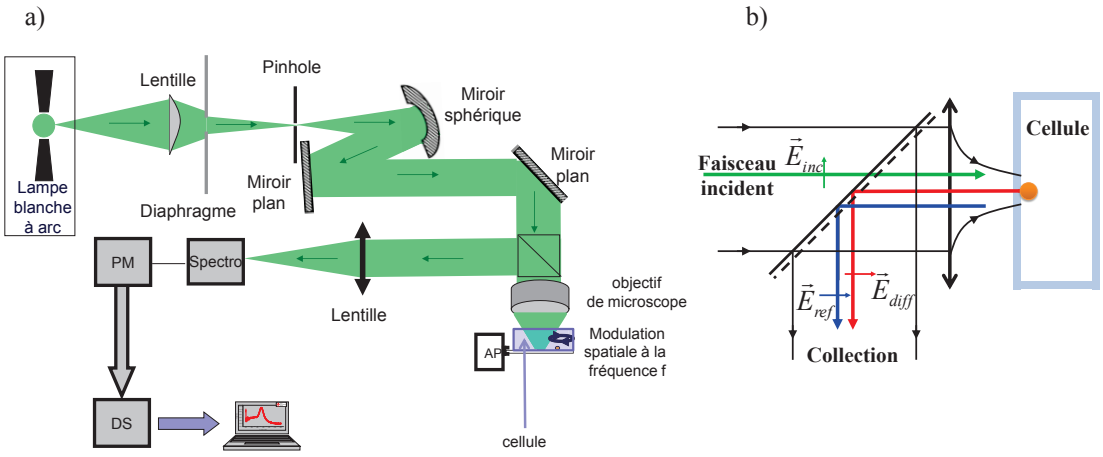

Figure 2 : a) schéma du montage expérimental de SMS en mode « réflexion » b)Principe de la technique de mesure interférentielle en réflexion[1]

Des études de faisabilité sont en cours pour mesurer de manière quantitative la signature optique de nanoparticules métalliques dans cette configuration. Le principe de base est de faire interférer le champ retro-diffusé par l'objet avec le champ réfléchi à l'interface sur laquelle il est déposé (voir Sandoghdar *et al.*[1] et Figure 2b) Par analogie avec le processus d'extinction en transmission (interférences entre le champ transmis et le champ diffusé vers l'avant, *i.e.* théorème optique[2], on peut espérer la même sensibilité que dans les mesures en extinction. Néanmoins, la corrélation du signal obtenu avec la section efficace d'extinction telle qu'elle est définie usuellement n'est pas directe et nécessitera un travail de modélisation spécifique.

1. Lindfors, K.; Kalkbrenner, T.; Stoller, P.; Sandoghdar, V., Detection and spectroscopy of gold nanoparticles using supercontinuum white light confocal microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2004,** 93, (3).

2. Bohren, C. F.; Huffman, D. P., *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley: New York, 1983.

Annexe MET

Le microscope électronique à transmission est formé essentiellement de quatre parties : un canon à électron qui produit des électrons dits rapides (20 à 300 keV), un système d'illumination à deux ou trois lentilles magnétiques appelé condenseur, une lentille objective avec le porte objet en avant de celle-ci et un système de projection (ou de grandissement) à trois lentilles magnétiques (lentille de diffraction, lentille(s) intermédiaire(s) et projecteur).

Un faisceau d'électrons accélérés par une différence de potentiel au niveau du canon arrive sur une lentille objective dans l'entrefer duquel est immergé un échantillon mince (pour conserver une bonne résolution compte tenu des pertes énergétiques) posé sur un porte échantillon. C'est cette lentille qui assure le premier grandissement, et c'est donc elle qui va déterminer la qualité (essentiellement : la résolution) des images. Les électrons sont alors soit diffusés par les atomes de l'échantillon, soit diffractés par une famille de plans cristallins puis sont collectés par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet. La variation de la distance focale permet de faire varier le grandissement et la mise au point.

Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonctionnement suivant si l'on souhaite obtenir une image ou un cliché de diffraction :

- Le mode image : Le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut, par transparence, observer une image de la zone irradiée. Ainsi, l'image de l'objet apparaît d'autant plus sombre que le numéro atomique Z de son constituant est grand (l'or sera donc beaucoup plus sombre que l'argent).
- Le mode diffraction : Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsqu'ils rencontrent de la matière organisée (des cristaux), ils vont donc être diffractés, c'est-à-dire déviés dans certaines directions dépendant de l'organisation des atomes. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux et ceux-ci se recombinent pour former l'image grâce à des lentilles magnétiques (électro-aimants qui dévient les électrons).

Dans notre cas, on utilise le mode image ; on peut donc visualiser l'image des nanoparticules sur un écran fluorescent ou directement sur l'ordinateur par l'intermédiaire

d'un système de détection (caméra CCD) permettant un traitement numérique grâce à un logiciel de traitement d'image (Analysis).

Procédure de changement de repère entre optique (SMS) et MET :

La caméra CCD du MET, qui donne des images rectangulaires de la zone d'observation visualisée sur l'écran phosphorescent par l'utilisateur, est placée de telle sorte que les images subissent une rotation apparente d'angle fixe θ_{CCD}. Les coordonnées indiquées par le MET correspondent à celles du centre de la zone observée sur l'écran phosphorescent c'est-à-dire à peu près au centre de l'image rectangulaire donnée par la caméra CCD.

Une fois les coins repérés en optique et en MET, on peut alors effectuer un changement de repère qui nous permettra de passer des coordonnées d'un objet repéré au préalable en optique à sa position en MET et réciproquement.

Le changement de repère se décompose en deux étapes comme l'illustre la *Figure.1* :

On peut exprimer des axes en MET ($\vec{e}_{X'}$ et $\vec{e}_{Y'}$) à partir de ceux de l'optique ($\vec{e}_x$ et $\vec{e}_y$) comme étant ces mêmes axes ayant subit une rotation d'angle θ :

$$\begin{pmatrix} \vec{e}_{X'} \\ \vec{e}_{Y'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{e}_x \\ \vec{e}_y \end{pmatrix}$$

En ce qui concerne le centre du repère O_{SMS} en optique et O_{MET} en microscopie, on peut les relier par la relation : $\overrightarrow{O_{SMS}O_{MET}} = x_o\vec{e}_x + y_o\vec{e}_y$.

Les axes principaux de la MET ($\vec{e}_X$ et $\vec{e}_Y$) sont ensuite obtenus à partir des axes intermédiaires ($\vec{e}_{X'}$ et $\vec{e}_{Y'}$) en prenant $\vec{e}_X$ colinéaire à $\vec{e}_{X'}$ et de norme α et $\vec{e}_Y$ tourné d'un angle γ par rapport à $\vec{e}_{Y'}$ et de norme β :

$$\vec{e}_X = \alpha\vec{e}_{X'} \; ; \; \vec{e}_Y = \beta(-\sin(\gamma)\vec{e}_{X'} + \cos(\gamma)\vec{e}_{Y'})$$

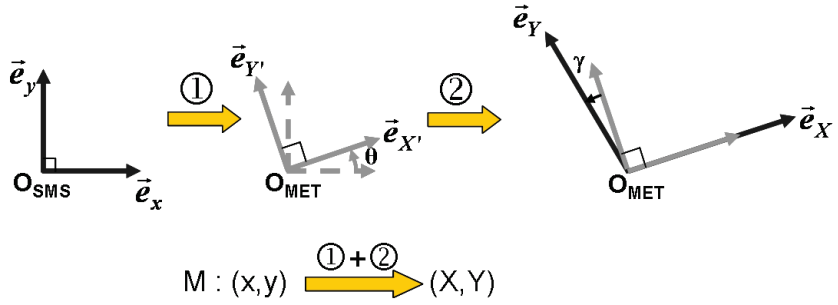

Figure.1 : Principe du changement de repère entre l'optique et la MET. Un point M de coordonnées (x,y) dans le repère orthogonal lié au référentiel de l'optique aura comme coordonnées (X,Y) dans le repère lié au référentiel de la MET.

Le changement de repère est donc défini par les six paramètres suivants : x_0, y_0, θ, β, γ et α. Il suffit de trouver 3 points communs en MET et en optique afin d'ajuster ces paramètres. Afin d'être sûr de prendre exactement les trois mêmes points en optique et en MET, on utilisera généralement les coins de la case étudiée. Il est alors possible de trouver l'équivalent en MET de n'importe quelle coordonnée en optique et inversement avec une erreur sur la position de ± 2 µm environ.

On notera que lorsque le grossissement augmente, les images subissent une rotation d'angle θ_G non négligeable dont on peut tenir compte grâce à un abaque récapitulant les rotations en fonction du grossissement appliqué (par exemple θ_G=-13,5° lorsque l'on passe de 1400 à 83000). De plus, un astigmatisme résiduel ainsi qu'un défaut de perpendicularité de la platine du MET avec le faisceau d'électrons incident entraînent une distorsion angulaire des images ce qui explique que lorsque l'on effectue la correspondance entre l'optique et la MET, certaines particules ne « collent » pas exactement avec la position trouvée.

Suivant si l'échantillon est dilué ou plutôt dense, la procédure pour retrouver les particules va être différente.

- Cas d'échantillons très dilués.

Lorsque l'échantillon est suffisamment dilué, il suffit d'appliquer le programme de changement de repère à la coordonnée de la particule repérée en optique. Ainsi, on obtient ses coordonnées en MET de la particule correspondante. En réalité, la coordonnée obtenue correspond à une zone vers laquelle la particule doit se trouver. En se plaçant à faible grossissement, on peut alors repérer des « constellations » de nanoparticules. Ceci nous permettant de remonter de proche en proche aux particules intéressantes avec l'aide notamment de poussières ou amas présents sur l'échantillon. En effet, ceux-ci présentent un important signal en optique.

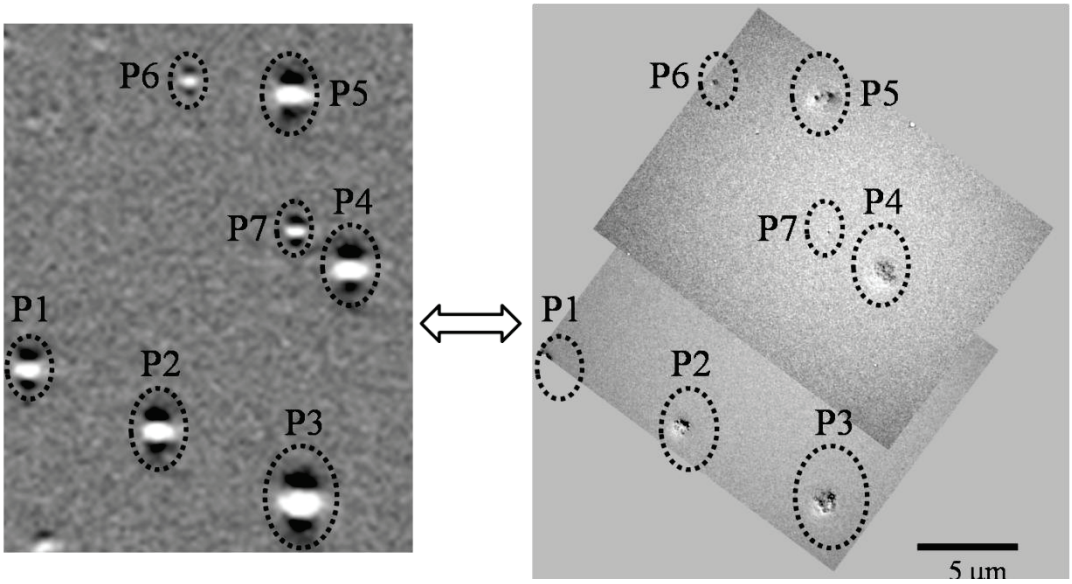

Figure II.2 : Correspondance entre une cartographie avec oscillation réalisée en optique sur un échantillon de bipyramides d'or déposées sur une grille de formvar (gauche) et l'image MET de la même zone (image orientée de sorte que la correspondance avec l'image optique soit évidente) (droite).

Les particules P1 à P6 correspondent à des amas ou des poussières. La particule P7 correspond à une bipyramide d'or. Après avoir repéré les particules étudiées en optique, on peut effectuer des « zooms » dans le but de visualiser plus précisément l'objet étudié. La Figure II.32 montre une image réalisée à fort grossissement sur la particule P7 repérée sur la Figure II.31.

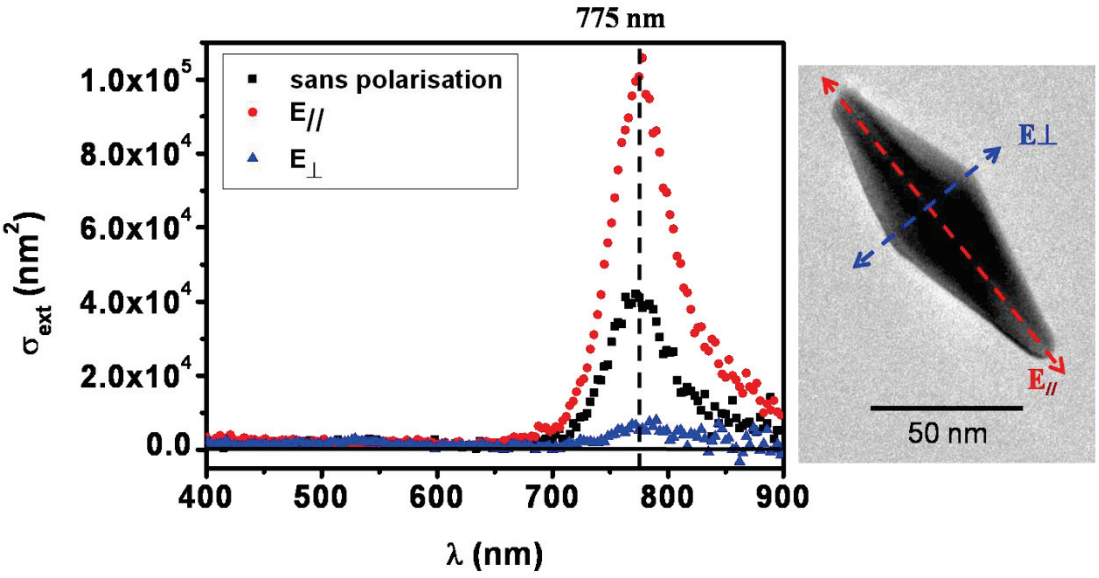

Figure II.3 : Spectre d'extinction absolue de la nanoparticule P7 (bipyramide d'or en fonction de la polarisation. Les deux polarisations extrêmes sont reportées sur l'image MET.

Pour confirmer que la particule P7 correspond bien à celle étudiée en optique et que la procédure de changement de repère est efficace, on a reporté sur l'image MET les deux directions orthogonales du polariseur de l'expérience SMS pour lesquelles les spectres extrêmes ont été obtenus. Elles correspondent effectivement aux petit et grand axes de l'objet en accord avec les prévisions théoriques (voir Chapitre III). Dans le cas de la particule P7, ceux-ci sont en excellent accord.

- Cas d'échantillons très denses

Dans le cas des échantillons très denses, il est plus difficile de retrouver des constellations observées en optique. En effet le nombre de particules est très grand dans un champ donné ce qui rend presque impossible de se retrouver. La méthode utilisée est donc de réaliser des images à faible grossissement de la zone d'intérêt et ensuite d'assembler toutes ces images pour créer un puzzle de la zone. Chaque nanoparticule est repérée par un point. Il faut ensuite superposer cet ensemble de point à la cartographie optique avec oscillation afin de faire coïncider les points aux signaux optique, ce qui permet de retrouver le lieu exact des nanoparticules qui ont été étudiées en optique.

Une fois que les particules sont repérées, il faut retourner en microscopie pour réaliser des grossissements de celles-ci.

Complémentarité des deux techniques et limitations

L'intérêt de combiner la technique SMS avec la MET est double. D'une part, la MET permet une caractérisation de la taille et de la forme de l'objet ce qui est nécessaire pour une corrélation avec la théorie. Quelques fois, le spectre expérimental n'est pas trivial et il ne peut pas être associé de manière évidente à une forme donnée. Ainsi, la MET est donc un outil précieux pour compléter les lacunes de l'optique.

Cependant, les images obtenues en MET ne sont qu'une projection 2D de l'objet dans le plan perpendiculaire des électrons. L'absence d'information sur la hauteur des objets peut induire des erreurs d'interprétation des spectres expérimentaux.

Idéalement, il est préférable de réaliser une observation en MET avant de réaliser une étude approfondie en optique. En effet, certains échantillons sont plutôt monodisperses en taille et en forme mais ce n'est pas toujours le cas. Il existe donc des échantillons où la quantité d'objets intéressant est très faible. Réaliser un repérage au préalable en MET des objets potentiellement intéressants en optique est sûrement nécessaire. Malheureusement, le substrat peut être détérioré par le faisceau d'électron, en particulier aux forts grossissements. Le faisceau électronique provoque une érosion du film ou une modification de structures (pollution) qui se traduit par des cercles clairs se détachant nettement du substrat amorphe plus foncé. Ce phénomène d'érosion se manifeste et perturbe fortement les spectres optiques correspondants. Il faut remarquer que c'est la dose d'électrons reçus par unité de surface qui est déterminante. Si on veut minimiser cette détérioration, il faut éviter de rester trop longtemps sur une même zone et ne pas utiliser un grossissement trop important. Si toutes ces précautions sont respectés, il est alors possible de réaliser d'abord la MET puis l'optique et de nouveau la MET.

Pour limiter les inconvénients tout en conservant la possibilité d'une observation en MET préalable à l'étude optique, on choisit de procéder de la manière suivante. Lorsque des particules colloïdales sont manuellement synthétisées et dispersées par spin coating après dilution sur une membrane de grille MET, une observation rapide et à faible grossissement permet :

- De vérifier que la densité d'objets est minimum
- De repérer certains d'entre eux dont la forme est intéressante ou correspondant à ce qui était recherché.

Dans ce cas, la détérioration est suffisamment faible pour permettre l'étude optique des objets sélectionnés.

Supposons que les propriétés du support soient modifiées autour de la particule observée en MET (détérioration isotrope). Celles-ci peuvent être associées à des changements d'épaisseur, de composition chimique ou d'indice diélectrique dont les inhomogénéités sont susceptibles de générer un signal en SMS. Si ces inhomogénéités n'ont pas un gradient spatial trop important, il est clair qu'elles seront moins apparentes à des harmoniques d'oscillation nf élevées qu'à la fréquence fondamentale f. Pour cette raison, on minimise les

effets du support irradié en MET en démodulant le signal SMS à la fréquence 2f plutôt que f.

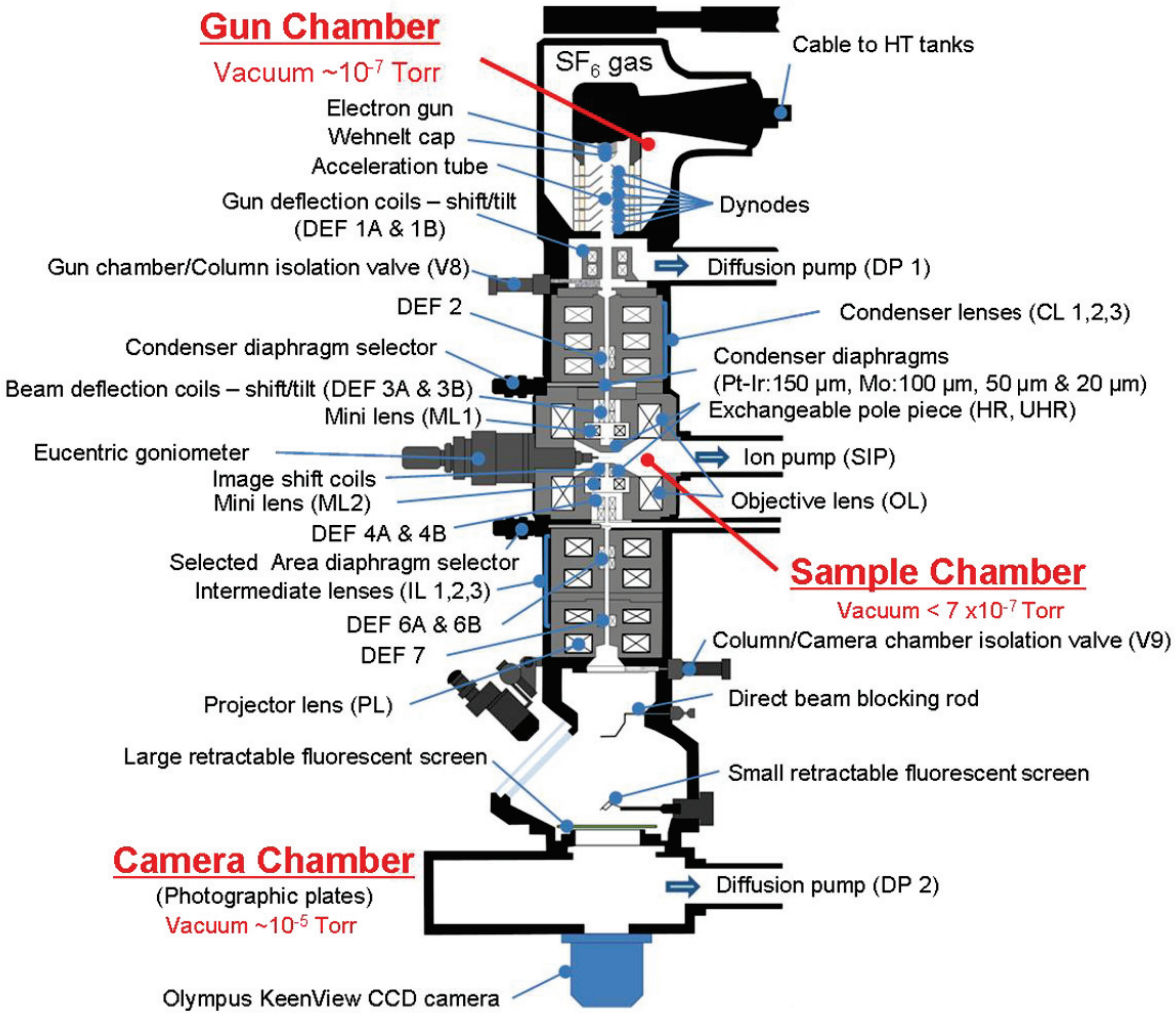

Figure.4 : Schéma détaillé de la colonne du Microscope Electronique à Transmission TOPCON.

Annexe MEB

La microscopie électronique à balayage permet l'étude d'objets déposés sur un substrat épais. Comme dans le cas du MET, le MEB est constitué de 4 parties : un système de pompage pour atteindre des vides poussés de l'ordre de 10^{-7} torr, une source d'électrons, un système optique comprenant 6 à 12 lentilles électromagnétiques (condenseurs, objectif, diaphragme) et un système de détection du signal et d'observations.

- Principe du MEB

Un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon. La mise en forme du faisceau est effectuée à l'aide d'une colonne constituée de lentilles électromagnétiques. Les interactions électrons/matière créent des ionisations au niveau de la surface de l'échantillon. Des électrons sont alors éjectés de l'échantillon (ces électrons sont appelés électrons secondaires) et sont collectés par un détecteur. La quantité d'électrons émise est liée à la topographie de la surface de l'échantillon et aussi à sa composition. En faisant balayer la surface de l'échantillon par le faisceau d'électrons, on reconstitue une image de cette surface pixel par pixel dont la valeur des niveaux de gris correspond à l'intensité collectée par le détecteur d'électrons.

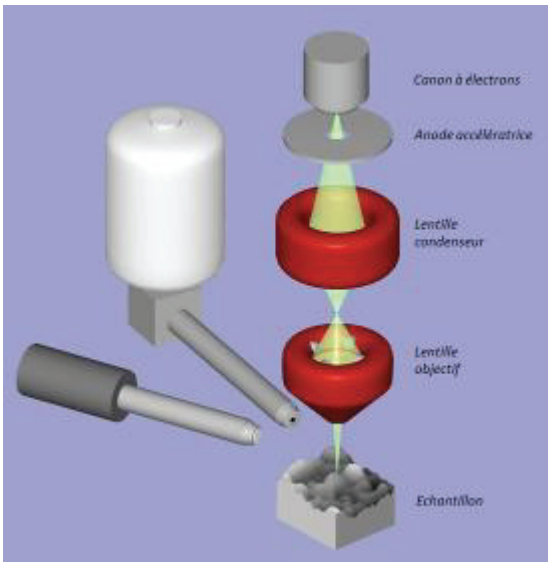

Figure I: Schéma du principe d'un MEB. Figure extraite du cite du CTμ.

Le MEB utilisé au CTμ pour nos mesures est le FEI Quanta 250 FEG. Ce MEB permet de réaliser des études en mode haut vide, low vacuum ou environnemental. Dans notre cas dans

le but de limiter les effets de charges des échantillons, nous avons travaillé en mode low vacuum ou environnemental. Ces deux modes de fonctionnement permettent d'abaisser le vide, pouvant même remonter jusqu'à 0,1 torr. L'imagerie est principalement réalisée à partir des électrons rétrodiffusés. Ces modes de fonctionnement nous permettent d'observer nos échantillons sans métalliser la surface et donc permettre une nouvelle utilisation de ceux-ci.

En général, les échantillons sont métallisés par un dépôt mince d'or, ou de carbone. En effet, il existe un courant réémis par l'échantillon. Pour éviter une accumulation de charges, il faut une amenée de courant par la masse, aisée dans les échantillons conducteurs. En revanche pour les échantillons non conducteurs, l'imagerie s'avère difficile en raison des charges qui s'accumulent. Elles repoussent les électrons du faisceau, ce qui crée une distorsion des images et une surintensité qui se traduit par des trainées brillantes.

Titre : Réponse optique de nano-objets uniques anisotropes : de l'or aux métaux de transition

La réponse optique de nanoparticules (NPs) de métaux nobles est dominée par une résonance géante dite résonance de plasmon de surface (RPS), très sensible à la taille, la morphologie et l'environnement diélectrique des NPs. Elle est étudiée sur des NPs individuelles grâce à un dispositif de Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS) permettant d'accéder à leur section efficace d'extinction absolue sur un large domaine spectral (300-900nm) en corrélation avec leur morphologie observée indépendamment par microscopie électronique à transmission (MET) ou à balayage (MEB).
Mon travail de thèse a d'abord consisté à développer un nouveau dispositif afin de mesurer l'extinction et de la diffusion d'un même nano-objet unique, donnant ainsi accès à des mesures quantitatives de la section efficace de diffusion moyennant une connaissance a priori du diagramme angulaire de répartition de la lumière diffusée.
La seconde partie concerne des études optiques (expérimentales et théoriques) et structurales (MET ou MEB) de nano-objets exotiques. Tout d'abord, une étude systématique réalisée sur un grand nombre de bipyramides d'or élaborées par voie chimique a montré que leur RPS, située dans le rouge, est extrêmement sensible à leur morphologie et à leur environnement, ce qui en fait des candidats de choix pour des capteurs biologiques. Par ailleurs, l'émergence d'une RPS induite par couplage plasmonique a été mis en évidence sur des nano-antennes nanolithographiées à base de métaux de transition (Pd, Pt, Cr). Ces résultats ouvrent des perspectives d'applications nouvelles en élargissant la plasmonique à des métaux aux propriétés chimiques très variées (photo-catalyse, magnéto-optique).

Mots-clés : Nanoparticules uniques, métaux nobles, métaux de transition, propriétés optiques, objets anisotropes, couplage plasmonique

Discipline : Physique

Title: Optical response of single anisotropic nano-objects: from gold to transition metals

The optical response of noble metal nanoparticles (NPs) are known to be dominated by the Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR), which is highly sensitive to the size of the NPs, their shape and their environment. This optical response can be studied on single nanoparticles thanks to a highly sensitive setup based on the Spatial Modulation Spectroscopy (SMS) which gives access to their absolute extinction cross-section on a wide spectral range (300–900 nm). Moreover, the morphology of the same objects studied in optics is characterized by a direct observation in Transmission or Scanning Electron Microscopy (TEM or SEM).
In this work, a new setup allowing the measurement of both the extinction and the scattering of a single nano-object has been developed. This technique allows a quantitative measurement of the scattering cross-section provided the angular distribution of the scattered light by the NP is known.
The second part is related to experimental and theoretical optical studies and morphological observations through TEM and SEM of exotic nano-objects. First, a systematic study performed on a large number of gold bipyramids, chemically elaborated, has shown that the LSPR located in the red is highly sensitive to their morphology and to the environment. Thus, these objects can likely be used as biological sensors. In addition, emergence of a resonance induced by plasmon coupling has been evidenced on lithographed nano-antennas based on transition metal (Pd, Pt, Cr) for which no LSPR is usually expected. This opens up prospects for novel applications by extending the field of plasmonics to metals of various chemical properties (photocatalysis, magneto-optics).

Key words: single nanoparticle, noble metals, transition metals, optical properties, anisotropic nano-objects, Plasmon coupling

Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LASIM)
Unité Mixte de Recherche (UMR 5579) CNRS/ Université Lyon I
Domaine scientifique de la Doua – Université Lyon I
Bâtiment Alfred Kastler, 43 Boulevard du 11 novembre 1918
69622 Villeurbanne Cedex France