



HAL
open science

Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques

Salem Marhaba

► **To cite this version:**

Salem Marhaba. Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2008. Français. NNT: . tel-00356212

HAL Id: tel-00356212

<https://theses.hal.science/tel-00356212>

Submitted on 26 Jan 2009

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

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

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : Physique

Salem MARHABA

**INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE SUR LES
PROPRIETES OPTIQUES DE NANO-OBJETS
METALLIQUES UNIQUES**

Soutenue publiquement le 12 novembre 2008 devant le jury composé de :

M. Taha BENYATTOU
M. Emmanuel COTTANCIN
M. Christophe DUJARDIN
M. Pierre LANGOT
M. Bruno PALPANT
M. Michel PELLARIN

Rapporteur
Codirecteur de thèse
Président du jury
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. COLLET

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur J. LIETO

M. le Professeur D. SIMON

M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur P. COCHAT

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Institut Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : Mme. le Professeur S. FLECK

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur G. CLERC

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT

Directeur : M. C. COLLIGNON

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, dont je remercie son directeur Christian Bordas et chaque membre du personnel.

Je tiens à présenter ma profonde gratitude à Michel Pellarin, qui a dirigé cette thèse dans la continuité de mon stage de master et sans qui ce travail n'aurait pas pu être mené. Sa grande disponibilité, son savoir scientifique et expérimental, ainsi que sa rigueur et esprit d'analyse m'ont permis d'acquérir des compétences dans plusieurs domaines. Je tiens à insister (et à le remercier pour cela) sur le soutien qu'il m'a apporté durant les derniers mois de rédaction.

Je voudrais particulièrement remercier Emmanuel Cottancin, pour avoir co-dirigé ces travaux. Sa gentillesse, son enthousiasme et ses compétences m'ont vraiment aidé à avancer, durant ces trois ans, dans les travaux de recherche. Je le remercie pour le temps qu'il a consacré à m'apprendre, toujours avec une grande patience. Je le remercie aussi pour son attitude amicale et humaniste.

La thèse est également un travail d'équipe, et à ce titre je tiens à remercier chaleureusement Jean Lermé. La porte de son bureau était toujours ouverte pour s'impliquer dans toutes questions théoriques et calculs numériques. Je remercie Michel Broyer et Jean-Louis Vialle nos grands chefs vénérés. Un grand merci à Christophe Bonnet pour son aide précieuse sur les calculs numériques (Matlab et OSLO), pour son aide expérimentale et son aide lors de la préparation de ma soutenance et de mes auditions. Je remercie très sincèrement Pierre Billaud dont la thèse a été le point de départ de celle-ci. Ses encouragements, ses bons conseils en tout genre, son humour, sa joie de vivre et son enthousiasme pendant la première moitié de ma thèse m'ont aidé à aller de l'avant.

J'adresse un grand merci à l'équipe de Fabrice Vallé, et particulièrement à Natalia Del Fatti pour sa gentillesse, son dynamisme, son aide et ses conseils scientifiques.

Je tiens à remercier Taha Benyattou et Pierre Langot, mes rapporteurs, pour avoir jugé mon travail de thèse, mais aussi pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes recherches. Je remercie également Christophe Dujardin et Bruno Palpant d'avoir accepté d'être membres de mon jury.

Je remercie tous les services techniques du laboratoire : le service informatique (Sad et Francisco), le service mécanique, le service administratif, le service électronique (Christian,...) et encore le service d'instrumentation (Xavier,...).

Je remercie mes camarades de Master et les thésards du LASIM pour leur soutien. Je remercie Hatem, Mahdi, Rami et Nayla pour leur aide. Un grand merci à Chawki et Nadia mes co-bureaux pour le soutien qu'ils m'ont apportés et surtout dans les derniers jours de thèse et je leur souhaite une bonne continuation.

Enfin, un grand merci à mes parents qui m'ont toujours soutenu : ce sont eux qui ont le plus contribué à ma réussite et je leur en suis extrêmement reconnaissant. Je tiens aussi à remercier mes frères et en particulier Walid qui m'a encouragé sans cesse. Pour finir, je remercie de tout mon cœur ma femme Alaa, qui a eu la patience de partager mon quotidien et a su garder son calme et son humour en toutes circonstances.

Et à toi lecteur courage pour cette lecture et merci de faire vivre mes travaux !

Paris, le 24 novembre 2008

Salem MARHABA

TABLE DES MATIERES

Introduction	11
Chapitre I	17
Etude optique d'un nano-objet métallique unique	17
I. Introduction	17
II. Détection de nano-objets métalliques individuels	20
II.1. Limite de la résolution optique.....	20
II.2. Notion de champ proche et de champ lointain	22
II.3. Microscopes optiques en champ proche.....	23
II.4. Microscopies optiques en champ lointain	25
III. Conclusion	31
Chapitre II	37
Propriétés électroniques et optiques des nanoparticules de métaux nobles	37
I. Propriétés des métaux nobles massifs	37
I.1. Propriétés électroniques	38
I.2. Propriétés optiques	39
II. Propriétés optiques des métaux confinés	44
II.1. Réponse optique d'une sphère dans l'approximation quasi-statique.....	44
II.2. Constante diélectrique d'un système confiné	58
II.3. Au delà de l'approximation dipolaire: la théorie de Mie.....	72
Chapitre III	85
La Technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale	85
I. Principe de la Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS)	86
II. Montage expérimental	92
III. Détection d'une nanoparticule unique	97
III.1. Principe de la détection de nanoparticules	97
III.2. Effet de la longueur d'onde	99
III.3. Localisation des particules sur une grande échelle: cartographie rapide.....	100
IV. Spectroscopie de nanoparticules uniques	102
IV.1. Principe d'acquisition d'un spectre d'extinction	102
IV.2. Calibration.....	103

IV.3.	Mesure absolue de l'extinction: sonde de la taille et de l'environnement d'une nanoparticule ..	125
Chapitre IV		133
Corrélation entre la réponse optique de nanoparticules et leur morphologie		133
I.	Nécessité d'un contrôle de la forme des objets étudiés en spectroscopie optique	133
II.	Elaboration des échantillons	135
II.1.	Elaboration des substrats	137
II.2.	Organisation des nanoparticules sur les supports	139
III.	Corrélation entre une cartographie optique SMS et une image MET : repérage et identification des particules	142
III.1.	Repérage en optique	142
III.2.	Repérage en microscopie électronique	143
III.3.	Procédure de corrélation des objets observés en SMS et en MET	144
III.4.	Exemple 1 : échantillon très dilué	147
III.5.	Exemple 2 : échantillons de grande densité	150
IV.	Perturbation par le faisceau d'électrons: nécessité de réaliser l'étude optique en premier	154
Chapitre V		161
Spectroscopie de nanoparticules d'argent: effets de l'environnement, de la forme et de la taille sur la résonance de plasmon de surface		161
I.	Effet du support et de l'environnement local sur la résonance de plasmon de surface .	163
I.1.	Notion de milieu « effectif »	164
I.2.	Nanoparticules d'argent « nues » déposées sur différents supports	166
I.3.	Limitation des effets d'environnement : particules d'argent protégées	170
I.4.	Conclusion et choix d'une fonction diélectrique pour l'argent	175
II.	Effet de la forme sur la Résonance de Plasmon de Surface	177
II.1.	Nanoparticules d'argent quasi-sphériques	177
II.2.	Nanoparticules d'argent ellipsoïdales	182
III.	Effet de la taille sur la largeur de la résonance de plasmon de surface	186
III.1.	Prédictions théoriques : effet du paramètre de confinement g	187
III.2.	Comparaison avec les mesures expérimentales et discussion	190
Chapitre VI		197
Nanoparticules en interaction : effet de couplage sur la Résonance de Plasmon de Surface		197
I.	Introduction	197
II.	Dimères de nanoparticules d'or	199
II.1.	Synthèse et détection	199

II.2.	Spectroscopie de dimères d'or : effet de la distance entre particules	202
II.3.	Spectroscopie de dimères d'or : effet des surfactants sur la distance inter-particules	210
II.4.	Spectroscopie de dimères d'or : transition vers le contact métallique.....	213
III.	Cas de structures plus complexes et perspectives	217
III.1.	Amas de nanoparticules d'argent	218
III.2.	Systèmes hétérogènes.....	221
III.3.	Perspectives.....	223
	<i>Conclusion et perspectives</i>	227

Introduction

Les nouvelles propriétés des matériaux à l'échelle atomique, moléculaire et sub-micrométrique, diffèrent significativement de celles à l'échelle macroscopique et sont à l'origine du développement de ce qu'il est convenu d'appeler les « nanosciences », au croisement de la physique, de la chimie, et même de la biologie. Les « nanotechnologies » en constituent la branche la plus appliquée, elles s'intéressent à la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures et de dispositifs obtenus par un contrôle de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique. Les nanomatériaux sont des systèmes macroscopiques mais construits et organisés à partir de briques élémentaires de dimensions nanométriques que l'on appelle « nanoparticules », « quantum dots », ou de manière plus large « nano-objets ». Ils présentent de nombreux champs d'applications, dans les domaines de la nano-optique (polariseurs, photodétecteurs, ...) [1], de la nano-électronique (nano-composants, capteurs solaires, nano-mémoires) [2,3], des télécommunications [4], de la catalyse chimique [5] ou du marquage biologique [6].

Les particules dont la taille est comprise entre 1 et 100nm possèdent des propriétés physiques particulières. Elles sont dans un état intermédiaire entre celui du solide et celui de la molécule. Dans un solide cristallin, les électrons occupent des bandes d'énergie continues [7]. 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'énergie électroniques déterminent les propriétés électriques, optiques et magnétiques de solides. Au contraire, pour des systèmes de dimension atomique, la densité d'état électronique devient discrète [8]. 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, ils manifestent des propriétés intermédiaires entre celles de l'atome (ou de la molécule) et celles du solide massif. C'est donc tout un nouveau domaine de recherches qui s'ouvre au monde scientifique.

En ce qui concerne les propriétés optiques, les phénomènes d'absorption, de diffusion, et de ré-émission d'une onde électromagnétique par des particules de taille micrométrique, voire nanométrique sont nombreux et variés. On peut observer leurs manifestations de manière quotidienne. Par exemple, la lumière du soleil incidente sur l'atmosphère terrestre est dispersée par les molécules de gaz et les particules en suspension (aérosols), donnant lieu à un ciel bleu, des nuages blancs, et divers phénomènes optiques tels que les arcs-en-ciel ou les halos. Alors que la plupart des oxydes sont des matériaux transparents dans leur phase solide (silice, alumine...), ils apparaissent de couleur blanchâtre lorsqu'ils sont synthétisés par frittage de particules microscopiques. Un autre exemple qui nous concerne de plus près est celui de la variété des couleurs des vitraux dont l'origine repose sur les propriétés de diffusion très spécifiques de la lumière par des grains métalliques très fins piégés dans des verres initialement transparents [9]. Tous ces phénomènes, leur compréhension et leur maîtrise, présentent un intérêt fondamental et sont naturellement au cœur des préoccupations de nombreuses disciplines scientifiques et techniques.

Les agrégats métalliques de taille nanométrique, bien inférieure à la longueur d'onde optique, sont connus et exploités depuis des siècles pour leurs propriétés optiques spectaculaires (vitraux, céramiques) [10,11]. Prenons par exemple le cas des nanoparticules d'or que l'on peut obtenir sous forme colloïdale par synthèse chimique. Une fois diluées en solution, elles présentent des couleurs variées, allant du rouge au violet lorsque leur taille diminue. D'autres couleurs comme le vert et le bleu peuvent être obtenues en jouant également sur leur forme. Ces propriétés optiques sont une conséquence du confinement diélectrique dans ces objets dont la taille est inférieure à la longueur d'onde de la lumière excitatrice et qui est à l'origine de l'apparition du phénomène bien connu de Résonance de Plasmon de Surface (RPS) qui domine le spectre d'extinction dans le domaine visible (métaux nobles). Cette oscillation est analogue à celle d'un gaz d'électrons dans un système massif (mode plasmon) mais modifiée par la présence des interfaces.

En amont des développements de nouvelles technologies tirant profit des propriétés optiques singulières des nanoparticules et cherchant à les assembler sous forme de composants intégrables dans des dispositifs, il est nécessaire de les comprendre au mieux d'un point de vue fondamental. L'idéal est de pouvoir isoler et réaliser des mesures sur un objet nanométrique individuel dont on connaîtrait la structure et la forme, afin de mieux

comprendre les mécanismes d'interaction avec la lumière par une comparaison la plus directe possible avec une modélisation théorique.

C'est le propos de cette thèse qui s'intéresse à l'étude optique de systèmes « modèles » : des nanoparticules métalliques uniques ou en interaction déposées sur un support. Ce travail a été consacré au développement d'une nouvelle expérience en champ lointain : la Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS), permettant de détecter et d'étudier les propriétés optiques de nano-objets individuels. Cette technique a été développée initialement dans une collaboration entre l'équipe « Agrégats et Nano Structures » et l'équipe « Phénomènes ultrarapides dans les nanomatériaux - FemtoNanoOptics » du Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LASIM) [12]. L'objectif est de réussir à mesurer, avec une grande sensibilité, une section efficace *absolue* de l'extinction de la lumière par ces objets et de la corréler avec les informations obtenues sur leur morphologie grâce à une caractérisation en microscopie électronique.

Dans le chapitre I nous introduirons d'abord les motivations de ce travail en mettant en avant la nécessité d'étudier des nanoparticules uniques compte tenu des limitations que l'on peut rencontrer lorsque l'on s'intéresse à des nanomatériaux constitués d'un grand nombre d'objets dont les distributions de taille, de forme et d'environnement sont mal définies. Dans une seconde partie, nous ferons une rapide revue des principales techniques permettant la détection optique d'une nanoparticule individuelle et nous situerons celle que nous avons choisi de développer et qui sera l'outil expérimental de cette thèse.

Dans le chapitre II, nous rappellerons les résultats théoriques concernant les propriétés électroniques et optiques des systèmes métalliques massifs et confinés. Nous insisterons particulièrement sur l'origine et les propriétés remarquables de la résonance plasmon de surface (RPS) et de sa dépendance avec la taille, la forme et l'environnement diélectrique des nanoparticules. En vue d'interpréter les résultats expérimentaux présentés par la suite, nous rappellerons les bases du formalisme pour le calcul des différentes sections efficaces d'interaction des nanoparticules avec la lumière (extinction, diffusion, absorption) : *i*) dans le cadre de l'approximation dipolaire pour des objets sphériques ou sphéroïdaux, homogènes ou adoptant des structures de type « cœur-coquille »; *ii*) dans le cadre de la théorie exacte de Mie pour des objets sphériques homogènes.

Le chapitre III sera entièrement consacré à la description expérimentale de la technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS). Après avoir introduit le principe de cette nouvelle microscopie optique en champ lointain, nous présenterons le montage expérimental ainsi que la méthode employée pour détecter et réaliser la spectroscopie d'extinction de nanoparticules supportées. Une section importante sera dédiée à la caractérisation expérimentale et théorique du signal lumineux ainsi qu'à la calibration de l'expérience afin de déterminer la section efficace d'extinction absolue des nanoparticules.

Dans le chapitre IV, nous présenterons un aspect important de nos études qui repose sur le principe d'une corrélation entre une image optique obtenue par SMS et une image obtenue par Microscopie Electronique à Transmission (MET). Nous décrirons principalement le protocole utilisé pour, à partir de la microscopie électronique, localiser, imager et orienter des nanoparticules dont on a réalisé la spectroscopie dans une première étape. Cette méthode sera illustrée par des exemples montrant la cohérence entre les résultats optiques et les images des particules, à la fois au point de vue de leur taille et au point de vue de leur orientation relativement à la direction de polarisation de la lumière incidente. Nous terminerons ce chapitre en évoquant l'influence sur les nanoparticules du faisceau d'électrons utilisé en MET et les contraintes expérimentales qui en découlent.

Le chapitre V est un chapitre d'illustration des deux précédents au travers d'une présentation de résultats expérimentaux obtenus sur des nanoparticules d'argent. Nous étudierons les effets de taille, de forme et d'environnement sur la largeur spectrale de leur spectre d'extinction en cherchant, à chaque fois que cela est possible, à s'appuyer sur les informations obtenues à partir d'une observation directe en microscopie.

Dans le chapitre VI nous montrerons que la corrélation SMS-MET s'avère essentielle dans le cas d'objets plus complexes (dimères, amas de plusieurs particules) car la réponse optique dépend fortement de la géométrie du système. Nous présenterons en détail les effets de la distance interparticule sur la réponse optique de doublets de particules d'or de 100nm de diamètre, en forte interaction. Les spectres d'extinction expérimentaux seront discutés sur la base des prédictions de la théorie de Mie généralisée. Nous finirons ce chapitre en présentant quelques perspectives dans ce domaine, au travers d'études préliminaires réalisées sur des systèmes à base de nanoparticules d'argent ou d'association de nanoparticules d'or et d'argent.

Références

- [1] « *Metal-island-film polarizer* » D. W. C. So and S. R. Seshadri, **Journ. Opt. Soc. Am. B**, 14 p2831 (1997)
- [2] « *Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors* » H. R. Stuart and D. G. Hall, **Appl. Phys. Lett**, 73 p3815 (1998)
- [3] « *Two photon holographic recording in aluminosilicate glass containing silver particles* » A. Akella, T. Honda, A. Y. Liu, and L. Hesselink, **Opt. Lett.**, 22 p967 (1997)
- [4] « *Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids* » D. Ricard, P. Roussignol and C. Flytzanis, **Opt. Lett.**, 10 p511 (1985)
- [5] « *Catalytic activity of supported nanometer-sized metal clusters* » Henry C. R, **Appl. Surf. Science**, 164 p252 (2000)
- [6] « *Semi-conductors nanocrystals as fluorescent biological labels* » Burchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S. and Alivisatos A. P., **Science**, 281 p2013 (1998)
- [7] « *Physique de l'état solide, 7ème édition* » Charles Kittel, **Dunod**, Paris (1998)
- [8] « *Mécanique quantique, Tome II* » C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, **Hermann**, Paris (1996)
- [9] « *Experimental relations of gold (and other metals) to light* » M. Faraday, **Proc. Roy. Soc. London** p 145-181 (1857)
- [10] « *Experimental relations of gold (and other metals) to light* » M. Faraday, **Proc. Roy. Soc. London** p 145-181 (1857)
- [11] « *Colours in metal glasses and in metallic films* » J. C. Maxwell Garnett, **Philosophical transactions of the Royal Society of London**, Serie B 203 p 385 (1904)
- [12] « *Propriétés optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles* » P. Billaud, **Thèse de Doctorat**, Université Lyon 1 (2006)

Chapitre I

Etude optique d'un nano-objet métallique unique

I. Introduction

A l'origine, les études optiques sur les « petits » agrégats (d'une dizaine à quelques centaines d'atomes) ont été principalement réalisées en phase gazeuse grâce à des techniques de photofragmentation induites par laser sur des particules triées en taille et analysées dans des dispositifs de spectrométrie de masse [1]. 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).

Parmi les systèmes nanométriques qui possèdent des propriétés optiques extrêmement intéressantes, les métaux et plus spécialement les métaux nobles (or, argent et cuivre) ont été les plus largement étudiés de cette manière [2]. Les métaux nobles et l'or en particulier se prêtent bien à la synthèse de tels matériaux grâce à leur résistance au vieillissement (oxydation), même sous une forme divisée. De grands progrès ont été réalisés dans la compréhension des propriétés optiques de matériaux composites à base de nanoparticules ainsi que dans leurs méthodes de synthèse. Celles-ci vont des techniques de précipitation de sels métalliques dans des verres ou des gels, jusqu'à l'assemblage de particules préformées, par voie chimique (colloïdes) ou physique (sources d'agrégats).

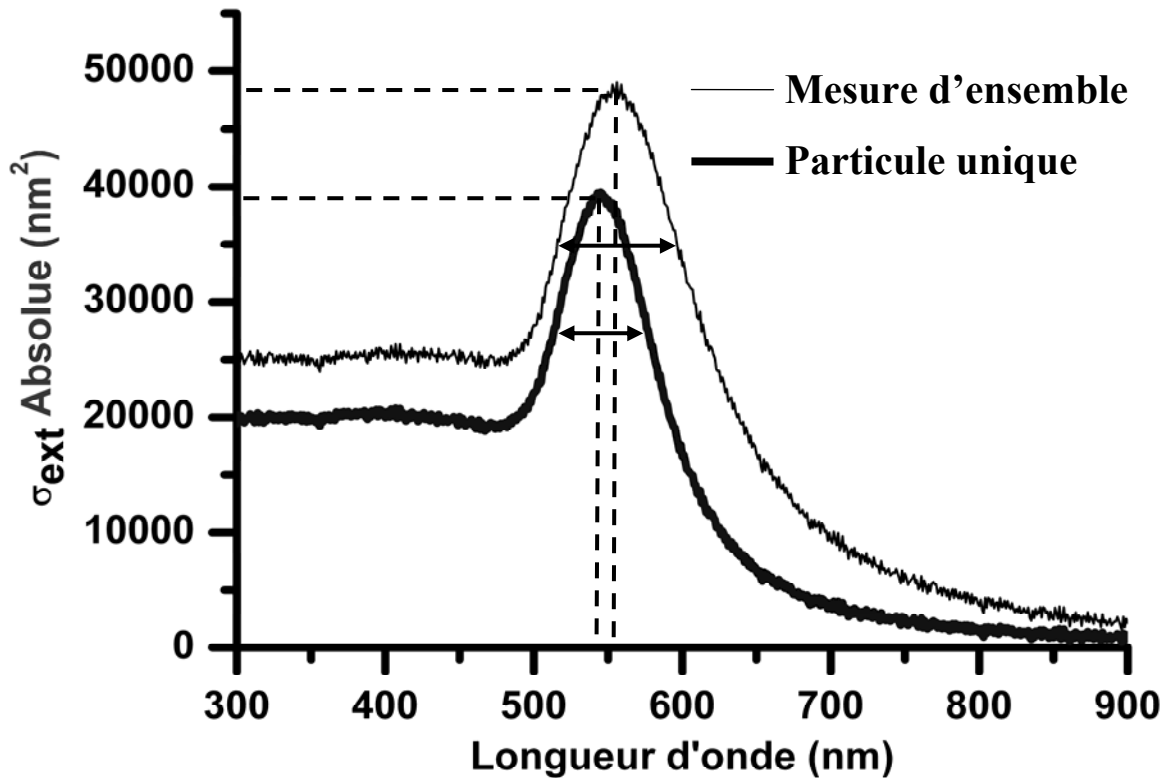


Figure I.1: Comparaison entre la section efficace d'extinction absolue d'une solution colloïdale de diamètre moyen 100 nm (trait fin) et la section efficace d'extinction d'une nanoparticule unique de 100 nm (trait épais).

Comme la réponse optique (diffusion, absorption et émission) de nanoparticules métalliques dépend fortement de leurs caractéristiques intrinsèques (taille, forme, composition) et de leur environnements local (interface métal-milieu extérieur) [3], ceci peut constituer une source d'élargissement hétérogène des mesures optiques réalisées sur ces matériaux nanocomposites. En effet, les particules qui les composent présentent le plus souvent des dispersions de taille, de forme et d'environnement assez importantes. Les mesures sont toujours réalisées sur un grand nombre d'entre elles et reflètent uniquement une réponse moyenne. La figure I.1 présente une comparaison entre la mesure du spectre d'extinction (absorption + diffusion) d'une solution de nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre moyen et celle d'une nanoparticule unique d'or de 100 nm de diamètre. La Résonance de Plasmon de Surface (RPS) apparaît autour de 550 nm. Cependant, concernant la largeur de la résonance, il apparaît un élargissement dans la mesure de l'ensemble des nanoparticules par rapport à celle d'une nanoparticule unique. Cet élargissement vient du fait que les nanoparticules d'or en solution n'ont pas toutes exactement la même taille et ni la

même forme. L'effet de moyenne masque les effets de taille, de forme et d'environnement lorsqu'ils existent, ce qui rend une comparaison des résultats expérimentaux avec les prédictions des modèles théoriques plus difficile et par conséquent gênent une bonne compréhension de leurs propriétés optiques.

Depuis plusieurs années, l'équipe « Agrégats et nanostructures » du LASIM étudie du point de vue expérimental et théorique la réponse optique d'agrégats à base de métaux nobles (purs ou alliages) encapsulés dans des matrices d'oxydes [4-8]. Ces échantillons sont obtenus en co-déposant sur une lame de silice des agrégats produits en jet par une source à vaporisation laser, simultanément avec une vapeur diélectrique évaporée par bombardement électronique. De manière générale, les distributions de tailles résultantes sont assez larges. Pour s'affranchir des effets d'inhomogénéité liés à cette dispersion de taille, le dispositif de synthèse a été modifié de façon à réaliser un tri en taille des agrégats déposés. Les particules chargées sont déviées proportionnellement à leur masse par un quadrupôle électrostatique. La taille des agrégats est ajustable entre 1.5 et 8 nm avec une dispersion de taille de 8 à 10% [9-10]. Néanmoins, si le problème de la dispersion en taille est résolu par cette méthode, il n'est pas possible de s'affranchir complètement des effets liés à la dispersion en forme et surtout celle liée à l'environnement local des particules.

Une deuxième voie qui est beaucoup plus générale mais aussi très délicate a été développée plus récemment. Elle consiste à étudier des nanoparticules métalliques « uniques », isolées et stabilisées sur une surface. Cette approche a l'avantage de permettre la mesure des propriétés physiques intrinsèques d'une nanoparticule de taille, de forme et d'environnement donnés. De manière générale, les échantillons produits par tri en taille présentent une faible densité optique et les nano-objets métalliques individuels une faible section efficace d'extinction même s'ils sont plus gros que ceux dispersés en matrice (dizaine à quelques dizaines de nm de diamètre). Dans tous les cas, il est nécessaire de développer des techniques de spectroscopie très sensibles afin de les étudier. Dans ce manuscrit nous nous focaliserons sur le second aspect qui est celui de l'étude de particules uniques. Dans le paragraphe suivant, nous évoquerons différentes techniques de microscopies optiques dont celle qui sera l'objet de ce mémoire et qui permettent de détecter de nano-objets métalliques individuels à partir d'une mesure de la lumière diffusée ou absorbée.

II. Détection de nano-objets métalliques individuels

La microscopie optique traditionnelle est une technique parfaitement maîtrisée et couramment utilisée dans de nombreux domaines. Malheureusement, elle n'a pas la capacité de résoudre spatialement des objets dont les dimensions sont de l'ordre d'une fraction de la longueur d'onde. Par contre elle est apte à détecter la signature optique d'objets nanométriques individuels du moment qu'ils sont suffisamment isolés les uns des autres sur un support. Pour l'étude de nano-objets non luminescents (nano-objets métalliques), il est nécessaire d'utiliser des méthodes optiques basées sur la détection de l'intensité diffusée ou absorbée. Dans cette partie, nous définirons la limite de résolution de la microscopie optique classique et nous introduirons les notions de champ proche et de champ lointain. Nous parlerons des avantages et des inconvénients de la microscopie en champ proche (SNOM-*Scanning Near Field Optical Microscopy*). Nous présenterons des techniques optiques en champ lointain permettant de détecter l'intensité diffusée par un nano-objet individuel. Après avoir signalé les limitations des techniques basées sur la détection de l'intensité diffusée, nous montrerons l'intérêt de détecter l'absorption d'un nano-objet individuel ou l'amplitude (phase) du champ diffusé.

II.1. Limite de la résolution optique

Depuis la fin du XIX^{ème} siècle, malgré toutes les améliorations techniques apportées à la microscopie conventionnelle, il n'est pas possible d'augmenter la résolution spatiale au-delà d'une limite exprimée par le critère de Rayleigh. Celui-ci exprime la distance minimum entre deux points très proches qu'un appareil optique est capable de séparer. En microscopie classique, l'image d'un point source lumineux n'est pas ponctuelle à cause du phénomène de diffraction. Elle est constituée d'une tache focale entourée d'anneaux concentriques, appelés disques d'Airy. Si deux points lumineux sont trop proches l'un de l'autre, leurs disques d'Airy vont se recouvrir et il ne sera pas possible de les séparer (Fig. I.2) [11].

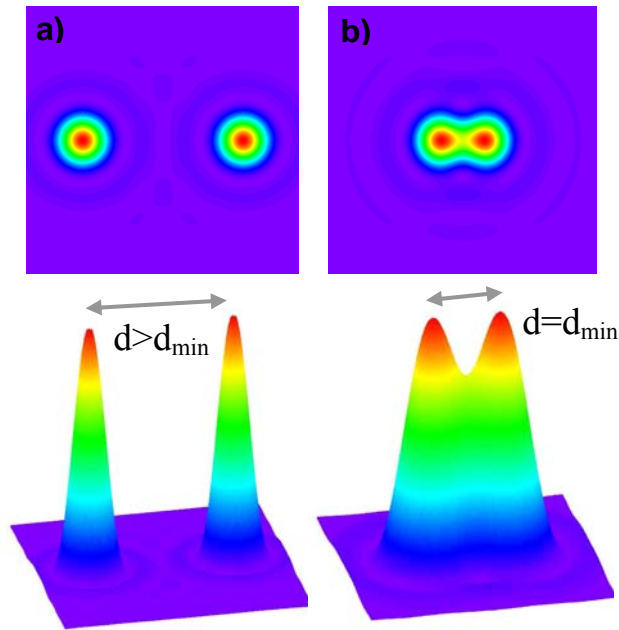


Figure I.2: Figure de diffraction par une pupille circulaire de deux sources ponctuelles dans le cas a) où la distance d les séparant est supérieure à la limite de résolution d_{\min} d'un microscope, et dans le cas b) où la distance d est égale au critère de Rayleigh d_{\min} .

La limite de résolution d'un microscope classique s'exprime de la façon suivante:

$$d_{\min} = \frac{1,22\lambda}{2n \sin \theta} = \frac{1,22\lambda}{2ON} \quad (\text{Eq:I.1})$$

où λ est la longueur d'onde dans le vide du faisceau utilisé pour éclairer l'échantillon, n l'indice de réfraction du milieu situé entre l'objectif du microscope et l'échantillon, θ le demi angle d'ouverture de l'objectif et $ON = n \sin \theta$, l'ouverture numérique de l'objectif. Pour accroître le pouvoir résolvant des microscopes, il faut réduire la longueur d'onde d'excitation (UV, rayons X, électrons) ou augmenter l'ouverture numérique de l'objectif en contrôlant l'indice du milieu d'observation (huile, eau...). Malgré tout, la microscopie optique traditionnelle se heurte à cette limite physique fondamentale. Il est néanmoins possible de franchir cette limite de résolution en s'intéressant au champ proche diffusé par le nano-objet.

II.2. Notion de champ proche et de champ lointain

Lorsqu'un objet est éclairé par un faisceau de longueur d'onde λ , le champ électromagnétique diffracté par cet objet (irrégularités de surface par exemple) est la superposition d'ondes de deux types (Fig. I.3) : les ondes évanescentes dont l'amplitude décroît exponentiellement et qui demeurent confinées au voisinage de la surface de l'objet et les ondes propagatives qui sont diffusées loin de la surface de l'objet [12].

Considérons par exemple une onde plane électromagnétique en incidente normale ($z < 0$) sur une surface structurée (plan(x,y)). : $\vec{E}_o e^{i(kz - \omega t)} = \vec{E}_o^* e^{ikz}$ avec $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{e}_z$ et $\omega = kc$

L'amplitude du champ réémis en un point (x,y) de la surface $z=0$ est notée $E(x, y, z = 0) = \alpha(x, y) \vec{E}_o^*$ où $\alpha(x, y)$ est une fonction reliée à la structure de la surface. On peut introduire sa transformée de Fourier $F(k_x, k_y)$ dans l'espace des impulsions

($E(x, y, z = 0) = \int \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} F(k_x, k_y) \exp(i(xk_x + yk_y)) dk_x dk_y$) et exprimer le champ diffracté en tout point de l'espace ($z > 0$) à partir de $F(k_x, k_y)$:

$$E_d(\vec{r}) = \int \int_{-\infty}^{\infty} F(k_x, k_y) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) dk_x dk_y \quad (\text{Eq.I.2})$$

Le vecteur d'onde émergent est $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ et $k_z = \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}$ sa composante selon la direction de propagation initiale. On voit donc que pour de basses fréquences spatiales (k_x, k_y), c'est-à-dire si les irrégularités de la surface sont à grande échelle par rapport à la longueur d'onde ($\sqrt{k_x^2 + k_y^2} \leq \frac{2\pi}{\lambda}$), alors $k_z > 0$ et l'onde émergente peut se propager à grande distance. Dans le cas contraire, k_z peut être purement imaginaire et l'onde reste confinée au voisinage du plan. Ces deux types de situations peuvent coexister compte tenu du domaine d'intégration dans l'équation (Eq.I.2)

On appelle « champ proche » la zone où l'amplitude des ondes évanescentes n'est pas négligeable devant celle des ondes propagatives. Cette zone est limitée aux distances inférieures à $\lambda/2\pi$. On définit le « champ lointain » comme la zone correspondant aux

distances supérieures à $\lambda/2\pi$. Dans cette zone, on trouve essentiellement les ondes de nature propagative.

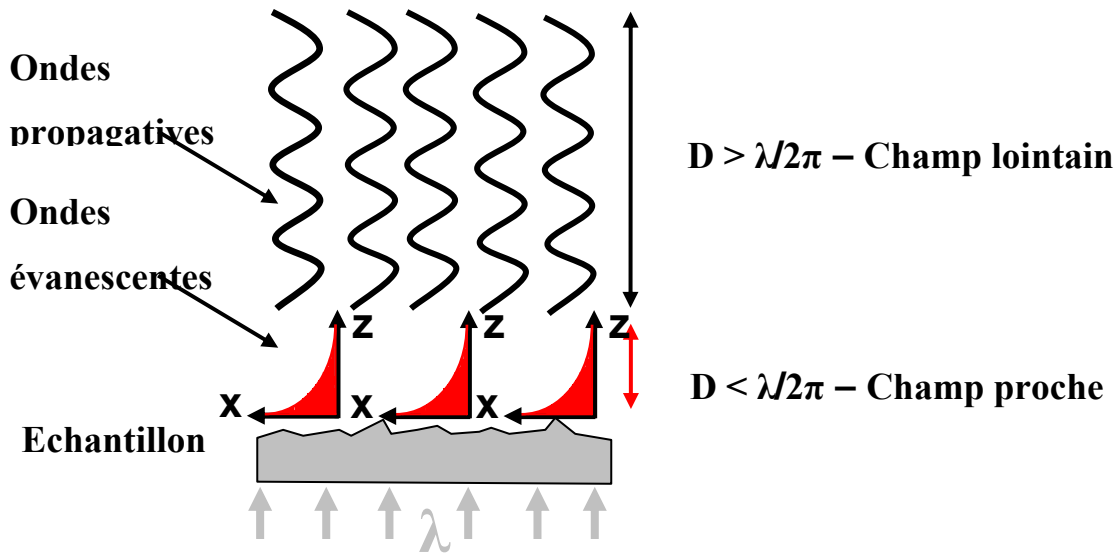


Figure I.3: Champ proche et champ lointain.

Les ondes propagatives peuvent être captées à toute distance de l'objet par un système de collection en champ lointain (objectif, miroir, lentille). Les ondes évanescentes, elles, nécessitent d'être transformées en ondes propagatives par un système perturbateur adéquat. C'est le but des microscopies en champ proche optique.

II.3. Microscopes optiques en champ proche

En microscopie optique de champ proche SNOM, l'excitation est réalisée localement en utilisant le champ proche optique en sortie d'une fibre optique amincie par étirement dans laquelle a été injecté un faisceau lumineux (laser, lumière incohérente). La résolution spatiale est limitée par la taille de la sonde (ouverture de la fibre étirée de l'ordre d'une fraction de longueur d'onde) et par la distance entre la sonde et l'échantillon. La spécificité des microscopes en champ proche repose sur la façon dont la sonde est utilisée. Il y a trois modes de fonctionnement: le mode « illumination », le mode « collection » et le mode « perturbation » [13]. Dans le mode « illumination », la sonde est utilisée comme un nano-source illuminant l'objet en champ proche (Figs. I.4.a et I.4.b). Le champ diffusé est détecté soit en réflexion soit en transmission. Cela dépend de l'épaisseur et de la nature du support.

Sa collection vers le détecteur est réalisée par une optique réflective (miroir condenseur) ou réfractive (objectifs à lentilles). Dans le mode « collection », la sonde sert de collecteur de lumière pour capter le champ proche au voisinage de l'objet. L'excitation est généralement réalisée en champ lointain, par l'avant ou l'arrière ((Figs. I.4.c et I.4.d). On peut exciter l'objet par un champ évanescent en réflexion totale ((Fig. I.4.d). Il est possible de travailler uniquement avec la fibre qui joue le rôle d'émetteur et de récepteur de lumière (Fig. I.4.e). Lorsque l'excitation et la détection sont réalisées par une source éloignée, la pointe est utilisée comme perturbateur au niveau de l'objet étudié. C'est le mode « perturbation » (Fig. I.4.f).

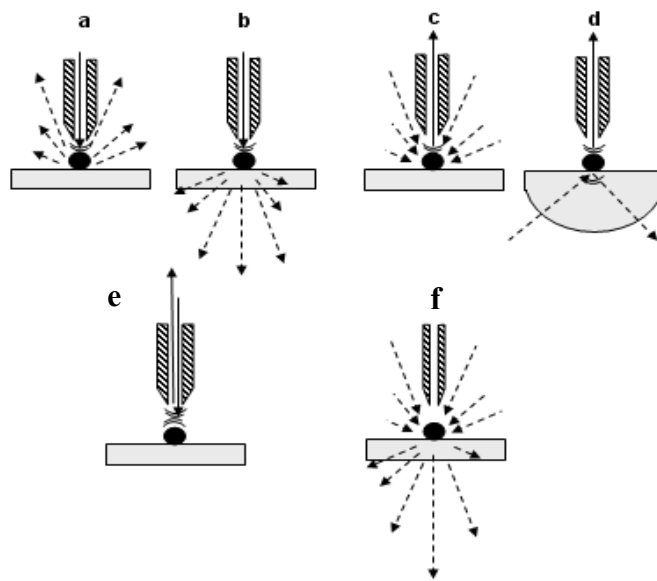


Figure I.4: Différents modes d'opération en SNOM (le champ lointain est indiqué par des flèches en pointillés).

Le positionnement et le balayage de la sonde SNOM au voisinage de la surface est réalisé sur le même principe que celui de l'AFM (*Atomic Force Microscopy*) : mode «tapping» ou mode « shear-force ». La figure I.5 donne un exemple de l'image obtenue par cette technique en comparaison avec une image purement morphologique donnée par AFM.

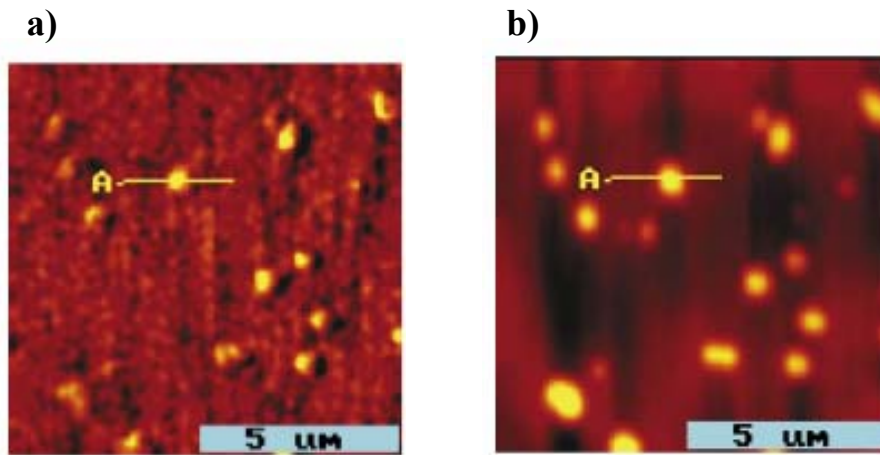


Figure I.5: Comparaison entre deux images en champ proche pour un échantillon composé d'un film polymère (azobenzène) et des nanoparticules d'argent de plusieurs centaines de nanomètres. a) image SNOM et b) AFM topographie en mode contact. (Figure extraite de [14])

En utilisant le microscope en champ proche fonctionnant par transmission avec le mode « illumination », Klar et *al.* ont réussi à détecter des nanoparticules d'or individuelles jusqu' à des tailles de 20 nm [15]. Cependant, les techniques en champ proche ont en commun le très fort couplage dipolaire entre la pointe de l'instrument et l'objet à observer, rendant l'interprétation des données et l'extraction des caractéristiques propres de l'objet difficiles [16]. Les méthodes en champ lointain sont préférables pour les nanoparticules métalliques uniques car les résultats qu'elles fournissent sont plus facilement modélisables du point de vue théorique.

II.4. Microscopies optiques en champ lointain

L'idée générale des approches en champ lointain est de contourner les limites d'une plus faible résolution spatiale (demi-longueur d'onde optique) en cherchant à localiser et observer des objets qui sont suffisamment espacés les uns des autres pour qu'un seul d'entre eux puisse être étudié à la fois (distance inter-particules $> \lambda$). Les microscopes optiques en champ lointain permettent de mesurer la diffusion ou l'absorption d'une nanoparticule unique selon la configuration employée.

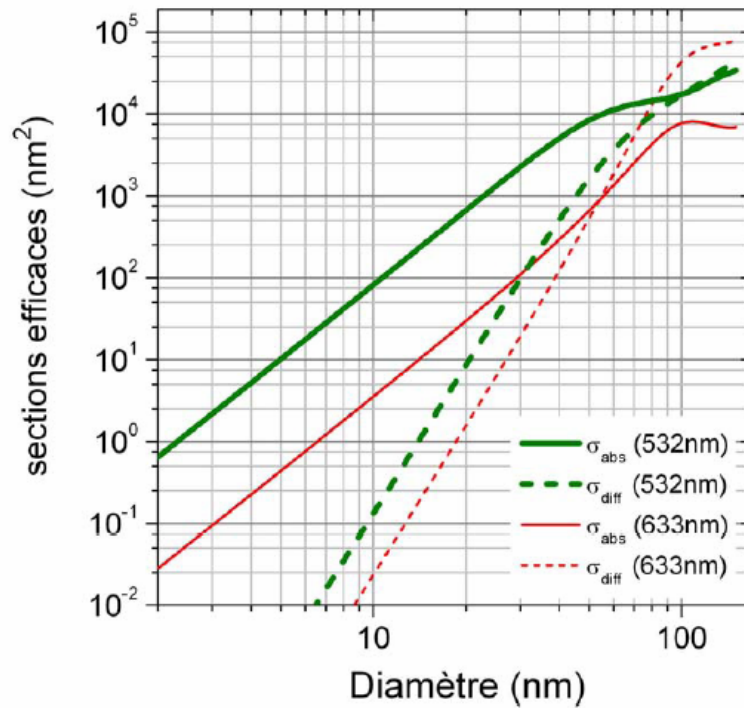


Figure I.6: Sections efficaces d'absorption et de diffusion de nanoparticules sphériques d'or insérées dans un milieu d'indice $n_m = 1.5$, en fonction de leur diamètre. Les valeurs sont calculées d'après la théorie de Mie à 532 nm et 633 nm. (Figure extraite de [17])

La figure I.6 présente la variation des sections efficaces d'absorption et de diffusion en fonction du diamètre D de nanoparticules sphériques d'or dans un milieu d'indice n_m . Lorsque la taille de la particule n'est pas négligeable par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente ($D > \lambda/10$), on remarque que les sections efficaces d'absorption et de diffusion se rapprochent et se croisent vers $D \approx 100$ nm (pour $\lambda = 532$ nm). Pour un diamètre inférieur à 20 nm, la section efficace de diffusion est même négligeable par rapport à la section efficace d'absorption. En effet, dans le cas où la taille de la particule est petite par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente ($D \ll \lambda/10$), nous verrons dans le prochain chapitre que la réponse optique d'une nanoparticule soumise à un champ extérieur est dominée par la contribution du dipôle induit (approximation dipolaire). Ce dipôle est proportionnel à la polarisabilité de la particule, donc à son nombre d'électrons de conduction et par conséquent à son volume. La section efficace d'absorption est proportionnelle à la polarisabilité de la nanoparticule donc à D^3 . La section efficace de diffusion quant à elle varie comme le carré de la polarisabilité et est donc proportionnelle à D^6 .

On comprend que la mesure de la diffusion sera adaptée pour l'étude des particules de grande taille, alors que des techniques plus spécifiquement conçues pour mesurer l'absorption seront intéressantes pour celles de plus petite taille. Nous allons donner maintenant un rapide aperçu de quelques techniques de microscopie optique en champ lointain destinées à mesurer l'intensité diffusée ou absorbée d'une nanoparticule métallique unique.

II.4.a La microscopie confocale en champ sombre

La technique la plus couramment répandue est certainement celle de la microscopie confocale en champ sombre qui est réalisable en routine sur de nombreux appareillages commerciaux. Une illustration particulière en est donnée ci-après.

Le faisceau excitateur est séparé spatialement du faisceau diffusé en obturant la partie centrale d'un objectif de microscope classique (condenseur) [18]. Un condenseur réflectif en configuration « Cassegrain » peut également être utilisé pour générer un « cône d'ombre » à la sortie de l'échantillon. Une grande partie de la lumière diffusée est alors collectée vers l'avant par un objectif de plus faible ouverture numérique (Fig. I.7) qui n'est pas éclairé par le faisceau excitateur transmis. La sensibilité de ce dispositif est grandement améliorée en réduisant au minimum la profondeur de champ dans le plan focal grâce à un filtrage spatial adéquat du faisceau lumineux.

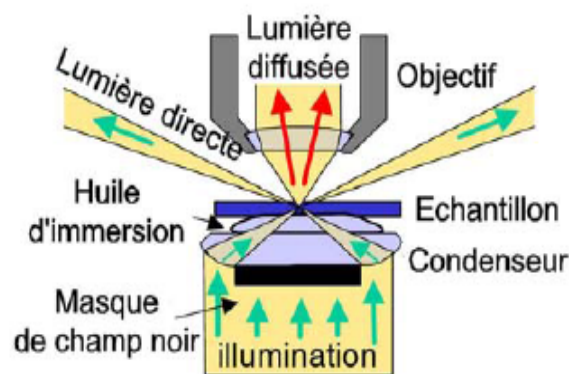
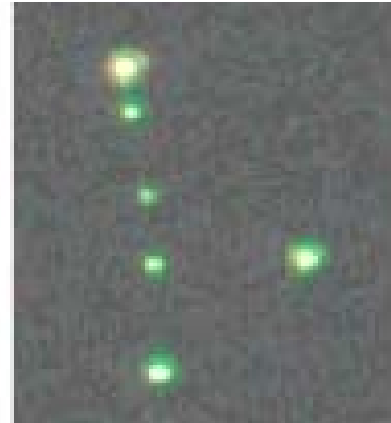


Figure I.7: Dispositif de microscopie en champ noir. Cette figure est adaptée de la référence [18].

Cependant, la dépendance quadratique de la diffusion avec le volume de la particule limite la microscopie en champ sombre à l'étude de particules de diamètres supérieurs ou égaux à 20 nm [19]. La figure I.8 présente une image optique de nanoparticules uniques d'or de 40 nm de diamètre moyen par la microscopie en champ sombre [20]

Figure I.8: Photographie de nanoparticules d'or uniques de 40 nm de diamètre moyen par l'illumination en champ sombre. Image extraite de [20].



II.4.b La microscopie par réflexion totale

Il est possible de travailler dans une configuration de « champ sombre » un peu différente de la précédente. En 2000, Sönnischen et al. ont détecté la diffusion de nanoparticules uniques cylindriques de 15 nm de hauteur et 68 nm de diamètre par la technique de microscopie à réflexion totale interne [21].

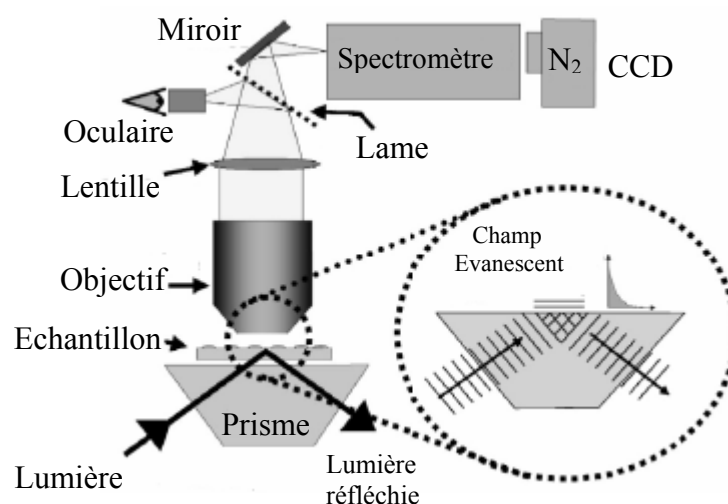


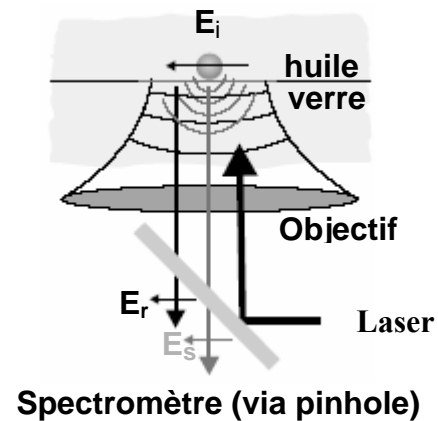
Figure I.9: Dispositif de microscopie par réflexion totale. Cette figure est adaptée de la référence [21].

Les nanoparticules sont excitées par un champ évanescent généralement issu de la réflexion totale d'un faisceau lumineux à la surface d'un prisme (Fig. I.9). Les modes propagatifs du champ diffusé sont collectés par un objectif de microscope et détectés en champ lointain. Cette technique est à rapprocher de la technique SNOM fonctionnant par transmission en mode de collection (Fig I.4.d).

II.4.c Détection de l'amplitude du champ diffusé

Une autre approche très originale basée sur une méthode interférentielle a été développée en 2004 par Lindfors et *al.* [22-23]. L'idée est de détecter, sous certaines conditions expérimentales très particulières, l'interférence entre un champ laser de référence et le champ diffusé par des nanoparticules individuelles, sur la base d'un dispositif de microscopie confocale. Le schéma de principe est détaillé dans la figure I.10.

Figure I.10: Dispositif de microscopie confocale adapté de la référence [22].



Si $E_r = rE_i$ est le champ diffusé à l'interface entre deux milieux d'indices très proches et quasiment adaptés (E_i est le champ incident et r le coefficient de réflexion), une particule à l'interface va diffuser vers l'arrière un champ $E_s = sE_i$ où s est proportionnel à la polarisabilité α de la particule qui dépend linéairement de son volume V (voir chapitre II). r est réel et s est complexe: $s = |s|e^{i\varphi} = \eta|\alpha|e^{i\varphi}$. La recombinaison des deux ondes réémises vers l'arrière de l'interface donne une intensité mesurable qui peut s'écrire :

$$I_m = |E_r + E_s|^2 = |E_i|^2 (r^2 + |s|^2 - 2r|s|\sin\varphi) \quad (\text{Eq:I.3})$$

Le premier terme dans cette expression correspond au fond réfléchi. Si l'on fait deux mesures, l'une en présence de la particule (I_m) et l'une en absence de la particule (I'_m , particule hors du spot lumineux), la variation relative d'intensité vaudra :

$$\frac{I_m - I'_m}{I_m} = \left(\frac{\eta^2}{r^2} |\alpha|^2 - 2 \frac{\eta}{r} |\alpha| \sin \varphi \right)$$

$|\alpha|$ et $|\alpha|^2$ varient respectivement comme le volume et le carré du volume de la particule. Pour des nanoparticules suffisamment petites ($D < 20$ nm), le terme prépondérant sera $2 \frac{\eta}{r} |\alpha| \sin \varphi$ et il pourra être mesuré avec une grande sensibilité. Une étude en fonction de la longueur d'onde excitatrice permet alors de remonter à la norme de la polarisabilité en valeur relative.

Bien que la très faible diffusion des petites particules ne soit pas directement mesurable par les techniques en champ sombre, il a été possible ici de réaliser la spectroscopie d'absorption de particules d'or de diamètre aussi faible que 5 nm.

II.4.d Technique photo-thermique

Une méthode d'imagerie de nanoparticules métalliques basée sur l'effet photothermique a récemment été développée au CPMOH [24]. L'échauffement d'une particule induit par absorption d'un laser est détecté par une méthode de contraste interférentiel. On enregistre le signal d'interférence entre deux faisceaux lasers superposés traversant un échantillon. Si, lors du déplacement de l'échantillon au foyer optique, une particule est interceptée, le faisceau « pompe » intense et accordé sur une longueur d'onde proche de la résonance de plasmon va induire un chauffage de cette particule. Par transfert thermique, le milieu extérieur va voir son indice de réfraction modifié localement autour de la particule. Cela va modifier de manière différenciée le trajet optique de chaque faisceau et par conséquent le signal d'interférence entre la « pompe » et la « sonde ». Cette méthode très sensible a permis de détecter des agrégats d'or jusqu'à des diamètres de 5 nm [24]. Insensible à la diffusion, elle est particulièrement intéressante pour des applications dans le domaine du marquage biologique. Toutefois, le signal observé étant proportionnel à l'échauffement induit, il est nécessaire d'utiliser des lasers de puissance moyenne élevée (de l'ordre de la dizaine de mW). Cette méthode est très adaptée à la détection des particules mais moins à leur spectroscopie.

II.4.e Détection de l'extinction de nanoparticules métalliques individuelles

Nous avons mis au point une méthode alternative basée sur la détection directe de l'extinction d'un faisceau lumineux par une nanoparticule métallique individuelle: c'est la technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS) que nous avons récemment développée en collaboration avec l'équipe de Fabrice Vallée [25]. Elle est l'équivalent des méthodes conventionnelles de spectrophotométrie d'absorption mais à l'échelle sub-micrométrique. Nous la décrivons en détail au chapitre III. Elle présente l'avantage d'être quantitative: suivant la taille du nano-objet étudié, sa section efficace d'extinction (ou d'absorption) peut-être déterminée de manière *absolue* et ainsi permettre l'identification optique *in-situ* d'un nano-objet via sa signature optique.

III. Conclusion

Nous avons présenté ici quelques techniques de microscopie en champ lointain puis des techniques permettant de détecter des nano-objets métalliques grâce à la lumière qu'ils diffusent ou qu'ils absorbent. La méthode évoquée juste avant et que nous avons choisie pour réaliser la spectroscopie d'absorption de particules individuelles sera détaillée dans le chapitre III. Auparavant, dans le chapitre suivant nous allons rappeler les principaux modèles théoriques utiles pour décrire la réponse optique de nanoparticules de métaux nobles, et particulièrement les propriétés remarquables de la résonance de plasmon de surface et de sa dépendance en fonction de la taille, de la forme, ainsi que de l'environnement diélectrique des particules.

Références

- [1] “*The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*” W. A. de Herr, *Review of Modern Physics* **65** (3) p611 (1993)
- [2] « *Experimental relations of gold (and other metals) to light* » M. Faraday, **Proc. Roy. Soc. London** p 145-181 (1857)
- [3] « *Optical properties of metal clusters* » U. Kreibig, and M. Vollmer, **Springer**, Berlin (1995)
- [4] « *Optical properties of gold clusters in the size range 2-4 nm* » B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Pérez, J.-L. Vialle and M. Broyer, **Physical Review B** 57 (3), p 1963 (1998)
- [5] « *Quenching of the size effects in free and matrix-embedded silver clusters* » J. Lermé, B. Palpant, B. Prével, M. Pellarin, M. Treilleux, J.-L. Vialle, A. Pérez, and M. Broyer, **Physical Review Letters** 80 (23) p 5105 (1998)
- [6] « *Size and concentration effects in the optical properties of alloyed (Au_xAg_{1-x}) and core-shell (Ni_xAg_{1-x}) embedded clusters*» M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, B. Prével, M. Treilleux, P. Melinon, J.-L. Rousset and M. Broyer, **Eur. Phys. J. D** 16 p 201 (2001)
- [7] « *Optical properties of (Au_xAg_{1-x})_n clusters embedded in alumina : Evolution with size and stoichiometry*» M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, J.-L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux, P. Mélinon, **Phys. Rev. B** 64 p 085407 (2001)
- [8] « *Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters*» M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J.-R. Huntzinger, J.-L. Vialle, M. Broyer, **Phys. Rev. B** 67 p 155409 (2003)
- [9] « *Application of a static quadrupole deviator to the deposition of size-selected cluster ions from a laser vaporization source* » R. Alayan, L. Arnaud, M. Broyer, E. Cottancin, J.-R. Huntzinger, J. Lermé, J.-L. Vialle and M. Pellarin, **Review of Scientific Instruments** 75 (7) p 2461 (2004)
- [10] « *Morphology and growth of metal clusters in the gas phase: a transition from spherical to ramified structures* » R. Alayan, L. Arnaud, M. Broyer, E. Cottancin, J. Lermé, J.-L. Vialle and M. Pellarin, **Physical Review B** 73 p125444 (2006)
- [11] « *Optics: Principles and Applications*» K. K. Sharma, **Elsevier**, California (2006)
- [12] « *Optical Nanotechnologies: The Manipulation of Surface and Local Plasmons* » Junji Tominaga, Din P. Tsai, **Springer**, Berlin (2003)

- [13] « *Microscopie optique en champ proche* » D. Van Labeke, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation p 862
- [14] « *Effect of silver nanoparticles on photo-induced reorientation of azo groups in polymer films* » Jingli Zhou, Jianjun Yang, Youyi Sun, Douguo Zhang, Jing Shen, Qijin Zhang, Keyi Wang **Thin Solid Films** 515 p7242 (2007)
- [15] « *Surface-Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles* » T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkel and J. Feldmann, **Physical Review Letters** 80 (19) p 4249 (1998)
- [16] « *Optical Scattering from Isolated Metal Nanoparticles and Arrays* » Gregory A. Wurtz, Jin Seo Im, Stephen K. Gray, and Gary P. Wiederrecht **J. Phys. Chem. B** 107 p 14191 (2003)
- [17] « *Absorption and scattering microscopy of single metal nanoparticles* » M. A. van Dijk, A. L. Tchegotareva, M. Orrit, M. Lippitz, S. Berciaud, D. Lasne, L. Cognet and B. Lounis **Phys. Chem. Chem. Phys.** 8 p 3486 (2006)
- [18] « *Plasmon Gold Nanorods as Novel Nonbleaching Plasmon-Based Orientation Sensors for Polarized Single-Particle Microscopy* » Carsten Sonnichsen and A. Paul Alivisatos, **Nano Letters** 5 (2) p 301 (2005)
- [19] « *Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods* » C. Sonnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, and J. Feldmann, **Physical Review Letters** 88 (7) p 077402 (2002)
- [20] « *Biomolecular Recognition Based on Single Gold Nanoparticle Light Scattering* » G. Raschke, S. Kowarik, T. Franzl, C. Sonnichsen, T. A. Klar, and J. Feldmann, **Nano Letters** 3 (7) p 935 (2003)
- [21] « *Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy* » C. Sonnichsen, S. Geier, N. E. Hecker, G. von Plessen, and J. Feldmann, **Appl. Phys. Lett.** 77 (19) p 2949 (2000)
- [22] « *Detection and Spectroscopy of Gold Nanoparticles Using Supercontinuum White Light Confocal Microscopy* » K. Lindfors, T. Kalkbrenner, P. Stoller, and V. Sandoghdar, **Appl. Phys. Lett.** 93 (3) p 037401 (2004)
- [23] « *Interferometric optical detection and tracking of very small gold nanoparticles at a water-glass interface* » Volker Jacobsen, Patrick Stoller, Christian Brunner, Viola Vogel, and Vahid Sandoghdar, **OPTICS EXPRESS** 14 (1) p 405 (2005)
- [24] « *Observation of Intrinsic Size Effects in the Optical Response of Individual Gold Nanoparticles* » Stephane Berciaud, Laurent Cognet, Philippe Tamarat, and Brahim Lounis **Nano Letters** 5 (3) p 515 (2005)

[25] « *Direct Measurement of the Single-Metal-Cluster Optical Absorption* » A. Arbouet, D. Christofilos, N. Del Fatti, and F. Vallee, J. R. Huntzinger, L. Arnaud, P. Billaud, and M. Broyer **Appl. Phys. Lett.** 93 (12) p 127401 (2004)

Chapitre II

Propriétés électroniques et optiques des nanoparticules de métaux nobles

Ce chapitre est destiné à introduire quelques généralités sur la réponse optique des nanoparticules métalliques. Elles seront utiles pour illustrer les résultats expérimentaux décrits dans les prochains chapitres. Dans une première section, nous rappellerons les propriétés électroniques et optiques des métaux massifs (principalement des métaux nobles). Dans une seconde partie, nous verrons comment ces propriétés sont modifiées dans le cas de milieux confinés que sont les particules de taille nanométrique. Nous commencerons par décrire la réponse optique de nanoparticules sphériques excitées par une onde plane électromagnétique, dans le cadre d'une approche classique basée sur l'approximation dipolaire. Cela nous permettra d'introduire le phénomène de résonance de plasmon de surface. Une telle approche ne permet pas de rendre compte d'effets purement quantiques, notamment pour les objets de très petite taille, mais elle donne des outils assez simples pour décrire les principales propriétés optiques des nanoparticules. Dans ce cadre, nous verrons comment se manifestent les effets liés à la taille, la forme et l'environnement diélectrique des nanoparticules sur leur résonance plasmon et leurs spectres optiques. Nous terminerons en rappelant quelques outils théoriques plus généraux (comme la théorie de Mie) qui peuvent être utilisés pour décrire exactement les propriétés optiques d'une nanoparticule sphérique entourée d'un milieu linéaire, homogène et isotrope.

I. Propriétés des métaux nobles massifs

Afin de décrire les propriétés optiques spécifiques des nanoparticules de métaux nobles, il est d'abord nécessaire de discuter certaines caractéristiques de ces métaux à l'état massif. L'or et l'argent massifs sont des métaux nobles constitués d'atomes possédant la même structure électronique : leurs orbitales d sont complètement remplies et ils possèdent chacun

un seul électron sur une orbitale de type s . Ce sont ces électrons qui, délocalisés dans le réseau cristallin, rempliront les bandes de conduction dans le matériau massif. Le réseau cristallin est quant à lui de type cubique à faces centrées (cfc).

I.1. Propriétés électroniques

La figure II.1 représente très schématiquement l'évolution de la structure électronique depuis les niveaux d'énergie discrets de l'atome vers les bandes d'énergie du solide massif. Les métaux nobles se distinguent des métaux alcalins par la présence d'une première bande de valence (bande d'énergie des électrons d) peu éloignée énergétiquement de la bande sp de conduction, résultat de l'hybridation des bandes s et p . Des transitions interbandes des niveaux de coeur peu profonds appartenant à la bande d vers des niveaux de la bande de conduction situés au-dessus du niveau de Fermi sont alors mises en jeu à partir d'un seuil d'énergie suffisamment bas pour être atteint avec des photons, du domaine visible ou du proche UV. En marge de ces transitions interbandes, les transitions induites entre deux niveaux de la bande sp , situées dans le domaine IR, sont qualifiées de transitions intrabandes (Fig.II.1).

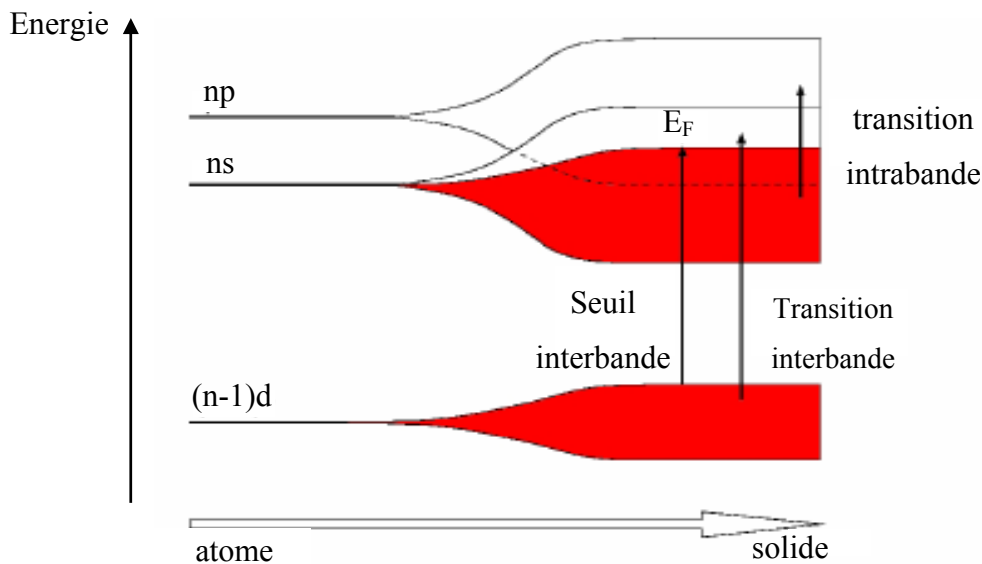


Figure II.1: Schéma représentant l'évolution de la structure électronique caractéristique des métaux nobles, en allant des niveaux d'énergie de l'atome vers les bandes d'énergie du solide à l'état massif. Les deux types de transitions reportés (intrabande et interbande) peuvent correspondre à des énergies de photons appartenant au domaine du visible au proche UV.

La structure électronique de l'or et de l'argent massif ainsi que les valeurs respectives de la densité d'électrons de conduction n_c , de la masse effective m_{eff} des électrons de conduction, de l'énergie et de la vitesse de Fermi sont rappelées dans le tableau II.1.

Métal	Structure électronique	n_c ($\times 10^{28} \text{m}^{-3}$)	m_{eff}/m_e	E_F (eV)	v_F (nm/fs)
Ag	[Kr] $4d^{10}5s^1$	5,86	0,96	5,49	1,39
Au	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^1$	5,90	0,99	5,53	1,40

Tableau II.1 : Propriétés électroniques des métaux nobles (d'après [1,2]).

I.2. Propriétés optiques

La première situation envisagée, puisqu'elle est la plus simple, est celle d'un métal dont les propriétés optiques sont essentiellement dues au comportement des électrons de conduction (comme pour les métaux alcalins). Le modèle de Drude [3] est alors tout à fait approprié pour décrire le comportement de ces électrons quasi-libres. Contrairement aux alcalins, le rôle des électrons liés (bande d) dans les métaux nobles n'est pas négligeable. Ils contribuent de manière essentielle aux propriétés d'absorption de la lumière dans le domaine visible. Leur contribution devra être incluse dans une description complète de la fonction diélectrique de ces éléments.

I.2.a Modèle de Drude et plasmon de volume

Ce modèle phénoménologique fut introduit par Paul Drude en 1900. Il donne une bonne description de la dynamique intrabande des électrons de conduction et en particulier de la réponse optique des métaux alcalins. Dans le cadre de ce modèle, les électrons de conduction du métal massif, considérés comme indépendants, se déplacent quasi-librement. Ces électrons subissent des collisions aléatoires avec d'autres « particules » (ions du réseau, autres électrons, phonons, défauts, etc...), avec une probabilité par unité de temps donnée par le taux de collision (ou de relaxation) électronique $\gamma_0 = \tau^{-1}$. Le temps correspondant τ est relié au libre parcours moyen des électrons par $l = v_F \tau$ où v_F est la vitesse de Fermi des électrons de conduction. Par exemple dans le cas de l'argent massif, $l \cong 50$ nm à 273 K [4] et

$\nu_F = 1.39106 \text{ nm.fs}^{-1}$ [5], ce qui donne un temps de collision moyen $\tau \cong 37 \text{ fs}$ ($\cong 40 \text{ fs}$ estimé à partir de mesures de résistivité électrique [1]). Chaque collision est un évènement instantané assorti d'un changement brutal de la vitesse de l'électron, sans mémoire de sa vitesse initiale. L'effet moyen de ces collisions, (dont le modèle de Drude ne prétend pas décrire le mécanisme), peut alors être modélisé par une force de frottement dont le coefficient d'amortissement est γ_0 . En présence d'un champ extérieur $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, le principe fondamental de la dynamique appliqué à un électron de conduction de masse effective m_{eff} et de charge $-e$ s'écrit:

$$m_{eff} \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\frac{m_{eff}}{\tau} \frac{d\vec{r}}{dt} - e\vec{E} \quad (\text{Eq:II.1})$$

Dans cette équation, \vec{r} est le déplacement de l'électron autour d'une position moyenne, le deuxième terme est un terme d'amortissement lié aux différents processus de collisions cités ci-dessus. Une solution oscillante de cette équation est:

$$\vec{r} = \frac{e\vec{E}}{m_e \omega(\omega + i\gamma_0)} \quad (\text{Eq:II.2})$$

Le déplacement des électrons de Drude 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 :

$$\vec{P} = -ne\vec{r} = \frac{-\varepsilon_0 \omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0 \omega} \vec{E} \quad (\text{Eq:II.3})$$

où n est le nombre d'électrons libres par unité de volume et $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e \varepsilon_0}}$ est appelée pulsation de *plasmon de volume* ou pulsation de Drude du solide massif. Le modèle de Drude va nous permettre d'introduire simplement la notion de fonction diélectrique, grandeur caractéristique de la réponse optique d'un solide.

I.2.b Fonction diélectrique et susceptibilité diélectrique

Dans un matériau, les deux grandeurs vectorielles macroscopiques que sont le champ électrique \vec{E} et le déplacement électrique \vec{D} sont reliées entre elles par la relation:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{Eq:II.4})$$

où ε_0 est la permittivité du vide et \vec{P} la polarisation électrique induite par l'application à ce matériau du champ électrique \vec{E} . Dans la mesure où l'intensité du champ appliqué n'est pas trop forte, la polarisation \vec{P} est reliée linéairement à \vec{E} par l'intermédiaire de la susceptibilité diélectrique χ du milieu selon la relation:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{Eq:II.5})$$

ce qui nous permet d'établir une relation de simple proportionnalité entre le déplacement électrique et le champ électrique en définissant la fonction diélectrique ε telle que:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \quad \text{avec} \quad \varepsilon = 1 + \chi \quad (\text{Eq:II.6})$$

En combinant les trois équations: (Eq:II.3), (Eq:II.4) et (Eq:II.6), on obtient la fonction diélectrique ε sous la forme:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)} \quad (\text{Eq:II.7})$$

La fonction diélectrique ε s'écrit, d'une manière générale, sous forme complexe:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{Eq:II.8})$$

Les parties réelle et imaginaire de $\varepsilon(\omega)$ s'écrivent alors:

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_0^2} \\ \varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma_0}{\omega(\omega^2 + \gamma_0^2)} \end{cases} \quad (\text{Eq:II.9})$$

Dans le domaine optique où les fréquences sont telles que $\omega \gg \gamma_0$, ces expressions se simplifient sous la forme:

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma_0 \end{cases} \quad (\text{Eq:II.10})$$

Nous verrons ensuite, dans une approche classique, comment est prise en compte l'influence des électrons de coeur dans l'étude des propriétés optiques des métaux nobles.

I.2.c Absorption interbande: contribution des électrons d

La réponse optique des métaux nobles massifs ne peut être complètement décrite par le modèle de Drude. Pour prendre en compte la contribution des électrons de coeur (électrons d) dans la réponse optique des métaux nobles (Fig.II.1), on doit ajouter un terme à la fonction diélectrique telle qu'elle avait été calculée à partir du modèle de Drude (Eq:II.9). La fonction diélectrique pourra désormais s'écrire de la façon suivante:

$$\varepsilon = 1 + \chi^D + \chi^{IB} \text{ ou bien } \varepsilon = \varepsilon^D + \varepsilon^{IB} - 1 ; \quad (\text{Eq:II.11})$$

ε^D et ε^{IB} sont complexes ($\varepsilon^D = 1 + \chi^D$ et $\varepsilon^{IB} = 1 + \chi^{IB}$)

- Le premier terme ε^D représente la composante intrabande de la constante diélectrique. Il est relié aux transitions optiques d'un électron libre de la bande de conduction vers un niveau d'énergie plus élevée de cette même bande. Ce terme est bien décrit par le modèle de Drude, d'où l'indice « D ».

- Le second terme ε^{IB} correspond à la composante interbande de la constante diélectrique, liée aux transitions optiques entre les bandes de valence (essentiellement de la bande d) vers la bande de conduction sp. En raison du principe d'exclusion de Pauli, un électron d'une bande de valence ne peut être promu que vers la bande de conduction. Il existe, par conséquent, un seuil d'énergie E^{IB} pour les transitions interbandes (situé dans le domaine visible (pour l'or) ou proche UV (pour l'argent)). Cette composante peut être négligée dans le domaine infra-rouge, où la réponse optique est dominée par l'absorption intrabande (Voir figure II.1). Les parties réelle et imaginaire des fonctions diélectriques expérimentales $\varepsilon(\omega)$ de l'or et de l'argent, telles qu'elles sont données dans Johnson & Christy [2] et Palik [6] (auxquelles il est très souvent fait référence dans la littérature), représentées sur les figures II.2 et II.3,

reproduisent bien les prédictions du modèle de Drude (Eq:II.9) en ce sens qu'elles divergent de manière très similaire pour les basses énergies ($E < 1,5$ eV environ).

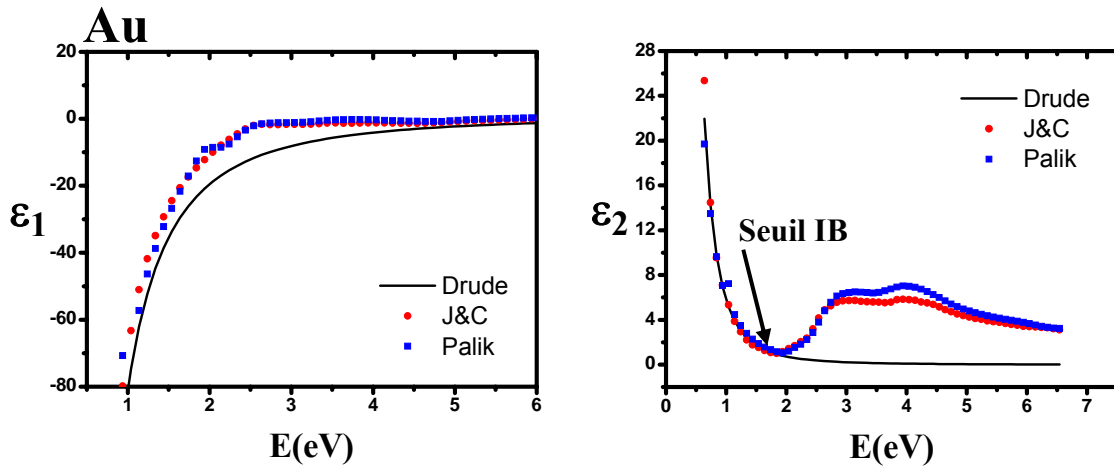


Figure II.2: Partie réelle et partie imaginaire de la constante diélectrique de l'or massif. Les résultats expérimentaux de Johnson et Christy (•) et Palik (■) sont comparés au modèle de Drude (traits pleins).

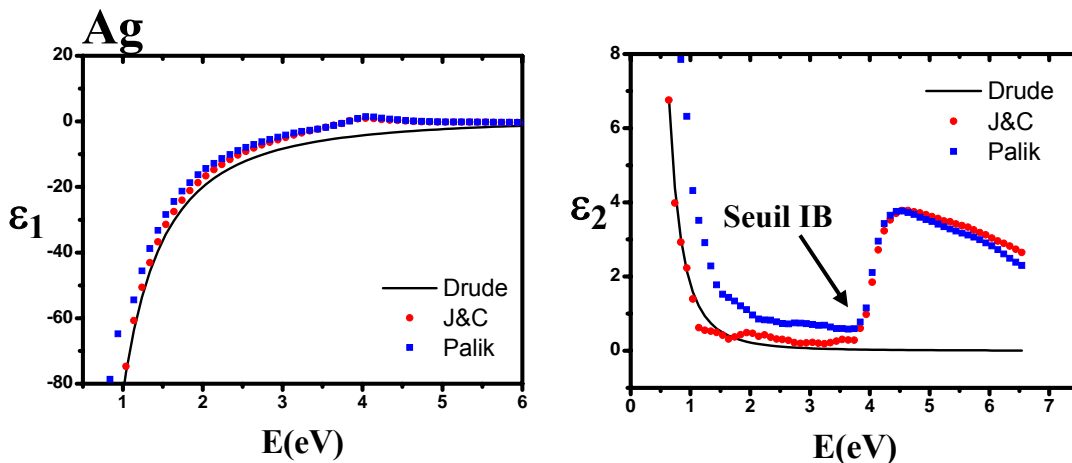


Figure II.3: Partie réelle et partie imaginaire de la constante diélectrique de l'argent massif. Les résultats expérimentaux de Johnson et Christy (•) et Palik (■) sont comparés au modèle de Drude (traits pleins).

Le rôle des électrons d de cœur se manifeste par l'écart à la fonction de Drude. On l'observe principalement dans les parties imaginaires de ϵ . La forte croissance de la composante imaginaire ϵ_2 , observée autour de 2 eV pour l'or et 4 eV pour l'argent, marque le début des transitions interbandes. On distingue aussi un épaulement dans les parties réelles au niveau de ce seuil. Il est à noter que les fonctions diélectriques tabulées dans la littérature peuvent différer suivant les sources car elles sont extraites de mesures expérimentales obtenues avec des techniques et dans des conditions pouvant être différentes. Par exemple, certains écarts observés entre les valeurs de Palik [6] et celles de Johnson et Christy [2]

peuvent avoir des conséquences importantes sur les prévisions des modèles théoriques lorsqu'elles sont injectées dans les calculs. Ceci sera d'ailleurs illustré au cours des chapitres 4 et 5.

Pour s'affranchir de ces difficultés, il est envisageable mais pratiquement très difficile de chercher à mesurer directement la fonction diélectrique des nanoparticules elles-mêmes [7].

II. Propriétés optiques des métaux confinés

Confinés sous forme de nanoparticules noyées dans une matrice diélectrique, les métaux ont des propriétés optiques différentes de celles du métal massif comme nous allons le voir dans la suite. Dans le domaine du visible au proche UV, la réponse optique des nanoparticules de métaux nobles est caractérisée par une bande d'absorption due à l'excitation collective des électrons de conduction au sein des nanoparticules (Résonance de Plasmon de Surface: RPS). Ce phénomène physique traduit l'effet de confinement diélectrique qui modifie les propriétés optiques du métal. Ces propriétés sont fortement influencées par la taille et la forme des nanoparticules ainsi que par la nature du milieu hôte. Dans cette section nous nous intéresserons à décrire les propriétés optiques d'une nanoparticule métallique piégée dans un milieu diélectrique homogène.

II.1. Réponse optique d'une sphère dans l'approximation quasi-statique

Après avoir introduit quelques notions générales sur les processus d'interaction d'une nanoparticule avec la lumière, nous allons ici nous intéresser à décrire la réponse optique de nanoparticules métalliques sphériques dans l'approximation dipolaire électrique ou quasi-statique. Nous adopterons l'essentiel du formalisme et des notations utilisées dans la référence [8].

II.1.a Extinction, diffusion et absorption d'une onde plane par un objet : généralités

De manière très générale, plusieurs quantités sont nécessaires pour d'écrire l'interaction d'une particule de taille et de forme quelconques avec une onde incidente électromagnétique (Fig.II.4).

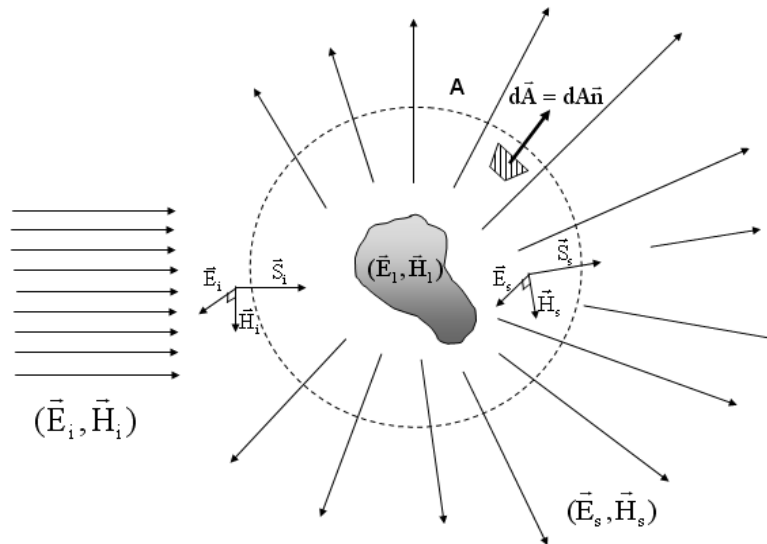


Figure II.4: La particule éclairée par un champ incident (\vec{E}_i, \vec{H}_i) réémet un champ diffusé (\vec{E}_s, \vec{H}_s) . La sphère imaginaire A , est utilisée pour calculer le flux des vecteurs de Poynting associés aux différents champs.

Notion de sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion

Le champ à l'intérieur de la particule est noté par (\vec{E}_1, \vec{H}_1) , le champ total (\vec{E}_2, \vec{H}_2) à l'extérieur de la particule est la superposition du champ incident (\vec{E}_i, \vec{H}_i) et du champ diffusé (\vec{E}_s, \vec{H}_s) par la particule:

$$\begin{cases} \vec{E}_2 = \vec{E}_i + \vec{E}_s \\ \vec{H}_2 = \vec{H}_i + \vec{H}_s \end{cases} \quad (\text{Eq:II.12})$$

La valeur moyenne temporelle du vecteur de Poynting à un point quelconque dans le milieu entourant la particule est la somme de trois termes :

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \text{Re}\{\vec{E}_2 \times \vec{H}_2^*\} = \vec{S}_i + \vec{S}_s + \vec{S}_{ext} \quad (\text{Eq:II.13})$$

$$\begin{cases} \vec{S}_i = \frac{1}{2} \text{Re}\{\vec{E}_i \times \vec{H}_i^*\} \\ \vec{S}_s = \frac{1}{2} \text{Re}\{\vec{E}_s \times \vec{H}_s^*\} \\ \vec{S}_{ext} = \frac{1}{2} \text{Re}\{\vec{E}_i \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_i^*\} \end{cases} \quad (\text{Eq:II.14})$$

\vec{S}_i est le vecteur de Poynting associé à l'onde incidente. \vec{S}_s est le vecteur de Poynting du champ diffusé par la particule et le vecteur de Poynting \vec{S}_{ext} est dû à l'interaction entre les champs incidents et diffusés.

Si nous construisons une sphère imaginaire de rayon A centrée sur la particule (Fig.II.4), le flux d'énergie à travers la sphère s'exprime par :

$$W_a = -\int_A \vec{S} \cdot \vec{n} dA \quad (\text{Eq:II.15})$$

où dA est un élément de surface et \vec{n} le vecteur normé orthogonal à l'élément de surface considéré^a. La conservation de l'énergie permet d'écrire W_a sous la forme d'une somme :

$$W_a = W_i - W_s + W_{ext} \quad (\text{Eq:II.16})$$

avec :

$$\begin{cases} W_i = -\int_A \vec{S}_i \cdot \vec{n} dA \\ W_s = \int_A \vec{S}_s \cdot \vec{n} dA \\ W_{ext} = -\int_A \vec{S}_{ext} \cdot \vec{n} dA \end{cases} \quad (\text{Eq:II.17})$$

^a Convention de signe : la normale à la surface de référence est orientée vers l'extérieur du volume délimité, une diminution du flux total du vecteur de Poynting indique une perte d'énergie dans le volume donc une valeur de W_a positive)

Si le milieu entourant la particule n'est pas absorbant, \vec{S}_i est indépendant de la position et $W_i = 0$. W_{ext} correspond alors à la somme de l'énergie absorbée W_a et de l'énergie diffusée W_s . L'extinction est la somme de la diffusion et de l'absorption :

$$W_{ext} = W_a + W_s \quad (\text{Eq:II.18})$$

On remarque que, mathématiquement, l'absorption (dissipation de l'énergie par chauffage) trouve son origine dans les termes croisés faisant intervenir le champ incident et le champ diffusé dans l'expression du vecteur de Poynting. Une particule diélectrique non absorbante (partie imaginaire de la constante diélectrique nulle, ne fait que diffuser la lumière. C'est la seule cause d'extinction de l'onde incidente, une partie de l'énergie est émise dans d'autres directions que celle-ci mais n'est pas dissipée sous forme de chaleur.

Si I_i est l'intensité de l'onde incidente alors on définit les sections efficaces de diffusion, d'extinction et d'absorption par les relations suivantes :

$$\begin{cases} C_{diff} = \frac{W_s}{I_i} \\ C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} \\ C_{abs} = \frac{W_a}{I_i} \end{cases} \quad (\text{Eq:II.19})$$

Ces grandeurs ont la dimension d'une surface. Pour une onde plane telle que celle définie plus haut, on a :

$$I_i = |S_i| = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_m}{c} E_0^2 \quad (\text{Eq:II.20})$$

Matrice de diffusion et théorème optique

Par la suite, le champ incident est supposé avoir la structure d'une onde plane se propageant suivant l'axe Oz et polarisée suivant l'axe Ox (Figure II.5) .

$$\begin{cases} \vec{E}_i = E_0 \exp(ik \cdot z - i\omega t) \vec{e}_x \\ \vec{H}_i = H_0 \exp(ik \cdot z - i\omega t) \vec{e}_y \end{cases} \quad (\text{Eq:II.21})$$

La dépendance temporelle sera ignorée par la suite. $k = \frac{2\pi}{\lambda} n_m$ est le nombre d'onde dans le milieu d'indice n_m dans lequel est plongée la particule. On se place en coordonnées sphériques dans un repère centré sur la particule. On considère la structure du champ diffusé dans la direction (θ, ϕ) à une distance r de la particule. A grande distance de la particule ($kr \gg 1$), le champ diffusé a localement la structure d'une onde plane se propageant dans la direction \vec{e}_r . Les notations utilisées sont illustrées sur la figure II.5.

Dans ces conditions le champ électrique incident s'exprime sous la forme : $\vec{E}_i = E_{\rho i} \vec{e}_\rho + E_{\phi i} \vec{e}_\phi$ et le champ diffusé sous la forme $\vec{E}_s = E_{\theta s} \vec{e}_\theta + E_{\phi s} \vec{e}_\phi$. La relation entre \vec{E}_s et \vec{E}_i fait intervenir la matrice dite de « diffusion » d'éléments $S_{i=1\text{à}4}$.

$$\begin{pmatrix} E_{\theta s} \\ E_{\phi s} \end{pmatrix} \approx \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & -S_3 \\ -S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\rho i} \\ E_{\phi i} \end{pmatrix} \quad (\text{Eq:II.22})$$

Les éléments de matrice dépendent a priori des angles θ et ϕ , le facteur devant la matrice donne la structure sphérique de l'onde diffusée à grande distance [9].

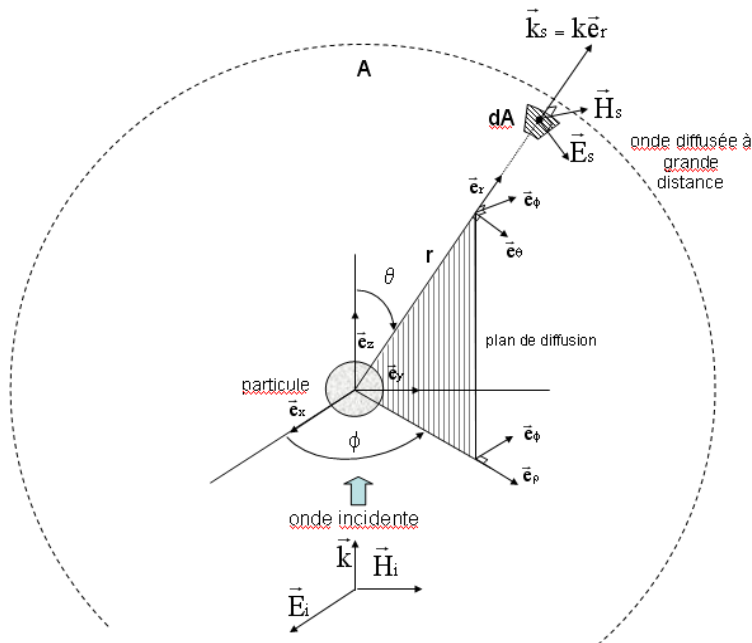


Figure II.5: Géométrie de la diffusion à grande distance d'une onde plane par une particule.

Comme l'onde incidente est polarisée selon Ox ($E_{\rho_i} = E_o \cos \phi$ et $E_{\phi_i} = -E_o \sin \phi$) on peut écrire les champs diffusés sous la forme :

$$\vec{E}_s \approx \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \vec{X} E_o \text{ et } \vec{H}_s \approx \frac{k}{\omega\mu} \vec{e}_r \times \vec{E}_s \quad (\text{Eq:II.23})$$

où \vec{X} est un vecteur pouvant s'exprimer en fonction des éléments de la matrice de diffusion :

$$\vec{X} = (\mathcal{S}_2 \cos \phi + \mathcal{S}_3 \sin \phi) \hat{e}_{\theta_s} + (\mathcal{S}_4 \cos \phi + \mathcal{S}_1 \sin \phi) \hat{e}_{\phi_s} \quad (\text{Eq:II.24})$$

Ces notations étant posées, le point important est qu'à partir de ce vecteur il est possible d'exprimer les différentes sections efficaces d'extinction, diffusion et absorption par un calcul faisant intervenir l'intégration des différents vecteurs de Poynting sur une sphère de rayon R tel que $kR \gg 1$. En combinant les équations: (Eq:II.14), (Eq:II.17), (Eq:II.19), (Eq:II.20), (Eq:II.21) et (Eq:II.23), on obtient:

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re}\{(X \cdot \vec{e}_r)_{\theta=0}\} \quad (\text{Eq:II.25})$$

$$C_{diff} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{|X|^2}{k^2} \sin \theta d\theta d\phi = \int_{4\pi} \frac{|X|^2}{k^2} d\Omega \quad (\text{Eq:II.26})$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{diff} . \quad (\text{Eq:II.27})$$

La relation (Eq:II.25) est essentielle. Elle est connue comme établissant le « théorème optique » qui dit que l'extinction de la lumière provoquée par un objet ne dépend que des propriétés de la matrice de diffusion dans la direction de propagation de l'onde plane excitatrice.

Les expressions très générales (Eq:II.25), (Eq:II.26) et (Eq:II.27) seront utiles dans la suite pour exprimer rapidement et simplement les sections efficaces d'interaction d'une particule avec une onde plane dans les cas particuliers de sphères ou d'ellipsoïdes de petite taille.

II.1.b Extinction, diffusion et absorption d'une onde plane par une sphère dans l'approximation quasi-statique

Nous allons étudier la réponse optique d'une sphère métallique dans l'approximation quasi-statique, c'est-à-dire lorsque la longueur d'onde λ du rayonnement incident (onde plane par la suite) est bien plus grande que les dimensions de la sphère (diamètre D).

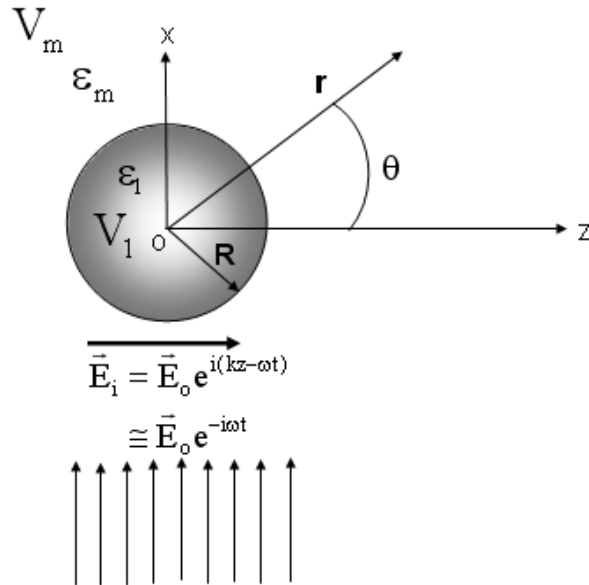


Figure II.6: Sphère excitée par une onde plane monochromatique dans l'approximation quasi-statique. Le champ électrique vu par la sphère est supposé uniforme, d'amplitude E_0 . V_1, V_m , ϵ_1 et ϵ_m sont les potentiels électriques et les constantes diélectriques associés à la sphère et au milieu extérieur respectivement. Par commodité le champ se propage selon Ox plutôt que Oz comme dans la figure précédente.

Dans ce cas on peut considérer que le champ électromagnétique appliqué est uniforme à chaque instant et en tout point du volume de l'objet considéré (pas d'effet de retard). La figure II.6 schématise la configuration étudiée. La sphère de rayon R est caractérisée par une constante diélectrique ϵ_1 a priori complexe. La constante diélectrique ϵ_m de la matrice hôte est réelle puisque ce milieu diélectrique est transparent dans notre domaine de fréquences ($n_m = \sqrt{\epsilon_m}$). Dans l'approximation quasi-statique et si la variation temporelle du champ appliqué est mise de côté, le problème revient à celui d'une sphère soumise à un champ uniforme \vec{E}_0 . Celui-ci est soluble exactement et l'on montre [10] que les potentiels dont dérivent les champs électriques prennent la forme:

$$\begin{cases} V_1(r, \theta) = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} E_o r \cos \theta \\ V_m(r, \theta) = -E_o r \cos \theta + R^3 E_o \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \frac{\cos \theta}{r^2} = V_i(r, \theta) + V_s(r, \theta) \end{cases} \quad (\text{Eq:II.28})$$

(ici le champ est appliqué selon l'axe Oz pour des commodités de calcul-voir figure II.6)

Compte tenu de la symétrie du problème, la dépendance angulaire azimutale ϕ n'intervient pas et on est ramené à un problème à 2 dimensions : r et θ . Le champ intérieur est uniforme $\vec{E}_1 = -\vec{\nabla}V_1 = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \vec{E}_o$ et, d'après l'expression de V_m ci-dessus, on voit que le champ total extérieur est la somme du champ incident dérivant de V_i et d'un champ additionnel \vec{E}_s dérivant de V_s . On remarque que V_s a la structure du potentiel généré par un dipôle car il peut s'écrire :

$$V_s(r, \theta) = R^3 E_o \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \frac{\cos \theta}{r^2} = \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\varepsilon_m r^3} \quad (\text{Eq:II.29})$$

si l'on définit le dipôle \vec{p} par :

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_m R^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \vec{E}_o \quad (\text{Eq:II.30})$$

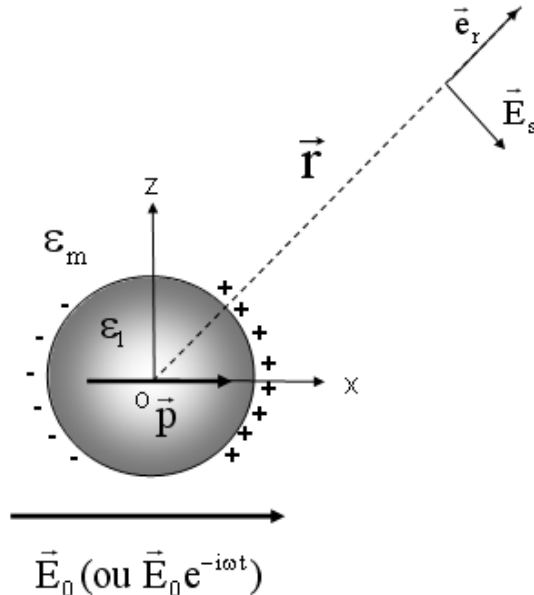


Figure II.7: Polarisation d'une sphère métallique soumise à un champ uniforme E_o . Si le champ est oscillant le dipôle rayonne un champ E_s . Ici le champ exciteur est polarisé selon Ox.

L'application du champ électrique \vec{E}_0 induit une polarisation de la sphère (Fig.II.7) et l'apparition d'une distribution de charge surfacique dont on peut montrer qu'elle vaut :

$$\sigma(\theta) = 3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} E_0 \cos \theta \quad (\text{Eq:II.31})$$

Elle est corrélée à l'apparition du dipôle \vec{p} . Tout se passe comme si le champ \vec{E}_s (Eq:II.23) superposé au champ incident \vec{E}_0 à l'extérieur de la particule était le champ créé par un dipôle classique dont l'expression serait donnée par (Eq:II.30). On peut écrire que: $\vec{p} = 3\varepsilon_m \alpha \vec{E}_0$ avec

$$\alpha = V \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \quad (\text{Eq:II.32})$$

(α est définie comme la *polarisabilité* de la sphère, le coefficient de proportionnalité entre le champ appliqué et le dipôle induit, $V=4/3\pi R^3$, est le volume de la particule).

Compte tenu de cette analogie et sachant que le champ appliqué \vec{E}_0 est en fait un champ oscillant à la pulsation ω ($\vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ voir figure II.7), on est ramené au problème bien connu du champ rayonné par un dipôle oscillant. C'est pour cette raison que l'approximation dite quasi-statique est souvent qualifiée d'approximation « dipolaire ». Si on exprime \vec{p} sous la forme $\vec{p} = 3\varepsilon_m \alpha \vec{E}_0 = 3\varepsilon_m \alpha E_0 e^{-i\omega t} \vec{e}_x$ (on suppose que le champ incident est ici polarisé selon Ox pour être en accord les notations de la partie a)), alors le champ diffusé s'exprime à grande distance sous une forme très générale comme celle évoquée dans le précédent paragraphe :

$\vec{E}_s \approx \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \vec{X} \vec{E}_i$ (voir Eq.II.23) avec $E_i = E_0 e^{i(kz - \omega t)}$ (z est la position du centre de la particule, $z=0$ dans les figures précédentes)

Ici, le vecteur diffusion \vec{X} aura la forme particulière [8] :

$$\vec{X} = \frac{ik^3}{4\pi} 3\alpha \vec{e}_r \times (\vec{e}_r \times \vec{e}_x) \quad (\text{Eq:II.33})$$

et correspondra aux éléments de la matrice de diffusion : $S_1 = \frac{-ik^3}{4\pi} 3\alpha$, $S_2 = \frac{-ik^3}{4\pi} 3\alpha \cos \theta$

et $S_3=S_4=0$.

Le formalisme général développé dans le paragraphe précédent nous permet d'établir l'expression des sections efficaces d'extinction, diffusion et absorption dans ce cas particulier. L'application du théorème optique (Eq:II.25) au cas présent (Eq:II.33) donne la section efficace d'extinction sous la forme très générale :

$$C_{\text{ext}} = 3k \text{Im}\{\alpha\} = 3kV \text{Im}\left\{\frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m}\right\} \quad (\text{Eq:II.34})$$

($\text{Im}\{\alpha\}$ désigne la partie imaginaire)

En appliquant la définition de C_{diff} (Eq:II.26), on établit que :

$$C_{\text{diff}} = \frac{3k^4}{2\pi} |\alpha|^2 = \frac{3}{2} k^4 V^2 \left| \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (\text{Eq:II.35})$$

Par la suite, $C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{diff}}$

On constate que toutes ces grandeurs s'expriment simplement en fonction de la polarisabilité de la sphère métallique. Ceci est très général dans l'approximation quasi-statique et sera utile pour exprimer la réponse optique de particules de petite taille mais non nécessairement sphériques.

Le point essentiel ici est de constater que la polarisation et par conséquent les différentes sections efficaces peuvent devenir très importantes si le terme commun à leur dénominateur s'annule ou prend des valeurs très faibles. Sachant que la constante diélectrique ϵ_1 du métal (Eq:II.5) dépend de la fréquence de l'onde excitatrice, on observera un phénomène de résonance lorsque :

$$|\epsilon_1 + 2\epsilon_m|^2 = [\text{Re}\{\epsilon_1(\omega)\} + 2\epsilon_m]^2 + \text{Im}\{\epsilon_1(\omega)\}_2^2 \quad (\text{Eq:II.36})$$

sera minimum

Si la composante imaginaire $\text{Im}\{\epsilon_1(\omega)\} \ll 1$ ou si sa dispersion $\partial \text{Im}\{\epsilon_1(\omega)\} / \partial \omega$ est minime, alors l'expression (Eq:II.36) peut s'annuler pour une pulsation $\omega = \omega_{\text{RPS}}$ telle que $\text{Re}\{\epsilon_1(\omega_{\text{RPS}})\} = -2\epsilon_m$. En écrivant la constante diélectrique du métal déterminée dans le cas des métaux nobles (Eq:II.8) et en utilisant le modèle de Drude pour expliciter la contribution des électrons libres (Eq:II.7), nous déduisons l'expression de la pulsation ω_{RPS} à la résonance:

$$\omega_{\text{RPS}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\text{Re}\{\epsilon^{(IB)}(\omega_{\text{RPS}})\} + 2\epsilon_m}} \quad (\text{Eq:II.37})$$

Dans l'approximation dipolaire, la pulsation ω_{RPS} est classiquement interprétée comme la pulsation propre d'oscillation du nuage électronique par rapport au réseau ionique de la nanoparticule. Un tel phénomène associé à une excitation collective des électrons au sein des nanoparticules métalliques est connu sous le nom de *résonance plasmon de surface* en raison du fait que la force de rappel qui intervient dans ce mouvement oscillatoire est principalement due aux charges localisées à la surface comme cela est illustré dans la figure II.7 [11].

En explicitant les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique du métal et le vecteur d'onde k , les sections efficaces d'extinction et de diffusion (Eq:II.34 et Eq:II.35) peuvent s'écrire:

$$\sigma_{\text{ext}}(\lambda) = 18\pi\epsilon_m^{3/2} \frac{V}{\lambda} \frac{\epsilon_1(\lambda)}{(\epsilon_R(\lambda) + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_1(\lambda))^2} \quad (\text{Eq:II.38})$$

$$\sigma_{\text{diff}}(\lambda) = 144\pi^4 \varepsilon_m^2 \left(\frac{V^2}{\lambda^4} \right) \frac{(\varepsilon_R(\lambda) - \varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_I(\lambda))^2}{(\varepsilon_R(\lambda) + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_I(\lambda))^2} \quad (\text{Eq:II.39})$$

Ici, $\varepsilon_R = \text{Re}\{\varepsilon\}$ et $\varepsilon_I = \text{Im}\{\varepsilon\}$ et l'on note C_{ext} et C_{diff} sous la forme plus usuelle σ_{ext} et σ_{diff} . On choisit d'exprimer la dépendance spectrale de ces grandeurs en fonction de la longueur d'onde. On retrouve la dépendance en $1/\lambda^4$ de σ_{diff} , caractéristique de la diffusion Rayleigh de particules nanométriques. Pour une même nanoparticule, le rapport des sections efficaces de diffusion et d'extinction est proportionnel au volume V :

$$\frac{\sigma_{\text{diff}}}{\sigma_{\text{ext}}} \propto \frac{V}{\lambda^3} \propto \left(\frac{R}{\lambda} \right)^3 \quad (\text{Eq:II.40})$$

Ainsi pour des nanoparticules telles que $R \ll \lambda$, c'est-à-dire dans l'approximation quasi-statique considérée jusqu'à présent, l'extinction est largement dominée par l'absorption et nous avons :

$$\sigma_{\text{abs}} \cong \sigma_{\text{ext}} \quad (\text{Eq:II.41})$$

II.1.c Illustrations : cas de nanoparticules de métaux nobles

Pour illustrer le formalisme présenté ci-dessus, nous avons calculé dans l'approximation dipolaire les différentes sections efficaces d'interaction avec la lumière pour des nanosphères d'or et d'argent de rayon $R = 10$ nm placées dans le vide $\varepsilon_m = 1$ et dont les valeurs des constantes diélectriques ont été tirées de deux sources différentes [2,6] (figures II.8 et II.9)

Pour cette taille de particules on estime être dans le régime quasi-statique.

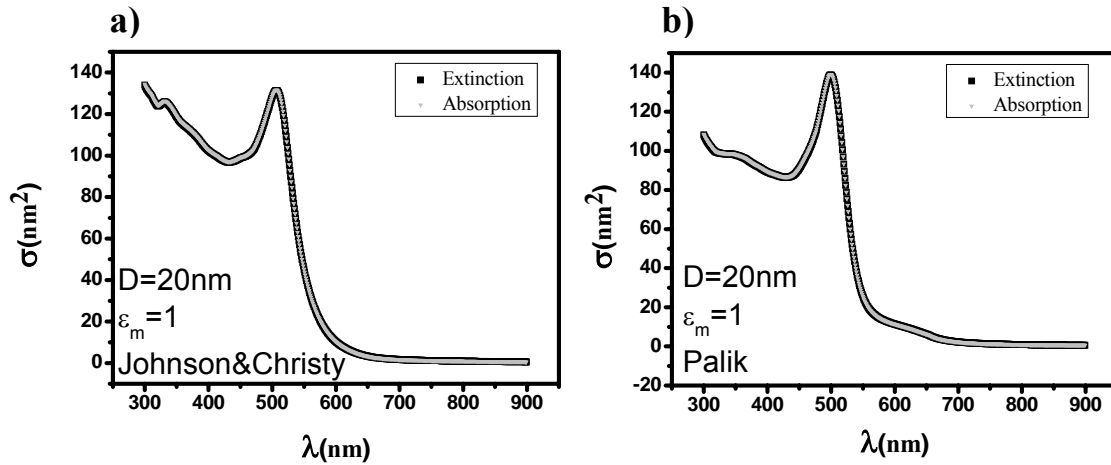


Figure II.8 : Sections efficaces d'extinction et d'absorption calculées dans l'approximation dipolaire pour une nanosphère d'or de diamètre 20 nm plongée dans le vide $\epsilon_m = 1$ avec les valeurs des tables de : a) Johnson & Christy [2] b) Palik [6].

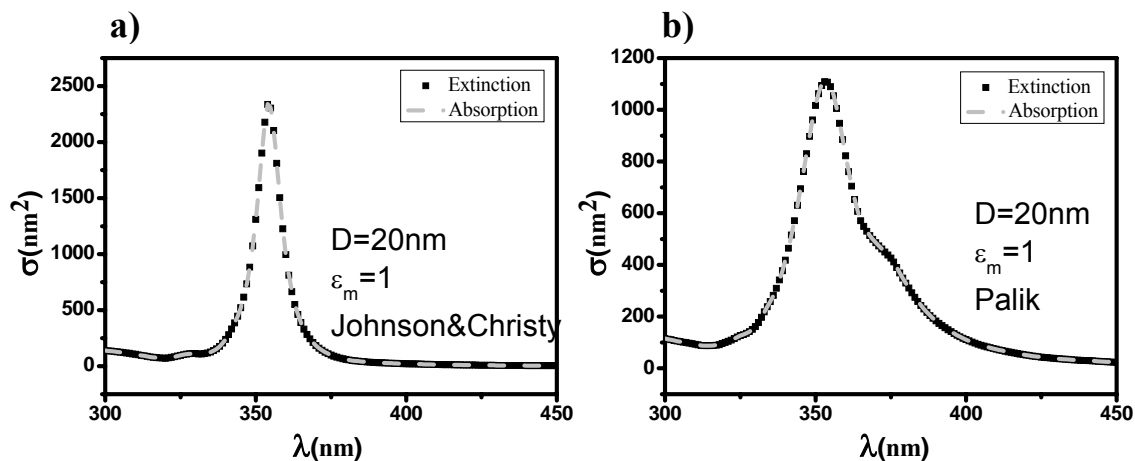


Figure II.9 : Sections efficaces d'extinction et d'absorption calculées dans l'approximation dipolaire pour une nanosphère d'argent de diamètre 20 nm plongée dans le vide $\epsilon_m = 1$ avec les valeurs des tables de : a) Johnson & Christy b) Palik.

Plusieurs commentaires peuvent être faits à propos de ces figures :

- 1) Le phénomène de résonance plasmon de surface se manifeste autour de 506 nm pour l'or et 354 nm pour l'argent. La position de la résonance de plasmon de surface est indépendante de la taille (Eq:II.37) et seule l'amplitude de σ_{ext} en dépend (Eq:II.38). D'autre part, on remarque que pour une taille donnée (ici D=20 nm), la section efficace d'extinction est plus grande pour l'argent que pour l'or (figures II.8 et II.9).

- 2) Dans l'approximation quasi-statique, on remarque que le spectre d'extinction (dans le cas de l'or et de l'argent) se superpose avec le spectre d'absorption pour une nanoparticule donnée. En effet, la section efficace de diffusion est proportionnelle au carré du volume de la nanoparticule (Eq:II.39). Lorsque la taille diminue ($D < \lambda/10$), l'absorption devient plus importante et domine l'extinction pour les petites tailles. Lorsque la taille augmente ($D > \lambda/10$), la diffusion devient plus importante et domine l'extinction pour les grosses tailles (voir II.2.3).
- 3) Dans le cas de l'or (figures II.8), on voit une forte absorption dans le proche Ultra-violet (300 nm – 450 nm). En effet, la résonance plasmon de surface se superpose aux transitions interbandes à partir de leur seuil de 2 eV (Voir II.1.2.c). Dans l'argent (figures II.9), cet effet n'est pas visible car la résonance de plasmon de surface apparaît dans une zone où la transition interbande est faible (le seuil des transitions interbandes dans le cas de l'argent est situé dans l'UV) (Voir II.1.2.c). Par suite, le spectre d'extinction dans le cas de l'argent présente une forme quasi-lorentzienne. La proximité de la résonance de plasmon avec les transitions interbandes dans le cas de l'or conduit à un élargissement de la résonance de plasmon de surface qui ne présente pas une forme quasi- Lorentzienne.

Nous avons utilisé deux tables (Johnson & Christy et Palik : donnant les valeurs de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie) pour calculer les spectres d'extinction et d'absorption (figures II.8 et II.9). On voit bien un écart entre les deux calculs. Dans le cas de l'or (figures II.8.a et II.8.b), l'effet interbande est plus significatif avec le table de Johnson & Christy. On note aussi un écart au niveau de la queue dans le rouge (au-delà de 600 nm) entre la réponse optique calculée avec le table de Johnson & Christy et celle calculée avec le table de Palik. Dans le cas de l'argent (figures II.9.a et II.9.b), la section efficace d'extinction donnée par Johnson & Christy est plus grande que celle donnée par Palik (environ un facteur 2). On voit aussi que la forme du spectre donnée par Johnson & Christy est plus lorentzienne que celui donnée par Palik.

II.2. Constante diélectrique d'un système confiné

Dans la description précédente, la fonction diélectrique des particules a été prise comme étant celle des solides massifs correspondants. Ceci explique par exemple l'absence d'effets de taille sur la valeur de la RPS dans l'approximation quasi-statique. En toute rigueur, on s'attend à ce que la fonction diélectrique effective des particules soit différente de celle du solide massif, essentiellement à cause du fait que le confinement et la présence d'une interface avec le milieu extérieur doivent introduire des modifications significatives. Le confinement peut être pris en compte dans le modèle de Drude en introduisant phénoménologiquement un terme effectif de collision des électrons libres avec les surfaces. Lorsque la taille de la particule est plus faible que le libre parcours moyen des électrons, la fréquence de collision avec les surfaces d'une sphère de rayon R est proportionnelle à ν/R , où ν est la vitesse de l'électron. Seuls les électrons proches du niveau de Fermi peuvent contribuer à ces collisions (du fait du principe d'exclusion de Pauli, des états finals libres doivent exister pour permettre la collision). La vitesse ν peut donc être prise égale à la vitesse de Fermi ν_F :

$$\nu_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m_{eff}}} \quad (\text{Eq:II.42})$$

Le taux de collision total s'écrit [4]:

$$\gamma(R) = \gamma_0 + g \frac{\nu_F}{R} \quad (\text{Eq:II.43})$$

où γ_0 est le taux de collisions électroniques intrinsèque (électron/électron et électron/phonon) du solide infini (voir paragraphe II.1.2.b) et le paramètre g est un facteur correctif sans dimension appelé coefficient de diffusion de surface. Sa valeur peut être estimée en fonction des modèles théoriques. Il est de l'ordre de 1 [4]. Typiquement, les temps

caractéristiques de collision $\frac{1}{\gamma_0}$ sont de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes (40 fs

pour Ag et 30 fs pour Au d'après [1]. On suppose alors que la contribution intrabande est donnée par une expression de type Drude avec un taux de collisions donné par (Eq:II.43). La contribution Drude (Eq:II.9) amortie s'écrit donc:

$$\begin{cases} \varepsilon_1^D(\omega, R) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2(R)} \\ \varepsilon_2^D(\omega, R) = \frac{\omega_p^2 \gamma(R)}{\omega(\omega^2 + \gamma^2(R))} \end{cases} \quad (\text{Eq:II.44})$$

La constante diélectrique du solide massif (II.11) s'écrit:

$$\varepsilon(\omega, \infty) = \underbrace{\varepsilon^D(\omega, \infty)}_{\text{Drude Massif}} + \varepsilon^{\text{IB}}(\omega, \infty) - 1 \quad (\text{Eq:II.45})$$

et la constante diélectrique d'un métal confiné:

$$\varepsilon(\omega, R) = \underbrace{\varepsilon^D(\omega, R)}_{\text{Drude Amortie}} + \varepsilon^{\text{IB}}(\omega, R) - 1 \quad (\text{Eq:II.46})$$

Les transitions interbandes étant peu modifiées pour des tailles jusqu'à 3 nm [12] alors $\varepsilon^{\text{IB}}(\omega, R) \approx \varepsilon^{\text{IB}}(\omega, \infty)$, on peut donc obtenir l'expression de la constante diélectrique d'un métal confiné $\varepsilon(\omega, R)$ à partir de (Eq:II.44) et d'une connaissance *a priori* de $\varepsilon^{\text{IB}}(\omega, \infty)$. Cette dernière peut être estimée en soustrayant de la constante diélectrique expérimentale (table) [2,6] la partie Drude massif théorique (Eq:II.9):

$$\varepsilon(\omega, R) \cong \varepsilon^D(\omega, R) + (\varepsilon_{\text{exp}}(\omega, \infty) - \varepsilon^D(\omega, \infty)) \quad (\text{Eq:II.47})$$

$$\varepsilon(\omega, R) \cong \varepsilon_{\text{exp}}(\omega, \infty) + \omega_p^2 \left(\frac{1}{\omega^2 + \gamma_0^2} - \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2(R)} \right) + i \frac{\omega_p^2}{\omega} \left(\frac{\gamma(R)}{\omega^2 + \gamma^2(R)} - \frac{\gamma_0}{\omega^2 + \gamma_0^2} \right) \quad (\text{Eq:II.48})$$

Dans le domaine optique, les fréquences sont telles que $\omega \gg \gamma(R)$ et γ_0 , l'expression de la constante diélectrique de métal confiné se réduit à:

$$\varepsilon(\omega, R) \approx \varepsilon_{\text{exp}}(\omega, \infty) + i \frac{(\omega_p)^2}{(\omega)^3} \left(g \frac{v_F}{R} \right) \quad (\text{Eq:II.49})$$

La constante g est de l'ordre de l'unité. Sa valeur et éventuellement sa dépendance en R est l'un des enjeux des études optiques sur les nanoparticules. La diminution de la taille a donc comme principal effet d'élargir et d'atténuer la bande de résonance de plasmon de surface.

II.2.a Elargissement de la résonance de plasmon de surface

En ce qui concerne la largeur de la résonance plasmon de surface, des multiples phénomènes vont jouer sur son évolution avec de la taille des particules. Parmi ceux-ci, les effets « intrinsèques » sont ceux qui ne dépendent pas de l'environnement de la particule et qui, dans la plupart des cas, conduisent à un élargissement de la bande de résonance lorsque la taille diminue. Pour une particule unique, la largeur de la résonance reflète la durée de vie de l'excitation collective, elle lui est inversement proportionnelle. Tous les processus de collisions des électrons (électron-électron, électron-phonon, ...) vont limiter la durée de vie du plasmon en contribuant à la dissipation de son énergie. Pour une nanoparticule de diamètre plus petit, le libre parcours moyen des électrons est limité par l'existence d'une surface [11]. Les chocs inélastiques d'un électron au niveau de la surface de la particule métallique sont pris en compte phénoménologiquement par un terme inversement proportionnel à la taille de la nanoparticule qui s'ajoute au taux de collision électronique du métal massif (Eq:II.43). Ce phénomène se traduit par un élargissement et un amortissement de la bande de résonance plasmon suivant une loi en g/R .

Les figures II.10 et II.11 montrent des calculs de la section efficace d'extinction pour des sphères d'or et d'argent de 20 nm plongées dans le vide (voir Figs.II.8 et II.9) mais en utilisant une fonction diélectrique modifiée pour tenir compte du confinement.

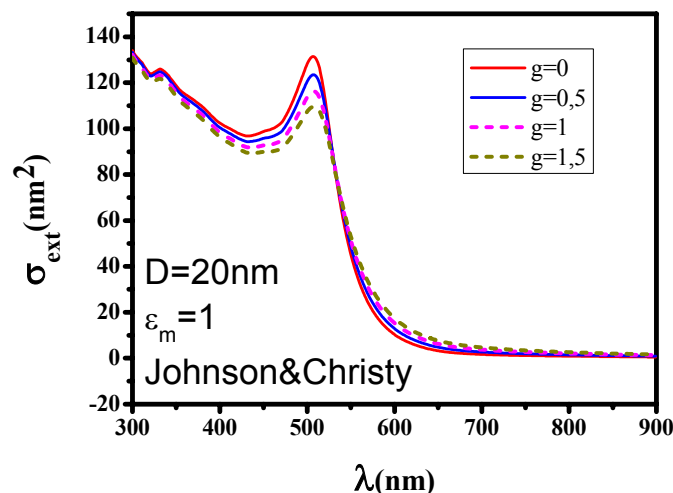


Figure II.10 : Calculs des sections efficaces d'extinction dans l'approximation dipolaire pour une nanoparticule d'or de 20 nm de diamètre dans une matrice diélectrique $\epsilon_m = 1$ pour trois valeurs du coefficient de diffusion de surface $g = 0$, $g = 0,5$, $g = 1$ et $g=1,5$ avec les valeurs des tables de Johnson & Christy.

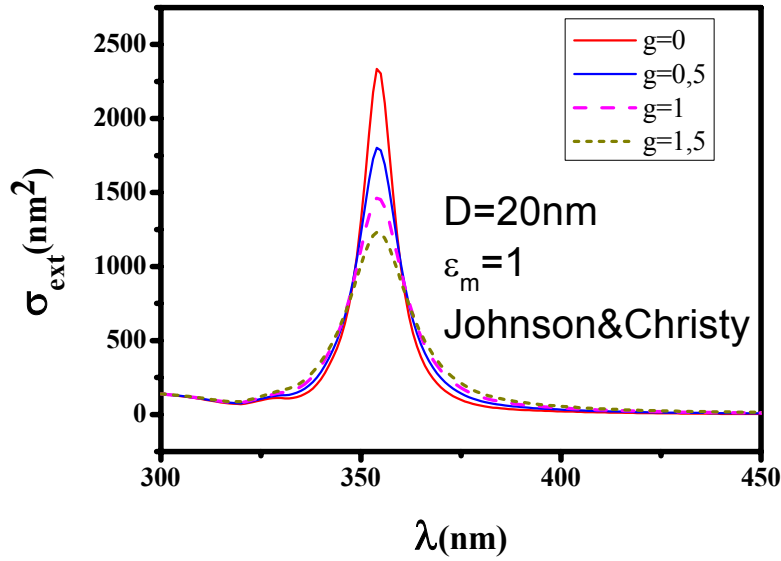


Figure II.11 : Calculs des sections efficaces d'extinction dans l'approximation dipolaire pour une nanoparticule d'or de 20 nm de diamètre dans une matrice diélectrique $\epsilon_m = 1$ pour trois valeurs du coefficient de diffusion de surface $g = 0$, $g = 0,5$, $g = 1$ et $g=1,5$ avec les valeurs des tables de Johnson & Christy.

Pour discuter ces figures, il faut remarquer que le profil des spectres est donné par la relation (Eq:II.38) dans laquelle est introduite la valeur modifiée de la constante diélectrique de la particule (Eq:II.47). La forme analytique est très complexe. Dans le cas où la résonance de plasmon est éloignée du seuil interbande (comme l'argent), il est possible de montrer que le spectre adopte un profil quasi-lorentzien dont on peut exprimer la largeur à mi-hauteur de façon approximative sous la forme [13,14] :

$$\Gamma \cong \gamma_0 + g \frac{V_F}{R} + \left(\frac{\omega_{RPS}^3}{\omega_p^2} \right) \epsilon_I^{IB}(\omega_{RPS}) = \gamma(R) + \left(\frac{\omega_{RPS}^3}{\omega_p^2} \right) \epsilon_I^{IB}(\omega_{RPS}) \quad (\text{Eq:II.50})$$

La largeur de la résonance ne dépend donc pas uniquement du taux de collision électronique modifié mais également de la partie imaginaire de la fonction diélectrique inter-bandes au voisinage de la résonance plasmon. Pour l'argent avec $g=1$ et $R=10$ nm, on estime $\gamma_0 \cong 2.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ($\tau=40\text{fs}$) et $g \frac{V_F}{R} \cong 1.4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Ces deux termes contribuent à une largeur spectrale $\Delta\lambda \cong 7$ nm autour de 400 nm. Ceci est compatible avec la figure II.11 et indique que le troisième terme de (Eq:II.50) contribue peu pour l'argent comme prévu. Dans ce cas, une augmentation de g est sensible sur la largeur du spectre. Dans le cas de l'or (FigureII.10), si on fait l'hypothèse que (Eq:II.50) reste à peu près valide, alors on pourrait montrer que la

proximité des transitions interbandes avec la résonance de plasmon contribue fortement à la largeur observée, ce qui explique aussi pourquoi celle-ci est moins sensible à la valeur de g que dans le cas de l'argent.

II.2.b Effet de la matrice extérieure sur la résonance plasmon de surface

A partir de l'expression (Eq:II.38) il est clair que la position spectrale de la résonance plasmon de surface ne présente pas de dépendance en taille. En toute rigueur, ceci n'est pas exactement vrai si l'on modifie la constante diélectrique de la particule en introduisant une dépendance en taille du terme de collisions (Eq:II.48) mais l'effet induit est surtout sensible sur la largeur de la résonance. Par contre, l'énergie de la résonance plasmon peut être très sensible à la valeur de ϵ_m . Pour un métal donné, elle peut être modifiée par son environnement par l'intermédiaire de sa constante diélectrique ϵ_m . Elle se déplacera vers le rouge pour des matrices de ϵ_m croissants (voir Eq:II.37). La section efficace d'extinction d'une nanoparticule d'argent ou d'or dans différents environnements a été calculée (Figures II.12 et II.13). La constante diélectrique utilisée pour la nanoparticule métallique a été déduite de celle du métal massif en ajoutant une contribution de surface avec $g = 1$ (Eq: II.48).

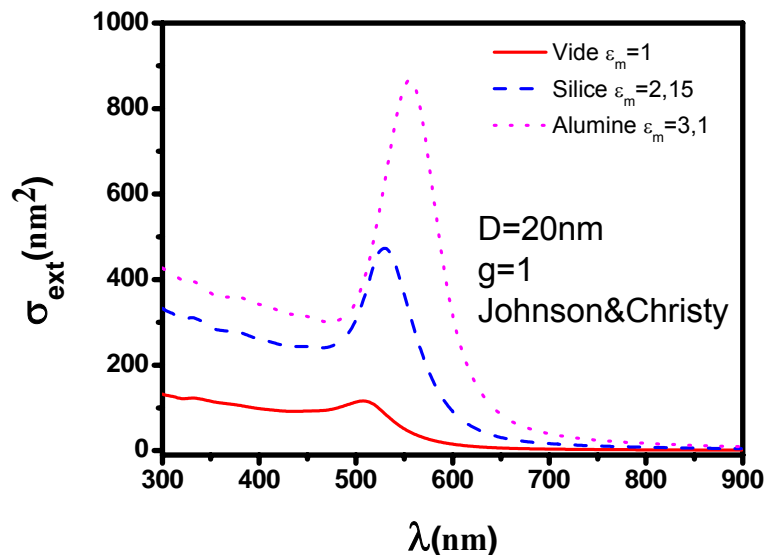


Figure II.12 : Section efficace d'extinction d'une nanoparticule d'or ($D = 20$ nm) calculées dans l'approximation quasi-statique dans différents environnements : vide ($\epsilon_m = 1$), silice ($\epsilon_m = 2,15$) et alumine ($\epsilon_m = 3,1$). Le coefficient g du terme de surface (Eq. II.23) est pris égal à 1.

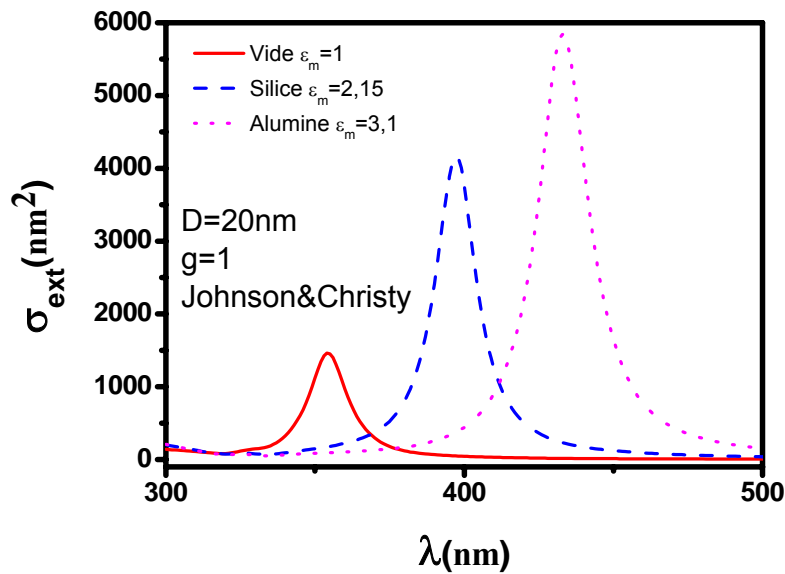


Figure II.13 : Section efficace d'extinction d'une nanoparticule d'argent ($D = 20$ nm) calculées dans l'approximation quasi-statique dans différents environnements : vide ($\epsilon_m = 1$), silice ($\epsilon_m = 2,15$) et alumine ($\epsilon_m = 3,1$). Le coefficient g du terme de surface (Eq. II.23) est pris égal à 1.

Le déplacement vers le rouge des résonances est effectivement corrélé à l'augmentation de la constante diélectrique du milieu extérieur. Il faut remarquer que cet effet est plus visible dans le cas de l'argent que dans celui de l'or. Pour ce dernier, la proximité immédiate du seuil de transitions inter-bandes a pour effet de venir « bloquer », atténuer et élargir la résonance plasmon lorsque celle-ci est décalée vers les petites longueurs d'onde (voir paragraphe II.2.2.b). Une augmentation de ϵ_m a donc un effet moins sensible pour l'or que pour l'argent.

II.2.c Effet de forme

Jusqu'à présent, nous avons considéré des nanoparticules sphériques. Expérimentalement, nous sommes souvent amenés à étudier des particules déformées qui adoptent en première approximation des formes ellipsoïdales de révolution. A partir du formalisme général développé dans le paragraphe II.2.1.b à partir de la notion de polarisabilité des particules, nous allons établir ici les formules générales des sections efficaces d'extinction pour des ellipsoïdes dans l'approximation quasi-statique et discuter l'effet des déformations sur la réponse optique.

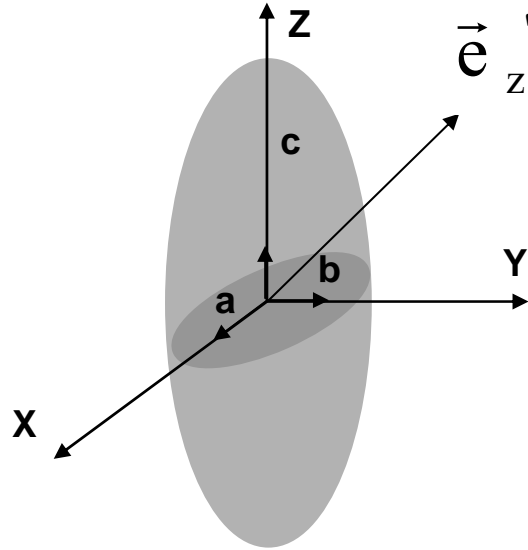


Figure II.14. Schéma général d'un ellipsoïde d'axes $a \neq b \neq c$ (\vec{e}_z' donne la direction de polarisation du champ électrique de l'onde incidente).

Dans l'approximation dipolaire et par analogie au cas de la sphère, il est possible de montrer que la polarisabilité $\alpha_{x,y,z}$ d'un ellipsoïde lorsqu'un champ électrique lui est appliqué selon l'une des directions x, y ou z, vaut [8]:

$$\alpha_{x,y,z} = \frac{4\pi}{3} abc \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{3\epsilon_m + 3L_{x,y,z}(\epsilon_1 - \epsilon_m)} \quad (\text{Eq:II.51})$$

Pour arriver à ce résultat, les équations de Maxwell sont résolues dans un système de coordonnées non plus sphériques mais ellipsoïdales. L'établissement des conditions de continuité à l'interface entre la particule et le milieu extérieur permet d'exprimer les potentiels électriques dans chaque région et d'identifier le dipôle équivalent, responsable du champ diffusé.

Les facteurs géométriques $L_{x,y,z}$ sont définis par :

$$\begin{cases} L_x = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(t+a^2)^{3/2}(t+b^2)^{1/2}(t+c^2)^{1/2}} \\ L_y = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(t+b^2)^{3/2}(t+a^2)^{1/2}(t+c^2)^{1/2}} \\ L_z = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(t+c^2)^{3/2}(t+a^2)^{1/2}(t+b^2)^{1/2}} \end{cases} \quad (\text{Eq:II.52})$$

$$L_x + L_y + L_z = 1 \quad (\text{Eq:II.53})$$

Dans le cas général, le champ appliqué \vec{E}_0 (supposé linéairement polarisé) est orienté de manière quelconque par rapport aux axes de l'ellipsoïde (vecteur directeur \vec{e}'_z dans la figure II.14). Le dipôle induit par \vec{E}_0 peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \vec{p} &= 3\epsilon_m (\alpha_x E_0^x \vec{e}_x + \alpha_y E_0^y \vec{e}_y + \alpha_z E_0^z \vec{e}_z) \\ &= 3\epsilon_m (\alpha_x (\vec{e}'_z \cdot \vec{e}_x) \vec{e}_x + \alpha_y (\vec{e}'_z \cdot \vec{e}_y) \vec{e}_y + \alpha_z (\vec{e}'_z \cdot \vec{e}_z) \vec{e}_z) E_0 \end{aligned} \quad (\text{Eq:II.54})$$

La projection de \vec{p} selon la direction de \vec{E}_0 vaudra :

$$\vec{p}' = (\vec{p} \cdot \vec{e}'_z) \vec{e}'_z = 3\epsilon_m (\alpha_x (\vec{e}'_z \cdot \vec{e}_x)^2 + \alpha_y (\vec{e}'_z \cdot \vec{e}_y)^2 + \alpha_z (\vec{e}'_z \cdot \vec{e}_z)^2) \vec{E}_0 \quad (\text{Eq:II.55})$$

avec

$$(\vec{e}'_z \cdot \vec{e}_x)^2 + (\vec{e}'_z \cdot \vec{e}_y)^2 + (\vec{e}'_z \cdot \vec{e}_z)^2 = 1 \quad (\text{Eq:II.56})$$

Par analogie avec le problème de la sphère traité plus haut, on peut exprimer les sections efficaces sous la forme :

$$\sigma_{\text{ext}} = 3k \text{Im} \left\{ \alpha_x (\vec{e}'_z \cdot \vec{e}_x)^2 + \alpha_y (\vec{e}'_z \cdot \vec{e}_y)^2 + \alpha_z (\vec{e}'_z \cdot \vec{e}_z)^2 \right\} \quad (\text{Eq:II.57})$$

$$\sigma_{\text{diff}} = \frac{3k^4}{2\pi} \left\{ |\alpha_x|^2 (\vec{e}'_z \cdot \vec{e}_x)^2 + |\alpha_y|^2 (\vec{e}'_z \cdot \vec{e}_y)^2 + |\alpha_z|^2 (\vec{e}'_z \cdot \vec{e}_z)^2 \right\} \quad (\text{Eq:II.58})$$

$$\sigma_{\text{abs}} = \sigma_{\text{ext}} - \sigma_{\text{diff}} \cong \sigma_{\text{ext}} \quad (\text{Eq:II.59})$$

Quelques cas particuliers :

- 1) pour la sphère on aura $a=b=c$, $L_{x,y,z}=1/3$ et $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$ et l'on retrouve les résultats du paragraphe II.2.
- 2) pour des ellipsoïdes de révolution (sphéroïdes), deux axes peuvent avoir la même longueur. Supposons $a=c$ dans la figure II.14.

Si le troisième axe b est plus grand que a (ou c), alors on parle d'ellipsoïde prolata (forme de cigare) :

$\alpha_x = \alpha_z \neq \alpha_y$ et $L_x = L_z \neq L_y$. Si l'on envisage le cas rencontré fréquemment dans les expériences où l'ellipsoïde est posée sur une surface avec l'axe z normal à

cette surface et où la lumière est envoyée en incidence normale à la surface (vecteur \vec{e}'_z dans le plan xy), on peut écrire:

$$\sigma_{\text{ext}} = 3k \text{Im} \left\{ \alpha_x (\vec{e}'_z \cdot \vec{e}'_x)^2 + \alpha_y (\vec{e}'_z \cdot \vec{e}'_y)^2 \right\} \quad (\text{Eq:II.60})$$

Si la direction de polarisation du champ électrique fait un angle Φ avec celle du grand axe de l'ellipsoïde, alors :

$$\sigma_{\text{ext}} = 3k \text{Im} \left\{ \alpha_x \sin^2 \Phi + \alpha_y \cos^2 \Phi \right\} \quad (\text{Eq:II.61})$$

Si le champ est polarisé aléatoirement, ou les ellipsoïdes orientées aléatoirement :

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{3k}{2} \text{Im} \left\{ \alpha_x + \alpha_y \right\} \quad (\text{Eq:II.62})$$

Dans le cas où c'est l'axe b qui est plus court que l'axe a (ou c), on parle d'ellipsoïde oblate (forme de soucoupe aplatie). Si elle est étudiée déposée sur une surface, alors c'est son petit axe selon z qui sera normal à celle-ci et le même type de remarques que précédemment peut être fait.

3) Un cas important est celui d'une excitation par un champ électrique polarisé colinéairement avec un des axes principaux de l'ellipsoïde. On montre que l'on peut écrire :

$$\sigma_{\text{ext}}^{x,y,z} = \frac{2\pi\epsilon_m^{3/2} V}{L_{x,y,z}^2 \lambda} \frac{\epsilon_I}{\left(\epsilon_R + \frac{1-L_{x,y,z}}{L_{x,y,z}} \epsilon_m \right)^2 + (\epsilon_I)^2} \quad (\text{Eq:II.63})$$

avec $V = \frac{4}{3} \pi abc$ le volume de l'ellipsoïde.

Suivant la direction de polarisation $i=x,y$ ou z , la longueur d'onde de résonance λ_{RPS}^i est approximativement déterminée par la relation:

$$L_i \epsilon_R (\lambda_{\text{RPS}}^i) + (1 - L_i) \epsilon_m \cong 0 \quad (\text{Eq:II.64})$$

qui est l'équivalent de la relation (Eq:II.36) pour la sphère.

Un parallèle avec l'expression (Eq:II.37) de la fréquence de plasmon de surface pour une sphère, on établit que pour un ellipsoïde :

$$\omega_{RPS}^{x,y,z} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\operatorname{Re}\{\varepsilon^{(IB)}(\omega_{RPS})\} + \frac{(1-L_{x,y,z})}{L_{x,y,z}} \varepsilon_m}} \quad (\text{Eq:II.65})$$

Si l'on se restreint au cas d'un ellipsoïde de révolution de type « prolata » (le cas « oblate » en découle directement) alors $L_x=L_z$ et L_y ne dépendent que de son rapport d'aspect $\eta = \frac{a}{b}$ ($a=c$). L_z s'écrit en fonction de l'ellipticité e des sphéroïdes, définie par $e^2 = 1 - \eta^2$:

$$L_y = \frac{(1-e^2)}{e^2} \left[-1 + \frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) \right] \text{ et } L_{x,z} = \frac{1-L_y}{2} \quad (\text{Eq:II.66})$$

On voit donc que moins la particule est sphérique, plus le rapport d'aspect et L_y diminuent alors que $L_x=L_z$ augmente. Par conséquent, et d'après (Eq:II.66), la fréquence de résonance selon le grand axe ω_{RPS}^z sera d'autant plus décalée vers le rouge par rapport à celle de la sphère de même volume que l'excentricité sera importante. La situation est inversée pour le petit axe.

Les figures II.15 et II.16 illustrent l'évolution de la RPS en fonction de la forme de l'ellipsoïde dans le cas d'une nanoparticule d'or et d'argent respectivement. Les sections efficaces sont calculées d'après l'équation (Eq:II.63) pour un ellipsoïde prolata dont le volume est équivalent à celui d'une nanoparticule de 20 nm piégée dans le vide ($\varepsilon=1$) 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 résonance plasmon de surface d'une sphère de même volume. La différence entre les deux est plus marquée en diminuant le rapport d'aspect η , comme cela se voit sur les figures II.15 et II.16 pour $\eta = 0,9$ 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. Dans le cas de l'or et avec le rapport d'aspect $\eta = 0,4$, on trouve que le mode selon le petit axe est plus large que celui selon le grand axe car le couplage avec les transitions interbandes devient plus fort (voir II.2.2.c).

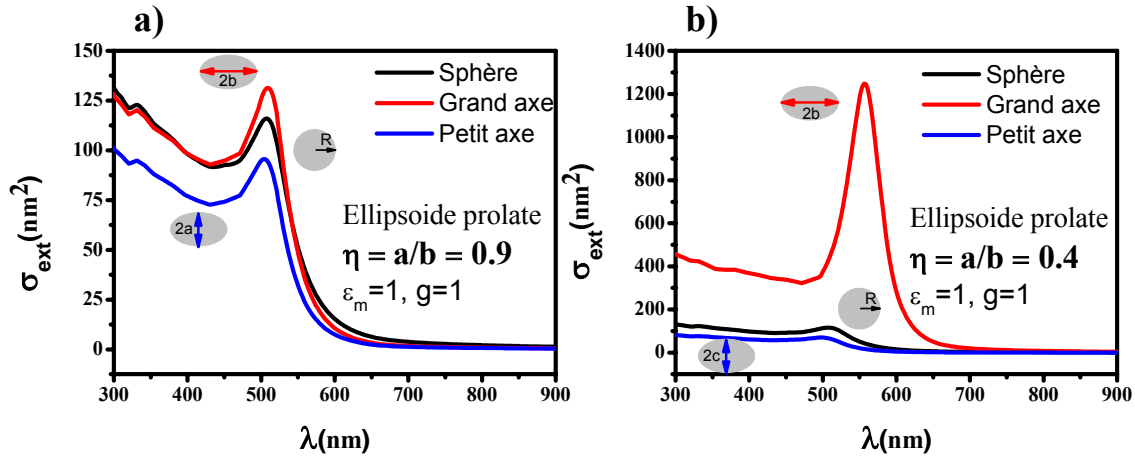


Figure II.15 : Spectres d’extinction calculés à partir de (Eq:II.63) pour une nanoparticule d’or de forme prolate pour deux valeurs du rapport d’aspect : a) $\eta=0,9$, b) $\eta=0,4$. La nanoparticule est placée dans le vide $\epsilon_m = 1$. Le coefficient g du terme de surface est pris égal à 1.

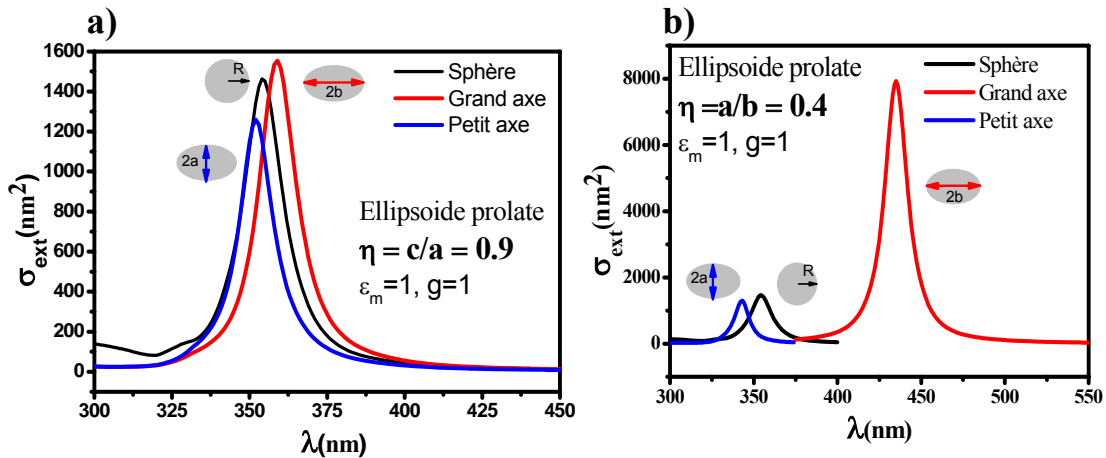


Figure II.16 : Spectres d’extinction calculés à partir de (Eq:II.63) pour une nanoparticule d’argent de forme prolate pour deux valeurs du rapport d’aspect : a) $\eta=0,9$, b) $\eta=0,4$. La nanoparticule est placée dans le vide $\epsilon_m = 1$. Le coefficient g du terme de surface est pris égal à 1.

II.2.d Effet de la composition chimique des particules

Un dernier aspect important concernant la structure de la résonance de plasmon est celui de systèmes mixtes mettant en jeu plusieurs éléments au sein de la particule. Le premier cas est celui d’alliages bimétalliques homogènes. Ils peuvent être modélisés en introduisant pour l’alliage une fonction diélectrique effective obtenue en moyennant celles des éléments en présence en fonction de leur fraction volumique relative. Ceci a été largement évoqué dans la

littérature [15-19]. Compte tenu des expériences menées actuellement, nous nous intéresserons plutôt à une seconde situation où les particules présentent une ségrégation chimique entre deux éléments : elles sont constituées d'un cœur métallique (fonction diélectrique ε_1) et sont enrobées par une coquille d'un autre élément (oxyde ou métal-fonction diélectrique ε_2).

Dans le chapitre 4, nous allons par exemple étudier la réponse optique expérimentale de nanoparticules d'argent de diamètre inférieur à 50 nm encapsulées d'une couche de silice de 5 nm d'épaisseur moyenne. Il est donc utile ici de présenter le formalisme théorique permettant de rendre compte des spectres expérimentaux. Nous considérerons une particule de structure « cœur-coquille » placée dans un milieu non absorbant de constante diélectrique ε_m . Nous nous placerons toujours dans l'approximation quasi statique et nous choisirons la géométrie la plus générale permettant un calcul analytique, la géométrie ellipsoïdale.

Celle-ci est schématisée dans la figure II.17 dans le cas le plus général. L'ellipsoïde intérieure a pour demi-axes a , b et c selon les directions x , y et z (voir Fig.II.14). L'ellipsoïde extérieur définissant la coquille a les mêmes foyers que celle définissant le cœur pour permettre un calcul analytique. Ses demi-axes ont pour longueur a' , b' et c' . ($a'^2 = a^2 + t$, $b'^2 = b^2 + t$ et $c'^2 = c^2 + t$).

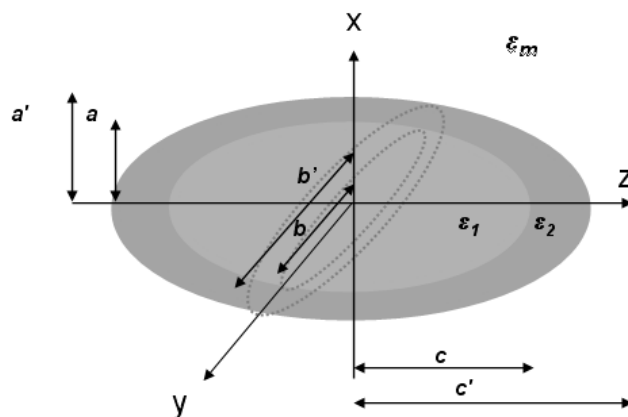


Figure II.17 : Ellipsoïde métallique de fonction diélectrique ε_1 enrobé par une couche de fonction diélectrique ε_2 dans une matrice non-absorbante de fonction diélectrique réelle ε_m .

Tout comme la simple ellipsoïde, il est possible, par un choix adéquat de système de coordonnées, de trouver une expression analytique des polarisabilités d'un ellipsoïde à deux couches selon chacun des trois axes. Ce calcul est détaillé dans [8].

On établit ainsi :

$$\alpha_{x,y,z} = V \left\{ \frac{\{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(L_{x,y,z} - pL'_{x,y,z})] + p\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\}}{\{\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(L_{x,y,z} - pL'_{x,y,z})\} \cdot \{\varepsilon_m + (\varepsilon_2 - \varepsilon_m)L'_{x,y,z}\} + pL'_x \varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \right\} \quad (\text{Eq:II.67})$$

La section efficace d'extinction de nanoparticule selon chaque axe principal de l'ellipsoïde s'écrit:

$$\begin{aligned} \sigma_{ext}^{x,y,z} &= k \text{Im} \{ \alpha_{x,y,z} \} \\ &= \frac{2\pi}{\lambda} \varepsilon_m^{1/2} \text{Im} \left\{ 3V \left\{ \frac{\{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(L_{x,y,z} - pL'_{x,y,z})] + p\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\}}{\{\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(L_{x,y,z} - pL'_{x,y,z})\} \cdot \{\varepsilon_m + (\varepsilon_2 - \varepsilon_m)L'_{x,y,z}\} + pL'_x \varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \right\} \right\} \end{aligned} \quad (\text{Eq.II.68})$$

où $V = \frac{4\pi(a'b'c')}{3}$ est le volume de l'ellipsoïde externe et $p = \frac{(abc)}{(a'b'c')}$ la fraction volumique

occupée par l'ellipsoïde interne. $L_{x,y,z}$ et $L'_{x,y,z}$ sont les coefficients géométriques des ellipsoïdes interne et externe dans la direction des axes x,y, et z tels qu'ils ont été définis plus haut pour l'ellipsoïde simple (Eq:II.52). La section efficace de diffusion s'exprime en fonction des différentes polarisabilités à partir de (Eq:II.35).

De ce cas très général, on déduit aisément le cas d'une particule « cœur-coquille » de symétrie sphérique en posant ($a = b = c = R_c$) et ($a' = b' = c' = R_s$) avec $L_i = L'_i = 1/3$ (Figure II.18).

La section efficace d'extinction s'écrit alors:

$$\sigma_{ext} = \frac{8\pi^2}{\lambda} \varepsilon_m^{1/2} \text{Im} \frac{R_s^3 [R_c^3 (\varepsilon_m + 2\varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + R_s^3 (\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)(\varepsilon_m - \varepsilon_2)]}{2R_c^3 (\varepsilon_m - \varepsilon_2)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - R_s^3 (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)} \quad (\text{Eq:II.69})$$

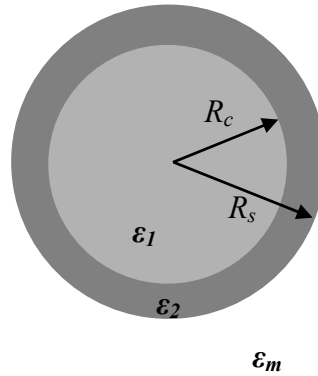


Figure II.18: Sphère métallique à deux couches concentriques, de rayons R_c et R_s , de fonctions diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 , enrobée de matrice non-absorbante de fonction diélectrique réelle ϵ_m .

La figure II.19 présente les spectres d'extinction calculés à partir de l'équation (Eq:II.69) pour une nanoparticule d'argent enrobée par une couche de silice et placée dans le vide ($\epsilon_m=1$). En augmentant l'épaisseur de couche de silice, on observe que l'amplitude de la résonance plasmon de surface augmente avec un déplacement vers le rouge.

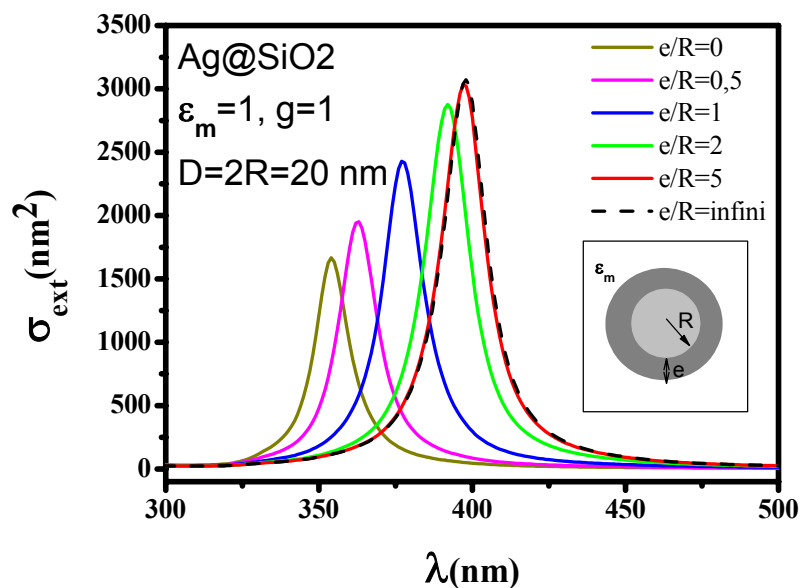


Figure II.19 Spectres d'extinction calculés à partir de (Eq:II.69) pour une nanoparticule d'argent de diamètre $D=2R$ enrobée par une couche de silice d'épaisseur e et placée dans le vide $\epsilon_m = 1$. Les spectres varient en fonction du rapport e/R . Le coefficient g du terme de surface est pris égal à 1.

Le point important ici est qu'à partir d'une certaine épaisseur de la coquille par rapport au coeur métallique, tout se passe comme si la réponse de la nanoparticule était celle d'une

nanoparticule d'argent de rayon R placée dans un milieu homogène infini de constante diélectrique $\epsilon_m = \epsilon_2$ (courbe en pointillées dans la figure II.19). Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 5 à propos de l'étude de particules d'argent enrobées dans de la silice.

II.3. Au delà de l'approximation dipolaire: la théorie de Mie

La description quasi-statique développée auparavant n'est strictement valable que dans la limite où $k \approx 0$. Elle donne une bonne approximation lorsque $kR \ll 1$. Par exemple, lorsque $R \cong \lambda$ le champ électrique appliqué varie spatialement sur le volume de la particule. La distribution de charges surfaciques n'a plus nécessairement la structure dipolaire obtenue pour un champ uniforme et des contributions multipolaires d'ordres plus élevés sont à prendre en compte (figure II. 20).

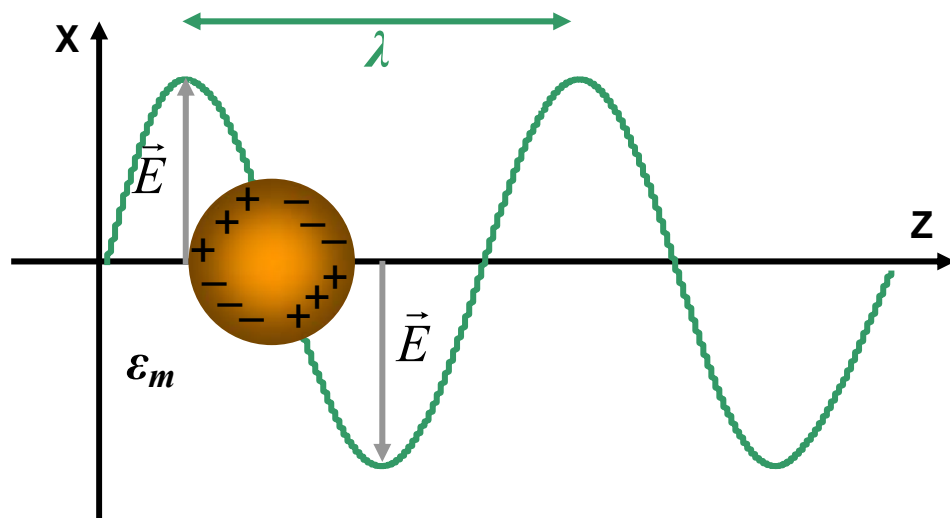


Figure II.20 : Inhomogénéité de la polarisation dans une particule de grande taille et apparition d'une contribution quadripolaire.

On peut se demander quelle est plus précisément la borne supérieure de kR au dessus de laquelle elle n'est plus valide. Pour cela nous présentons ici, de manière succincte le formalisme de la théorie de Mie qui donne un calcul général exact de la réponse optique d'une particule sphérique de diamètre quelconque, dans une gamme de tailles où kR n'est plus limité et peut être supérieur à l'unité. En 1908, Gustav Mie a en effet développé une théorie

de l'interaction d'une onde électromagnétique avec une nanoparticule métallique sphérique homogène basée sur un développement multipolaire du champ électromagnétique. Ce modèle lui a permis d'expliquer le spectre d'absorption de suspensions colloïdales de particules d'or dans de l'eau [20].

II.3.a Formalisme

Nous introduisons ici le rapport M des indices de réfraction de la nanoparticule et du milieu diélectrique extérieur et χ , le paramètre de taille sans dimension :

$$M^2 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} = \left(\frac{n}{n_m} \right)^2 \text{ et } \chi = kR = \frac{2\pi n_m R}{\lambda} \quad (\text{Eq:II.70})$$

où k est le vecteur d'onde de l'onde incidente dans le vide et R est le rayon de la nanoparticule sphérique. L'objet de cette partie est de calculer par la théorie de Mie les sections efficaces d'extinction et de diffusion d'une nanoparticule sphérique homogène de diamètre D et de fonction diélectrique ε baignant dans un milieu linéaire, homogène et isotrope de fonction diélectrique ε_m . Les symétries du système et la forme probable de l'onde diffusée incitent à prendre les coordonnées sphériques (Figure II.5).

En tout point de l'espace, le champ électromagnétique $\{\vec{E}, \vec{H}\}$ est décrit par les équations de Maxwell [8]. En absence de charges libres et de courants libres, la dépendance temporelle harmonique des champs, permet de les écrire :

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \varepsilon \vec{E} = 0 & \text{(a)} \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} = i\omega \mu \vec{H} & \text{(b)} \\ \vec{\nabla} \cdot \mu \vec{H} = 0 & \text{(c)} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} = -i\omega \varepsilon \vec{E} & \text{(d)} \end{cases} \quad (\text{Eq:II.71})$$

où ε est la permittivité diélectrique et μ la perméabilité magnétique du milieu. Le matériau est supposé isotrope, ε et μ sont alors des quantités scalaires. Le champ électromagnétique vérifie alors les équations d'ondes (équations de Helmholtz):

$$\begin{cases} \vec{\nabla}^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = \vec{0} \\ \vec{\nabla}^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = \vec{0} \end{cases} \quad (\text{Eq:II.72})$$

avec $k^2 = \epsilon\mu\omega^2$.

Compte tenu de la symétrie sphérique du problème (Figure II. 5), on choisit d'utiliser les systèmes de coordonnées sphériques et de développer les champs électromagnétiques sur une base de fonctions vectorielles $\{\vec{M}(r, \theta, \phi), \vec{N}(r, \theta, \phi)\}$. Ces fonctions vectorielles peuvent être générées à partir d'une fonction scalaire $\Psi(r, \theta, \phi)$ vérifiant elle-même l'équation de propagation :

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (\text{Eq:II. 73})$$

On définit ainsi les fonctions vectorielles indépendantes \vec{M} et \vec{N} par les relations :

$$\vec{M} = \vec{\nabla} \times (\vec{r}\psi) \quad \text{et} \quad \vec{N} = \frac{\nabla \times \vec{M}}{k} \quad (\text{Eq:II.74})$$

où \vec{r} est le rayon vecteur.

\vec{M} et \vec{N} ont les propriétés requises pour exprimer le champ électromagnétique :

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{M} = 0 \\ \vec{\nabla}^2 \vec{M} + k^2 \vec{M} = 0 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{N} = 0 \\ \vec{\nabla}^2 \vec{N} + k^2 \vec{N} = 0 \end{cases} \quad (\text{Eq:II.75})$$

La détermination de \vec{E} et \vec{H} en coordonnées sphériques est donc ramenée à la résolution de l'équation scalaire (Eq:II.73) dans le même système:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (\text{Eq:II.76})$$

où l'on recherche des solutions de la forme:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (\text{Eq:II.77})$$

L'équation aux dérivées partielles (Eq:II.76) peut alors être séparée en un système de trois équations différentielles ordinaires:

$$\begin{cases} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0 \\ \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta = 0 \\ \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R = 0 \end{cases} \quad (\text{Eq:II.78})$$

Les solutions indépendantes, de parité différente, prennent la forme suivante :

$$\begin{cases} \Psi_{nm}^p = \cos(m\varphi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \\ \Psi_{nm}^i = \sin(m\varphi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \end{cases} \quad (\text{Eq:II.79})$$

m et n sont les constantes de séparations de l'équation différentielle, P_n^m la fonction de Legendre associée de degré n et d'ordre m avec $n=m, m+1$, et z_n est l'une quelconque (ou une combinaison linéaire) des fonctions de Bessel sphériques d'ordre n :

$$\begin{cases} j_n(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{n+1/2}(kr) \\ y_n(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} Y_{n+1/2}(kr) \end{cases} \quad (\text{Eq:II.80})$$

(J_n et Y_n sont les fonctions de Bessel d'ordre n de première et deuxième espèce).

Les fonctions vectorielles générées s'écrivent alors : $\vec{M}_{imn}^{(t)}, \vec{M}_{pmn}^{(t)}, \vec{N}_{imn}^{(t)}$ et $\vec{N}_{pmn}^{(t)}$ où (t) précise le type de fonction de Bessel choisie compte tenu des comportements asymptotiques requis. On montre alors que les champs électromagnétiques incidents $\{\vec{E}_i, \vec{H}_i\}$, diffusé $\{\vec{E}_s, \vec{H}_s\}$ et interne à la particule $\{\vec{E}_1, \vec{H}_1\}$ peuvent être développés sous la forme :

$$\begin{cases} \vec{E}_i(kr, \theta, \phi) = E_n \sum_{n=1}^{\infty} (\vec{M}_{in1}^{(1)}(kr, \theta, \phi) - i\vec{N}_{pn1}^{(1)}(kr, \theta, \phi)) \\ \vec{H}_i(kr, \theta, \phi) = -\frac{k}{\omega\mu} E_n \sum_{n=1}^{\infty} (\vec{M}_{pn1}^{(1)}(kr, \theta, \phi) + i\vec{N}_{in1}^{(1)}(kr, \theta, \phi)) \end{cases} \quad (\text{Eq:II.81})$$

$$\begin{cases} \vec{E}_s(kr, \theta, \phi) = -E_n \sum_{n=1}^{\infty} (ia_n \vec{N}_{pn1}^{(3)}(kr, \theta, \phi) - b_n \vec{M}_{in1}^{(3)}(kr, \theta, \phi)) \\ \vec{H}_s(kr, \theta, \phi) = \frac{k}{\omega\mu} E_n \sum_{n=1}^{\infty} (ib_n \vec{N}_{in1}^{(3)}(kr, \theta, \phi) + a_n \vec{M}_{pn1}^{(3)}(kr, \theta, \phi)) \end{cases} \quad (\text{Eq:II.82})$$

$$\begin{cases} \vec{E}_1(k_1r, \theta, \phi) = E_n \sum_{n=1}^{\infty} (c_n \vec{M}_{in1}^{(1)}(k_1r, \theta, \phi) - id_n \vec{N}_{pn1}^{(1)}(k_1r, \theta, \phi)) \\ \vec{H}_1(k_1r, \theta, \phi) = -\frac{k_1}{\omega\mu} E_n \sum_{n=1}^{\infty} (d_n \vec{M}_{pn1}^{(1)}(k_1r, \theta, \phi) + ic_n \vec{N}_{in1}^{(1)}(k_1r, \theta, \phi)) \end{cases} \quad (\text{Eq:II.83})$$

Le champ incident $\{\vec{E}_i, \vec{H}_i\}$ est supposé être une onde plane se propageant selon Oz et polarisée selon Ox (voir Eq:II.21). Ce développement ci-dessus est simplifié par les conditions de symétrie du problème, en particulier seuls les termes avec $m=1$ y contribuent.

$E_n = E_0 i^n \frac{2n+1}{n(n+1)}$, a_n , b_n , c_n et d_n sont des coefficients numériques dépendant de χ et M et

qu'il reste à déterminer. $k_1=Mk$ est le nombre d'onde dans la particule métallique. L'indice (1) fait référence au choix $z_n = j_n$. En effet, les champs incident et interne doivent être finis à l'origine (centre de la particule) et la fonction radiale doit y être régulière. D'un autre côté, le champ diffusé doit avoir, à grande distance, un comportement asymptotique de type "onde sphérique sortante" (voir paragraphe II.2.1.b). Pour cette raison l'indice (3) fait référence au choix: $z_n = h_n^{(1)} = j_n + iy_n$ où $h_n^{(1)}$ est une fonction de Hankel de première espèce telle que:

$$h_n^{(1)}(kr \gg 1) \cong \frac{e^{ikr}}{-ikr} \quad (\text{Eq:II.84})$$

Pour chaque valeur de n , les quatre coefficients a_n , b_n , c_n , et d_n sont calculés à partir des conditions de continuité des composantes transverses du champ électromagnétique à la surface de la sphère ($r=R$):

$$\begin{cases} [\vec{E}_i + \vec{E}_s - \vec{E}_1] \times \vec{e}_r = 0 \\ [\vec{H}_i + \vec{H}_s - \vec{H}_1] \times \vec{e}_r = 0 \end{cases} \quad (\text{Eq:II.85})$$

On obtient alors pour le champ diffusé :

$$\begin{cases} a_n = \frac{M\psi_n(M\chi)\psi_n'(\chi) - \psi_n(\chi)\psi_n'(M\chi)}{M\psi_n(M\chi)\zeta_n'(\chi) - \xi_n(\chi)\psi_n'(M\chi)} \\ b_n = \frac{\psi_n(M\chi)\psi_n'(\chi) - M\psi_n(\chi)\psi_n'(M\chi)}{\psi_n(M\chi)\zeta_n'(\chi) - M\xi_n(\chi)\psi_n'(M\chi)} \end{cases} \quad (\text{Eq:II.86})$$

Pour simplifier les notations, on a introduit les fonctions $\psi_n(x) = xj_n(x)$, $\xi_n(x) = xh_n^{(1)}(x)$ et leurs dérivées. Les coefficients c_n et d_n du champ interne peuvent être estimés à partir de relations analogues. Le résultat final important est que les sections efficaces d'extinction, de diffusion et d'absorption définies dans le paragraphe II.2.1.a, s'expriment simplement sous la forme de séries :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\} \quad (\text{Eq:II.87})$$

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (\text{Eq:II.88})$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{diff} \quad (\text{Eq:II.89})$$

Il est possible de montrer que les résultats obtenus dans l'approximation dipolaire sont tout à fait compatibles avec ceux de la théorie de Mie. En effet un développement limité des équations précédentes en fonction de $\chi = kR \ll 1$ met en évidence que le terme d'ordre le plus bas est porté par le coefficient a_1 et que son ordre est $(kR)^3$. En se limitant à cet ordre, on retrouve bien les formules données plus haut (Eq:II.38 et Eq:II.39) et l'on constate, d'après les formules précédentes, que l'extinction (absorption) varie comme le volume et la diffusion comme le carré du volume de la particule dans cette approximation.

II.3.b Illustrations

Pour illustrer les résultats de la théorie de Mie, la Figure II. 21 montre la section efficace d'extinction calculée pour de « grosses » nanoparticules sphériques d'or et d'argent de diamètre 70 nm à partir de la formule (Eq:II.87). Les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel Mathematica. L'indice du milieu extérieur est fixé à une valeur proche de celle d'un verre de silice, $n_m=1,5$. Les différentes courbes correspondent à la troncature de la série à différents ordres n_{max} .

$$\sigma_{ext} \cong \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{n_{max}} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\} \quad (\text{Eq:II.90})$$

On constate qu'il suffit seulement de tronquer la série à $n_{max}=3$ pour que le calcul atteigne la convergence, au moins en dessous de cette taille particulière.

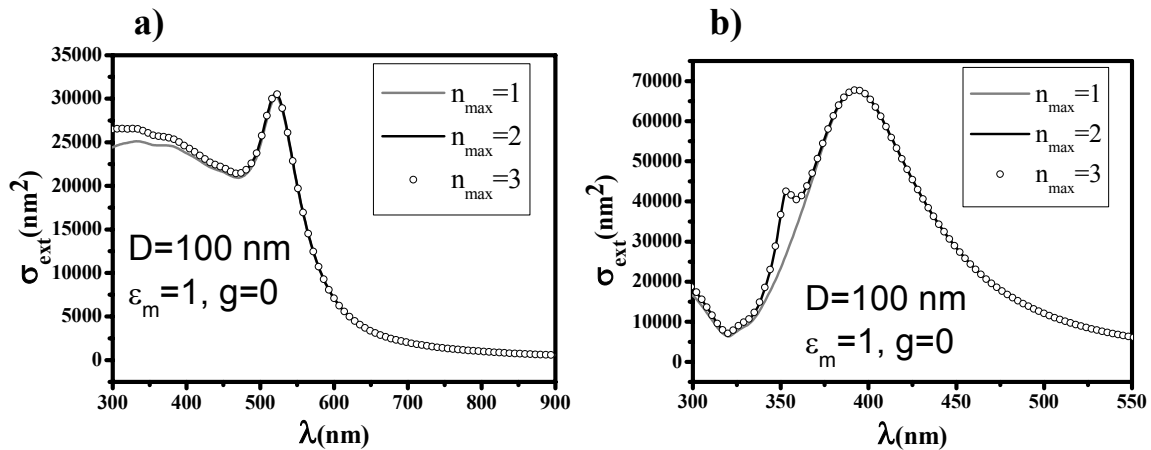


Figure II.21: Spectres d'extinction calculés dans le cadre de la théorie de Mie en fonction de n_{max} pour une nanoparticule de 100 nm dans le cas de l'or a) et de l'argent b).

Dans la figure suivante, nous avons calculé par la théorie de Mie ($n_{max}=3$), les sections efficaces d'extinction de sphères d'or et d'argent de rayons croissants et les avons comparées au calcul équivalent dans l'approximation dipolaire électrique (figures II.22.a et b).

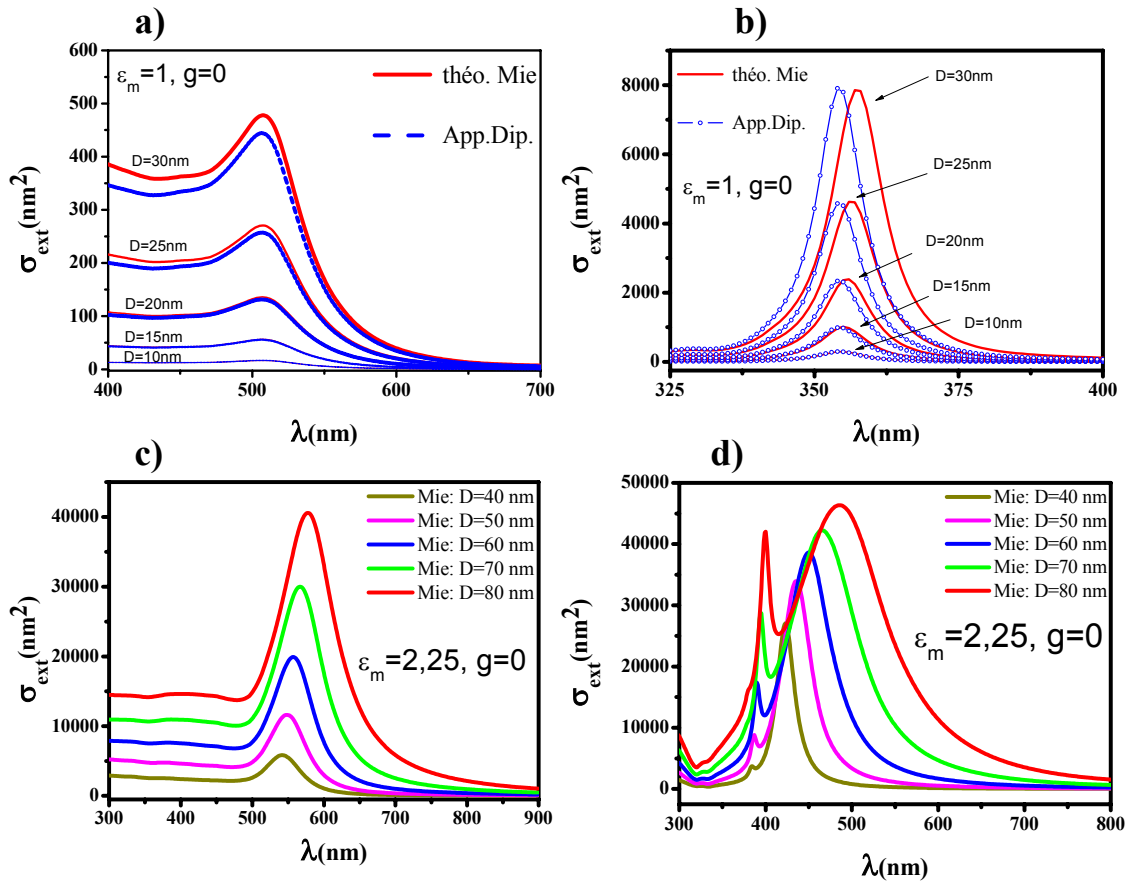


Figure II.22: Spectres d'extinction calculés dans le cadre de la théorie de Mie en fonction de la taille de nanoparticules dans le cas de l'or a) et c) et de l'argent b) et d). Les spectres sont comparés avec les calculs de l'approximation dipolaire pour les tailles allant de 10 à 30 nm de diamètre dans le cas de l'or a) et l'argent b). Le coefficient g du terme de surface est pris égal à 0.

On constate d'abord que l'approximation quasi-statique est valide pour des diamètres inférieurs à environ 20 nm. Dans le cas de l'or l'allure de ces spectres montre tout d'abord un pic dipolaire qui correspond à la résonance plasmon de surface vers 530-560 nm. De plus, ces spectres présentent un plateau en dessous de 500 nm qui correspond aux transitions interbandes. Enfin le signal retombe à 0 et est pratiquement nul à partir de 750 nm (figures II.22.a et c). Dans le cas de l'argent on voit que l'accroissement de la taille induit un élargissement ainsi qu'un décalage de la résonance vers le rouge du fait de l'influence grandissante des termes multipolaires (figures II.22.b et d). Cet effet existe aussi pour l'or mais il est moins net à cause de la plus grande largeur intrinsèque de la résonance plasmon due à son couplage avec les transitions interbandes (voir paragraphe II.2.2.b).

Pour mieux illustrer les modifications spectrales observées pour les plus grandes tailles, la figure II.23 donne l'exemple d'une nanoparticule d'argent de 70 nm dont on a représenté

les sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion pour deux valeurs de l'indice du milieu extérieur.

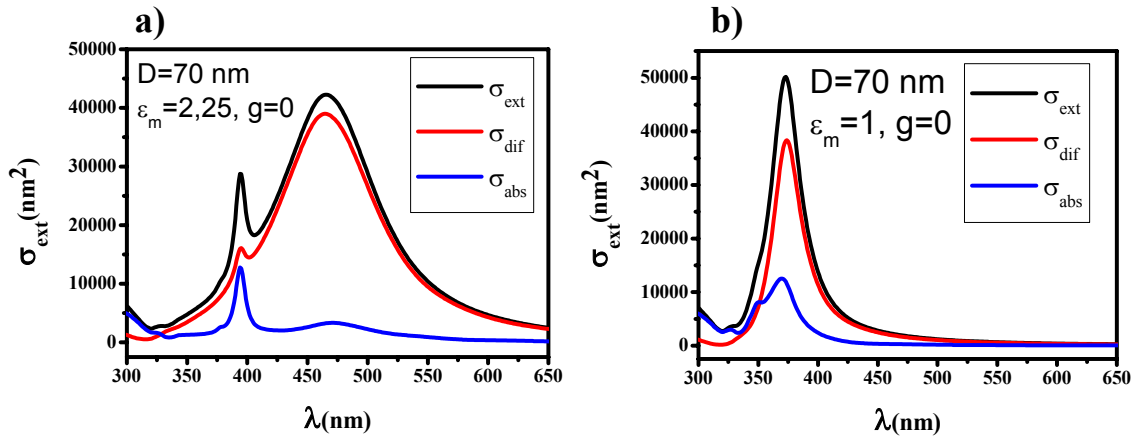


Figure II.23: Calculs des sections efficaces d'extinction, de diffusion et d'absorption, dans le cadre de la théorie de Mie, pour une nanoparticule d'argent de 70 nm de diamètre dans un environnement homogène de constante diélectrique : a) $\epsilon_m = 2,25$ et b) $\epsilon_m = 1$. Le coefficient g du terme de surface est pris égal à 0.

Pour un indice $\epsilon_m=2,25$ (figure II.23.a), le pic principal peut être attribué au caractère dipolaire de la résonance de plasmon, de surface mais on note la présence, à plus haute énergie d'un pic supplémentaire qui signe l'apparition d'une contribution quadrupolaire. Pour un indice $\epsilon_m=1$ (figure II.23.b), le même type de remarque peut être fait mais il est à noter que l'effet d'un décalage vers le bleu de l'ensemble du spectre vers les transitions interbandes de l'argent (paragraphe II.2.2.b) rend moins visible l'apparition du pic quadrupolaire. La proximité des transitions interbandes dans l'or (figure II.22.c) explique que cette contribution ne soit pas visible pour une taille de nanoparticule comparable.

Enfin, dans le cas d'une nanoparticule d'argent (Fig.II.23), on se rend compte que la diffusion présente un caractère essentiellement dipolaire alors que l'absorption est essentiellement due à la composante quadrupolaire de l'excitation. Ainsi dans une expérience de mesure du champ diffusé, la réponse observée sur un tel système sera principalement de nature dipolaire.

II.3.c Réponse optique de plusieurs particules sphériques : la théorie de Mie généralisée

La théorie de Mie présentée auparavant s'applique aux particules simples de symétrie sphérique et peut être généralisée aux particules de même symétrie mais pouvant adopter une structure « cœur-coquille ». Les expressions (Eq:II.28 et Eq:II.29) dans l'approximation quasi-statique peuvent être établies de manière exacte pour des objets de plus grande taille. Par contre, l'extension de cette théorie à des objets de symétrie ellipsoïdale est extrêmement complexe du point de vue analytique et difficilement applicable du point de vue numérique [21,22]. Pour terminer ce chapitre, nous évoquerons une situation que l'on va rencontrer expérimentalement et qui est celle de la réponse optique non plus d'un seul objet mais d'un groupe d'objets proches (amas de N nanoparticules). Cette situation est illustrée sur la figure II. 24.

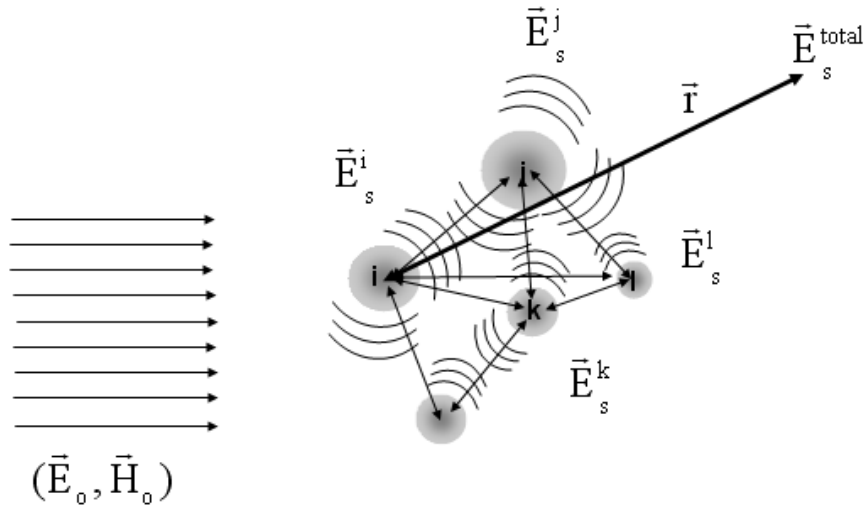


Figure II.24. Schéma d'excitation d'un amas de sphères par une onde électromagnétique incidente. Les champs diffusés par chaque particule peuvent à leur tour exciter les particules voisines.

Le champ incident sur une particule i est la somme du champ appliqué et de l'ensemble des champs diffusés par les autres particules.

$$\vec{E}_{inc}^i = \vec{E}_o + \sum_{j=1, j \neq i}^N \vec{E}_s^j \quad (\text{Eq:II.90})$$

Le champ diffusé par une particule j dépend lui-même de \vec{E}_o et de \vec{E}_{inc}^j . La réponse optique de l'ensemble s'obtiendra en résolvant ce problème de manière « auto-cohérente » (équations couplées).

$$\vec{E}_{inc}^i = \vec{E}_o + \sum_{j=1, j \neq i}^N f(\vec{E}_o, \vec{E}_{inc}^j) \quad (\text{Eq:II.91})$$

Dans le cas de particules de forme sphérique, on peut résoudre ce problème de manière exacte mais au prix d'un effort numérique important. L'idée est d'appliquer les résultats de la

théorie de Mie développée auparavant puisque celle-ci permet d'exprimer le champ diffusé par une particule en fonction du champ incident sur cette même particule. Néanmoins, pour chacune des particules considérées, la théorie nécessite de définir un repère dont l'origine (centre de la particule) et l'orientation sont fixées et liées à cette particule.

Pour exprimer la réponse totale de l'ensemble (champ total diffusé en un point \vec{r} quelconque de l'espace- voir figure II. 24), il est nécessaire de centrer arbitrairement le repère de référence sur une particule donnée. La difficulté principale du formalisme va consister à procéder à de nombreux changements de repères (translation/rotation) afin d'exprimer, dans le repère de référence, les champs électromagnétiques initialement développés dans les repères liés à chaque particule. Cette approche dite théorie de Mie « généralisée » est abondamment traitée dans la littérature [23, 24, 25]. La résolution des équations couplées est difficile et l'on peut rencontrer des problèmes de convergence numérique d'autant plus que les particules sont nombreuses, leur taille grande et plus elles seront rapprochées puisqu'il est nécessaire de faire intervenir des ordres de plus en plus élevés dans les différents développements multipolaires^b.

^b Un programme a été développé dans ce formalisme par Jean Lermé (équipe « Agrégats et Nanostructures ») afin de calculer les sections efficaces d'extinction et de diffusion de systèmes simples que sont des *paires* de particules métalliques. Il sera utilisé pour illustrer certains résultats expérimentaux présentés dans le Chapitre VI.

Références

- [1] « *Solid State Physics* » Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, **International Edition, Saunders College**, Philadelphia (1976)
- [2] « *Optical constants of the noble metals* » P. B. Johnson, R. W. Christy, **Phys. Rev. B**, 6 (12), p 4370 (1972)
- [3] « *A collective description of electron interactions. I. Magnetic interactions* » D. Bohm and D. Pines, **Physical Review** 82 (5) p 625 (1951); « *A collective description of electron interactions. II. Collective vs individual particle aspects of the interaction* » D. Pines and D.Bohm, **Physical Review** 85 (2) p 338 (1952); « *A collective description of electron interactions. III. Coulomb interactions in a degenerate electron gas* » D. Bohm and D. Pines,**Physical Review** 92 (3) p 609 (1953); « *A collective description of electron interactions. IV. Electron interactions in metals* » D. Pines, **Physical Review** 92 (3) p 626 (1953).
- [4] « *Optical absorption of small metallic particles* » U. Kreibig, L. Genzel, **Surf. Science**, 156 p 678 (1985)
- [5] « *Physique de l'état solide, 7ème édition* » Charles Kittel, **Dunod**, Paris (1998)
- [6] « *Handbook of optical constants of solids* » E. D. Palik, **Academic Press Inc**, London (1985)
- [7] « *Measurement of the complex dielectric constant of a single gold nanoparticle* » Patrick Stoller, Volker Jacobsen, and Vahid Sandoghdar, **Optics Letters**, 31 (16) p 2474 (2006)
- [8] « *Absorption and scattering of light by small particles* » C. F. Bohren, D. P. Huffman, **Wiley**, New York (1983)
- [9] « *Physics for scientists and engineers* » Raymond A. Serway. John W. Jewett **Thomson Brooks** (2004)
- [10] « *Optique des milieux composites* » S. Berthier, **Polytechnica**, Paris (1993)
- [11] « *Optical properties of Metal Clusters* » U. Kreibig, M. Vollmer, **Springer Verlag**, Berlin (1995)
- [12] « *Propriétés optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles* » P. Billaud, **Thèse de Doctorat**, Université Lyon 1 (2006)
- [13] « *Dynamique électronique femtoseconde dans les systèmes métalliques massifs et confinés* » N. Del Fatti, **Thèse de Doctorat**, Université Bordeaux 1 (1999)

- [14] « *Quantitative Absorption Spectroscopy of a Single Gold Nanorod* » Otto L. Muskens, Guillaume Bachelier, Natalia Del Fatti, Fabrice Vallée, Arnaud Brioude, Xuchuan Jiang, and Marie-Paule Pileni, **J. Phys. Chem. C**, 112 (24) p 8917 (2008)
- [15] « *Structures and optical properties of 4–5 nm bimetallic AgAu nanoparticles* » Z. Y. Li, J. P. Wilcoxon, F. Yin, Y. Chen, R. E. Palmera and R. L. Johnston, **Faraday Discuss**, 138 p 363 (2008)
- [16] « *Photon Emission Spectroscopy of Single Oxide-Supported Ag-Au Alloy Clusters* » W. Bente, N. Nilus,* N. Ernst, and H.-J. Freund, **Phys. Rev. B**, 72 p 045403 (2005)
- [17] « *Optical properties of mixed clusters: comparative study of Ni/Ag and Pt/Ag clusters* » E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J.R. Huntzinger, J.L. Vialle, M. Broyer, J.L. Rousset, M. Treilleux, P. Mélinon, **Eur. Phys. J. D**, 24 p 111 (2003)
- [18] « *Optical properties of (AuxAg1-x)n clusters embedded in alumina : evolution with size and stoichiometry* » M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, , J.L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux, P. Mélinon, **Phys. Rev. B**, 64 p 085407 (2001)
- [19] « *Size and concentration effects in the optical properties of alloyed (AuxAg1-x)n and core-shell (NixAg1-x)n embedded cluster* » M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, B. Prével, M. Treilleux, P. Mélinon, J.L. Rousset, M. Broyer, **Eur. Phys. J. D**, 16 p 201 (2001)
- [20] « *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen* » Gregory G. Mie **Ann. Phys.**, 25 (3) p 377 (1908)
- [21] « *Light Scattering by a Spheroidal Particle* » Shoji Asano and Giichi Yamamoto **Applied Optics**, 14 (1) p 29 (1975)
- [22] « *Optical properties of spheroidal particles* » Voshchinnikov, N.V., and V.G. Farafonov, **Physics and Space Science**, 204 p 19 (1993)
- [23] « *Absorption spectrum of clusters of spheres from the general solution of Maxwell's equations. The long-wavelength limit* » J. M. Gérardy and M. Ausloos, **Physical Review B**, 22 (10) p 4950 (1980)
- [24] « *Absorption spectrum of clusters of spheres from the general solution of Maxwell's equations. II. Optical properties of aggregated metal spheres* » J. M. Gérardy and M. Ausloos, **Physical Review B**, 25 (6) p 4950 (4204)
- [25] « *Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres* » Yu-lin Xu, **Applied Optics**, 34 p 4573 (1995)

Chapitre III

La Technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale

Nous avons signalé dans l'introduction que notre équipe s'intéressait à l'étude des effets de taille sur la réponse optique d'agrégats métalliques, plus précisément sur la structure de la Résonance de Plasmon de Surface de petits agrégats de métaux nobles encapsulés en matrice transparente (alumine ou silice) et synthétisés au Centre Interlaboratoires Lyonnais de Recherche sur les Agrégats [1-5]. Les échantillons se présentent sous la forme de lames de quartz recouvertes d'un film mince d'oxyde (SiO_2 , Al_2O_3) de quelques centaines de nm d'épaisseur dans lequel sont dispersés des agrégats de métaux nobles. Leur concentration volumique est de quelques pour cent. Même pour des particules de petite taille (2 à 6 nm), la densité optique des échantillons est suffisante pour que des mesures d'absorption soient réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre conventionnel. Cependant, la zone sondée par le faisceau lumineux est assez grande (quelques mm) et de l'ordre de la taille de l'échantillon lui-même. Par conséquent, de nombreuses particules sont éclairées à la fois et seules leurs propriétés moyennes seront mesurées. Par la suite, une description des résultats expérimentaux par des modèles théoriques peut s'avérer délicate [6,7]. Seule l'étude d'objets individuels permet de s'affranchir des effets statistiques sur les distributions de taille, de forme et d'environnement. Dans le Chapitre I nous avons présenté quelques méthodes de détection optique de nano-objets individuels. Les techniques optiques utilisant le champ proche (SNOM) permettent l'observation de nano-objets métalliques uniques de faible taille mais, outre la difficulté de mise en œuvre expérimentale, l'interprétation des mesures est délicate car l'influence de la pointe sur la structure du champ électromagnétique local est difficile à contrôler et à déconvoluer de celle de l'objet étudié [8,9]. En champ lointain, la résolution spatiale limitée, environ 300-500 nm dans le visible, nécessite l'utilisation de milieux très dilués, typiquement moins d'une particule par μm^2 . Pour des tailles supérieures à 20 nm, la diffusion d'un faisceau par un objet unique est suffisante pour en permettre la

détection (la diffusion varie comme le carré du volume V de la particule)[10]. Les démonstrations récentes de la détection de l'absorption d'une particule métallique unique par des méthodes optiques en champ lointain ouvrent de nouvelles perspectives [11,12]. Nous allons rappeler dans ce chapitre les principales caractéristiques d'une nouvelle technique de mesure permettant de mesurer la section efficace d'extinction absolue d'un nano-objet unique en mode « transmission » (en détectant l'atténuation d'un faisceau lumineux intercepté par ce nano-objet). Cette technique nommée Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS) est développée en collaboration entre l'équipe «Agrégats & Nanostructures» et l'équipe «Phénomènes ultrarapides dans les nanomatériaux» du Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LASIM). Tout d'abord, nous expliquerons le principe de cette technique et nous décrirons le montage expérimental. Ensuite, nous présenterons la méthode utilisée pour détecter des nanoparticules uniques. Nous montrerons que la détermination absolue de la section efficace d'extinction de la nanoparticule nécessite la connaissance du profil spatial du faisceau au niveau de la nanoparticule. Nous expliquerons comment ce profil est déterminé et quelle est la procédure pour calibrer les mesures expérimentales «brutes». Enfin, nous présenterons des spectres d'extinctions absolus pour des nanoparticules uniques (d'or et d'argent) dont nous déduirons la taille et la forme.

I. Principe de la Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS)

En diluant suffisamment le dépôt de nanoparticules et en focalisant la lumière près de la limite de diffraction à l'aide d'un objectif de microscope, il est en principe possible de n'explorer qu'une à la fois. Mais dans ce cas, la section efficace d'absorption σ_{abs} ou d'extinction σ_{ext} de la nanoparticule métallique est très faible, de quelques nm^2 à quelques milliers de nm^2 (Tableau III.1). La variation ΔP_{ext} de la puissance transmise P_{trans} par rapport à la puissance incidente P_{inc} peut être très faible en raison de la faible quantité de matière sondée (variation relative de puissance transmise $\Delta P_{\text{ext}}/P_{\text{inc}}$ de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} -Tableau III.1).

D (nm)	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\sigma_{\text{abs}} (\text{nm}^2)$	3.5	28	245	800	2020	4050	7300	11500	16300	21000	24500
$\sigma_{\text{diff}} (\text{nm}^2)$	$35 \cdot 10^{-5}$	0,021	1,35	16	95	380	1190	3100	6800	13000	22000
$\sigma_{\text{ext}} (\text{nm}^2)$	3,5	28,021	246,35	816	2115	4330	8490	14600	23100	34000	46500
$\Delta P_{\text{ext}}/P_{\text{inc}}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$21 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$22 \cdot 10^{-3}$	$37 \cdot 10^{-3}$	0.06	0.088	0.12

Tableau III.1: Section efficace d'absorption, de diffusion et d'extinction d'une nanoparticule d'or en fonction de la taille. Les valeurs sont calculées d'après la théorie de Mie au pic de la RPS. La variation relative de puissance transmise est estimée à partir de l'équation (Eq.III.1) avec $\omega_0=320\text{nm}$.

Pour distinguer la variation de puissance lumineuse due à l'extinction de la particule de celle du bruit résiduel, nous avons développé une technique de spectrométrie optique ultrasensible: la Spectroscopie à Modulation Spatiale. Elle permet de détecter et de mesurer la valeur absolue de la section efficace d'extinction d'une nanoparticule unique d'une dizaine à quelques dizaines de nanomètres et ceci dans un large domaine spectral grâce à une lampe blanche [13]. Cette technique repose sur le principe d'une modulation de la position d'un nano-objet dans un faisceau focalisé et sur une détection de la transmission de ce faisceau synchronisée avec la modulation induite par ce mouvement (Figure III.1)

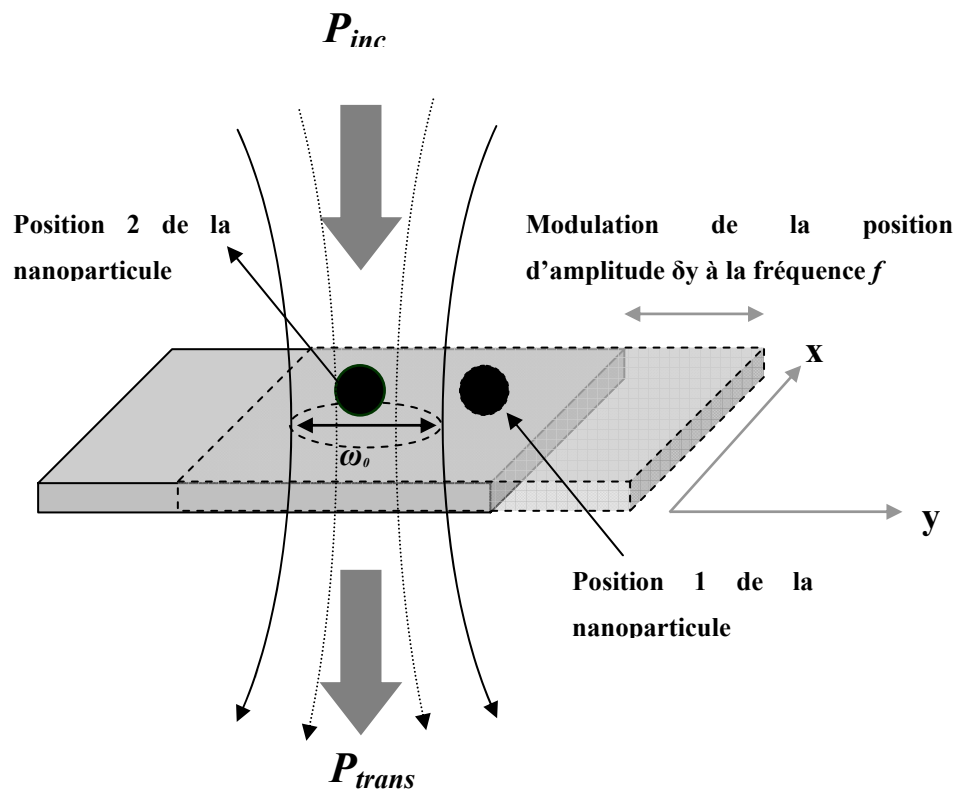


Figure III.1: Principe de la technique (SMS) pour détecter et mesurer l'absorption de nano-objets uniques.

En imposant une modulation de la position de la particule autour d'une valeur moyenne fixée, celle-ci se retrouve périodiquement éclairée par le faisceau lumineux à une fréquence contrôlée f . L'idée est de mesurer la différence de transmission entre la configuration où la particule est en dehors du faisceau et celle où elle atténue le faisceau (Figure III.2.a). Ce mouvement induit une modulation de la puissance lumineuse transmise d'amplitude ΔP_{ext} qui peut être mesurée par une détection synchrone à la fréquence f de référence. La détection synchrone permet d'extraire le signal à la fréquence f en éliminant une grande partie du bruit en dehors de la bande passante centrée sur f . L'amplitude de la modulation ΔP_{ext} est directement reliée à la section efficace d'extinction $\sigma_{ext}(\lambda)$ de la particule (Figure III.2.b):

$$\frac{\Delta P_{ext}}{P_{inc}} \propto \frac{\sigma_{ext}}{\pi\omega_0^2} \quad (\text{Eq:III.1})$$

où ω_0 est la largeur à mi-hauteur du spot lumineux.

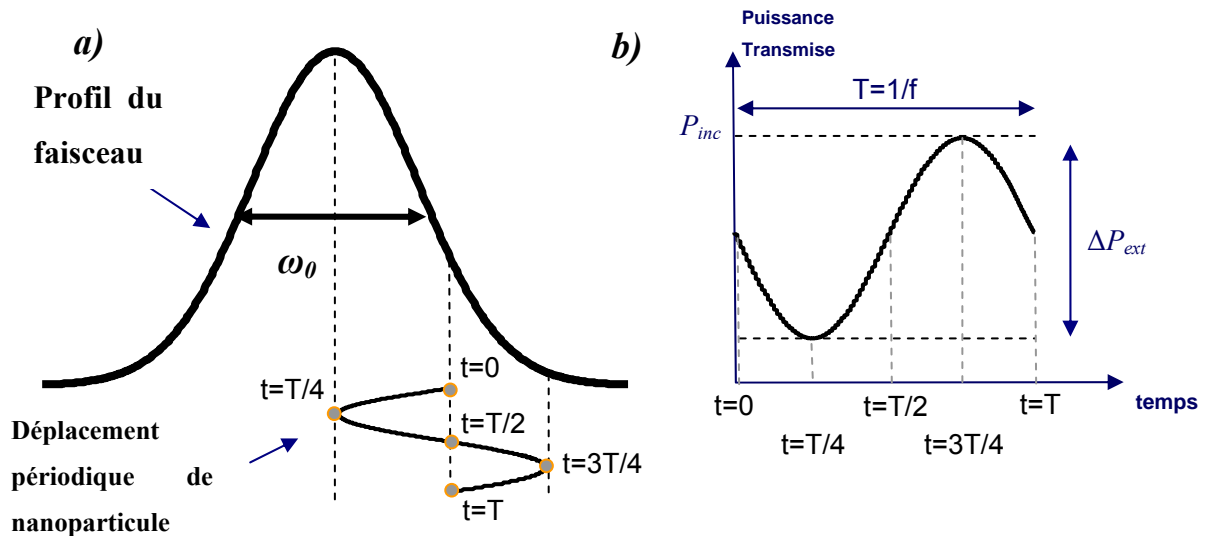


Figure III.2: Principe de la modulation spatiale, a) la nanoparticule se déplace périodiquement sous et en dehors du spot lumineux, b) la modulation de la position de la nanoparticule induit une modulation de la puissance transmise qui est proportionnelle à la section efficace d'extinction.

Pour modéliser ce type d'expérience, supposons qu'une nanoparticule se trouve à une position définie par (x_0, y_0) dans un plan perpendiculaire au faisceau incident (figure III.1). Comme le spot lumineux est assez large par rapport à la nanoparticule (600 à 700 nm à mi-hauteur selon la longueur d'onde à comparer à un diamètre inférieur à 100nm), on peut considérer que la nanoparticule est quasi-ponctuelle et que tout se passe comme si elle était

globalement éclairée par une onde plane uniforme dont l'intensité serait celle « ressentie » (ou « vue ») par la particule en son centre (x_0, y_0) : c'est l'approximation « locale » [14-15]. La puissance incidente P_{inc} dans le plan focal s'écrit sous la forme:

$$P_{inc} = \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int I(x, y) dx dy \quad (\text{Eq:III.2})$$

où $I(x, y)$ est l'intensité de la lumière pour une position (x, y) quelconque. L'intensité de la lumière normalisée vaut alors:

$$I^N(x, y) = \frac{I(x, y)}{P_{inc}} \quad (\text{Eq:III.3})$$

Si $I(x_0, y_0)$ est l'intensité de la lumière au point (x_0, y_0) , la puissance transmise P_{trans} est donnée en fonction de la puissance du faisceau incident P_{inc} par:

$$P_{trans} = P_{inc} - \sigma_{ext} I(x_0, y_0) \quad (\text{Eq:III.4})$$

(« approximation locale » évoquée auparavant). Si la position de la nanoparticule est modulée à une fréquence f dans la direction (Oy) pour une amplitude de modulation crête à crête δ_y :

$$y(t) = y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft) \quad (\text{Eq:III.5})$$

La puissance transmise devient alors :

$$P_{trans} = P_{inc} - \sigma_{ext} I(x_0, y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft)) \quad (\text{Eq:III.6})$$

Lorsque l'amplitude de modulation δ_y est beaucoup plus faible que la taille du faisceau incident ($\partial I(x, y)/\partial y|_{(x_0, y_0)} \times \delta_y \ll I(x_0, y_0)$), P_{trans} s'écrit, au troisième ordre en δ_y :

$$P_{\text{trans}}(t) \approx P_{\text{inc}} - \sigma_{\text{ext}} I(x_0, y_0) - \sigma_{\text{ext}} \left. \frac{\partial I}{\partial y} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y \sin(2\pi ft) - \frac{1}{2} \sigma_{\text{ext}} \left. \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y^2 \sin^2(2\pi ft) - \frac{1}{6} \sigma_{\text{ext}} \left. \frac{\partial^3 I}{\partial y^3} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y^3 \sin^3(2\pi ft)$$

(Eq:III.7a)

$$P_{\text{trans}}(t) \approx P_{\text{inc}} - \sigma_{\text{ext}} I(x_0, y_0) - \sigma_{\text{ext}} \left. \frac{\partial I}{\partial y} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y \sin(2\pi ft) - \frac{1}{4} \sigma_{\text{ext}} \left. \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y^2 (1 - \cos(2\pi(2f)t))$$

$$- \frac{1}{24} \sigma_{\text{ext}} \left. \frac{\partial^3 I}{\partial y^3} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y^3 (3 \sin(2\pi ft) - \sin(2\pi(3f)t))$$

puis:

$$P_{\text{trans}}(t) \approx (P_{\text{inc}} - \sigma_{\text{ext}} I(x_0, y_0) - \frac{1}{4} \sigma_{\text{ext}} \left. \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y^2) - \sigma_{\text{ext}} \left[\left. \frac{\partial I}{\partial y} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y + \frac{1}{8} \left. \frac{\partial^3 I}{\partial y^3} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y^3 \right] \sin(2\pi ft)$$

$$- \sigma_{\text{ext}} \left[\frac{1}{4} \left. \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y^2 \right] \sin(2\pi(2f)t + \frac{\pi}{2}) + \sigma_{\text{ext}} \left[\frac{1}{24} \left. \frac{\partial^3 I}{\partial y^3} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y^3 \right] \sin(2\pi(3f)t)$$

(Eq:III.7b)

Compte tenu que δ_y est très petit,

$$P_{\text{trans}}(t) \approx (P_{\text{inc}} - \sigma_{\text{ext}} I(x_0, y_0) - \sigma_{\text{ext}} \left[\left. \frac{\partial I}{\partial y} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y \right] \sin(2\pi ft) - \sigma_{\text{ext}} \left[\frac{1}{4} \left. \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y^2 \right] \sin(2\pi(2f)t + \frac{\pi}{2})$$

$$+ \sigma_{\text{ext}} \left[\frac{1}{24} \left. \frac{\partial^3 I}{\partial y^3} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y^3 \right] \sin(2\pi(3f)t)$$

(Eq:III.7c)

La détection synchrone analyse les composantes variables avec le temps de $P_{\text{trans}}(t)$, la composante continue étant proche de P_{inc} . La partie variable de $P_{\text{trans}}(t)$ sera notée :

$\Delta P_{\text{ext}}(t) = P_{\text{trans}}(t) - P_{\text{inc}}$ et :

$$\Delta P_{\text{trans}}(t) \approx -\sigma_{\text{ext}} \left(\left[\left. \frac{\partial I}{\partial y} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y \right] \sin(2\pi ft) + \left[\frac{1}{4} \left. \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y^2 \right] \sin(2\pi(2f)t + \frac{\pi}{2}) - \left[\frac{1}{24} \left. \frac{\partial^3 I}{\partial y^3} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y^3 \right] \sin(2\pi(3f)t) \right)$$

(Eq:III.8)

La variation de transmission ΔP_{ext} contient donc des termes oscillant à f , $2f$ et $3f$ qui sont proportionnels respectivement à la dérivée première, seconde et troisième du profil d'intensité du faisceau incident par rapport à la direction de déplacement de l'échantillon au point (x_0, y_0)

où se situe la particule. En réalisant un balayage de la surface de l'échantillon et en détectant le signal aux fréquences f , $2f$ ou $3f$ avec la détection synchrone, nous obtiendrons donc des signaux proportionnels à $-(\partial I(x,y)/\partial y)$, $-(\partial^2 I(x,y)/\partial y^2)$ ou $+(\partial^3 I(x,y)/\partial y^3)$ respectivement. Les figures III.3.b, III.3.c et III.3.d représentent à la même échelle ces différents signaux pour un profil lumineux au point focal de forme prise arbitrairement gaussienne (figure III.3.a). Le signal attendu à f sera donc nul lorsque la particule est au centre du faisceau et présentera deux extrema dans la direction y (Fig. III.3.b). A la fréquence $2f$, le signal détecté sera au contraire maximal lorsque la particule est au centre du faisceau et présentera deux minima de part et d'autre dans la direction y (Fig. III.3.c). Dans le cas d'une détection à $3f$, on remarque que le signal est bien plus faible (Fig. III.3.d). Il est donc difficile de détecter les nanoparticules à la fréquence $3f$. Pour cela, nous limitons la détection de nanoparticules aux fréquences f et $2f$.

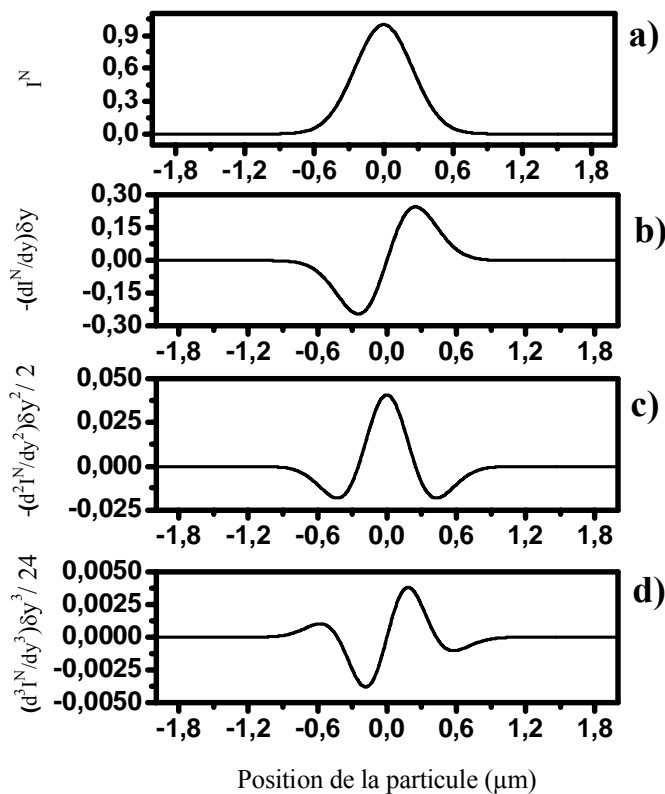


Figure III.3: a) Coupe selon une direction de l'intensité lumineuse d'un faisceau de lumière blanche dans le plan focal, b) allure du signal de modulation à la fréquence f , c) allure du signal à la fréquence $2f$, d) allure du signal à la fréquence $3f$ (δ_y est choisi comme valant $0,1 \mu\text{m}$).

La résolution spatiale de la méthode est donnée par l'espacement entre les deux extrema pour la détection à f et par celui entre les deux minima pour la détection à $2f$. Elle est, par

conséquent, de l'ordre du diamètre de la tache focale. L'amplitude du signal obtenu grâce à cette méthode sera proportionnelle à la section efficace d'extinction du nano-objet étudié (Eq.III.8). Dans le paragraphe suivant, nous allons décrire le montage expérimental de la technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS).

II. Montage expérimental

Le montage expérimental, développé par l'équipe du LASIM, au Centre Lyonnais de Nano-Opto-Technologie (NanOpTec), est représenté sur la figure III.4.

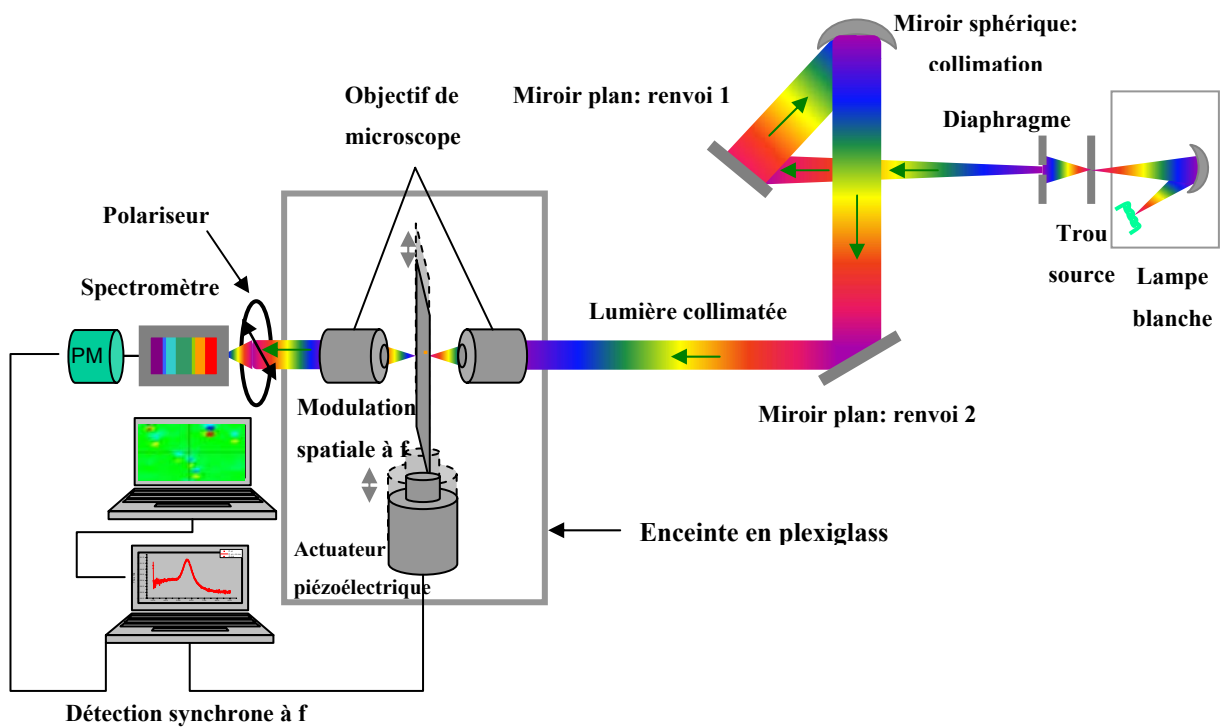


Figure III.4: Schéma du montage de Spectroscopie à Modulation Spatiale (proche UV- Visible – proche IR).

Ce montage est composé de quatre parties principales:

1- La source lumineuse:

On utilise une lampe de lumière blanche stabilisée QTH (Quartz-Tungsten-Halogen), qui consiste en un filament de tungstène porté à haute température (3000 °K) dans une ampoule en quartz à environnement halogène. Un miroir réflecteur permet de former l'image du filament à l'extérieur du boîtier. Un trou source (pinhole) est placé dans ce plan image. Il est éclairé de manière quasi-uniforme par une partie de la surface du filament (zone d'émission)

homogène) et agit comme une source quasi-ponctuelle ($\Phi=180\ \mu\text{m}$, $R_{\text{pinhole}}=90\ \mu\text{m}$). La courbe d'émission de la lampe est centrée vers 550 nm et s'étend de 350 à 900 nm.

2- Focalisation de la lumière sur l'échantillon:

Le faisceau lumineux quasi-ponctuel issu du trou source est limité angulairement par un diaphragme d'ouverture variable. Le faisceau est ensuite collimaté (transformé en faisceau parallèle) à l'aide d'un miroir sphérique de focale $f=1\ \text{m}$. Des miroirs plans permettent de diriger le faisceau lumineux vers le premier objectif de microscope. Les miroirs sont aluminés et réfléchissent la lumière sur la gamme proche UV-visible-proche IR, typiquement de 200 nm à 1000 nm. Le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon près de la limite de diffraction grâce à un objectif de microscope réflectif. La structure de l'objectif est de type télescope c'est-à-dire avec un grand miroir percé et un petit miroir maintenu sur l'axe optique par un système de 3 fines pattes métalliques (figure III.5). Il génère une diffraction « interne » supplémentaire en plus de la diffraction « externe » usuelle due à la limitation de l'ouverture numérique (ON) du système optique. Cet objectif de microscope est caractérisé par une ouverture numérique $ON=0,65$, une distance de travail de 1.9 mm, un grandissement transversal $\times 52$ et une distance focale de 3,5 mm.

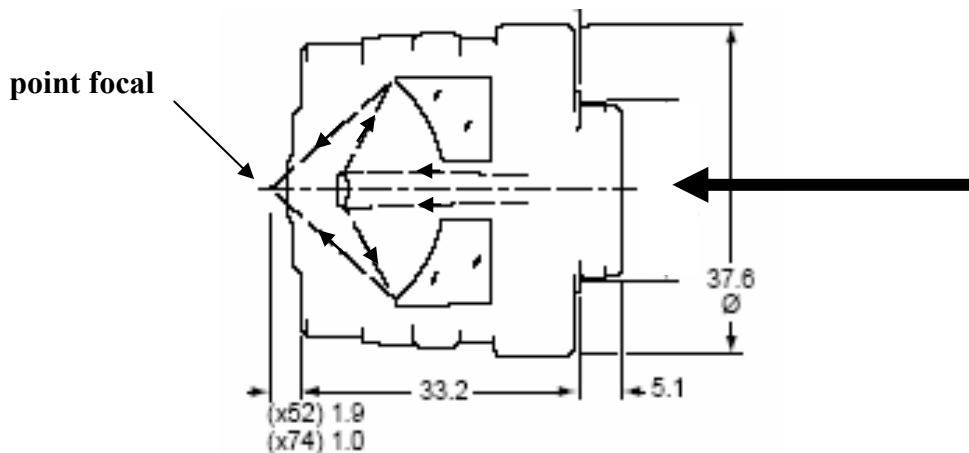


Figure III.5: Schéma de l'objectif de microscope réflectif et du trajet de rayons lumineux se propageant à l'intérieur de l'objectif (les distances sont en mm).

3- Les échantillons et la platine piézoélectrique:

Les échantillons utilisés consistent en des dépôts très dilués (moins d'une particule par μm^2) de nanoparticules d'or ou d'argent dispersées par spin-coating sur des lamelles de verre ou bien sur des grilles électroniques de microscope à transmission recouverte d'un film mince transparent (la préparation de l'échantillon et les substrats utilisés sont détaillés au chapitre IV). L'échantillon est fixé sur un porte-échantillon réalisé au laboratoire, lui-même monté sur une platine de translation piézoélectrique (PI-Polytec). Grâce à des capteurs de position de type « capacitifs » très précis et pré-étalonnés, cette platine peut fonctionner en « boucle fermée » et assurer un asservissement sur un positionnement absolu avec une reproductibilité de l'ordre de ± 10 nm. Ceci permet d'éliminer les effets d'hystérésis et fournit une parfaite linéarité et stabilité des déplacements. La platine peut se déplacer selon trois directions: de $200 \mu\text{m}$ dans les deux directions (x et y) perpendiculaires à l'axe optique et de $20 \mu\text{m}$ dans la direction (z) de l'axe optique. Les déplacements en x et y permettent d'une part de positionner l'échantillon de manière précise vis-à-vis du faisceau lumineux, et d'autre part de moduler sa position selon chacun de ces axes (au choix) autour d'une position moyenne (x_0, y_0) (fréquence : $f=140$ Hz et amplitude de modulation crête à crête : $2\delta_x$ ou $2\delta_y$). Par la suite, on notera $2\delta_x$ ou $2\delta_y$ sous la forme A_{cc} qui est ajustable entre 0 et $2\mu\text{m}$. Le positionnement en z permet de placer au mieux la surface de l'échantillon dans le plan de focalisation du faisceau. Afin d'assurer la stabilité en température, la platine piézo-électrique ainsi que les deux objectifs réfléchissants sont placés dans une enceinte en plexiglas. Ceci est essentiel et permet de limiter la dérive de la platine à environ ± 50 nm en 24 heures au maximum.

4- Détection du faisceau transmis

Le faisceau transmis par l'échantillon est collecté par un second objectif de microscope identique au premier. Les deux objectifs sont en position confocale de manière à ce que le faisceau transmis soit de nouveau collimaté. Ce dernier est envoyé dans un spectromètre à réseau et finalement détecté par un photomultiplicateur. Un cube polariseur placé à l'entrée du spectromètre permet de sélectionner une direction de polarisation linéaire pour le faisceau incident. Comme les particules n'induisent pas de rotation de la polarisation, il n'est pas nécessaire de placer un polariseur en amont de l'échantillon. Un amplificateur à détection synchrone numérique donne les composantes du signal (valeurs efficaces) en phase (X_{nf}) ou en quadrature (Y_{nf}) avec la modulation de la platine (n est l'ordre des harmoniques considérés, $n=1$ pour la fréquence fondamentale f et $n=2$ pour la fréquence $2f$). La fréquence f

et la phase de référence sont fournies à la détection synchrone par la sortie basse tension de la commande de la platine piézo-électrique. Les résultats sont normalisés en divisant par la valeur moyenne de la puissance transmise P_{trans} , que l'on notera DC. Dans l'approximation où l'amplitude de la modulation est très faible devant la taille du spot lumineux, DC sera très proche de la puissance incidente P_{inc} (Eq. III.7b). Finalement, on retiendra $(X/DC)_f$ ou $(Y/DC)_{2f}$ qui sont proportionnels à la section efficace d'extinction de l'objet sondé (Eq.III.8):

$$\begin{cases} \left(\frac{X}{DC} \right)_f \approx \sigma_{ext} \frac{\partial I_N}{\partial y} \Big|_{(x_0, y_0)} \\ \left(\frac{Y}{DC} \right)_{2f} \approx \frac{1}{4} \sigma_{ext} \frac{\partial^2 I_N}{\partial y^2} \Big|_{(x_0, y_0)} \end{cases} \quad (\text{Eq:III.9})$$

De manière systématique, au cours d'une acquisition à f ou $2f$, on règle la phase de la détection synchrone afin d'annuler le signal en quadrature lorsqu'un objet est détecté. Par la suite on ne considérera que les quantités : $(X/DC)_f$ ou $(X/DC)_{2f}$ ($Y=0$ imposé par le réglage initial). Le rapport signal sur bruit peut être amélioré en augmentant la constante de temps d'intégration τ de la détection synchrone. Dans notre cas, la grande stabilité de la lampe QTH permet de ne pas être gêné par les dérives lentes de la puissance lumineuse incidente à l'échelle de τ .

Avant d'effectuer des cartographies, la zone de l'échantillon qui va être étudiée est sélectionnée après visualisation par une caméra CCD. On utilise le montage précédent en lui adjoignant quelques éléments optiques supplémentaires, comme indiqué sur le schéma de la figure III.6a. Une Diode Electro-Luminescente (DEL ou LED) blanche éclaire l'échantillon par l'arrière via le second objectif de microscope. La lumière est collectée par l'objectif d'entrée et se propage dans le sens opposé au faisceau lumineux de la lampe QTH. Un cube séparateur permet de la diriger vers une caméra CCD. Une lentille de focale $f=20$ cm permet de faire l'image de l'échantillon sur la caméra (grossissement $\times 60-70$). En même temps, le faisceau lumineux de la lampe est réfléchi à la surface de l'échantillon et suit finalement le même trajet ; son impact est visualisé également par la caméra.

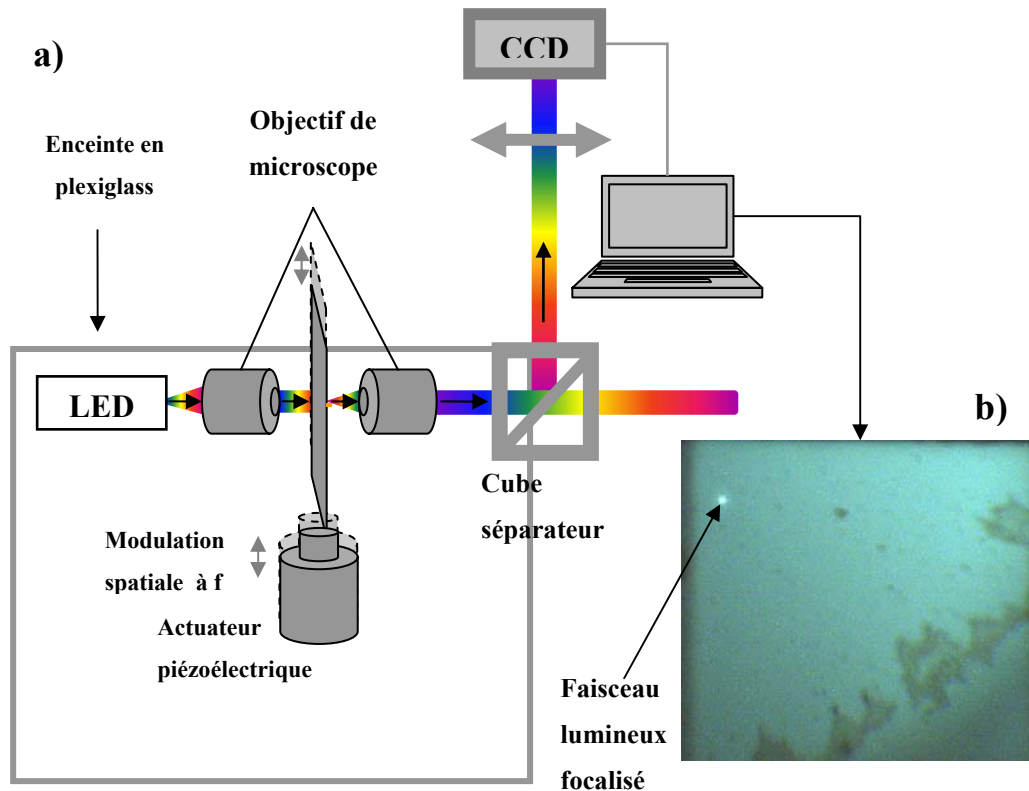


Figure III.6: a) Schéma du dispositif temporaire de visualisation de l'échantillon en préalable aux expériences de Spectroscopie à Modulation Spatiale (proche UV- Visible – proche IR) b) image détectée par la caméra CCD (surface de l'échantillon rétro-éclairé et spot lumineux en haut à gauche).

A partir de cette image (Figure III. 6b), on peut optimiser la focalisation du faisceau en minimisant la taille du spot et déplacer l'échantillon par rapport à ce dernier (réglages grossiers) afin que la zone qui peut être sondée par la platine soit la plus propre possible (absence de poussières). Cela fait, ces composants optiques sont retirés du montage.

L'acquisition est pilotée par un ordinateur avec le logiciel Labview qui gère le déplacement de la platine, l'acquisition des signaux délivrés par le photomultiplicateur (DC) et ceux de la détection synchrone : (X_{nf}) et (Y_{nf}) , l'affichage et l'enregistrement des données. Par exemple, une cartographie avec oscillations couvrant une région de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ avec un pas de $0,25 \mu\text{m}$ dans chaque direction et un temps de pause $\tau = 300\text{ms}$ nécessite une durée d'enregistrement d'environ 40 minutes. L'ensemble de ce dispositif a été réalisé au laboratoire.

III. Détection d'une nanoparticule unique

Afin de mesurer le spectre d'extinction d'une nanoparticule métallique unique sur une large gamme spectrale [13], il faut tout d'abord la détecter et la repérer à la surface de l'échantillon à l'aide du dispositif de Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS).

III.1. Principe de la détection de nanoparticules

Les cartographies sont obtenues en balayant la position de l'échantillon dans le plan focal image (x,y) du premier objectif de microscope, grâce à la platine piézoélectrique tout en la faisant osciller selon une direction particulière (x,y) , ou transverse). Une cartographie donne, sous la forme d'une nappe 3D, le signal normalisé X_{nf}/DC pour chaque point d'acquisition (x_i,y_j) . (X_{nf}) est la composante de P_{trans} en phase avec la modulation de la position autour de (x_i,y_j) et DC est la valeur moyenne de P_{trans} . Un logiciel de visualisation (netCDF) nous permet de réaliser des images (2D projetées ou 3D) de ces cartographies.

Cartographie optique à f et $2f$ ($\lambda=530\text{nm}$)

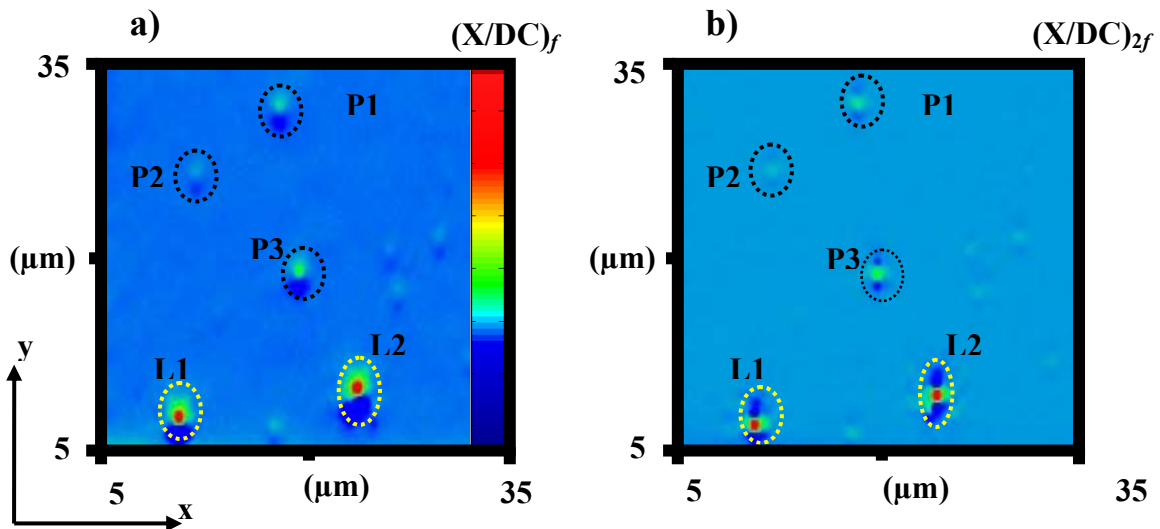


Figure III.7: Détection à $\lambda=530\text{ nm}$ de nanoparticules d'or et des billes de Latex de 100 et 300 nm de diamètres respectifs déposées sur une grille de Formvar sur une zone de $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$: (a) X/DC détecté à f et (b) X/DC détecté à $2f$.

La figure III.7 présente une cartographie avec oscillation dans la direction de l'axe y à la fréquence f sur une zone de $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ d'un échantillon recouvert de nanoparticules d'or (pointillés noirs) et de billes de Latex (pointillés blancs). Les particules ont été dispersées par spin-coating sur un substrat de FORMVAR (la préparation de l'échantillon et des substrats utilisés est détaillée au chapitre IV). On observe plusieurs structures extinctives sur cette zone de l'échantillon. En accord avec la figure III.3, lorsque la détection est faite à la fréquence f une particule est repérée par un pic positif et un pic négatif l'un au dessus de l'autre selon l'axe des y (axe vertical sur la figure III.7.a). La particule se trouve précisément entre les deux pics. En détectant à la fréquence $2f$, on observera cette fois un signal présentant deux petits pics latéraux et un pic central plus intense (mais de signe opposé) dans la direction d'oscillation (figure III.7.b). La position de la particule sera confondue avec celle du pic central à la fréquence $2f$.

Les profils spatiaux obtenus à f et à $2f$ sont représentés à 3D (figure III.8) pour une particule d'or de diamètre $D \approx 90$ nm. Ils dépendent de la longueur d'onde λ du faisceau lumineux et de l'amplitude de modulation. Ici, les profils sont détectés à $\lambda=530\text{nm}$ avec une amplitude de modulation $Acc=1.3 \mu\text{m}$ pour la détection à f et $Acc=1.0 \mu\text{m}$ pour la détection à $2f$.

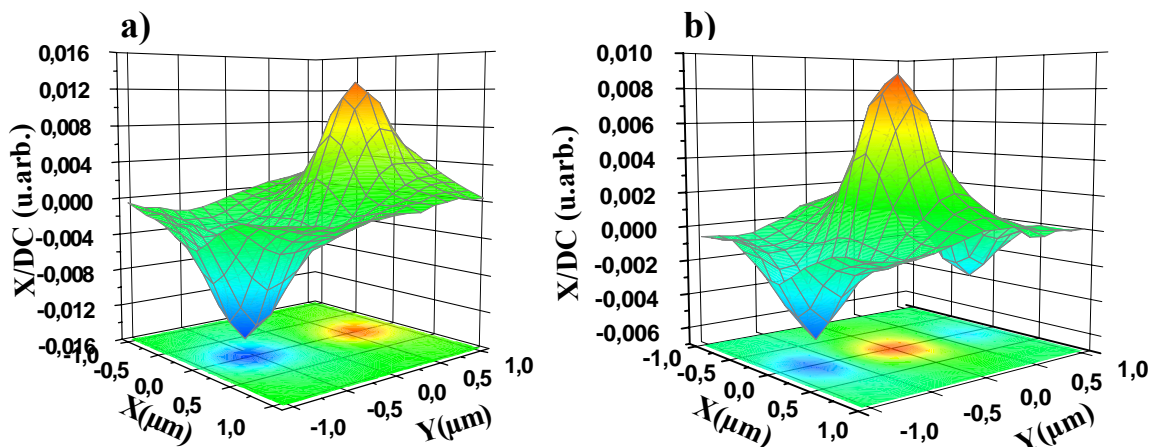


Figure III.8: Amplitude de X/DC pour une nanoparticule d'or d'environ 100 nm de diamètre: a) détectée à f et b) détectée à $2f$.

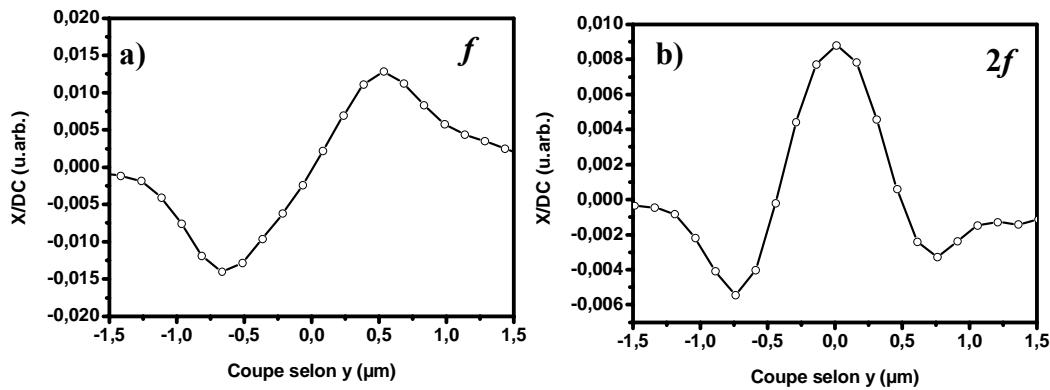


Figure III.9: Profil de X/DC mesuré à f (a) et $2f$ (b) pour une nanoparticule d'or d'environ 90 nm de diamètre. Les figures présentent des coupes de ces signaux le long de la direction y (pour $x_0=0\mu\text{m}$, position en x de la particule).

La figure III.9 présente les coupes de ces signaux le long de la direction y pour $x=x_0$ fixé. En comparant les figures III.9.a et III.9.b, on remarque que, pour une même position moyenne de la particule, le signal X/DC à la fréquence f est supérieur à celui à la fréquence $2f$ (voir paragraphe III.1). Pour cette raison, on utilise souvent la détection à la fréquence f pour détecter les petites particules. En revanche, la détection à la fréquence $2f$ est pratique parce que le maximum du signal correspond toujours à un recouvrement optimum du faisceau lumineux et de la particule. Cet avantage de la détection à la fréquence $2f$ facilite la corrélation entre la technique SMS et la technique de Microscopie Electronique à Transmission (Voir Chapitre IV).

III.2. Effet de la longueur d'onde

Avec la technique de Spectroscopie à Modulation spatiale, tout objet induisant une extinction (absorption ou diffusion) du faisceau incident sera détecté quelle que soit sa nature. L'amplitude du signal, ainsi que sa dépendance en longueur d'onde, permettront quand même de distinguer les signaux issus de nanoparticules métalliques des signaux issus d'autres objets (billes de Latex, poussières,...). Afin de confirmer que les nanoparticules métalliques sont à l'origine des signaux détectés, nous avons effectué des cartographies avec oscillation à la fréquence f et à l'amplitude de modulation $Acc=1.27\ \mu\text{m}$ sur la même zone d'un échantillon (nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre) en changeant la longueur d'onde λ . La figure III.10 donne un exemple des résultats obtenus à $\lambda=340\ \text{nm}$, $\lambda=540\ \text{nm}$ et $\lambda=740\ \text{nm}$. Plusieurs

structures extinctives ont été détectées sur ces cartographies. Si l'on compare les trois cartographies (figure III.10), on observe que les paires de pics entourées par les pointillées blancs montrent un signal maximal à $\lambda=540$ nm du fait de l'exaltation de l'extinction autour de 540 nm due à la résonance de plasmon de surface (RPS), un signal environ moitié à $\lambda=340$ nm dû aux transitions interbandes et un signal très faible à $\lambda=740$ nm. On en conclut que ces structures sont des signatures caractéristiques de celles de nanoparticules d'or. En revanche, les signaux entourés par des pointillés noirs apparaissent pour les trois longueurs d'onde. Ils correspondent à des structures parasites comme des poussières ou bien à des marqueurs comme des billes de Latex (pas de RPS pour ces objets).

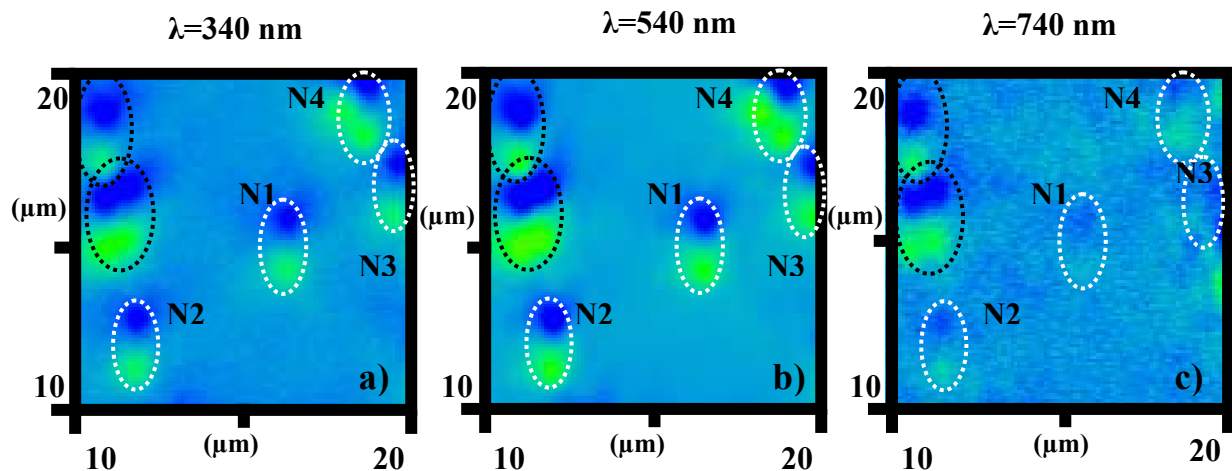


Figure III.10: Cartographies avec oscillation, avec une détection à la fréquence f , à 340 nm, 540 nm et 740 nm d'une zone de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ d'un échantillon de nanoparticules d'or d'environ 100 nm de diamètre.

Notons que les amplitudes des paires de pics (N1, N2, N3 et N4) de la figure III.10, correspondant à des nanoparticules d'or, ne sont pas toutes identiques car la section efficace d'extinction dépend de la taille de chacune des nanoparticules.

III.3. Localisation des particules sur une grande échelle: cartographie rapide

Comme on l'a fait remarquer dans le paragraphe III.2, les cartographies avec oscillation, même sur une petite zone de l'échantillon ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$), demandent d'autant plus de temps, que le temps de pause est élevé ($\tau=1\text{s}$), ce qui est nécessaire pour détecter les plus petites nanoparticules. Cette zone est très limitée par rapport à la plage de balayage autorisée par la

platine piézo-électrique ($200 \times 200 \mu\text{m}^2$). Il faut donc parvenir à localiser les zones cartographiées avec oscillations à partir d'une zone plus étendue. On peut déposer volontairement de gros objets (bille de Latex de diamètre 300 nm) sur la surface de l'échantillon ou bien profiter de la présence de poussières qui peuvent être détectés directement sans oscillation. On peut alors enregistrer des cartographies sans oscillation (cartographie rapide) permettant de confirmer et de localiser la zone étudiée avec oscillation, ce qui peut être réalisé rapidement (figure III.11). On ne mesure ici que la puissance transmise en chaque point du maillage de la surface étudiée (Eq. III.4). On utilise des pas Δx , Δy pour le déplacement de la platine de l'ordre d'une fraction de la taille du spot focalisé ($\Delta x = \Delta y \cong 100$ à 500 nm).

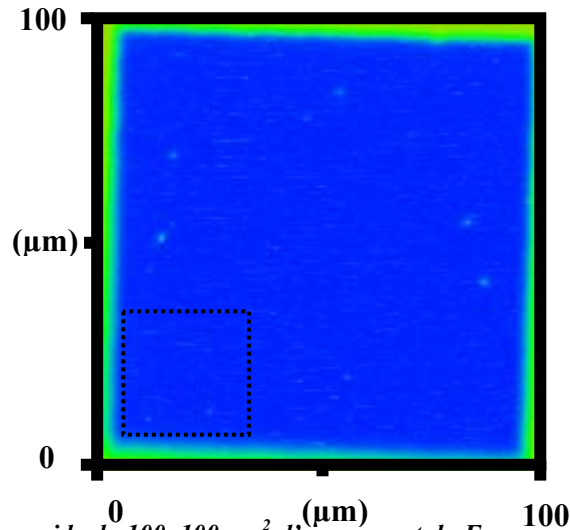


Figure III.11: Cartographie rapide de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ d'un support de Formvar, avec localisation de la zone cartographiée avec oscillations dans la figure III.7 ($\Delta x = \Delta y = 200$ nm).

Le signal a été enregistré pour une longueur d'onde particulière, celle où l'extinction attendue est maximale pour les particules recherchées ($\lambda = 530$ nm pour les nanoparticules d'or). Ce type de cartographie n'est rien d'autre qu'une image de microscopie optique en transmission classique, filtrée en longueur d'onde. Elle n'a pas une meilleure résolution spatiale. Elle est cependant, grâce à la sensibilité du dispositif de mesure en transmission, plus nette qu'une image que l'on peut obtenir avec la LED sur la camera CCD (voir paragraphe III.2). On observe sur la figure III.11 que les points sombres correspondent à des objets très diffusants: ce sont probablement des billes de Latex (utilisées comme marqueur), de grosses poussières ou de très gros amas de particules agglomérées.

IV. Spectroscopie de nanoparticules uniques

IV.1. Principe d'acquisition d'un spectre d'extinction

Après avoir réalisé une cartographie et repéré des particules, on en sélectionne une en particulier (par exemple N1 dans la figure III.10). Pour obtenir son spectre d'extinction (composante X_f/DC), on se place dans un régime d'oscillations autour d'une position moyenne correspondant à un extremum du signal : pic négatif ou pic positif de la cartographie (Figs.III.8a et III.9a). Le spectromètre est balayé en longueur d'onde, on enregistre le signal de la détection synchrone X_f que l'on normalise par la puissance incidente DC .^c

Le spectre présenté ici est mesuré à la fréquence f , avec une amplitude crête à crête des oscillations de l'échantillon $Acc=1,3 \mu\text{m}$ et une constante de temps de la détection synchrone $\tau = 300 \text{ ms}$.

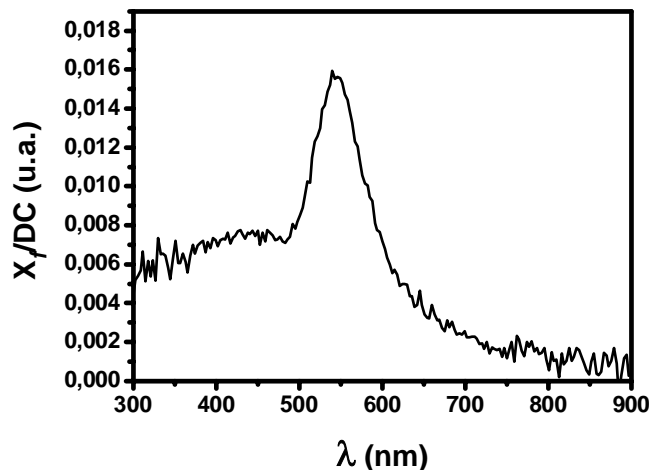


Figure III.12 : Spectre d'extinction brut par (SMS) d'une nanoparticule d'or de 90 nm de diamètre.

Afin de déterminer le spectre d'extinction absolue $\sigma_{ext}(\lambda)$ de la nanoparticule à partir du

spectre brut $\frac{X_{fou2f}}{DC}(\lambda)$, il est nécessaire de trouver la fonction de calibration de la technique

^c Si on avait travaillé à $2f$, le signal aurait été maximum en un seul point (position exacte de la nanoparticule-Figs. III.8 et III.9) autour duquel on aurait fait osciller la platine.

(SMS). En effet, la section efficace d'extinction absolue $\sigma_{ext}(\lambda)$ est proportionnelle à la composante $\frac{X_f}{DC}(\lambda)$ à un facteur correctif près (fonction d'appareil):

$$\sigma_{ext}(\lambda) = F_f^{Cal}(\lambda) \frac{X_f}{DC}(\lambda) \quad (\text{Eq:III.10})$$

La détermination de la fonction de calibration F_f^{Cal} nécessite la connaissance de trois paramètres :

- 1- Le profil du spot normalisé $I^{Nom}(\lambda, x, y)$
- 2- La position moyenne (x_p, y_p) autour de laquelle ont été faites les oscillations, la position de la nanoparticule étant (x_0, y_0)
- 3- L'amplitude crête à crête Acc de la modulation

Dans le cas d'une détection à $2f$, la position du pic central coïncide avec la position de la nanoparticule $((x_0, y_0) = (x_p, y_p))$ et est indépendante du choix de Acc.

IV.2. Calibration

Pour travailler sur un large domaine spectral (proche UV-visible-proche IR), nous avons utilisé la lampe blanche comme source de lumière. Contrairement à une source cohérente (ex : spot laser quasi-gaussien) [16], la source thermique constituée par le filament en tungstène est considérée comme incohérente spatialement et temporellement. La détermination de son profil spatial dans le plan focal nécessite une étude spécifique. Dans cette partie, nous expliquerons d'abord comment calibrer un spectre à partir d'un profil de spot quelconque, puis nous indiquerons comment il est possible d'établir celui du faisceau utilisé dans notre expérience. Enfin, nous établirons la fonction de calibration finale correspondant à la configuration expérimentale choisie.

IV.2.a Cas général d'un faisceau de profil quelconque

Dans un montage avec une source incohérente, un trou source de rayon R_{pinhole} est imagé par un système optique constitué d'un élément de collimation de focale f_1' et d'un objectif de focalisation de focale f_2' (figure III.13), le grandissement transversal du système optique est:

$$g_{\text{transversal}} = \frac{f_2'}{f_1'} \quad (\text{Eq:III.11})$$

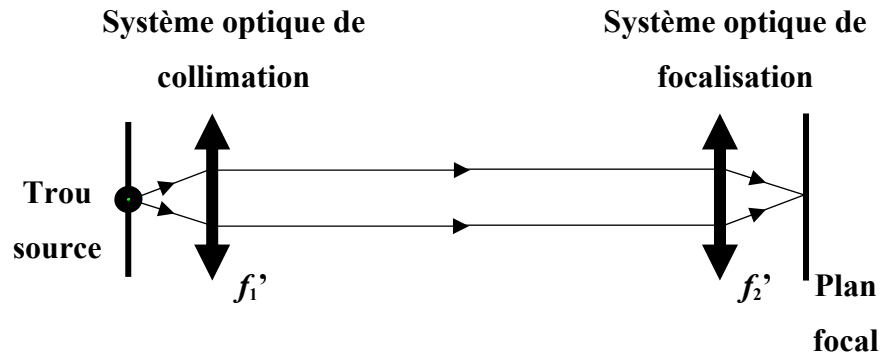


Figure III.13: Schéma de système de collimation et de focalisation d'un faisceau lumineux à partir d'une source quasi-ponctuelle.

Le rayon R_{image} de l'image géométrique parfaite du trou source est donné par :

$$R_{\text{image}} = g_{\text{transversal}} R_{\text{pinhole}} = \frac{f_2'}{f_1'} R_{\text{pinhole}} \quad (\text{Eq:III.12})$$

Pour $f_1' = 1000 \text{ mm}$, $f_2' = 3,55 \text{ mm}$, $g_{\text{transversal}} = 3,55 \cdot 10^{-3}$ et le diamètre du trou-source $D_{\text{pinhole}} = 2R_{\text{pinhole}} = 180 \mu\text{m}$, on a, dans le plan focal, un spot d'excitation de diamètre $D_{\text{image}} = 2R_{\text{image}} = 640 \text{ nm}$. On se trouve donc à la limite de diffraction dans le domaine visible.

En lumière incohérente, la taille du spot dépend fortement de la réponse impulsionnelle du système d'imagerie (*Point Spread Function*: PSF) [17]. On appelle réponse impulsionnelle ou PSF d'un système optique le signal de sortie correspondant à un point lumineux à l'entrée. Dans le cas d'un système d'imagerie parfait, la PSF sera la fonction

d'Airy correspondant à l'objectif de microscope de pupille d'entrée de diamètre D_{pupille} et de focale f_2 '[18]. Sa distribution d'intensité normalisée :

$$\text{PSF}_{\text{Airy}}^{\text{Norm}}(r) = \frac{\text{PSF}_{\text{Airy}}^{\text{Norm}}(r)}{2\pi \int_0^{\infty} \text{PSF}_{\text{Airy}}^{\text{Norm}}(r) r^2 dr} \quad (\text{Eq:III.13})$$

est donnée dans la figure II.14.

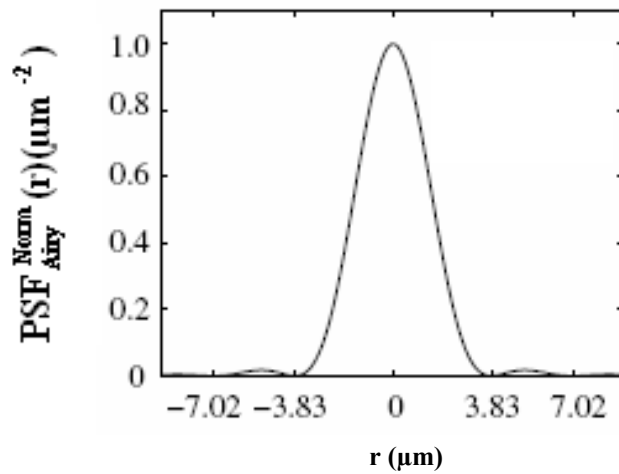


Figure III.14: Distribution de l'intensité normalisée PSF de la fonction d'Airy [12] ($r = \sqrt{x^2 + y^2}$).

Dans notre expérience, la PSF est plus difficile à établir que dans ce cas idéal car la configuration optique est complexe. On verra plus loin comment on peut la déterminer expérimentalement ou même la calculer. Dans ce qui suit, on la suppose connue, bien qu'elle soit différente de celle de la figure précédente (implicitement la PSF dépend de λ)

La PSF est ensuite convoluée avec l'image du pinhole (fonction cercle $C(x,y)$), ce qui nous donne la distribution d'intensité lumineuse du spot normalisé:

$$I_{\text{Spot}}^{\text{Norm}}(x, y) = \text{PSF}^{\text{Norm}}(x, y) \otimes C(x, y) \Leftrightarrow I_{\text{Spot}}^{\text{Norm}}(\vec{r}) = \text{PSF}^{\text{Norm}}(\vec{r}) \otimes C(\vec{r}) \quad (\text{Eq:III.14})$$

où

$$C(\vec{r}) = C(r, \theta) = \begin{cases} 1 & \text{si } r \leq R \\ 0 & \text{si } r > R \end{cases} \quad (\text{Eq:III.15})$$

En coordonnées radiales, l'intensité du spot lumineux normalisé s'exprime sous la forme du produit de convolution:

$$I_{Spot}^{Norm}(\vec{r}_0) = \iint_C PSF^{Norm}(\vec{r}_0 - \vec{r}') C(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (\text{Eq:III.16})$$

En introduisant la variable : $\rho = |\vec{r}_0 - \vec{r}'|$, (Eq:III.17)

on peut exprimer analytiquement l'intensité du spot normalisé en fonction de la PSF :

1- dans le cas où $r_0 < R_{image}$ on obtient :

$$I_{spot}^{Norm}(r_0) = 2\pi \int_0^{R-r_0} \rho PSF^{Norm}(\rho) d\rho + 2 \int_{R-r_0}^{R+r_0} \rho PSF^{Norm}(\rho) \text{Arc cos}\left(\frac{\rho^2 + r_0^2 - R^2}{2r_0\rho}\right) d\rho \quad (\text{Eq:III.18})$$

2- dans le cas où $r_0 > R_{image}$ on obtient:

$$I_{spot}^{Norm}(r_0) = 2 \int_{R-r_0}^{R+r_0} \rho PSF^{Norm}(\rho) \text{Arc cos}\left(\frac{\rho^2 + r_0^2 - R^2}{2r_0\rho}\right) d\rho \quad (\text{Eq:III.19})$$

La connaissance de l'intensité du spot normalisé permet alors de calculer la section efficace d'extinction absolue de la nanoparticule à partir de la mesure expérimentale du signal brut X_f/DC . En coordonnées radiales, la modulation à la fréquence f de la position de l'échantillon autour du point (x_0, y_0) selon la direction y s'exprime comme:

$$r_0(t) = \sqrt{(y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft))^2 + x_0^2} \quad (\text{Eq:III.20})$$

(r_0 présente dorénavant une dépendance temporelle).

Dans le cas où l'amplitude de modulation crête à crête $Acc=2\delta_y$ n'est pas négligeable devant la dimension du spot focalisé, le développement limité (Eq:III.8) n'est plus valable. Il faut réaliser une analyse de Fourier complète du signal. D'après l'équation (Eq:III.6) la puissance normalisée transmise s'écrit (approximation « locale ») :

$$P_{trans}^{relative}(t) = 1 - \frac{\sigma_{ext} I(r_0(t))}{P_{inc}} \quad \text{et} \quad P_{trans}^{relative}(t) = 1 - \sigma_{ext} I_{Spot}^{Norm}(r_0(t)) \quad (\text{Eq:III.21})$$

Considérons maintenant la fonction périodique et réelle: $f(t) = P_{\text{trans}}^{\text{relative}}(t)$ (Eq:III.22)

$f(t)$ peut s'écrire sous la forme:

$$f(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(2\pi n f t) + b_n \sin(2\pi n f t) \quad (\text{Eq:III.23})$$

avec les coefficients de Fourier:

$$\begin{cases} a_0 = 2f \int_0^{1/f} f(t) dt \\ a_n = 2f \int_0^{1/f} f(t) \cos(2\pi n f t) dt \\ b_n = 2f \int_0^{1/f} f(t) \sin(2\pi n f t) dt \end{cases} \quad (\text{Eq:III.24})$$

On montre que l'on a finalement^d :

$$\begin{aligned} (X/DC)_f &= a_1 / \sqrt{2} = \sqrt{2} f \int_0^{1/f} (1 - \sigma_{\text{ext}} I_{\text{Spot}}^{\text{Norm}}(r_o(t))) \cos(2\pi f t) dt \\ &= -\sqrt{2} f \sigma_{\text{ext}} \int_0^{1/f} I_{\text{Spot}}^{\text{Norm}}(r_o(t)) \cos(2\pi f t) dt \end{aligned} \quad (\text{Eq:III.25 a})$$

et

$$\begin{aligned} (Y/DC)_{2f} &= b_2 / \sqrt{2} = \sqrt{2} f \int_0^{1/f} (1 - \sigma_{\text{ext}} I_{\text{Spot}}^{\text{Norm}}(r_o(t))) \sin(4\pi f t) dt \\ &= -\sqrt{2} f \sigma_{\text{ext}} \int_0^{1/f} I_{\text{Spot}}^{\text{Norm}}(r_o(t)) \sin(4\pi f t) dt \end{aligned} \quad (\text{Eq:III.25 b})$$

La section efficace d'extinction absolue σ_{ext} s'exprime alors:

^d La détection synchrone renvoie la valeur efficace du signal modulé et les composantes de Fourier donnent son amplitude, d'où le facteur $\sqrt{2}$

$$\sigma_{\text{ext}}(\lambda) = F_f^{\text{Cal}}(\lambda) \left(\frac{X(\lambda)}{\text{DC}} \right)_f = F_{2f}^{\text{Cal}}(\lambda) \left(\frac{X(\lambda)}{\text{DC}} \right)_{2f} \quad (\text{Eq:III.26})$$

et la fonction de calibration F_f^{Cal} à la fréquence f vaut :

$$F_f^{\text{Cal}} = \frac{-10^6}{\sqrt{2} f \int_0^{1/f} I_{\text{spot}}^{\text{Norm}}(r_0(t)) \cos(2\pi f t) dt} \quad (\text{Eq:III.27})$$

et la fonction de calibration F_{2f}^{Cal} à la fréquence $2f$:

$$F_{2f}^{\text{Cal}} = \frac{-10^6}{\sqrt{2} f \int_0^{1/f} I_{\text{spot}}^{\text{Norm}}(r_0(t)) \sin(4\pi f t) dt} \quad (\text{Eq:III.28})$$

Le facteur 10^{-6} vient du fait que $I_{\text{Spot}}^{\text{Norm}}(r)$ est définie en μm^{-2} et les sections efficaces données en nm^2 . On voit bien que pour les deux fonctions (Eq:III.27) et (Eq:III.28), le numérateur dépend de l'intensité du spot $I_{\text{Spot}}^{\text{Norm}}(r_0)$ normalisé. On en conclut qu'il faut connaître de manière précise cette fonction dans le cas de la configuration exacte de la technique SMS. Pour cela, on suivra deux voies différentes. La première est de mesurer expérimentalement le profil du spot et déduire le profil du spot normalisé. La deuxième est de procéder à des simulations numériques à l'aide d'un logiciel de conception optique (OSLO) [19] prenant en compte la géométrie optique du système pour trouver le profil du spot normalisé. Nous allons ensuite comparer les deux profils et établir les fonctions de calibration F_f^{Cal} et F_{2f}^{Cal} une fois pour toutes.

IV.2.b Détermination du profil de spot focalisé dans l'expérience SMS

Mesure directe du profil expérimental

Pour mesurer le profil du spot lumineux expérimentalement, on peut utiliser une nanoparticule comme sonde. Après avoir localisé une nanoparticule d'or par la technique (SMS), on réalise une cartographie d'extinction simple (III.3.3) dans son voisinage. On

mesure la variation de transmission, sans oscillation, en utilisant un chopper mécanique sur le trajet du faisceau lumineux ($f=620$ Hz). Une détection synchrone de la lumière transmise à cette fréquence permet d'améliorer le rapport signal sur bruit. Le diamètre de la nanoparticule d'or détecté est ici d'environ 90 nm.

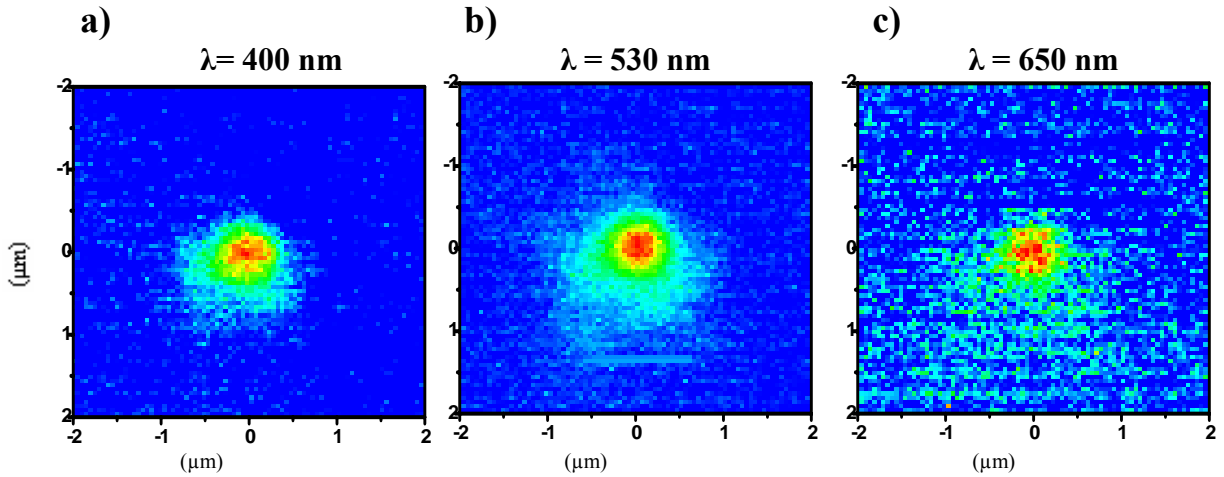


Figure III.15: Mesure expérimentale de la distribution relative d'intensité du spot normalisé à partir d'une nanoparticule d'or de 90 nm de diamètre pour trois longueurs d'ondes différentes.

La figure III.15 présente les profils d'extinction de cette nanoparticule dans le plan de focalisation (substrat), pour trois longueurs d'ondes différentes. Comme la particule est petite devant la taille du spot, elle peut être considérée comme ponctuelle et dans ce cas, l'approximation dite « locale » (Eq.III.4 et Eq.III.21) permet de relier directement la distribution d'extinction des cartographies au profil lumineux du faisceau dans le plan focal ($I_{\text{Spot}}(x, y)$). On remarque tout d'abord que les profils des spots ne sont pas symétriques. Ceci peut s'expliquer par la présence des pattes de fixation du miroir central de l'objectif réfléchissant (figure III.5). Le rapport signal sur bruit dépend de la longueur d'onde car il est relié au signal absolu qui reflète la dépendance spectrale de la résonance plasmon de la nanoparticule. La figure III.16 représente les coupes selon les directions x et y des profils de spot expérimentaux normalisés^e correspondant aux cartographies de la figure III.15. On voit bien que les coupes à $\lambda=650$ nm et $\lambda=400$ nm sont plus bruitées que celles à $\lambda=543$ nm.

^e Les profils normalisés sont obtenus de la manière suivante. Pour chaque pixel d'une image (position (x_i, y_j) , taille $\Delta x \Delta y$), le signal mesuré est proportionnel à la puissance transmise $P_{\text{trans}}^{ij} = I_{\text{trans}}^{ij} \Delta x \Delta y$. Le profil en intensité I_{spot}^{ij} sera proportionnel à $I_{\text{trans}}^o - I_{\text{trans}}^{ij} \propto P_{\text{trans}}^o - P_{\text{trans}}^{ij}$ où P_{trans}^o est la puissance transmise sans la particule. P_{trans}^o est estimée à partir de la ligne de base (signal maximum) dans la cartographie. On

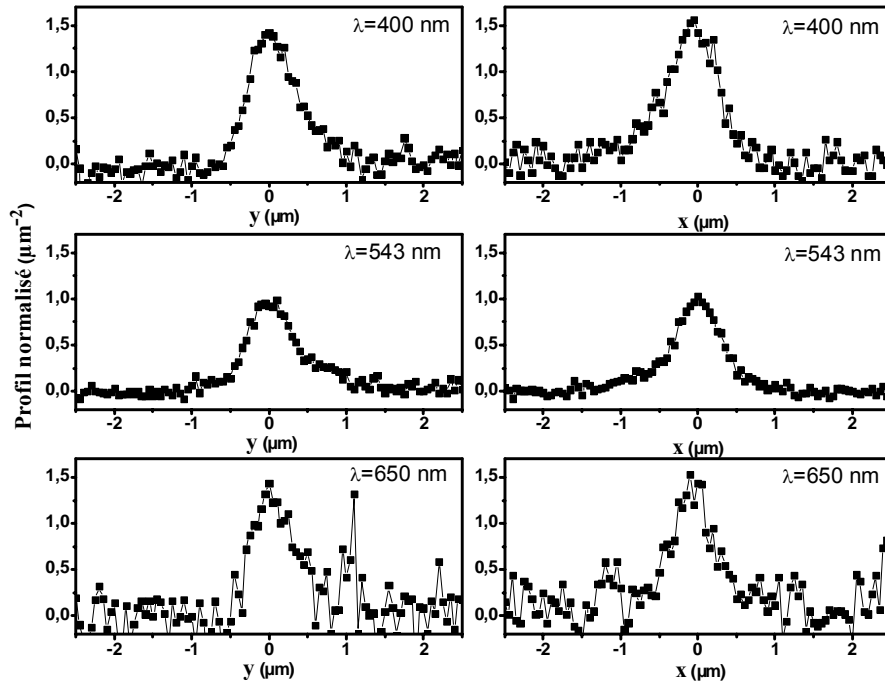


Figure III.16: Profils en coupe selon les direction x et y des spots expérimentaux normalisés obtenus avec la nanoparticule d’or de diamètre 90 nm , pour trois longueurs d’onde ($\lambda=400, 530$ et 650 nm).

Comme la diffusion de lumière est proportionnelle au carré du volume d’un objet, on a pensé à utiliser comme sonde un objet de plus grande taille qu’une nanoparticule métallique pour mesurer les profils des spots expérimentaux. Pour cela, on a choisi une bille de latex de 330 nm de diamètre. On espère ainsi avoir un meilleur rapport signal sur bruit et surtout que celui-ci dépende moins de la longueur d’onde (une bille diélectrique diffuse la lumière de manière monotone en $1/\lambda^4$). Cependant, il faut aussi tenir compte du profil spectral d’émission de la lampe QTH.

La figure III.17 présente les profils d’extinction dans le plan du substrat, mesurés à partir d’une bille de latex pour trois longueurs d’ondes. Elle est à comparer à la figure III.15. On remarque encore que les profils des spots ne sont pas symétriques. Leur déformation est

calculé la constante de normalisation $A = \sum_i \sum_j (P_{\text{trans}}^o - P_{\text{trans}}^{ij})$ dans une région centrée sur le maximum du pic. On s’assure que A converge vers une limite A^N quand la taille de cette région est progressivement agrandie jusqu’à la surface totale de la cartographie. Si ce n’est pas le cas, on corrige P_{trans}^o . A la fin,

$$I_{\text{Spots}}^{\text{Norm}(ij)} = \frac{I_{\text{spot}}^{ij}}{A^N} = \frac{P_{\text{trans}}^{ij}}{A^N} \Delta x \Delta y \cdot$$

certainement due à la présence des pattes de fixation du miroir central des objectifs réfléchissants. Cet effet est plus net que dans la figure III.15 et on en conclut que les profils mesurés à partir de la bille de Latex sont beaucoup plus propres que ceux mesurés à partir de la nanoparticule unique.

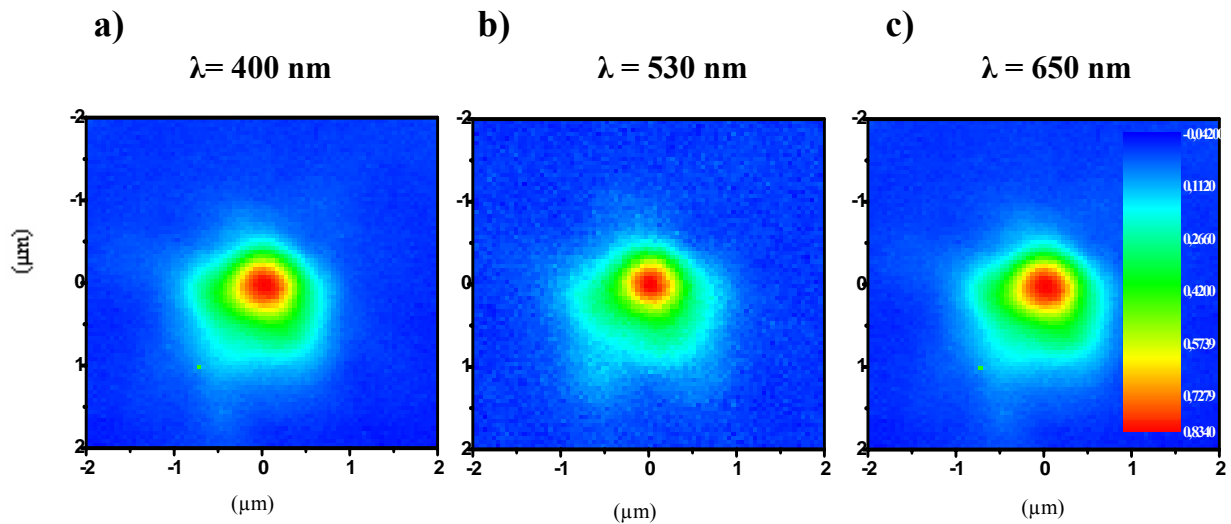


Figure III.17: Mesure expérimentale de la distribution relative d'intensité du spot normalisé à partir d'une bille de latex de 330 nm de diamètre, pour trois longueurs d'ondes différentes.

La figure III.18 présente une comparaison entre les profils en coupe des spots expérimentaux normalisés selon la direction x et y pour une bille de latex de 330 nm de diamètre et pour une nanoparticule d'or de 90 nm de diamètre.

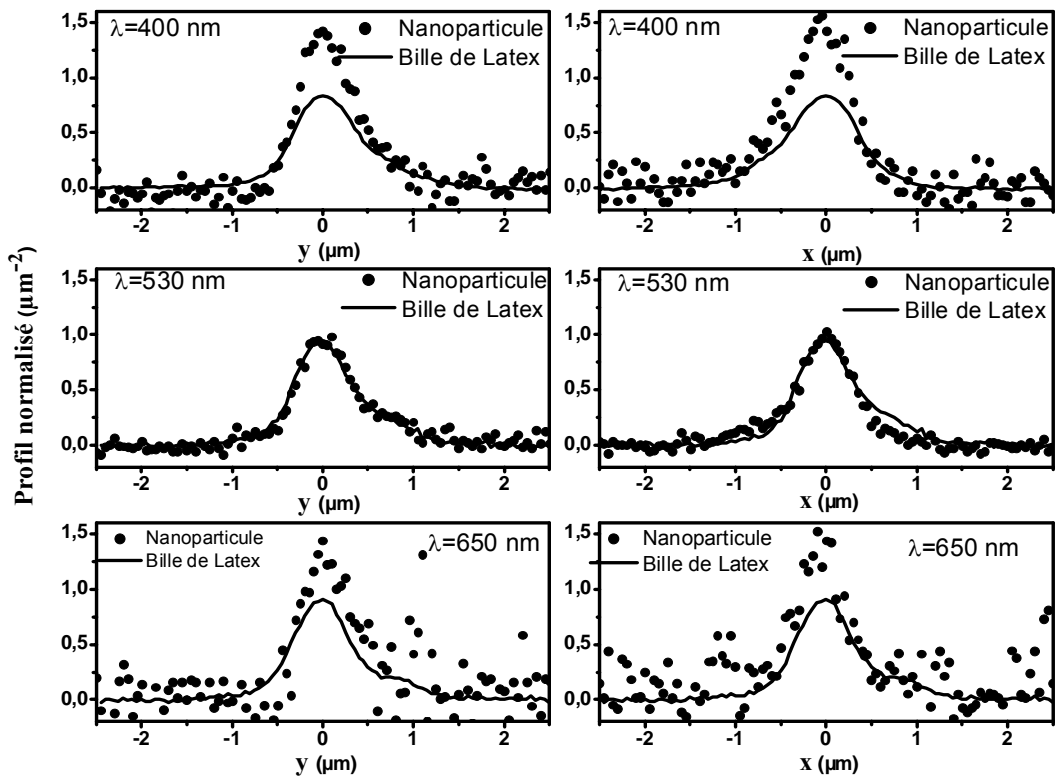


Figure III.18: Comparaison entre les profils en coupe selon x et y des spots expérimentaux normalisés obtenus avec la nanoparticule d'or de diamètre 90 nm environ et ceux obtenus avec la bille de latex de 330 nm de diamètre pour trois longueurs d'onde ($\lambda=400$, 530 et 650 nm).

Tout d'abord, on remarque qu'ils sont tout à fait comparables à la longueur d'onde $\lambda=530$ nm et selon la direction x et y . En revanche, on voit que les signaux à $\lambda=400$ nm et $\lambda=650$ nm pour la nanoparticule sont presque deux fois plus intenses que pour la bille de Latex. Cet écart peut s'expliquer par la difficulté à normaliser les profils d'autant plus qu'ils sont bruités. Il est en effet difficile d'estimer correctement la ligne de base (signal de référence). Un léger décalage peut modifier de manière importante la constante de normalisation calculée (voir note précédente). Pour les profils de la nanoparticule à 400 nm et 650 nm, la ligne de base est trop haute et la constante de normalisation minorée. L'estimation des lignes de base est plus fiable pour la bille de latex grâce à un meilleur rapport signal sur bruit.

En comparant ensuite les profils en coupe des intensités normalisées à $\lambda=400$ nm, $\lambda=530$ nm et $\lambda=650$ nm selon la direction y , on trouve que les largeurs à mi-hauteur sont très similaires pour les deux types d'objet (figure III.19). L'utilisation de la bille de latex est donc préférable pour caractériser les profils de spot car le rapport signal sur bruit est bon, peu

dépendant de la longueur d'onde. De plus la convolution avec la taille des objets ne semble pas donner d'élargissement sensible.

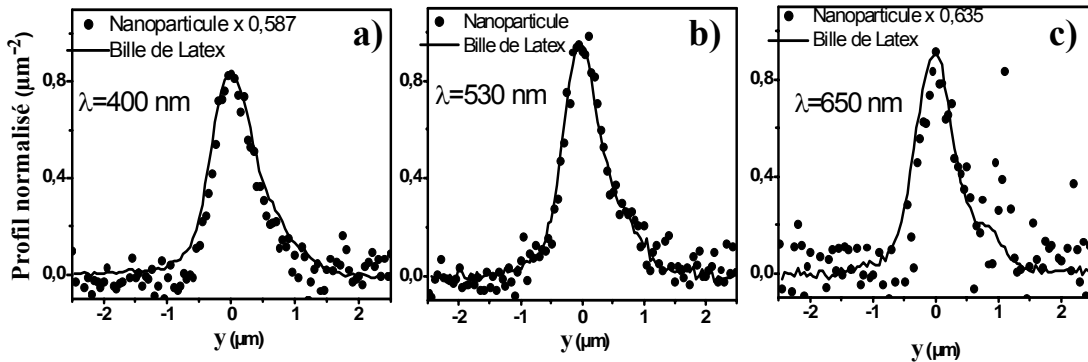


Figure III.19: Coupe selon la direction y des spots mesurés pour une bille de latex et une nanoparticule d'or de diamètre 330 et 90 nm respectivement (pour une comparaison des largeurs les signaux sont arbitrairement ramenés à la même intensité au centre).

On a réalisé les mesures de spots normalisés pour trois longueurs d'onde ($\lambda=400$, 530 et 650 nm) mais il est trop laborieux de le faire pour toutes les longueurs d'onde des spectres que l'on veut mesurer. Pour obtenir une calibration du profil de spot pour n'importe quelle longueur d'onde on a choisi de procéder de la manière suivante. Les profils normalisés seront déterminés numériquement à l'aide d'un logiciel de conception optique pour n'importe quelle longueur d'onde. On s'assurera de la cohérence entre ces prédictions et les mesures ponctuelles précédentes. Ensuite, les profils calculés seront étalonnés par les mesures expérimentales à 400, 530 et 650 nm et utilisés pour une calibration des spectres SMS dans tout le domaine spectral étudié.

Caractérisation par OSLO et modélisation du spot expérimental

- **Présentation du logiciel de conception optique OSLO**

Comme nous souhaitons travailler sur un large domaine spectral (proche UV- visible - proche IR), nous avons utilisé un objectif de microscope réflectif. Ce type d'objectif (figure III.5) est achromatique mais présente des aberrations géométriques. De plus, l'obturation centrale (les trois pattes de fixation du petit miroir) prélève environ 15% de la puissance lumineuse. Des simulations numériques ont été réalisées à l'aide du logiciel de conception optique OSLO [19]

afin d'obtenir la PSF de notre système. OSLO utilise le tracé de rayons pour modéliser le comportement de la lumière à travers un système optique composé de surfaces réfractives, réfléchives et diffractives. Les pattes de fixation ont été ignorées. La figure III.20.a) présente la PSF à 530 nm (en modélisant par OSLO le système optique de collimation suivi du système optique de focalisation par un objectif réfléchif-voir Figure III.4).

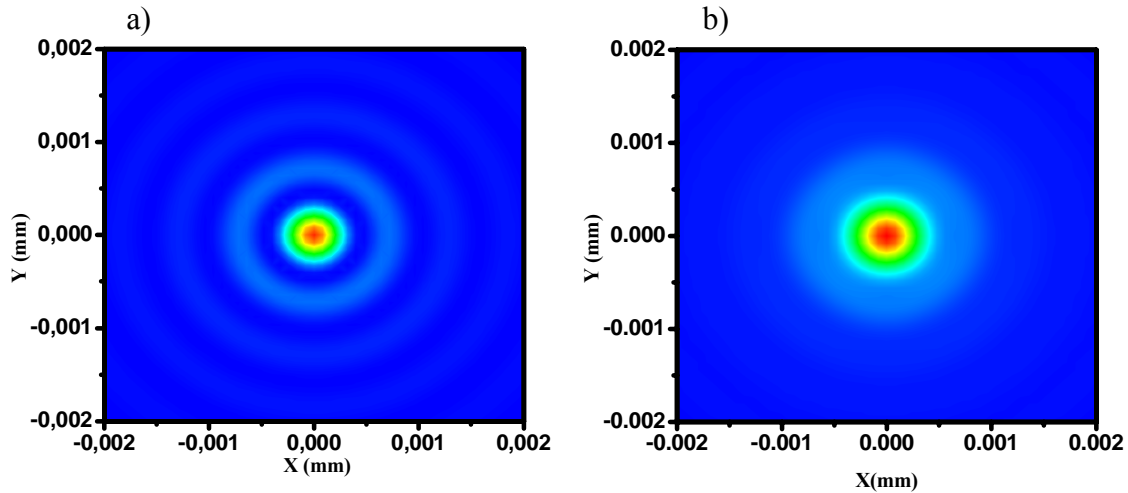


Figure III.20: PSF obtenue par OSLO, à 530 nm, du montage (SMS). a) PSF non convoluée par le trou-source, b) PSF convoluée par l'image géométrique du trou-source.

La figure III.20.b) présente la PSF à 530 nm convoluée par l'image géométrique parfaite du trou source ($D_{pinhole} = 180 \mu\text{m}$). En comparant les coupes des deux PSF selon la direction y (figure III.21), on remarque que la convolution a pour principal effet d'élargir le profil, de l'atténuer et de le lisser.

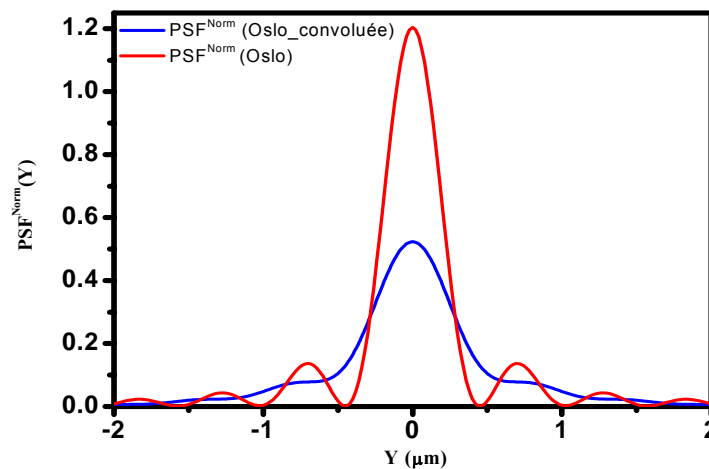


Figure III.21: Coupe selon la direction y de la PSF obtenue par OSLO, à 530 nm pour le montage (SMS), sans ou avec convolution par la taille du trou source (pinhole).

- **Comparaison des spots mesurés expérimentalement avec ceux obtenus par OSLO**

Pour effectuer la calibration spectrale des mesures de SMS et obtenir les spectres des sections efficaces d'extinction, il faut comparer les intensités des spots normalisés mesurés expérimentalement et celles obtenues numériquement par OSLO. On a vu que l'utilisation de spots mesurés à partir de billes de latex est préférable à celle de spots mesurés à partir de nanoparticules d'or. Il faut quand même tenir compte de la grande taille de la bille de Latex (diamètre de 330 nm) et reconvoluer le spot OSLO (déjà convolué par l'image du trou source) par la taille de cette bille. Une fois cette opération réalisée, le spot OSLO normalisé peut être comparé avec l'expérience. Les figures III.22 a), b), et c) présentent une comparaison entre les coupes (selon la direction y) de spots mesurés à partir d'une bille de latex de 330 nm de diamètre et ceux obtenus par OSLO, pour trois longueurs d'ondes différentes. Pour comparer les profils expérimentaux et numériques, on a multiplié le signal d'OSLO par un facteur adéquat (figures III.22 d), e), et f)). On remarque que les coupes expérimentales et numériques présentent des profils similaires et cela pour les trois longueurs d'onde. Il y a cependant des différences au niveau des ailes des profils. On observe sur les spectres expérimentaux des épaulements plus dissymétriques que sur les spectres théoriques. On peut les expliquer par la présence des pattes de fixation du miroir central de l'objectif réfléchissant et un faible désalignement de ce dernier par rapport au miroir principal (Fig.III.5). Ces effets ne sont pas pris en compte dans la simulation. On observe aussi, à plus longue distance du centre un retour du signal vers la ligne de base qui est plus rapide dans le cas expérimental. Ceci n'est pas encore expliqué mais a une conséquence immédiate sur la détermination de la constante de normalisation des spots expérimentaux (voir note précédente) et explique pourquoi les intensités des profils expérimentaux en leur centre (Fig.III.21a, b et c) sont plus grandes que celles calculées. Cependant les facteurs correctifs ($\cong 1.9$) sont peu dépendants de la longueur d'onde (Figs. III.22 d, e, et f).

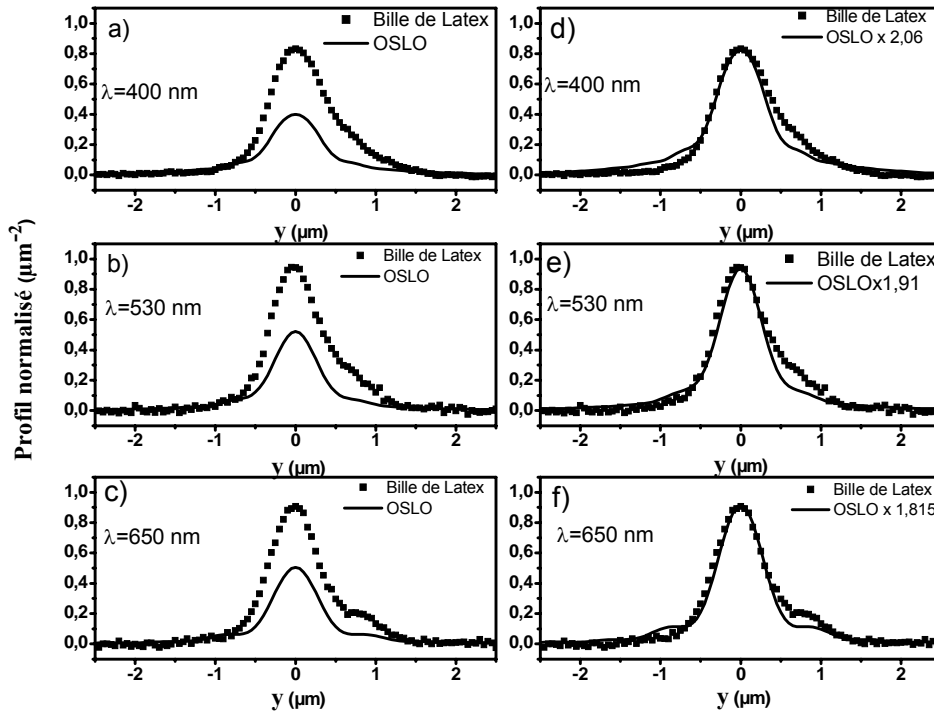


Figure III.22: Profils en coupe selon x et y des spots expérimentaux normalisés obtenus avec la bille de latex et ceux calculés avec OSLO, pour trois longueurs d'onde (a), b) et c) sont les spectres bruts qui sont été recalée en intensité en d), e) et f)).

Dans un premier temps, il faut vérifier en quoi la connaissance des profils de spot expérimentaux (Fig.III.22) permet une bonne description qualitative des signaux SMS (Fig.III.9). La figure III.23 montre, pour une bille de latex, une comparaison entre les profils $\frac{X_f}{DC}$ mesurés par SMS à $\lambda=530$ nm dans la direction x (Acc variable, fréquence f) et ceux calculés à partir du profil normalisé de la figure III.21b. Ces derniers sont obtenus à partir de l'équation Eq.III.25a en injectant pour $I_{Spot}^{Norm}(r)$ le profil du spot expérimental de la figure III.18 ($r=x$, 530 nm). Comme σ_{ext} dans Eq.III.21b est inconnu, on trace la quantité normalisée $\left(\frac{X_f}{DC}\right)^N = \frac{X_f}{DC} / \sigma_{ext}$ où l'on prend arbitrairement $\sigma_{ext}=1\mu m^2$. La comparaison entre les courbes $\frac{X_f}{DC}$ et $\left(\frac{X_f}{DC}\right)^N$ ne peut être que qualitative. Cependant on voit que les profils sont quasiment homothétiques pour chaque valeur de Acc considérée (surtout la partie positive des signaux). La largeur et la position des extrema en Δx sont très proches, ce qui indique que le

signal SMS mesuré peut être obtenu, à un facteur multiplicatif près, par la simple mesure du profil du spot expérimental. On peut même estimer ce facteur de proportionnalité à 0.125 ce qui donnerait un section efficace d'extinction $\sigma_{\text{ext}} \approx 0.125 \mu\text{m}^2 = 125000 \text{nm}^2$ à 530 nm. Maintenant, il faut trouver un moyen de prévoir les profils de spot à n'importe quelle longueur d'onde.

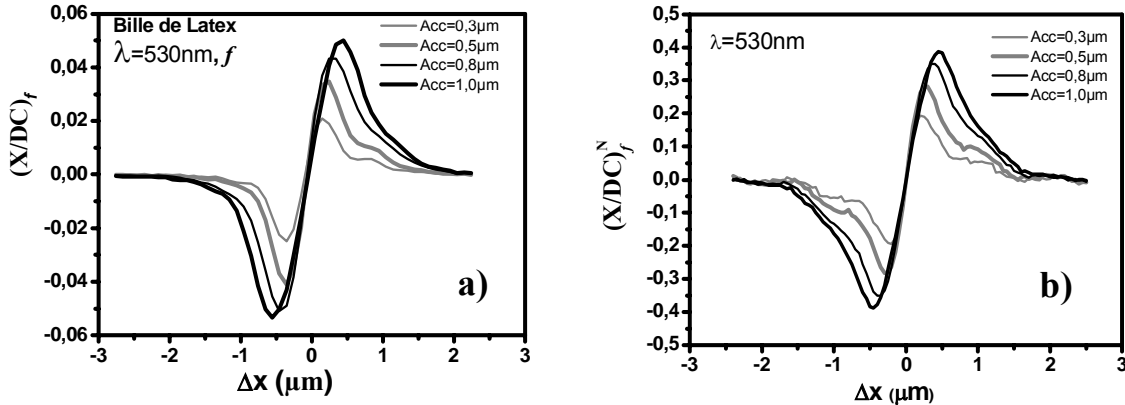


Figure III.23: Comparaison entre les profils SMS (fréquence f) mesurés directement (a) et reconstitués à partir du profil de faisceau expérimental (b) pour $\lambda=530\text{ nm}$ et plusieurs amplitudes d'oscillation selon l'axe x (l'objet est une bille de latex, la position y fixe est la coordonnée du centre de la bille selon cet axe).

- **Comparaison des signaux SMS expérimentaux et calculés : étalonnage**

La figure III.24 (à gauche) représente les signaux $\left(\frac{X_f}{DC}\right)^N$ calculés à partir des spots expérimentaux de la bille de latex en fonction de sa position dans la direction de l'oscillation y (à x fixé sur la particule), pour différentes amplitudes d'oscillation Acc et à trois longueurs d'onde ($\lambda=400, 530$ et 650nm). Ils sont comparés aux signaux $\left(\frac{X_f}{DC}\right)_{\text{OSLO}}^N$ calculés à partir des spots donnés par OSLO (à droite). Tous les spots sont représentés dans les figures III.22a), b), et c) et ont été injectés dans l'Eq.III.25a) pour le calcul ($\sigma_{\text{ext}}=1\mu\text{m}^2$).

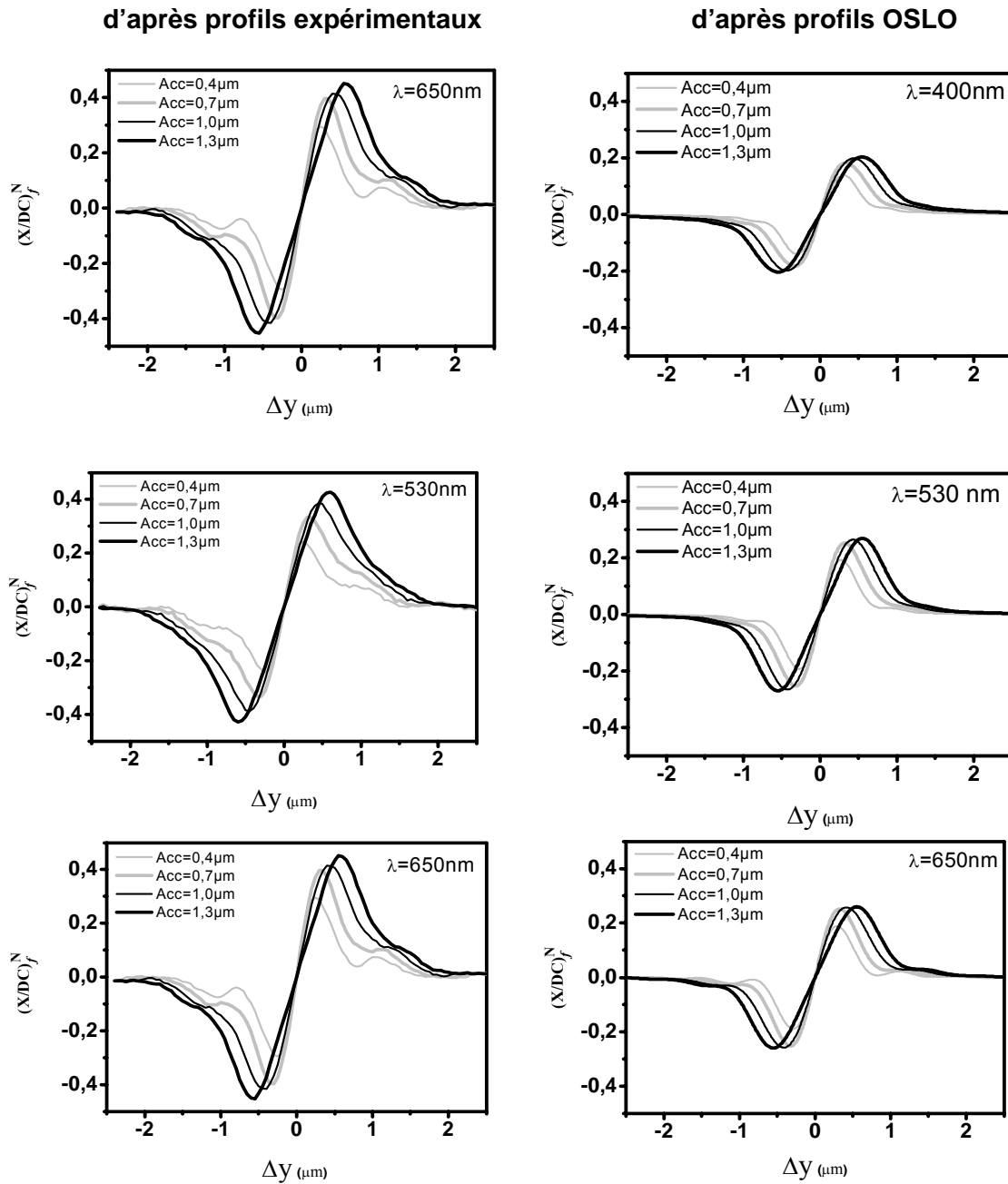


Figure III.24: Signaux $(X/DC)_f^N$ calculés à f à partir des profils normalisés mesurés (gauche) ou calculés par OSLO (droite), pour différentes amplitudes de modulation Acc et à trois longueurs d'onde ($\lambda=400, 530$ et 650 nm). La direction d'oscillation est l'axe y .

La différence d'amplitude entre les signaux obtenus à partir des spots expérimentaux ou théoriques est en partie due à l'existence d'un facteur d'échelle entre les profils d'intensité du spot lumineux dans le plan focal (Fig.III.22 et Eq. III.25) mais elle est partiellement atténuée par les différences de forme (largeur et décroissance vers zéro) entre les profils expérimentaux

et les profils théoriques, ces derniers donnant des signaux $\left(\frac{X_f}{DC}\right)_{OSLO}^N$ plus étroits. Malgré tout, on constate que, pour chaque longueur d'onde, l'évolution relative des signaux en fonction de Acc est similaire entre expérience et théorie. Pour un couple (Acc, λ) donné, les extrema de signal sont également localisés à des valeurs du déplacement Δy très voisines.

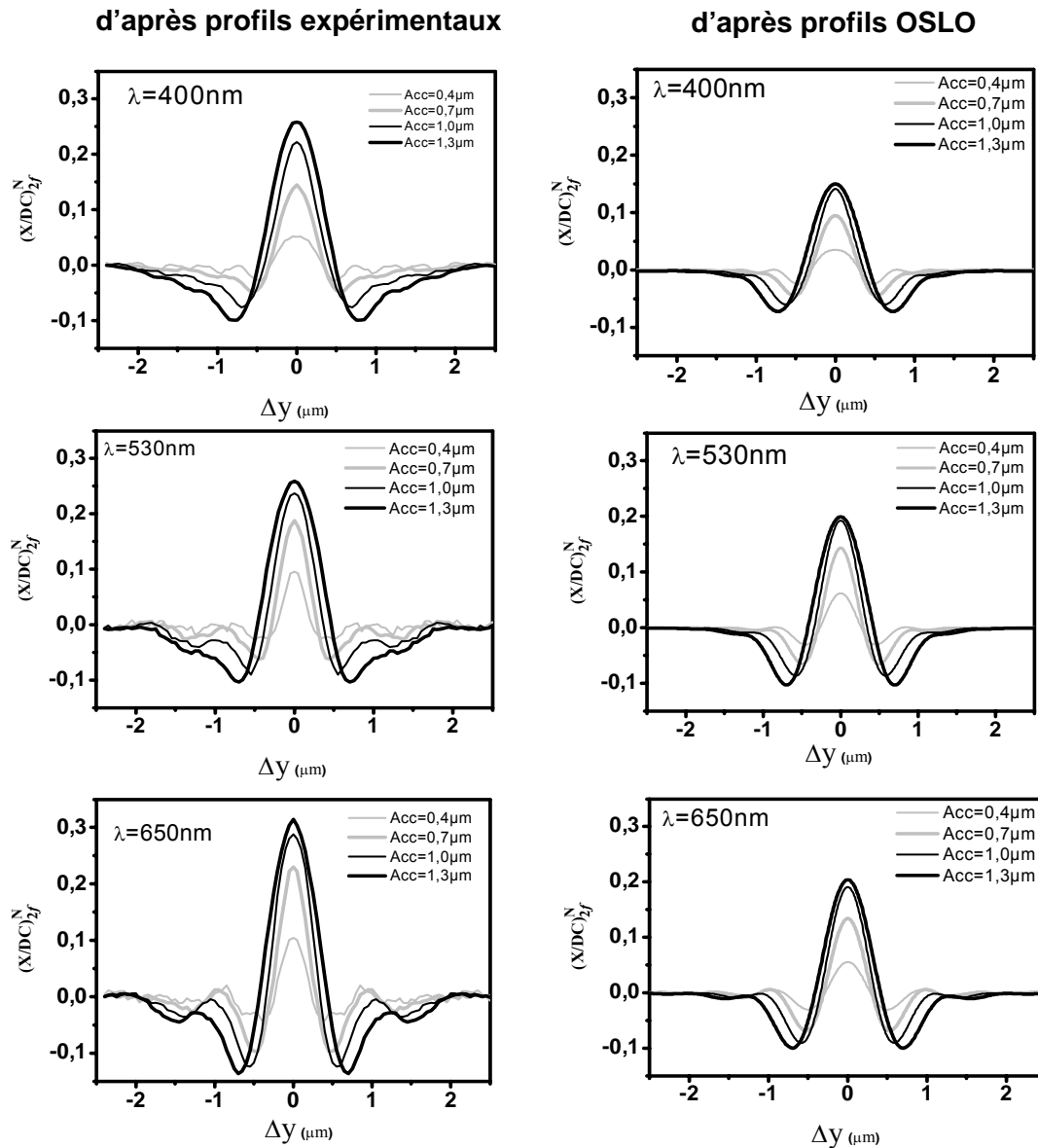


Figure III.25: Signaux $(X_f/DC)^N$ calculés à f à partir des profils normalisés mesurés (gauche) ou calculés par OSLO (droite), pour différentes amplitudes de modulation Acc et à trois longueurs d'onde ($\lambda=400, 530$ et 650nm). La direction d'oscillation est l'axe y .

Dans le cas où le signal est extrait à la fréquence $2f$ (figure III.25), on constate aussi un écart entre les amplitudes des signaux calculés $\left(\frac{X_{2f}}{DC}\right)^N$ et $\left(\frac{X_{2f}}{DC}\right)_{OSLO}^N$ à partir des profils de la figure III.22 et de l'utilisation de l'équation Eq.III.25b). On peut faire ici les mêmes remarques que celles de la figure III.24. La seule différence est que le maximum central est dans tous les cas centré sur la particule ($\Delta y=0$), par définition du signal à la seconde harmonique $2f$ de l'oscillation.

Les résultats précédents nous permettent de faire l'hypothèse que l'on peut rendre compte des signaux optiques de la technique SMS en prenant pour profil du spot lumineux dans le plan focal celui calculé numériquement par OSLO, à un facteur correctif près qui dépendra de la longueur d'onde et de l'amplitude de modulation. On le notera

$$R_{cor}^{nf}(\lambda, Acc) = \left(\frac{X_{nf}}{DC}\right)_{\max\text{imum}}^N / \left(\frac{X_{nf}}{DC}\right)_{OSLO\max\text{imum}}^N .$$

On peut le déterminer pour les trois longueurs d'onde étudiées (à f et $2f$) en comparant une à une les courbes sur la droite et sur la gauche des figures III.24 et III.25. Les valeurs correspondantes sont reportées dans la figure III.26, pour trois valeurs de Acc.

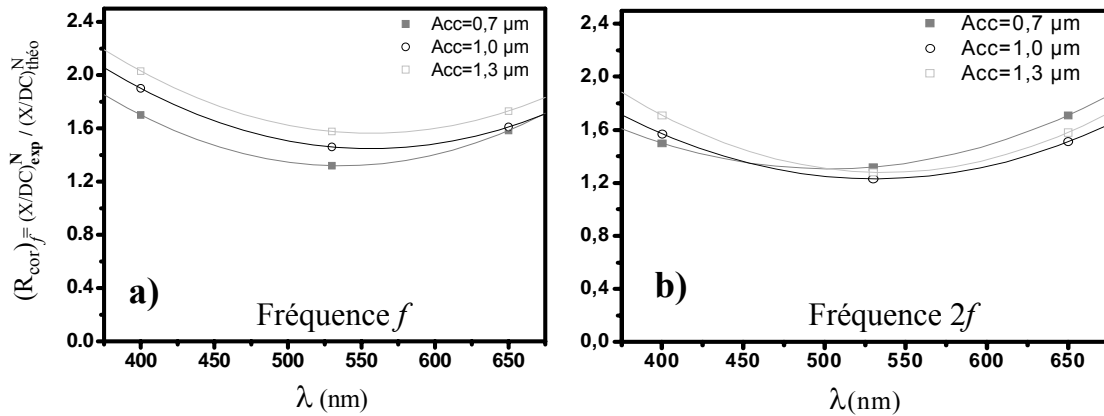


Figure III.26: Les points donnent le facteur correctif $R_{cor}^{nf}(\lambda, Acc)$ en fonction de la longueur d'onde et pour différents Acc : a) $n=1$, b) $n=2$. Les courbes sont des interpolations par un ajustement polynomial.

On peut réaliser un ajustement polynomial (courbes en traits pleins dans la figure III.26) permettant d'obtenir des courbes d'étalonnage $R_{cor}^{nf}(\lambda)$ pour chaque valeur de Acc. Dans le

cas idéal, ces courbes devraient toutes être des droites horizontales $R_{\text{cor}}^{\text{nf}}(\lambda) = 1$. Les formes en cloche de ces courbes peuvent trouver leur origine dans le profil d'émission de la lampe blanche centré vers 550 nm. Les profils de spots expérimentaux sont d'autant plus proches de ceux donnés par OSLO que le rapport signal sur bruit est bon afin d'estimer correctement les lignes de base et les constantes de normalisation (voir plus haut). Ensuite, les décalages observés pour les différentes valeurs d'Acc peuvent s'expliquer par les irrégularités des profils expérimentaux sur leurs ailes. Plus Acc augmente, plus on va sonder les ailes des profils d'intensité, dans des régions où les différences entre les mesures et les calculs par OSLO sont les plus marquées. Ceci est moins sensible à $2f$ qu'à f car à $2f$ on oscille plus près du centre du faisceau qui est bien décrit par OSLO. La dispersion des courbes d'étalonnage avec Acc permet d'estimer une précision sur ce dernier de l'ordre de $\pm 10\%$.

IV.2.c Procédure de calibration finale: du signal SMS (X/DC) à la section efficace d'extinction (σ_{eff})

Maintenant que l'on a un moyen de déterminer une fonction d'appareil de notre dispositif (calculs OSLO+courbes d'étalonnage $R_{\text{cor}}^{\text{nf}}(\lambda, \text{Acc})$), on va pouvoir établir une procédure de calibration des mesures SMS : $\left(\frac{X_{\text{nf}}}{\text{DC}}\right)$. Avant cela, il faut définir les conditions

expérimentales permettant d'optimiser ce signal SMS : choix de l'amplitude d'oscillation Acc et position relative Δy^f (ou Δx suivant la direction d'oscillation) entre le centre du spot et celui de la particule. Une fois ces deux paramètres précisés, on peut calculer la fonction de calibration $F_{\text{nf}}^{\text{Cal}}(\lambda)$ (Eq. III.10) corrigée du facteur $R_{\text{cor}}^{\text{nf}}(\lambda, \text{Acc})$. Pour déterminer au mieux

Acc et Δy (ou Δx) on va s'aider des calculs de $\left(\frac{X_{\text{nf}}}{\text{DC}}\right)_{\text{OSLO}}^{\text{N}}$ réalisés à partir du spot donné par OSLO pour n'importe quelle longueur d'onde.

La figure III.27.a) donne l'amplitude maximale des signaux détectés à f en fonction de Acc, déterminée à partir de la figure III.24. On voit que lorsque Acc augmente jusqu'à une

^f On verra que pour la fréquence f , Δy dépend du choix de Acc.

valeur de l'ordre 1.3 μm , le maximum du signal $\left(\frac{X_f}{DC}\right)_{OSLO}^N$ augmente également. En reportant maintenant la largeur à mi-hauteur du profil $\left(\frac{X_f}{DC}\right)_{OSLO}^N$, on voit qu'elle augmente aussi avec la valeur de Acc (Fig.III.27.b). A partir de ces mesures, on choisit l'amplitude Acc =1.3 μm pour la détection à f . En effet, avec Acc =1.3 μm le signal de $\left(\frac{X_f}{DC}\right)_{OSLO}^N$ est intense sans que son profil ne soit trop large (résolution spatiale correcte).

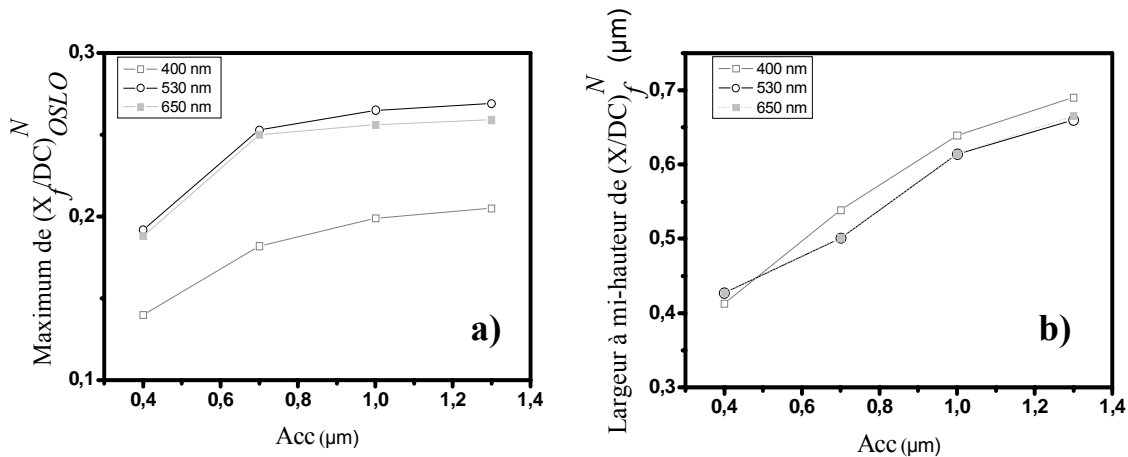


Figure III.27: Amplitude maximale (a) et largeur (b) du signal $\left(\frac{X_f}{DC}\right)_{OSLO}^N$ en fonction de l'amplitude de modulation Acc pour trois longueurs d'onde.

La figure III.28.a) donne l'amplitude maximale des signaux détectés à $2f$ en fonction de Acc. Le maximum du signal $\left(\frac{X_{2f}}{DC}\right)_{OSLO}^N$ augmente aussi avec Acc ainsi que sa largeur (figure III.28.b). Celle-ci croît assez brutalement au delà de la valeur Acc=1 μm . On choisira l'amplitude Acc =1 μm pour la détection à $2f$. En effet, même si le signal avec Acc =1.3 μm est plus intense qu'avec Acc =1 μm , il est également beaucoup plus large ce qui n'est pas favorable.

On remarque qu'à $2f$, avec Acc=1 μm , on a environ 30% de signal en moins qu'à f avec Acc=1.3 μm mais par contre le signal est mieux résolu. Ce peut être un avantage pour certains types de cartographies. Ces deux configurations seront celles utilisées le plus régulièrement au cours de nos expériences.

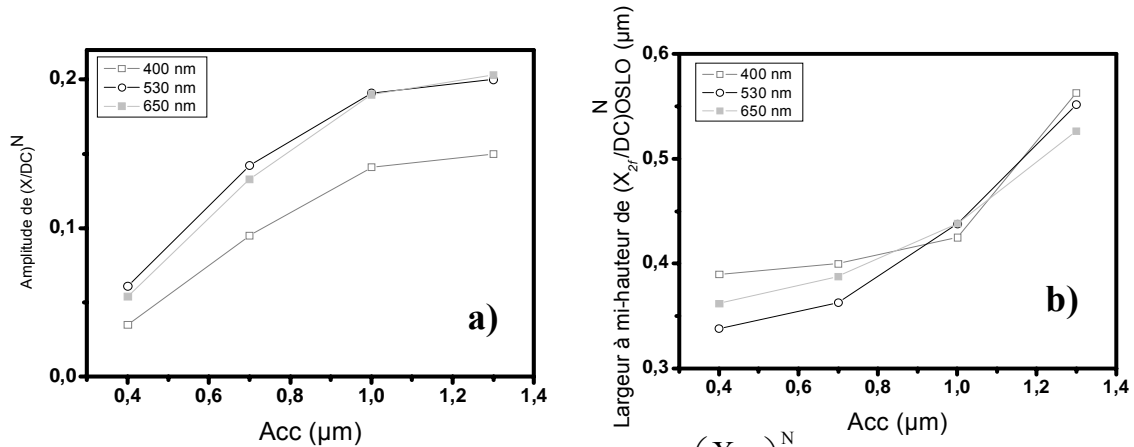


Figure III.28: Amplitude maximale (a) et largeur (b) du signal $\left(\frac{X_{2f}}{DC}\right)_{OSLO}^N$ en fonction de l'amplitude de modulation Acc pour trois longueurs d'onde.

Maintenant, on va chercher à déterminer le deuxième paramètre Δy (écart entre le centre des oscillations et le centre de la particule). Dans le cas d'une modulation selon la direction y et une détection à fréquence f , une particule est localisée à mi-distance entre les deux extremums (positif et négatif) du signal $(X/DC)_f$. Nous savons que la cartographie permet de retrouver ainsi la position de la particule (figure III.7). Supposons que la particule soit localisée en (x_0, y_0) et le pic positif en (x_0, y_p) . La position du maximum du signal par rapport à la particule sera $\Delta y = |y_p - y_0|$. La figure III.29 montre la variation de Δy en fonction de Acc pour trois longueurs d'onde. La courbe montre que pour Acc= 1.3 μm choisie auparavant, la position $\Delta y=0.55 \mu\text{m}$ est optimum et dépend peu de la longueur d'onde.

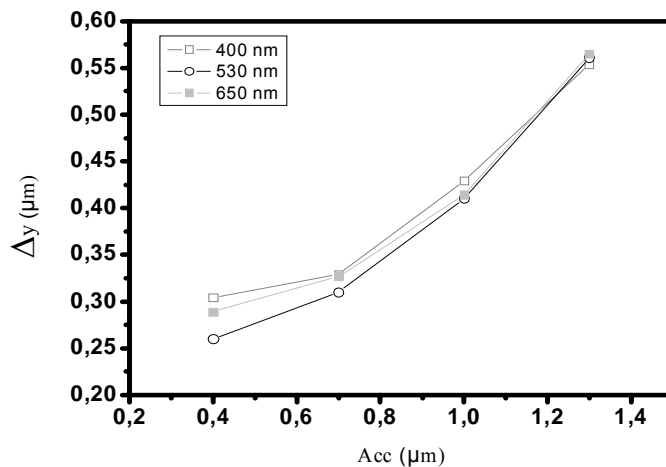


Figure III.29: Variation de la position du signal maximal Δy en fonction de la modulation Acc pour trois longueurs d'onde. Les valeurs sont extraites à partir de $\left(\frac{X_f}{DC}\right)_{OSLO}$.

Comme cette position est peu sensible à la longueur d'onde on peut la garder fixe au cours de l'acquisition d'un spectre, la perte de signal lorsque λ est balayé n'est pas significative. En pratique, même si l'écart $\Delta y = 0.55 \mu\text{m}$ (pour $\text{Acc} = 1.3 \mu\text{m}$) est établi, le positionnement absolu du spot nécessite de connaître au préalable la position exacte (x_0, y_0) de la particule afin de se placer en $(x_0, y_0 \pm \Delta y)$ ce qui n'est pas facile à réaliser. On préfère se placer à une longueur d'onde de référence ($\lambda = 530\text{nm}$) et optimiser la position du spot « à la main » en cherchant le maximum de signal. Celle-ci doit théoriquement correspondre au point $y_0 \pm \Delta y$.[§] Dans le cas où la détection est à la fréquence $2f$, la situation est plus simple. Le signal SMS est toujours maximum sur la particule ($\Delta y = 0$) quelles que soient l'amplitude Acc et la longueur d'onde.

Une fois les paramètres expérimentaux fixés (Acc et Δy), on peut effectuer la calibration finale de la technique de SMS et donner la section efficace d'extinction absolue $\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$ (voir Eq.III.26) d'une nanoparticule unique à partir des signaux bruts $(X/\text{DC})_f(\lambda)$ ou $(X/\text{DC})_{2f}(\lambda)$. Pour cela, il suffit de calculer les fonctions de calibration correspondantes ($F_f^{\text{Cal}}(\lambda)$ et $F_{2f}^{\text{Cal}}(\lambda)$) et les injecter dans l'équation Eq.III.26. Elles sont simplement calculées à partir des équations Eq.III.27 et Eq.III.28 en utilisant l'intensité du spot normalisée OSLO corrigée par le rapport $R_{\text{cor}}^{\text{nf}}(\lambda, \text{Acc})$:

$$I_{\text{spot}}^{\text{Norm}}(r_0(t), \lambda) = I_{\text{OSLO}}^{\text{Norm}}(r_0(t), \lambda) \times R_{\text{cor}}^{\text{nf}}(\lambda, \text{Acc}) \quad (\text{Eq.III.29})$$

avec (Eq.III.20) : $r_0(t) = \sqrt{((y_0 \pm \Delta y) + 0.5\text{Acc}\sin(2\pi f t))^2 + x_0^2}$

La figure III.30a) représente les fonctions de calibration à la fréquence f et $2f$ en fonction de la longueur d'onde pour les paramètres indiqués plus haut et pour un autre jeu de paramètres ($\text{Acc} = 1\mu\text{m}$ et $\Delta y = 0.46\mu\text{m}$ à f).

[§] On procède de manière similaire à $2f$, le positionnement au maximum du signal ($\Delta y = 0$ en théorie) est optimisé avant le lancement d'une acquisition.

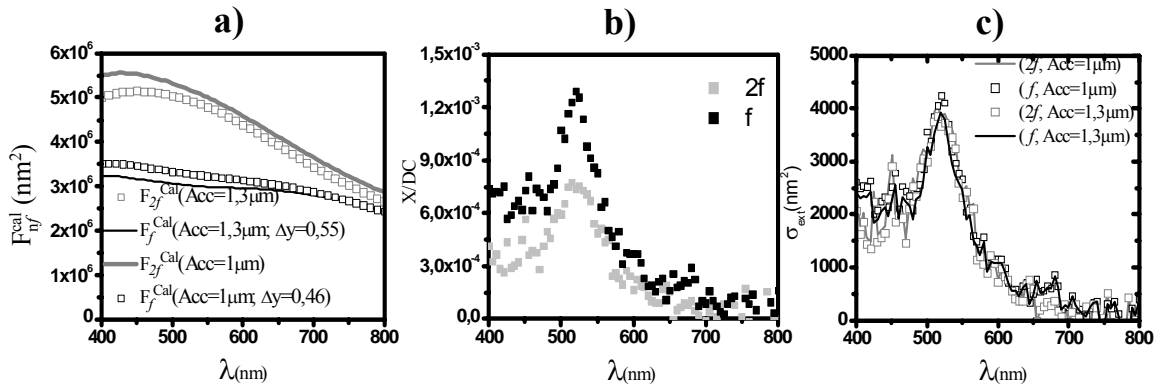


Figure III.30: a) Fonctions de calibration à la fréquence f et $2f$ pour les paramètres Acc et Δy indiqués ; b) Signaux SMS à f et $2f$ pour une même nanoparticule et obtenus pour $Acc=1.3\mu\text{m}$ et $\Delta y=0.55\mu\text{m}$ à f et $Acc=1\mu\text{m}$ à $2f$; c) Sections efficaces d'extinction absolues obtenues à partir des spectres b) calibrés avec les courbes a).

La première remarque est qu'après calibration avec les jeux de paramètres choisis lors de l'expérience de spectroscopie sur une même particule, les courbes de section efficace absolues obtenues à partir des signaux SMS à f et $2f$ (courbes en traits pleins dans la Fig.III.30c) sont quasiment superposables. Cela montre la qualité de la procédure de calibration car le résultat ne dépend pas du choix de la fréquence d'oscillation. De plus, si on change artificiellement les courbes de calibration par un autre choix des paramètres, on constate un décalage assez faible ($<10\%$), principalement dans le bleu (Figure III.30a). On retrouve cet écart si on compare les courbes continues et en pointillés de même couleur dans la figure III.30c. Globalement, compte tenu de l'ensemble des imprécisions qui peuvent entrer dans la procédure de calibration décrite dans ce chapitre on peut estimer qu'une incertitude de $\pm 10\%$ sur la détermination des sections efficaces d'extinction paraît raisonnable. La partie la plus « bleue » des spectres est la plus difficile à bien calibrer.

IV.3. Mesure absolue de l'extinction: sonde de la taille et de l'environnement d'une nanoparticule

Une fois que la fonction de calibration est déterminée, on peut obtenir le spectre de section efficace d'extinction absolue de n'importe quelle nanoparticule unique. En comparant le spectre d'extinction absolu d'une nanoparticule d'or obtenu par la technique de SMS avec

le spectre calculé en utilisant la théorie de Mie^h (nanoparticule sphérique de diamètre D_{opt} dans un milieu d'indice effectif n_{eff}), nous pouvons déduire le diamètre optique moyen de cette nanoparticule unique (Figure III.31). Ici D_{opt} vaut 42 nm avec un indice effectif $n_{eff} = 1.18^i$. La théorie de Mie reproduit bien la Résonance de Plasmon de Surface et le spectre d'extinction absolu de la nanoparticule unique mesurée. Reste à confirmer que la valeur estimée de D_{opt} correspond bien à la réalité (Chapitre IV).

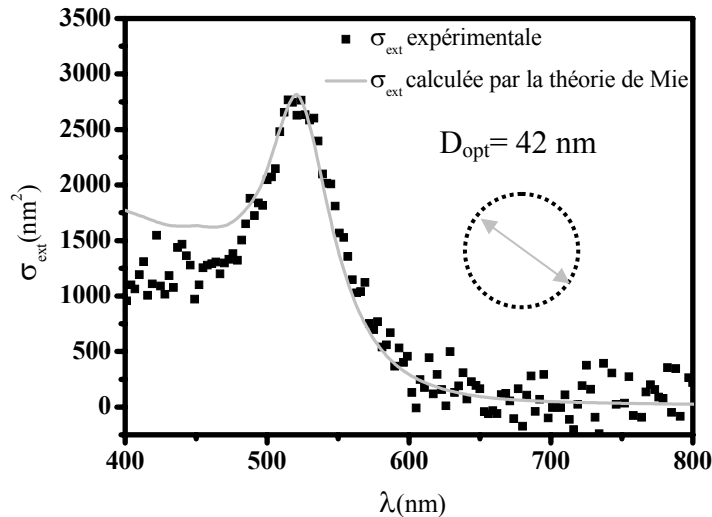


Figure III.31: Spectre de section efficace d'extinction absolue en lumière non polarisée, de la particule unique P1 de la figure III.8. La section efficace d'extinction, calculée par la théorie de Mie (fonction diélectrique donnée par Johnson et Christy [21]) pour une nanoparticule d'or de diamètre $D_{opt} = 42$ nm et d'indice effectif $n_{eff} = 1.18$, est donnée en trait continu.

Nous avons aussi détecté et mesuré des spectres d'extinctions absolus pour des nanoparticules d'argent de très petite taille. Le spectre absolu (sans polarisation) présenté sur la figure III.32 nous a permis d'estimer la taille d'une nanoparticule d'argent en comparant le spectre d'extinction absolue avec le spectre calculé par la théorie de Mie. Le diamètre optique moyen pour cette particule est estimé à 17 nm. L'indice effectif ($n_{eff} = 1,5$) est supérieur au cas précédent car cette particule d'argent a été synthétisée avec une coque de silice qui définit

^h La théorie de Mie est calculée analytiquement grâce au logiciel MATHEMATICA 5.2 de WOLFRAM RESEARCH.

ⁱ L'indice effectif décrit l'environnement moyen de la particule à son voisinage. Il est dissymétrique : un demi-plan d'indice 1.4 (FORMVAR) et un demi-plan d'indice 1 (air). n_{eff} est une moyenne pondérée des deux avec un poids plus fort pour l'air qui est majoritairement au contact de la particule.

parfaitement son environnement diélectrique. Compte tenu du faible signal, une constante d'intégration de 100s par point a été nécessaire^j.

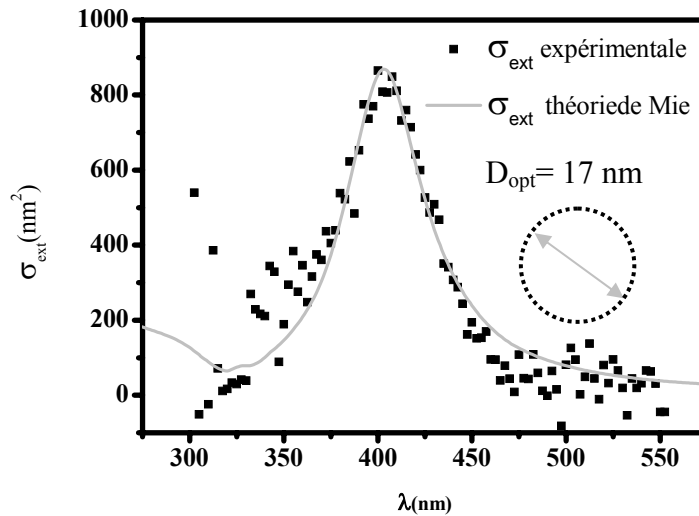


Figure III.32 : Spectre de section efficace d'extinction absolue en lumière non polarisée, d'une particule unique d'argent. La section efficace d'extinction, calculée par la théorie de Mie (fonction diélectrique donnée par Johnson et Christy [20]) pour une nanoparticule d'argent de diamètre $D_{opt} = 17$ nm (indice effectif $n_{eff} = 1,51$ et facteur d'élargissement $g = 3,8$) est donnée en trait plein.

En mesurant les spectres expérimentaux en polarisation (un polariseur est placé sur l'axe optique de détection-Figure III.4), nous pouvons avoir des renseignements sur la géométrie de la nanoparticule. La figure III.33 montre deux spectres extrêmes correspondant à deux directions orthogonales de polarisation. Ils sont quasiment superposables et aucun décalage de position n'est vraiment détectable, au bruit près. Ceci indique que la nanoparticule d'argent est à peu près sphérique, ce qui est fort probable pour les petites tailles.

Par contre, nous avons détecté des nanoparticules d'argent de forme nettement elliptique. La figure III.34 présente les deux spectres absolus extrêmes obtenus pour des polarisations de 10° et 100° . Les positions spectrales extrêmes correspondent à la RPS suivant chacun des axes principaux de l'ellipsoïde. Le déplacement spectral est déterminé par le rapport d'aspect a/b entre les deux axes. Ce rapport peut être obtenu en comparant les mesures expérimentales avec l'approximation dipolaire pour des nanoparticules d'argent sphéroïdales (voir chapitre II.2.c). Dans le cas de la figure III.34, le rapport d'aspect est $a/b = 0,85$ avec $a = 12$ nm et $b = 14$ nm.

^j Dans le cas des petites tailles, l'élargissement de la RPS dû au confinement électronique peut être important (Chap.II). Un facteur d'élargissement $g = 3.8$ a du être introduit dans le calcul.

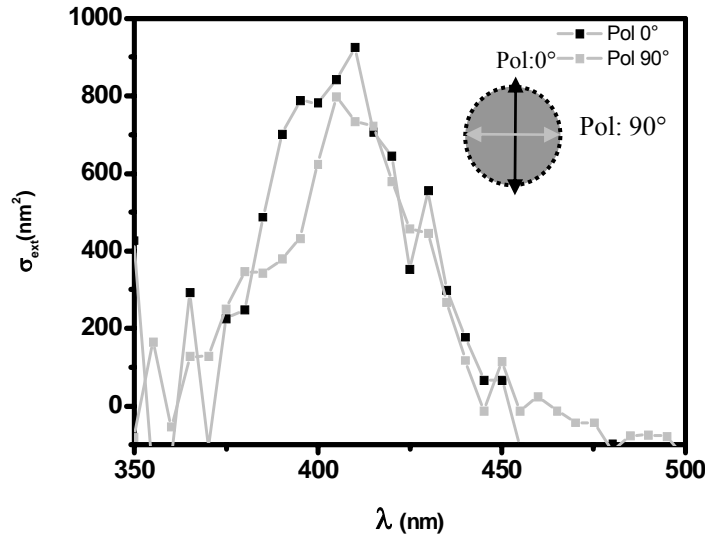


Figure III.33: Spectres de section efficace d'extinction absolue de la nanoparticule unique d'argent de la figure III.32, pour deux directions de polarisation de la lumière orthogonales.

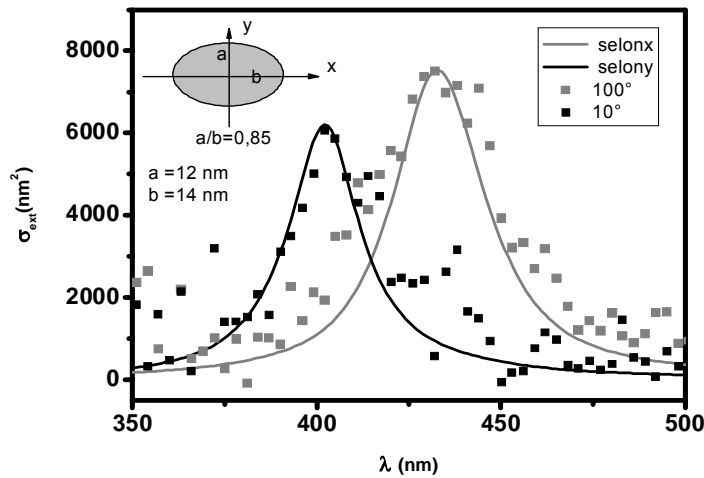


Figure III.34: Section efficace d'extinction mesurée pour une nanoparticule unique d'argent en lumière polarisée selon deux directions orthogonales (carré noir et carré gris). Les courbes en traits pleins sont les spectres calculés dans l'approximation dipolaire pour une particule elliptique prolata avec $a=12$ nm, $b=14$ nm, dans un milieu d'indice $n_{eff}=1.6$ et avec un facteur d'élargissement $g=2$. (fonction diélectrique donnée par Johnson & Christy [20])

Il faut remarquer que la sensibilité de notre dispositif de spectroscopie est principalement limitée par le bruit de photons (bruit statistique) dû à la faible luminosité de la lampe blanche. Le rapport signal sur bruit peut être amélioré en augmentant la constante de temps τ de la détection synchrone (ChapIII.2.4). Cependant, si τ est trop grand, les durées d'enregistrement ne sont plus raisonnables. Cette contrainte limite le meilleur rapport signal

sur bruit accessible et la section efficace d'extinction minimale des objets que l'on peut étudier à environ 500-1000 nm² (ex :nanoparticule d'argent de 10nm).

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence tout l'intérêt de la spectroscopie à modulation spatiale (SMS) pour l'étude de nanoparticules uniques. La SMS, grâce à la lampe blanche, permet de mesurer la section efficace d'extinction absolue d'une nanoparticule unique sur un large domaine spectral. Pour cela, nous avons caractérisé d'une manière détaillée la distribution de l'intensité du spot lumineux. Enfin, nous avons déduit la taille et la forme d'une nanoparticule en comparant le spectre d'extinction absolue de la nanoparticule avec le calcul de la théorie de Mie et en mesurant les spectres en polarisation. Pour obtenir plus d'informations sur la taille et la géométrie de la nanoparticule, il apparaît nécessaire de caractériser la nanoparticule en utilisant la Microscopie Electronique à Transmission. Ce sera l'objet du chapitre IV.

Références

- [1] « *Optical properties of gold clusters in the size range 2-4 nm* » B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Pérez, J.-L. Vialle and M. Broyer, **Physical Review B** 57 (3), p 1963 (1998)
- [2] « *Quenching of the size effects in free and matrix-embedded silver clusters* » J. Lermé, B. Palpant, B. Prével, M. Pellarin, M. Treilleux, J.-L. Vialle, A. Pérez, and M. Broyer, **Physical Review Letters** 80 (23) p 5105 (1998)
- [3] « *Size and concentration effects in the optical properties of alloyed (Au_xAg_{1-x}) and core-shell (Ni_xAg_{1-x}) embedded clusters* » M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, B. Prével, M. Treilleux, P. Melinon, J.-L. Rousset and M. Broyer, **Eur. Phys. J. D** 16 p 201 (2001)
- [4] « *Optical properties of (Au_xAg_{1-x})_n clusters embedded in alumina : Evolution with size and stoichiometry* » M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, J.L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux, P. Mélinon, **Phys. Rev. B** 64 p 085407 (2001)
- [5] « *Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters* » M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J.-R. Huntzinger, J.L. Vialle, M. Broyer, **Phys. Rev. B.** 67 p 155409 (2003)
- [6] « *Absorption and scattering of light by small particles* » C. F. Bohren, D. P. Huffman, **Wiley**, New York (1983)
- [7] « *Optical properties of Metal Clusters* » U. Kreibig, M. Vollmer, **Springer Verlag**, Berlin (1995)
- [8] « *Surface-Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles* » T.Klar, M.Perner, S.Grosse, G.Von Plessen, W.Spirkl, et J.Feldmann, **Phys. Rev. Lett.** 80 p 4249 (1998)
- [9] « *Modeling illumination-mode near-field optical microscopy of Au nanoparticles* » A.Liu, A.Rahmani, G.W.Bryant, L.J.Richter, et S.J.Stranick, **J. Opt. Soc. Am. A** 18 p 704 (2001)
- [10] « *Plasmon Resonances in Large Noble-Metal Clusters* » C.Sönnichsen, T.Franzl, T.Wilk, G.Von Plessen et J.Feldmann, **New J. of Phys.** 4 p 93.1 (2002)
- [11] « *Detection and Spectroscopy of Gold Nanoparticles Using Supercontinuum White Light Confocal Microscopy* » K. Lindfors, T. Kalkbrenner, P. Stoller, and V. Sandoghdar, **Appl. Phys. Lett.** 93 (3) p 037401 (2004)
- [12] « *Direct Measurement of the Single-Metal-Cluster Optical Absorption* » A. Arbouet, D. Christofilos, N. Del Fatti, and F. Vallée, J. R. Huntzinger, L. Arnaud, P. Billaud, and M. Broyer, **Phys. Rev. Lett.**, 93 (12) p 127401 (2004)

- [13] « *Optical extinction spectroscopy of single silver nanoparticles* » P. Billaud, J.-R. Huntzinger, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, L. Arnaud, M. Broyer, N. Del Fatti, and F. Vallée,, **Eur. Phys. J. D**, 43 p 271 (2007)
- [14] « *Optical response of a single spherical particle in a tightly focused light beam: application to the spatial modulation spectroscopy technique* » Jean Lermé, Guillaume Bachelier, Pierre Billaud, Christophe Bonnet, Michel Broyer, Emmanuel Cottancin, Salem Marhaba, and Michel Pellarin, **J. Opt. Soc. Am. A**, 25 (2) p 493 (2008)
- [15] « *Optical response of metal or dielectric nano-objects in strongly convergent light beams* » Jean Lermé, Christophe Bonnet, Michel Broyer, Emmanuel Cottancin, Salem Marhaba, and Michel Pellarin, **Phys. Rev. B**, 77 p 245406 (2008)
- [16] « *Propriétés optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles* » P. Billaud, **Thèse de Doctorat**, Université Lyon 1 (2006)
- [17] « *Optical Imaging and Microscopy: Techniques and Advanced Systems* » P. Torok, F.J. Kao, **Springer**, Berlin (2007)
- [18] « *Optics: Principles and Applications* » K. K. Sharma, **Elsevier**, California (2006)
- [19] OSLO: Optics Software for Layout and Optimization (Version Premium)
- [20] « *Optical constants of the noble metals* » P. B. Johnson, R. W. Christy, **Phys. Rev. B**, 6 (12), p 4370 (1972)

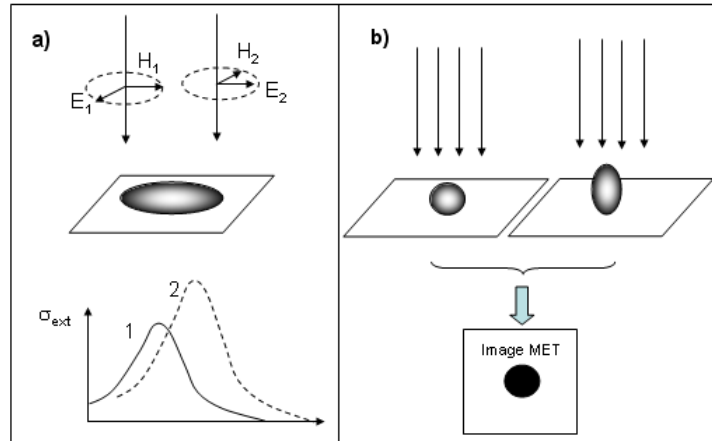
Chapitre IV

Corrélation entre la réponse optique de nanoparticules et leur morphologie

I. Nécessité d'un contrôle de la forme des objets étudiés en spectroscopie optique

La technique de spectroscopie à modulation spatiale (SMS) permet, par une mesure optique, de donner indirectement une image morphologique d'une nanoparticule. On parle d'« image optique » (chapitre III., & IV.3) [1,2]. Supposons qu'une nanoparticule (NP) ait une fonction diélectrique connue, qu'elle soit suffisamment petite pour être décrite dans l'approximation quasi-statique (chapitre II) et qu'elle ait la forme d'une ellipsoïde de révolution dont l'un des axes est normal au support (figure IV.1a). Dans ce cas, les spectres d'extinction (diffusion) en lumière polarisée rectiligne suivant différentes directions permettent, par une comparaison avec les prédictions de la théorie de Mie pour des particules ellipsoïdales (chapitre II) d'estimer le volume, le degré de déformation (excentricité e) et l'indice diélectrique effectif n_{eff} du milieu environnant de la NP. Ceci peut être réalisé de manière univoque à partir des formules Eq.II.63 et Eq.II.65. En réalité, les effets de ces trois paramètres sur l'allure du spectre sont intriqués mais globalement on peut dire que le volume joue principalement sur l'amplitude de la résonance plasmon, l'excentricité joue sur l'écart spectral entre les résonances extrêmes obtenues et l'indice influence à la fois l'intensité et la position absolue des résonances.

Figure IV.1: a) Principe de l'excitation d'une nanoparticule ellipsoïdale par un champ EM polarisé rectiligne (1 et 2: axes principaux de l'ellipse) et spectres correspondants b) excitation de deux nanoparticules de forme différente mais de même image projetée en TEM.



Malheureusement, lorsque les approximations évoquées plus haut ne sont plus valides, il n'est plus aussi simple de déduire « quantitativement » la forme de la nanoparticule à partir de sa seule signature spectrale (RPS). Par exemple, pour des grandes tailles, la prise en compte d'ordres multipolaires plus élevés induit un élargissement et un déplacement de la RPS et il n'existe pas de formules analytiques simples pour corrélérer la forme des spectres aux caractéristiques morphologiques de la nanoparticule. Ceci est encore plus critique si les particules ne sont plus sphéroïdales mais polyédriques et facettées, sans symétrie marquée. L'image « optique » devient même impossible à obtenir si les particules ne sont plus isolées et individuelles et que les spectres correspondent à la réponse optique d'un amas de plusieurs d'entre elles, proches et en interaction.

Dans ces différents cas, il est important d'avoir d'autres moyens de caractérisation pour fournir des renseignements supplémentaires en vue d'aider à modéliser la réponse optique des nanoparticules. Le plus simple est une observation directe des objets par une technique de microscopie. Parmi les plus répandues, on peut citer la microscopie à force atomique ou AFM (*Atomic Force Microscopy*) [3], la microscopie électronique à balayage ou SEM (*Scanning Electron Microscopy*) [4] et la microscopie électronique en transmission ou TEM (*Transmission Electron Microscopy*) [5]. Nous avons choisi la microscopie électronique à transmission (acronyme français :MET) pour plusieurs raisons :

- 1) elle donne une meilleure résolution que la SEM. Bien que celle-ci soit adaptée à l'exploration de zones étendues, elle est difficile à mettre en œuvre sur des échantillons isolants comme ceux destinés aux études optiques (cette raison s'applique aussi à la microscopie STM)

- 2) MET et AFM sont complémentaires. L'AFM donne une excellente résolution en profondeur alors que sa résolution latérale est médiocre. C'est l'inverse pour la MET : elle donne une image très précise dans le plan de l'échantillon (surface projetée, voir Figure IV.1b) mais laisse un doute sur la hauteur des objets.

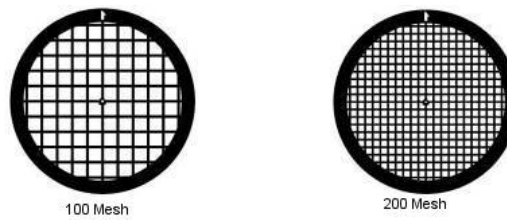
Nous n'avons pas pu combiner ces approches et nous avons utilisé la MET qui est globalement la plus performante pour nos études malgré certaines limitations. Dans ce chapitre, nous décrirons la préparation d'échantillons (assemblées de nanoparticules déposées sur des substrats transparents) pouvant être compatibles avec les deux techniques d'observation (SMS et MET). Nous montrerons comment il est possible de mettre en relation des cartographies optiques obtenues par SMS avec des images de microscopie électronique et aussi d'établir une correspondance entre un spectre d'extinction d'une NP et son image projetée dans le plan du support. Nous terminerons ce chapitre en évoquant l'effet du faisceau d'électrons sur l'échantillon et sur la réponse optique de nanoparticules préalablement observées en MET.

II. Elaboration des échantillons

Les échantillons étudiés en optique consistent en des nanoparticules dispersées à la surface d'un support transparent. Il s'agit donc de i) définir un support adéquat pour les études envisagées et éventuellement le fabriquer, ii) organiser des nanoparticules sur ce support.

En général, dans les études optiques de nanoparticules uniques par SMS, on dépose des nanoparticules colloïdales (diluées) par spin-coating sur un substrat massif transparent comme une lamelle de microscope. Afin de pouvoir corréler la SMS et la MET, il faut utiliser des substrats compatibles avec les deux techniques. En microscopie électronique, le support doit obligatoirement avoir le format d'une grille MET standard (Figure IV.2). Elle doit être recouverte d'un film mince qui soit à la fois transparents aux photons de la lumière blanche pour la technique SMS et aux électrons pour l'observation en MET.

Figure IV.2: Exemples de grilles pour la microscopie MET (Agar Inc.).



Une grille « vierge » pour la microscopie électronique est de forme circulaire (3 mm de diamètre et environ 20 μm d'épaisseur). Elle est à base de cuivre ou de nickel et est caractérisée par le pas du maillage et le rapport entre la taille des brins métalliques et celle des cases libres de forme carrée. Le maillage est donné en « mesh », nombre de pas par inch. Les grilles les plus usitées sont de 100 ou 200 mesh (pas de 254 et 127 μm). Les brins représentent environ 30% du pas. Par conséquent les cases des grilles de 100 et 200 mesh auront des surfaces d'environ 200x200 μm et 100x100 μm respectivement (Figure IV.2). Notons que, les deux types de grille TEM (100 et 200 mesh) sont tout à fait compatibles avec la plage d'exploration de la platine piézo-électrique commandant le mouvement du porte échantillon dans les expériences SMS (Chap. III)

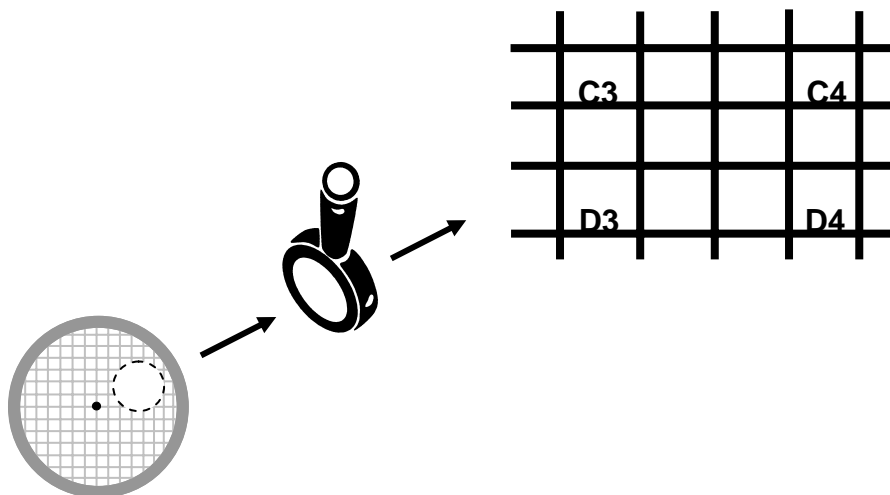


Figure IV.3: Codage des cases d'une grille indexée (Agar Inc.).

Pour faciliter le repérage des cases des grilles MET qui seront les zones de « base » explorées en optique et en microscopie électronique, on peut utiliser des grilles en nickel indexées par un codage alphanumérique illustré sur la Figure IV.3.

II.1. Elaboration des substrats

Le choix d'un substrat est essentiel pour pouvoir réaliser la corrélation entre la technique SMS et l'observation par MET : il doit être compatible avec chacune d'entre elles.

II.1.a Systèmes commerciaux: grilles MET recouverte par un film mince

Plusieurs fabricants proposent des grilles supportant des films minces variés pouvant satisfaire aux conditions précédentes. Le premier d'entre eux est le nitrure de silicium (Si_3N_4). Il peut être déposé sous la forme de film mince (quelques dizaines de nm) sur une grille spéciale se présentant comme un wafer de silicium dans lequel est découpée une case centrale unique de 100 μm de côté. Ce matériau possède un indice de réfraction assez élevé ($n \cong 2$) [6]. Il a l'avantage d'être résistant au faisceau électronique en MET mais n'est pas idéal pour l'optique. Même sous forme mince, sa transmission n'est pas très élevée ($\cong 70\%$ dans le visible) et il présente souvent des inhomogénéités structurales qui peuvent être à l'origine de signaux parasites. Le second matériau que nous avons beaucoup utilisé est le FORMVAR. C'est une résine dont il est facile de faire un film mince (30nm) et continu recouvrant l'un des côtés d'une grille MET. Il présente l'avantage d'être bien transparent dans le domaine visible (figure IV.4) avec un indice de réfraction proche de celui de la silice ($n \cong 1.45$) [7]. Sa structure est assez homogène mais il ne supporte pas les hautes températures. C'est un isolant susceptible d'être perturbé par le faisceau électronique du microscope MET : une case étudiée en MET peut être endommagée, voire cassée, en cours d'observation.

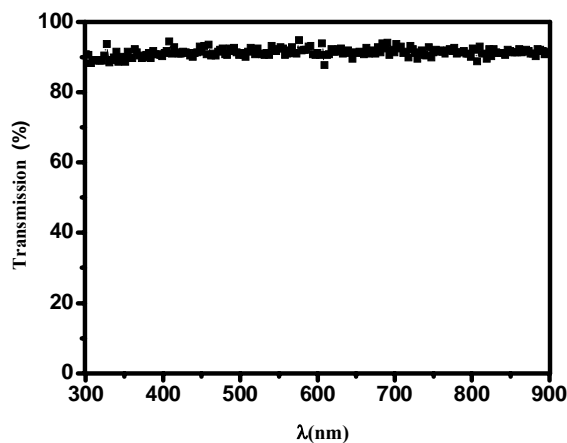


Figure IV.4: Transmission optique d'un film mince de FORMVAR.

II.1.b Méthode alternative : synthèse de films d'oxydes au laboratoire

Les supports commerciaux ne sont pas idéals, en particulier pour les études optiques. Il serait intéressant de disposer de films minces d'oxydes comme la silice (SiO_2) ou l'alumine (Al_2O_3) qui ont de bonnes propriétés optiques, bien caractérisées dans la littérature [8]. Certains fournisseurs proposent des grilles recouvertes d'un film mince de type SiO_x qui sont en général sous-stœchiométrique par rapport à la silice ($x < 2$) et qui n'en ont pas les mêmes qualités. Pour cette raison, nous avons tenté de fabriquer nos propres films minces au laboratoire.

Leur fabrication est réalisée au Centre Lyonnais de Recherche sur les Agrégats à l'aide de l'évaporateur par bombardement électronique usuellement utilisé pour l'encapsulation en matrice d'agrégats produits sous vide par une source à vaporisation laser. Elle consiste à déposer sur une grille de microscopie électronique vierge de fins films de silice ou d'alumine d'une épaisseur d'environ 30 nm. Pour cette épaisseur, les films seront transparents aux électrons. La figure IV.5 montre la fabrication d'un tel film en quatre étapes principales. La première consiste à réaliser un dépôt de sel (NaCl) sur une lame de verre. Le sel s'y condense de manière uniforme, sur une épaisseur d'environ 50 nm. Dans une deuxième étape, on évapore l'oxyde qui est déposé par-dessus le sel sur une épaisseur de 30 nm. Dans un cristalliseur rempli d'eau distillée (étape 3), on dépose les grilles de microscopie sur un grillage posé au fond de l'eau. On introduit ensuite la lame de verre dans l'eau (dépôts en dessous), ce qui a pour effet de dissoudre le sel et de décoller le film mince du support. Le film étant hydrophobe, il flotte à la surface et on remonte les grilles de microscopie de manière à venir le déposer sur leur face supérieure (étape 4). On laisse ensuite sécher les grilles. On vérifie avec une binoculaire que le film est bien plat et sans cassure et qu'on a un nombre suffisant de cases complètement recouvertes.

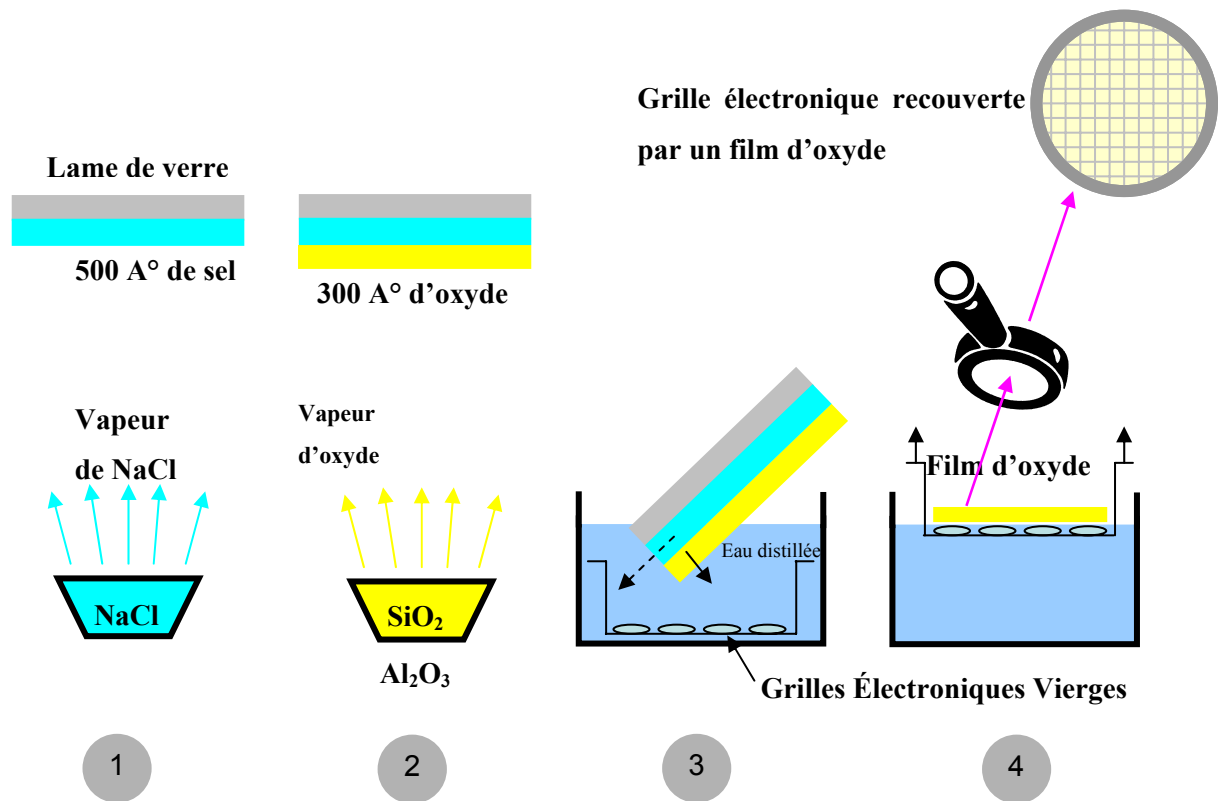


Figure IV.5: Etapes de la synthèse des films minces d'oxyde déposés sur une grille de microscopie électronique.

Le processus de fabrication est délicat et il est difficile d'obtenir une couverture importante de la grille par le film d'oxyde dont les propriétés mécaniques ne sont pas idéales. Les films sont fragiles et cassants lors de leur passage en MET. Cependant, leur qualité optique est très bonne et un certain nombre de ces supports ont été utilisés au cours de cette thèse, même si les films commerciaux de FORMVAR présentent un meilleur compromis entre les contraintes des deux types de caractérisation.

II.2. Organisation des nanoparticules sur les supports

II.2.a Solutions colloïdales

Les nanoparticules d'or et d'argent que nous avons étudiées ont été synthétisées par voie chimique. Elles sont issues de solutions colloïdales commerciales distribuées par British

Biocell International BBI (nanoparticules d'or de 50 et 100 nm de diamètre moyen ou nanoparticules d'argent de 10, 25 et 50 nm de diamètre moyen) ou bien de solutions colloïdales préparées par Liz Marsan^k (nanoparticules d'argent de 10, 25 et 50 nm de diamètre moyen encapsulées par une couche de silice SiO₂).

Concernant la fabrication des colloïdes d'or, la croissance de nanoparticules s'effectue à partir de la réduction de sels métalliques (HAuCl₄) par une solution de citrate ou de borohydrure de sodium. Les ions Au³⁺ réduits coalescent au cours de leur diffusion dans le liquide, et forment des nanoagrégats dont la taille et la forme finale dépendent de la température et de l'agent réducteur utilisé. De l'acide tannique en faible concentration est utilisé afin de stabiliser les agrégats en solution [9,10]. La dispersion en taille de chaque type d'échantillons est relativement faible (de l'ordre de 5 à 20%). Notons que cette dispersion est d'autant plus importante que la taille des nanoparticules est faible. Ces nanoparticules sont quasiment sphériques, quelle que soit la taille des nanoparticules. La solubilité des colloïdes est assurée par un surfactant (molécules tensioactives avec une tête hydrophobe et une queue hydrophile). Ces molécules forment alors des micelles autour des nanoparticules, les têtes hydrophiles entourent les nanoparticules et les queues hydrophobes font l'interface avec le solvant, ce qui permet d'y maintenir les nanoparticules en suspension.

L'argent colloïdal est préparé par réduction d'un sel de AgClO₄ par du NaBH₄ en présence d'un agent stabilisant (Na-cit, citrate sodique). La formation et la fixation d'une couche de silice est obtenue après un processus assez complexe à partir d'ions silicate. Le procédé est détaillé dans les références [11,12]. Le résultat est la possibilité de former une couche de SiO₂ homogène et d'épaisseur contrôlée.

II.2.b Technique de « spin coating »

Les nanoparticules sont déposées et dispersées sur le substrat (quel qu'il soit) par la technique dite de « spin coating » (figure IV.6). Une micropipette extrait une fraction de solution colloïdale préalablement diluée. Le substrat est placé sur une platine pouvant tourner à des vitesses de l'ordre 5000 trs/mn. Le centre de l'échantillon est positionné sur son axe de

^k Université de Vigo-Espagne, collaboration avec le groupe de Fabrice Vallée

rotation. On y dispose alors quelques gouttes de solution à l'aide de la micropipette lorsque la vitesse de rotation est stabilisée. Pendant la rotation, le solvant et le surfactant de la solution sont rapidement évacués par l'effet de la force centrifuge. Les interactions de Van der Waals entre le substrat et les micelles du surfactant qui enrobent les nanoparticules permettent de stabiliser celles-ci sur le support.

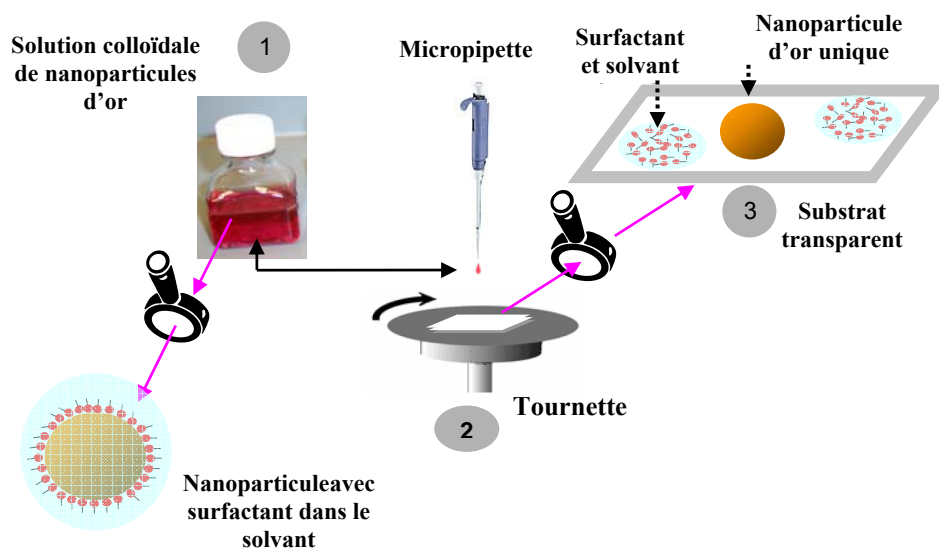


Figure IV.6: Illustration du principe de dépôt de nanoparticules colloïdales par la méthode de "spin coating".

Le point important est le contrôle de la densité de nanoparticules sur le substrat. Celle-ci dépend de nombreux facteurs : dilution initiale de la solution, nombre de gouttes déposées, vitesse de rotation, nature du substrat et des surfactants, taille des nanoparticules... Compte tenu des contraintes de la technique SMS (chapitre III), la densité moyenne ne doit pas excéder une particule par μm^2 . On peut estimer grossièrement la dilution nécessaire¹. En pratique, son ajustement ne peut être fait que de manière empirique vu le nombre de paramètres extérieurs difficilement contrôlables. Par exemple, le degré d'hydrophobicité de la plupart des supports peut être variable ce qui est gênant dans le cas de solutions aqueuses car on ne sait pas bien de quelle manière elles mouilleront la surface durant la phase de dépôt par spin-coating. Pour toutes ces raisons, on procède généralement de la manière suivante. On minore d'abord la dilution de départ estimée par un calcul simple, on réalise un dépôt et on

¹ Pour une grille de 3 mm de diamètre, une densité moyenne de $1\mu\text{m}^2$ correspond à environ 7.10^6 particules déposées. Pour un dépôt de $20\mu\text{l}$ de solution (supposée mouiller exactement la grille lors du spin-coating), la concentration initiale de la solution doit être de l'ordre de 7.10^9 particules/ml.

l'analyse ensuite en spectroscopie SMS en comptant les objets sur des cartographies optiques. Si leur densité est inférieure à la limite de $1\mu\text{m}^{-2}$ on peut alors l'augmenter par un nouveau dépôt sur la base du précédent. Par expérience, les dilutions adéquates sont gardées en mémoire par les expérimentateurs en vue de dépôts ultérieurs.

III. Corrélation entre une cartographie optique SMS et une image MET : repérage et identification des particules

Le but recherché est de pouvoir établir une correspondance certaine entre un nano-objet détecté et étudié en spectroscopie SMS et ce même objet observé en microscopie électronique (MET). D'autre part, comme les spectres peuvent être enregistrés en lumière polarisée (chapitre III, &I), il faut pouvoir définir de manière absolue l'orientation angulaire de l'image MET par rapport à la direction de polarisation de la lumière. Il faut donc définir un changement de référentiel fiable entre celui des expériences d'optique (cartographies) et celui de la microscopie (images).

III.1. Repérage en optique

Le positionnement des échantillons sous le faisceau lumineux focalisé et l'acquisition de cartographies optiques sont réalisés grâce à une platine piézo-électrique de positionnement nanométrique (plan xy-voir chapitre III). Le mouvement de la platine selon chacun des axes x et y est déterminé avec une précision de l'ordre de ± 10 nm ce qui est largement inférieur à la limite de résolution optique (taille du faisceau focalisé à la limite de diffraction). Les directions x et y sont parfaitement orthogonales et on peut attacher à chaque cartographie un repère orthonormé (\vec{e}_x, \vec{e}_y) d'origine O (figure IV.7) permettant son positionnement absolu dans le repère du laboratoire. L'axe Oy (\vec{e}_y) est confondu avec la normale à la table optique et correspond à la direction de transmission maximum du cube polariseur définie comme valant 0° sur le curseur de sa monture.

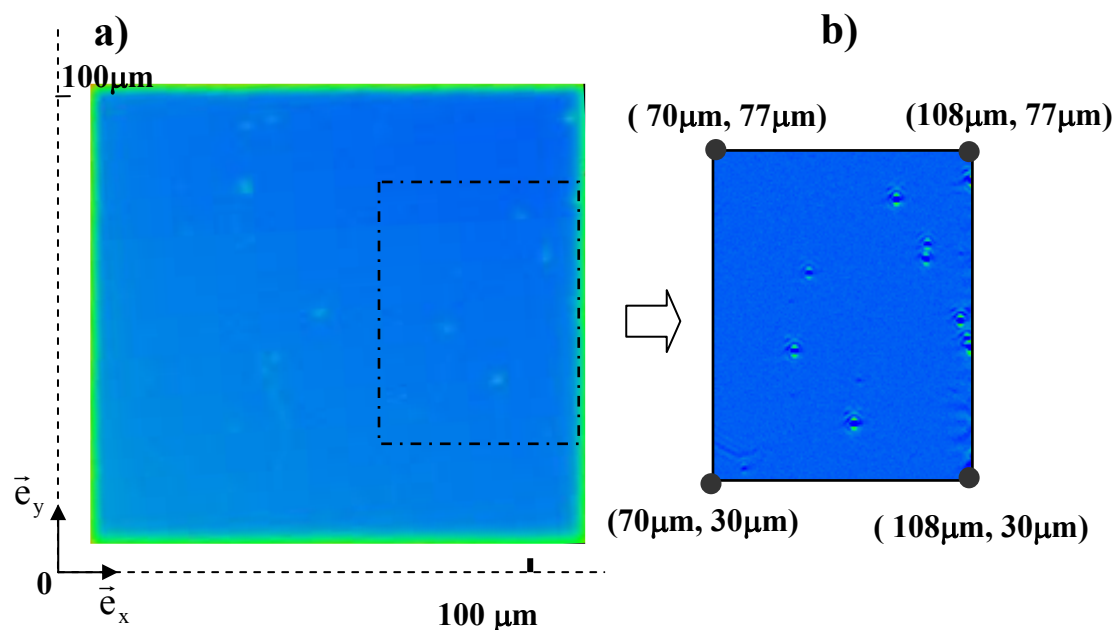


Figure IV.7 a) Cartographie rapide (mesure de la transmission absolue) d'un échantillon de nanoparticules d'or (100 nm) déposés sur FORMVAR. Son positionnement absolu est donné par les axes de référence b) cartographie SMS (mesure de transmission relative avec oscillations) de la région délimitée par des pointillés (les coordonnées des 4 coins sont précisées).

III.2. Repérage en microscopie électronique

Comme précédemment, l'échantillon est également déplacé dans le plan orthogonal au faisceau électronique (X,Y) par une platine piézo-électrique. Celle du microscope utilisé (TOPCON) [5] est beaucoup moins performante que celle du dispositif d'optique. Elle ne possède pas d'asservissement, n'est pas étalonnée et les capteurs de position sont moins précis. Les images de microscopie sont enregistrées par une caméra CCD pour des grossissements typiques de $\times 220$ jusqu'à $\times 110000$ pour ce qui nous concerne. Elles tronquent, sous forme de cadres rectangulaires, les zones d'observation visualisées par l'utilisateur sur l'écran phosphorescent. La caméra est positionnée par rapport aux axes X et Y de telle sorte que les images subissent une rotation apparente d'un angle fixe : Θ_{CCD} (sens horaire). L'électronique de la platine renvoie en temps réel les coordonnées (X_c, Y_c) censées correspondre au centre de la zone observée par l'opérateur (centre de l'écran phosphorescent \cong centre de l'image numérisée donnée par la caméra). De manière générale, le repérage en MET présente plusieurs difficultés :

- 1) un astigmatisme résiduel et un défaut de perpendicularité de la platine avec le faisceau électronique entraînent une distorsion angulaire des images (une image rectangulaire représente en fait une zone trapézoïdale non régulière de l'échantillon)
- 2) les images subissent une rotation Θ_G (sens horaire) non négligeable lorsque l'on augmente le grossissement. Il est de l'ordre d'une quinzaine de degrés pour un grossissement de x83000. Un abaque permet d'estimer sa valeur pour un grossissement donné.
- 3) pour obtenir les coordonnées (X_m, Y_m) d'un objet, il faut que l'opérateur le place au mieux au centre de la zone d'observation afin que $(X_m, Y_m) \cong (X_c, Y_c)$. Cette opération est d'autant moins précise que le grossissement est faible. L'erreur commise sur ce pointé vient s'ajouter à l'imprécision des capteurs eux-mêmes. On notera $\Delta X = \Delta Y$ les incertitudes résultantes sur le pointé d'un objet (elles dépendent du grossissement).

III.3. Procédure de corrélation des objets observés en SMS et en MET

III.3.a Changement de repère

On veut maintenant localiser en microscopie électronique un objet repéré sur une cartographie SMS et de coordonnées (x, y) dans le référentiel optique (la procédure inverse est équivalente). Pour obtenir les coordonnées MET (X, Y) de cet objet, on définit un changement de repère très général illustré sur la figure IV.8.

$$\text{On définit : } \overrightarrow{OO^{\text{MET}}} = x_o \vec{e}_x + y_o \vec{e}_y, \quad \begin{pmatrix} \vec{e}_{X'} \\ \vec{e}_{Y'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \Theta & \sin \Theta \\ -\sin \Theta & \cos \Theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{e}_x \\ \vec{e}_y \end{pmatrix},$$

$$\vec{e}_X = \alpha \vec{e}_{X'}, \text{ et } \vec{e}_Y = \beta (-\sin \gamma \vec{e}_{X'} + \cos \gamma \vec{e}_{Y'})$$

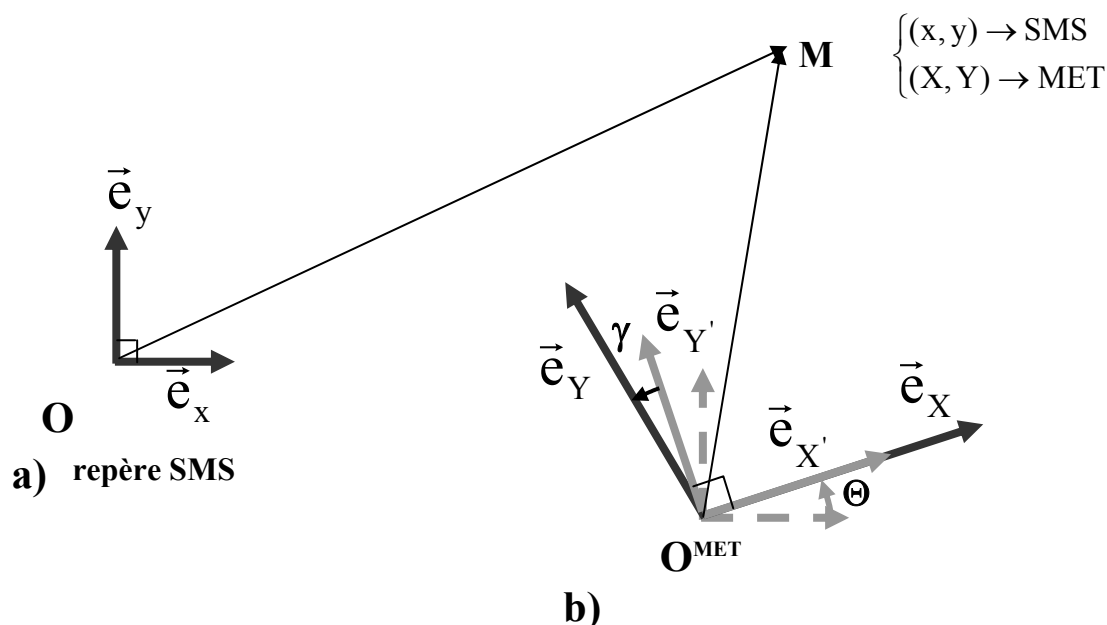


Figure IV.8: Illustration du changement de référentiel entre l'optique et la microscopie

- a) repère orthonormé pour le déplacement de la platine piézo des expériences d'optique
 b) repère $(O^{MET}, \vec{e}_X, \vec{e}_Y)$ pour la microscopie électronique (la transformation de a) à b) est détaillée)

Le changement de repère est complètement défini par les 6 paramètres : x_o , y_o , Θ , γ , α et β que l'on peut ajuster en repérant les coordonnées de 3 points, à la fois en SMS et en MET. Par exemple, la figure IV.9 montre une cartographie optique rapide (chapitre III, &III.3) d'une case de grille de microscopie (index E4) et la même case observée en MET à très faible grossissement. Les coins A, B et C des grilles ont pour coordonnées mesurées : (x_A, y_A) , (x_B, y_B) , (x_C, y_C) , en optique et (X_A, Y_A) , (X_B, Y_B) , (X_C, Y_C) en microscopie. Les relations entre les deux jeux de coordonnées fournissent 6 équations permettant de définir les 6 paramètres précédents. Ce calcul est réalisé à l'aide d'un petit programme sous EXCEL qui permet alors d'estimer rapidement les coordonnées MET (X, Y) de n'importe quel point de coordonnées (x, y) en optique (et vice versa).

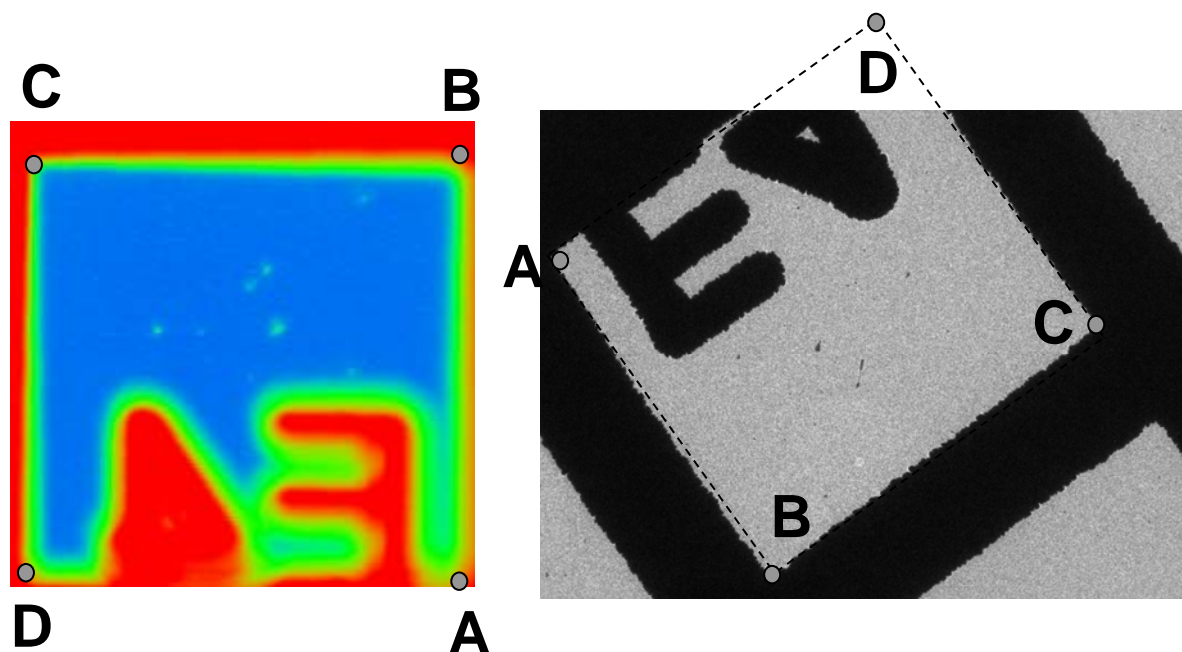


Figure IV.9: A gauche: cartographie rapide en microscopie optique d'une case de grille MET indexée, à droite: image en microscopie électronique de cette même case avec un grossissement x220. Les quatre coins de grilles son repérés par les lettres: A, B, C et D (D est hors du cadre de l'image MET).

En ce qui concerne la précision globale du changement de repère, elle est assez limitée compte tenu des remarques de la fin du paragraphe III.2. On peut l'estimer en comparant systématiquement la position calculée du quatrième coin D avec sa position mesurée. Au cours de différentes expériences, on a pu ainsi définir une précision moyenne sur la localisation d'un objet quelconque comme étant de l'ordre de $\Delta X = \Delta Y \cong 1.5$ à $2 \mu\text{m}$. Par conséquent, la localisation d'une particule en microscopie électronique ne pourra être certaine que si cette particule est suffisamment isolée sur le support, c'est-à-dire s'il n'existe pas autour d'elle d'autres particules dans un rayon R de l'ordre de $2 \Delta X \cong 3$ à $4 \mu\text{m}$. La procédure de repérage dans le cas d'un échantillon très dilué sera illustrée dans le paragraphe III.4. Dans le cas contraire, une autre procédure est nécessaire (& III.5).

III.3.b Orientation des nanoparticules

Lorsqu'un objet est visualisé en microscopie électronique et identifié comme un objet étudié auparavant en optique, il reste à déterminer comment il était orienté par rapport à la direction de polarisation du faisceau lumineux au moment de l'expérience SMS. Le changement de repère décrit au-dessus donne accès à l'angle de rotation Θ entre les deux

référentiels (en général l'angle γ est petit devant Θ -FigureIV.8). Si l'on prend en compte la rotation Θ_{CCD} induite par la caméra CCD et la rotation liée au grossissement Θ_{G} , alors il est possible de donner la direction absolue de l'axe de référence Oy (platine piézo-électrique du montage SMS) par rapport à l'image MET considérée. Il en est de même pour la direction de polarisation de la lumière puisque celle-ci est repérée par rapport à Oy grâce au curseur de la platine de rotation du polariseur.

L'incertitude sur le repérage avec la platine du MET ($\cong 2\mu\text{m}$) induit un incertitude d'environ $\pm 2^\circ$ sur la définition d'une direction à partir de points distants d'environ $100\mu\text{m}$ l'un de l'autre (dimensions typiques d'une grille de 200 mesh). Compte tenu des autres sources d'incertitude (Θ_{CCD} , Θ_{G} ...), on peut estimer que l'orientation d'une image MET par rapport à la direction de polarisation de la lumière est valable à $\pm 4^\circ$ près.

III.4. Exemple 1 : échantillon très dilué

Si la densité de particules est suffisamment faible (1 tous les $30\text{-}50\mu\text{m}^2$ - voir § III.3a), on peut retrouver en MET un objet étudié en optique en explorant la zone prévue par la procédure de changement de repère. On se place à un grossissement adéquat, suffisamment faible pour voir une surface importante et suffisamment grand pour bien distinguer les particules. Pour faciliter le repérage et dans le cas où les objets sont assez gros, on peut chercher à identifier non pas des objets individuels mais des groupes s'arrangeant sous la forme de « constellations » de forme bien caractéristique. Une fois qu'une constellation vue en optique est localisé en MET on peut zoomer sur chacun des objets. Une autre astuce consiste à réaliser un dépôt préalable de marqueurs (billes de latex calibrées en taille-330nm) qui sont facilement détectables dans les deux techniques. Ce sont des repères autour desquels on peut localiser certaines particules. La figure IV.10 illustre un tel repérage.

Une fois les objets repérés, on peut en faire des images à plus fort grossissement. La figure IV. 11 montre des images grossies des objets de la figure IV.10. Leur orientation par rapport aux axes x et y du déplacement de la platine piézo-électrique de l'expérience SMS est définie de manière absolue à la précision près du protocole de repérage. On peut donc connaître leur orientation par rapport à la direction du polariseur.

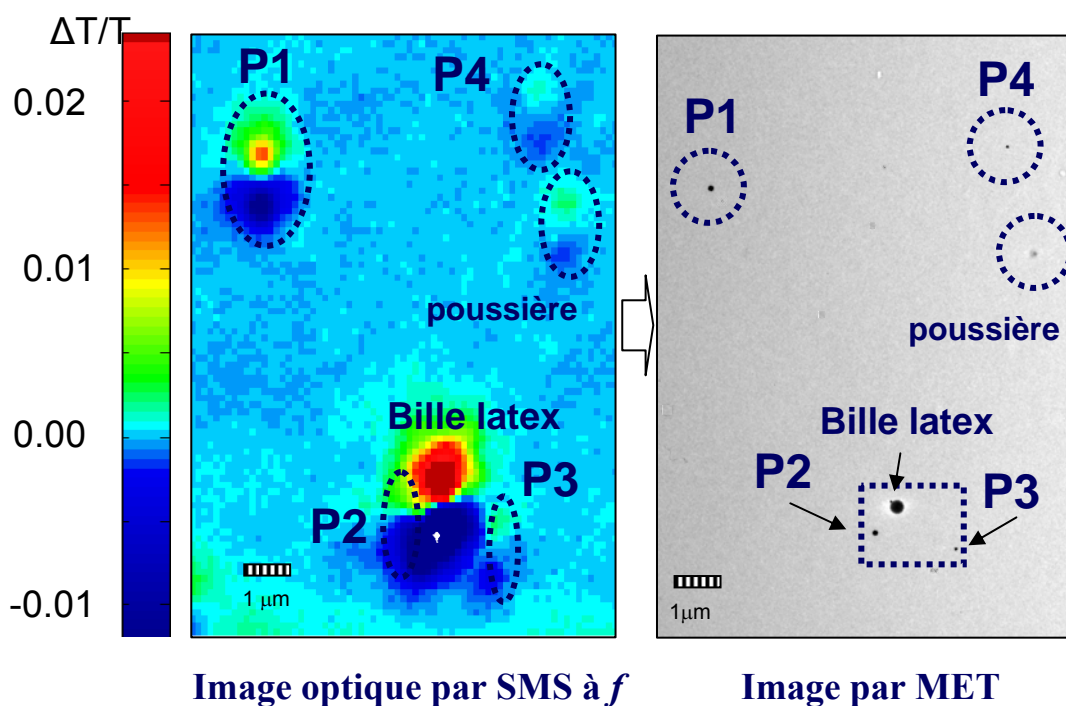


Figure IV.10: à gauche: cartographie optique SMS d'une zone de $10_{\mu m} \times 15_{\mu m}$ (FORMVAR recouvert d'un mélange de nanoparticules d'or et de billes de latex). On identifie 4 particules métalliques, une poussière et une bille de latex par leur réponse spectrale, à droite: image MET après repérage de cette même zone (l'image à été tronquée et orientée de manière à correspondre à l'image optique).

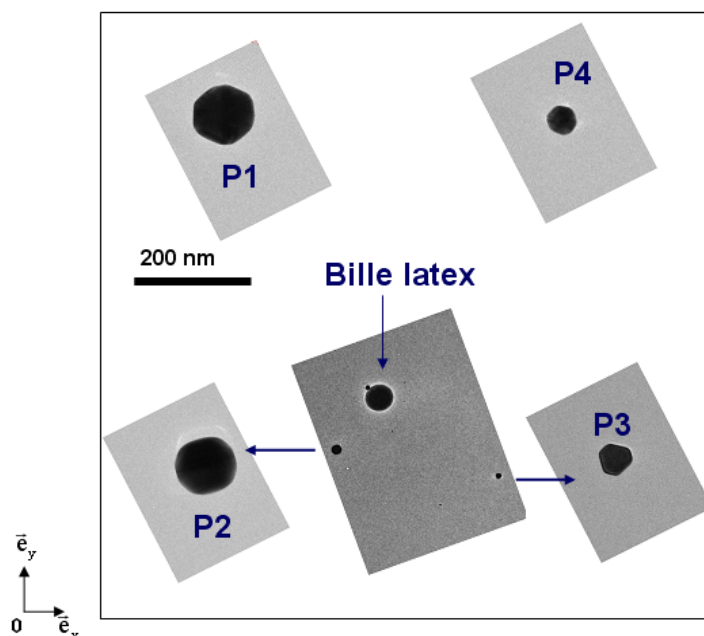


Figure IV.11 Images MET agrandies des particules détectées dans la Fig.IV.10 (droite). Les 4 particules sont à la même échelle (voir barre). Les images ont été orientées convenablement par rapport au référentiel de spectroscopie (axes xy) en tenant compte des corrections évoquées dans le paragraphe IV.3.3.

Dans le cas de nanoparticules quasi-sphériques, la visualisation par microscopie électronique permet de confirmer leur taille et leur déformation telles qu'elles ont pu être estimées à partir des seules mesures optiques. Par exemple, la figure IV.12 montre une comparaison entre les spectres d'extinction des particules P1 et P4 (figure IV.11) obtenus en lumière non polarisée et les prédictions de la théorie de Mie (chapitre II). On fait l'hypothèse que les particules sont sphériques. Leur taille et l'indice effectif du milieu environnant sont ajustés pour avoir le meilleur accord théorie-expérience. Les diamètres ajustés pour P1 et P4 sont de 100 nm et 42 nm respectivement, avec $n_{\text{eff}}=1.15$. Ces valeurs sont très proches de celles déduites des images MET (102 nm et 45.5 nm) ce qui montre la précision de la technique SMS.

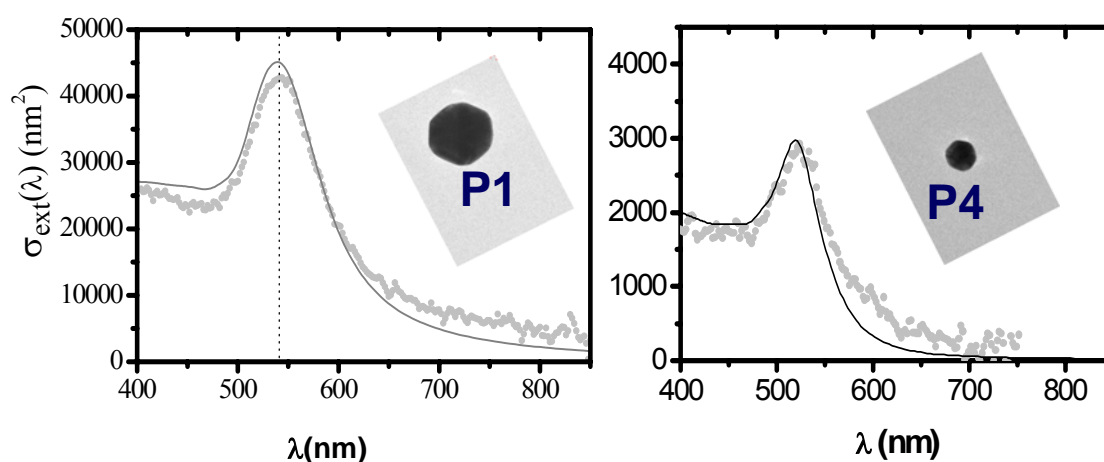


Figure IV.12: Spectres d'extinction absolue mesurés pour les particules P1 et P4 de la figure IV.11 et ajustement avec la théorie de Mie pour des sphères parfaites.

La figure IV.13 montre deux spectres d'extinction obtenus cette fois en lumière polarisée (rectiligne) sur la particule P1. On donne le cas de deux polarisations orthogonales pour lesquelles la RPS présente un décalage spectral maximum. Les deux directions de polarisation sont reportées sur l'image de la particule orientée suivant le référentiel optique (la verticale de la figure est exactement la direction 0° (passante) du polariseur). On constate qu'elles coïncident avec des axes de déformation de la particule qui est en fait assez facettée et non sphérique. L'excitation selon l'axe le plus long (80°) donne en effet un spectre décalé vers le rouge (chapitre II, &II.2). L'effet est faible mais compatible avec un calcul théorique à partir d'une excentricité en accord avec l'image MET.

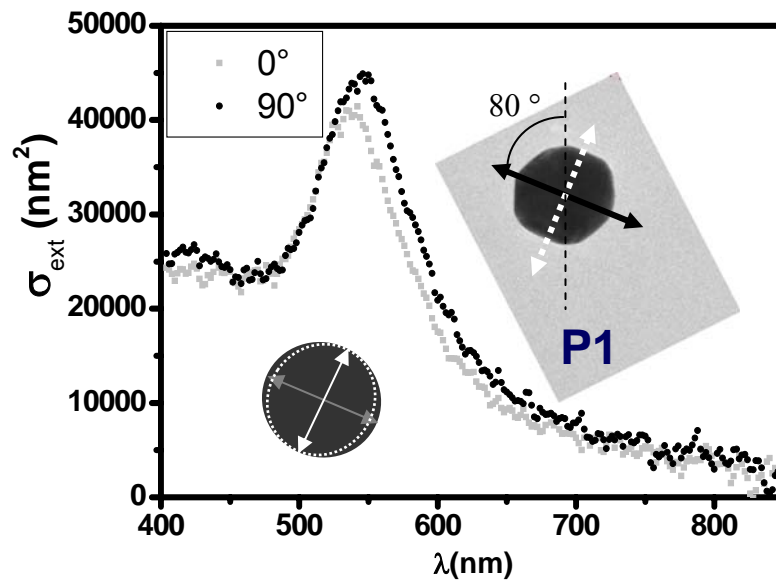


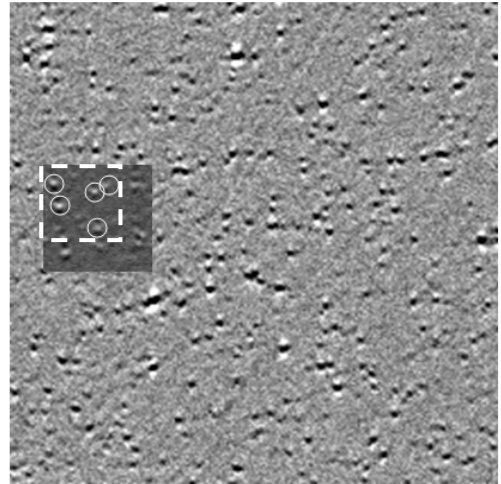
Figure IV.13 Spectres d'extinction de la particule P1 pour deux directions orthogonales de la polarisation de la lumière incidente reportées sur l'image (le trait vertical en pointillés indique la direction O_y de la platine SMS: position 0° du polariseur).

III.5. Exemple 2 : échantillons de grand densité

Il arrive que la densité des nanoparticules sur le substrat après spin-coating soit trop importante pour permettre une localisation certaine et facile en MET (§ III.3) bien qu'elle reste compatible avec une observation en optique (§ II.2.b)^m.

^m Il faut dire aussi que certains signaux optiques peuvent être obtenus sur des impuretés de faible densité qui ne sont pas toujours détectables en MET.

Figure IV.14 Cartographie SMS (50µm x 50µm d'une surface couverte d'un mélange de nanoparticules d'or et d'argent (oscillation à 2f). La zone foncée est une zone étudiée plus en détail et le cadre blanc repère la zone où sont localisées des nanoparticules dont ont fait la spectroscopie (cercles).



La figure IV.14 montre une cartographie optique correspondant à cette situation. Dans ce cas, on utilise un protocole de repérage différent qui est illustré dans la figure IV.15. D'abord on enregistre des images MET de l'échantillon à faible grossissement afin de détecter un maximum d'objets (fig.IV.15.a), puis on la numérise manuellement en remplaçant les objets par des points de plus grosse taille (fig.15.b). Enfin, avec l'aide des informations données par le programme de changement de repère, on cherche à ajuster au mieux (par transparence) ces images numérisées avec la cartographie SMS sous jacente, de proche en proche, en utilisant le recouvrement partiel des images (fig.IV.15.c)

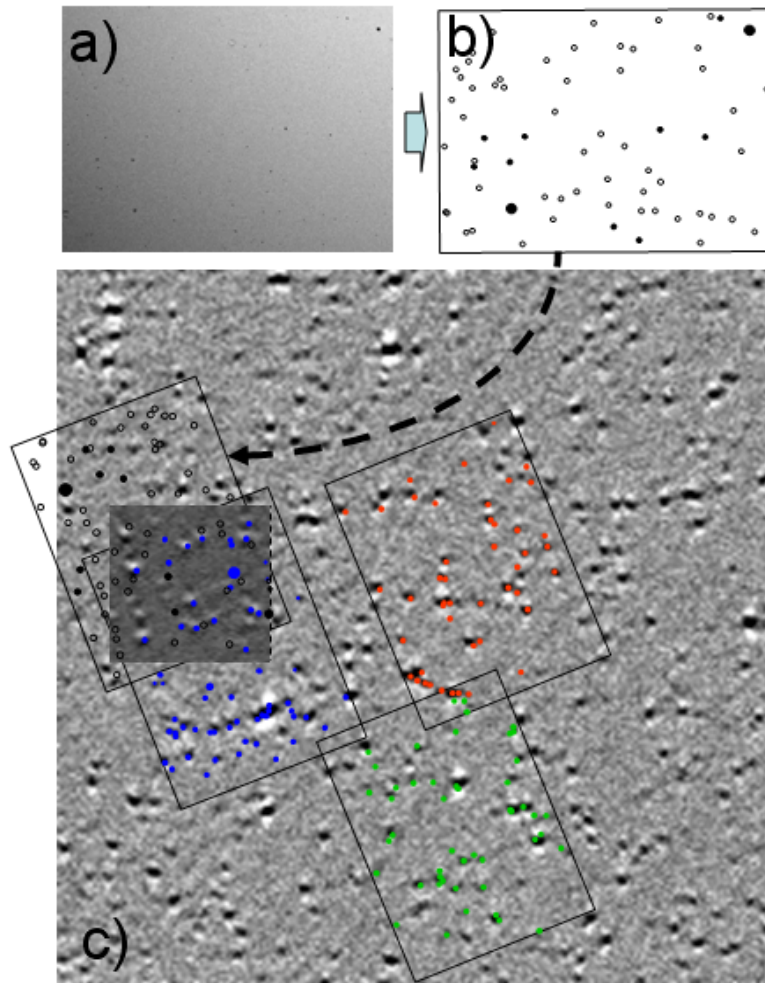


Figure IV.15 Procédure de repérage entre images MET et cartographie SMS (a: image MET à faible grossissement, b: même image digitalisée, c: positionnement des images digitalisées sur la cartographie SMS).

Une fois cette opération terminée, on s'intéresse uniquement à l'image contenant les particules étudiées en optique, on repère les objets et leur voisinage puis on retourne au microscope pour les retrouver et les observer à plus fort grossissement (figure IV.16).

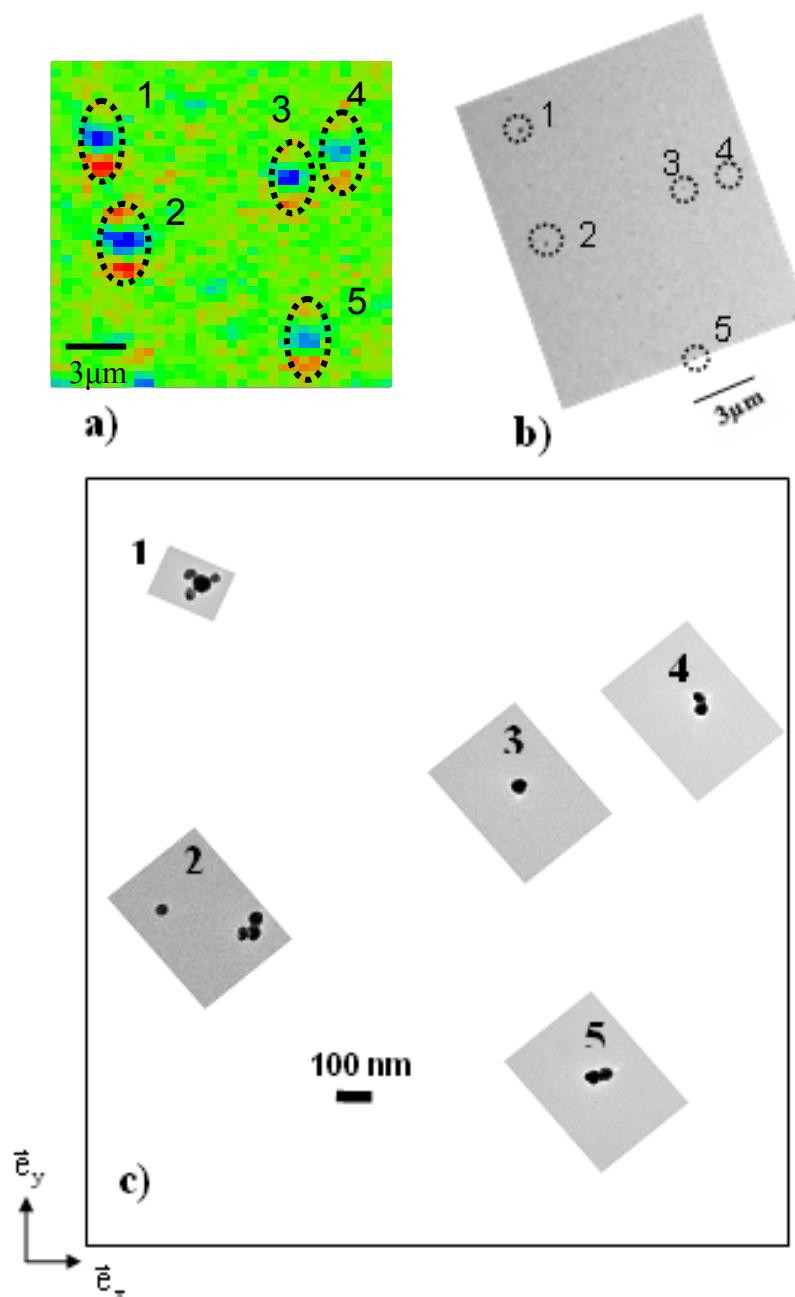


Figure IV.16: a) Cartographie SMS où sont détectées 5 particules (carré en pointillés blancs dans Fig.IV.14) ; b) Fragment d'une image MET où on a réussi à localiser ces particules (l'image est orientée de manière absolue par rapport au référentiel SMS ; c) agrandissement de chacune des particules (les images sont à la même échelle et orientées par rapport au référentiel SMS (axes x et y définis en bas à gauche).

Comme illustration de cette procédure de repérage, la figure IV.17 donne des spectres d'extinction en lumière polarisés (ou pas) pour la particule P1 dans la figure précédente. Les deux directions de polarisation sont celles qui conduisent à des spectres les plus différents l'un de l'autre. On voit qu'ils diffèrent par leur amplitude plutôt que par la position de la RPS.

Les directions de polarisations sont très proches des axes de symétrie de cet objet complexe dont la réponse optique sera discutée au chapitre VI. Si les 3 particules entourant la particule formaient un triangle équilatéral, alors il n'y aurait pas eu de direction de polarisation vraiment privilégiée. La dissymétrie de l'objet peut justifier la différence de réponse selon les axes de polarisation indiqués.

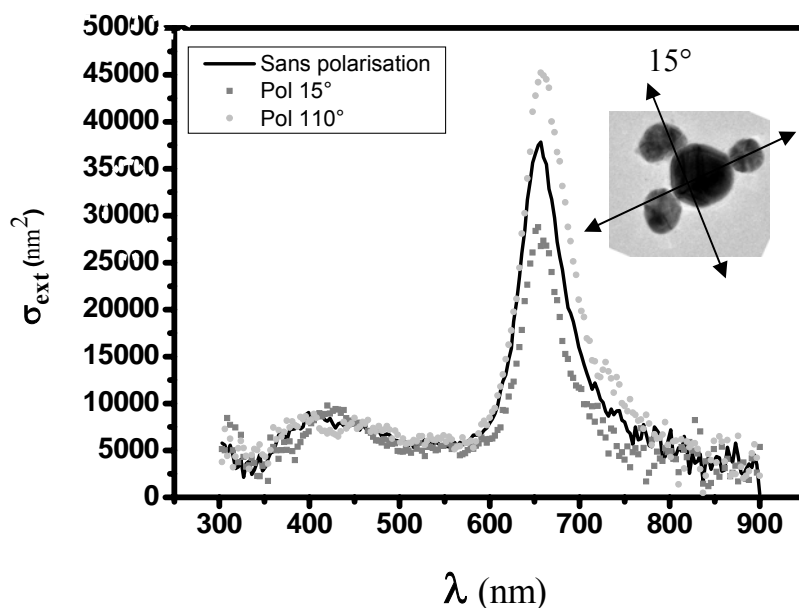


Figure IV.17 Spectres d'extinction de la particule P1. Les directions de polarisation de la lumière incidente sont repérées par des flèches superposées à l'image MET orientée.

IV. Perturbation par le faisceau d'électrons: nécessité de réaliser l'étude optique en premier

En général, tous les objets que l'on peut détecter et étudier ne sont pas nécessairement intéressants soit parce que ce sont des impuretés (poussières, résidus de solution...), soit parce qu'ils ont une structure trop complexe pour permettre une modélisation théorique (particules très déformées, amas...). L'idéal serait donc, dans un premier temps, de pouvoir repérer et identifier par microscopie électronique les nanoparticules méritant d'être étudiées en spectroscopie dans une seconde étape. Cela constitue un gain de temps par rapport à une étude

optique préalable et systématique. De plus, le risque d'une destruction du support au cours de l'observation MET est moins dramatique si l'étude optique n'a pas encore été faite.

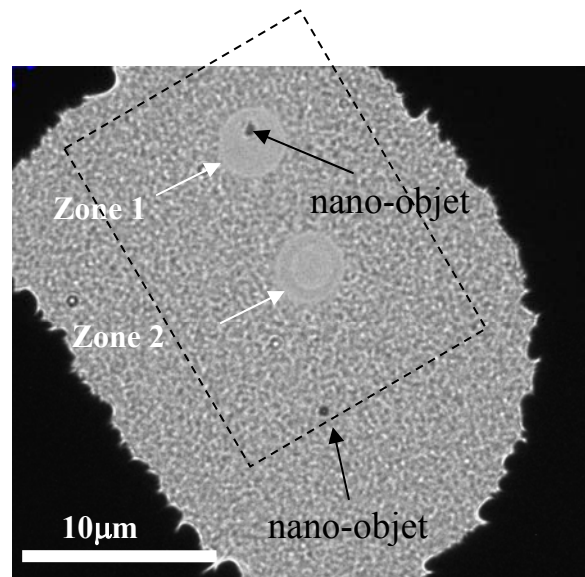


Figure IV.18: Image MET d'une zone préalablement irradiée en deux points par une observation à fort grossissement (on distingue le contour de la lettre D de l'indexage alphanumérique).

Le problème est que le chauffage induit par le faisceau d'électron pendant l'observation par MET peut être suffisant pour modifier la structure et détériorer la qualité optique du film transparent recouvrant la grille. Pour illustrer cela, la figure IV.18 montre une image MET à faible grossissement de la région d'une grille recouverte par un film de FORMVAR et qui a été préalablement observée à plus fort grossissement (x83000) en deux points particuliers. Les zones irradiées se détachent bien du fond "granuleux" caractéristique de la nature amorphe du substrat vierge. On a nettement une modification de sa structure à ces endroits.

Cette modification est directement visible en microscopie optique (figure IV.19) quand on explore les mêmes zones. Les zones éclairées auparavant par le faisceau électronique absorbent (ou diffusent) la lumière de manière différente du reste du support. Elles doivent avoir des propriétés optiques totalement différentes. Comme la réponse optique d'une nanoparticule dépend de son environnement local, elle doit être différente selon que la zone dans laquelle elle se trouve a été irradiée (après MET) ou pas (avant MET).

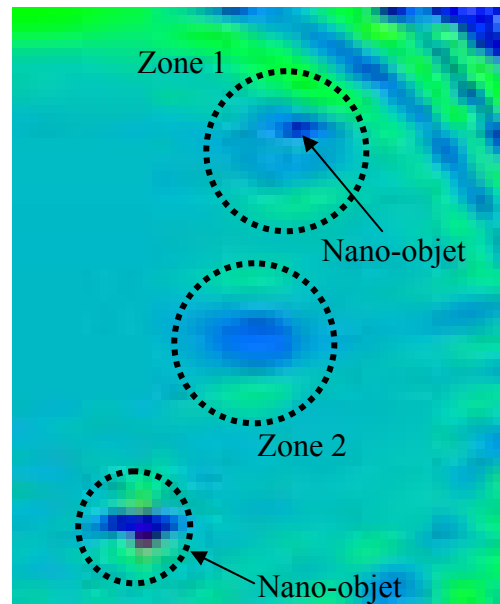


Figure IV.19: Cartographie optique SMS de la zone délimitée par des pointillés dans la figure IV.18 ($\lambda=530\text{nm}$, détection à la fréquence d'oscillation f).

Pour savoir quel effet peut avoir le faisceau d'électron sur l'environnement des nanoparticules, nous avons mesuré les spectres d'extinction pour deux nanoparticules uniques d'or (de 100 et 50 nm) avant et après observation par MET (figures IV.20a et 20b). Pour une nanoparticule d'or de 100 nm de diamètre déposée sur une grille de Formvar (fig.IV.20a), on observe que le spectre obtenu après observation par MET (en noir) est atténué, élargi et déplacé vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui obtenu avant irradiationⁿ. On observe les mêmes effets sur une nanoparticule d'or de 50 nm de diamètre (figure IV.20b). L'élargissement semble même plus net dans ce dernier cas.

ⁿ Après observation de ces deux particules en microscopie électronique, les zones étudiées avaient subi des modifications similaires à celles visibles dans la Figure IV.18

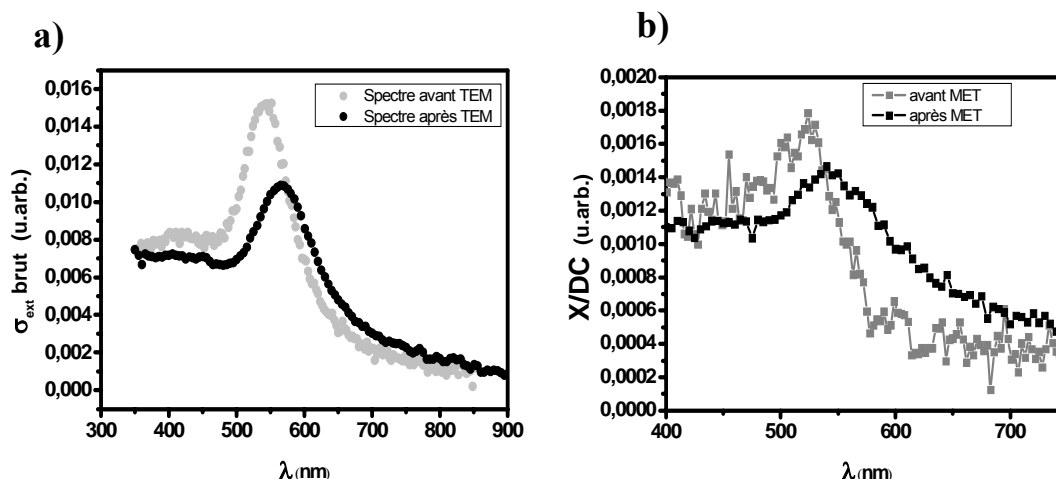


Figure IV.20: Spectres d'extinction de nanoparticules d'or obtenus avant et après observation par microscopie électronique. a) particule de 100nm, b) particule de 50nm.

On pourrait expliquer le décalage vers le rouge de la résonance de plasmon de surface, par une augmentation de l'indice effectif local n_{eff} (Chap.II. &II.2.b) dû à une dénaturation du substrat à l'endroit où est posée la particule. Cependant une augmentation de n_{eff} doit aussi avoir pour conséquence une augmentation du signal à la résonance (Eq.II.38), ce qui n'est pas le cas. Au contraire, on observe plutôt une atténuation et un élargissement de la RPS. Le plus probable est que le substrat ait été rendu partiellement absorbant, ce qui serait plus cohérent avec les modifications des spectres d'extinction et avec le type de contraste obtenu dans les cartographies SMS des zones irradiées (fig.IV.19). En effet la différence de transmission de la lumière entre les zones irradiées et les zones vierges ne peut pas être expliquée par une simple augmentation de la réflectivité (augmentation de n_{eff}).

On peut quand même espérer faire la détection par MET dans un premier temps, sans détériorer le film mince du substrat, afin de réaliser une étude en SMS ultérieure. La détérioration du film est d'autant plus grande que le courant d'électrons est fort, la zone observée réduite et le temps d'observation long car c'est le chauffage induit et donc la dose d'électrons reçus par unité de surface qui seront déterminants. L'observation par MET doit donc être la plus rapide possible, avec un grossissement minimum.

Par exemple, un doublet de nanoparticules d'or de 100 nm a été initialement observé sur une grille MET recouverte d'un film de FORMVAR (figure IV.21). L'observation à fort grossissement (fig.IV.21.b) a été suffisamment rapide pour que le substrat n'ait pas eu le

temps de subir trop de modifications. On voit sur l'image à faible grossissement (fig.IV.21.a) que la zone irradiée n'est pas aussi marquée que dans la figure IV.18. On peut espérer que la perturbation du support est faible. Ceci est confirmé par l'obtention d'un spectre très propre (fig.IV.21.c) tout à fait caractéristique de la signature d'un doublet de nanoparticules tel qu'il aurait été obtenu avant toute observation par MET (voir chapitreVI).

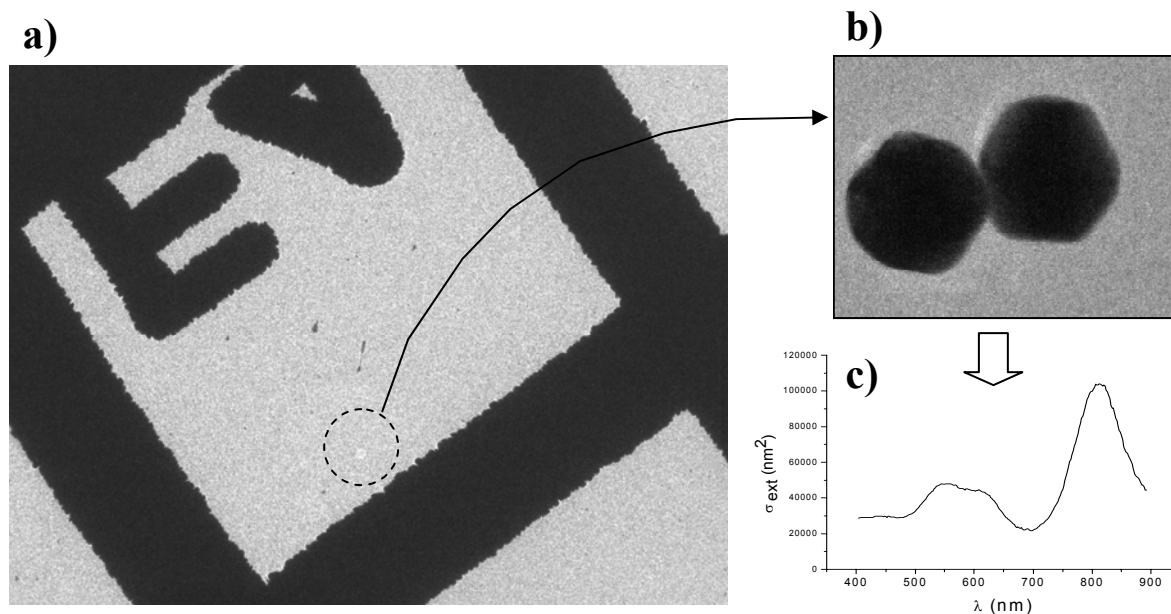


Figure IV.21: a) Image MET d'une case recouverte d'un film de FORMVAR et zone de localisation du doublet de NPs d'or (cercle en pointillés), b) doublet de NPs d'or (100 nm) observé à fort grossissement, c) spectre d'extinction du doublet b) après observation MET (lumière non polarisée).

Il aurait été préférable de réaliser ce test en trois étapes : spectroscopie avant MET, observation MET et spectroscopie après MET. Ceci n'a pas été possible et nous n'avons pas pu quantifier l'effet d'une faible perturbation par le faisceau électronique. En réalité, cette méthode d'observation rapide est très difficile à exécuter par l'opérateur et il est difficile d'être sûr, à chaque fois, que l'on n'a pas dépassé un seuil d'irradiation qui garantirait que la modification du substrat est négligeable. Pour ces raisons et en absence d'un protocole plus fiable, nous avons choisi de réaliser le plus souvent l'observation MET après les caractérisations optiques.

Références

- [1] « *Direct Measurement of the Single-Metal-Cluster Optical Absorption* » A. Arbouet, D. Christofilos, N. Del Fatti, and F. Vallée, J. R. Huntzinger, L. Arnaud, P. Billaud, and M. Broyer, **Phys. Rev. Lett.**, 93 (12) p 127401 (2004)
- [2] « *Propriétés optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles* » P. Billaud, **Thèse de Doctorat**, Université Lyon 1 (2006)
- [3] « *Atomic force microscope* » G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, **Phys. Rev. Lett.**, 56 p 930 (1986)
- [4] « *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals* » S. Amelinckx, Dirk van Dyck, J. van Landuyt, Gustaaf van Tendeloo, **Wiley-VCH**, Weinheim (1997)
- [5] « *Electron Microscopy and Diffractometry of Materials* » Brent Fultz, James Howe, **Springer**, Berlin (2007)
- [6] « *Optical and structural properties of Ag-Si₃N₄ nanocermets prepared by means of ion-beam sputtering in alternate and codeposition modes* » S. Camelio, D. Babonneau, T. Girardeau, J. Toudert, F. Lignou, M. F. Denanot, N. Maitre, A. Barranco, and P. Guérin, **App. Opt.**, 42 p 674 (2003)
- [7] SIGMA-ALDRICH-Data sheet
- [8] « *Handbook of optical constants of solids* » E. D. Palik, **Academic Press Inc**, London (1985)
- [9] « *Coagulation of colloïdal gold* » B.V. Enüstün and J. Turkevitch, **J. Am. Chem. Soc.**, 85 p 3317 (1963)
- [10] « *A new method of preparing gold probes for multiplelabeling cytochemistry* » J.W. Slot and H.J. Geuze, **Eur. J. Cell. Biol.**, 37 p 87 (1985)
- [11] « *Controlled Method for Silica Coating of Silver Colloids. Influence of Coating on the Rate of Chemical Reactions* » Thearith Ung, Luis M. Liz-Marzan, and Paul Mulvaney, **Langmuir**, 14, p 3740 (1998)
- [12] « *Redox Catalysis Using Ag@SiO₂ Colloids* » Thearith Ung, Luis M. Liz-Marzan, and Paul Mulvaney, **J. Phys. Chem. B**, 103, p 6770 (1999)

Chapitre V

Spectroscopie de nanoparticules d'argent: effets de l'environnement, de la forme et de la taille sur la résonance de plasmon de surface

La réponse optique des nanoparticules d'argent présente, comme dans le cas de l'or, une bande de résonance plasmon de surface (RPS) dans le domaine proche UV-visible (vers 400-450nm, environ 3 eV). Quand on examine la littérature sur l'étude optique de nanoparticules uniques d'argent, le premier constat est tout d'abord qu'elle est beaucoup moins abondante que celle concernant les nanoparticules d'or. En effet, la résonance étant dans le proche UV, elle est probablement plus difficile à mesurer. De plus la synthèse chimique des particules est plus difficile. On note essentiellement des mesures de diffusion en champ sombre sur des nanoparticules d'argent de formes diverses (la résonance est parfois fortement décalée vers le rouge à cause de la levée de dégénérescence due à l'asymétrie de la particule) [1,2]. Un autre effet physique largement examiné est la forte augmentation de l'effet SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) sur des molécules placées à proximité de nanoparticules d'argent ou de nano-objets plus complexes. On tire profit d'un fort couplage avec le plasmon et de la présence des points « chauds » dus à l'amplification du champ électrique local [3,4]. Ces études ont des retombées dans le domaine de la chimie analytique et des bio-capteurs [5].

Concernant la forme de la RPS dans l'argent, le seuil interbande étant relativement haut en énergie (~ 4 eV), la RPS est, contrairement au cas de l'or, presque complètement découplée des transitions interbandes et elle se manifeste dès les très petites tailles (de l'ordre d'une dizaine d'atomes par agrégat) [6]. La résonance prend « rapidement » la forme d'une courbe « quasi-lorentzienne » quand la taille augmente. Qu'elles soient produites par voie chimique ou physique, en phase gazeuse ou supportée, les nanoparticules (ou agrégats)

d'argent sont ainsi des systèmes « modèles » qui ont été abondamment étudiés sous forme d'assemblées [6-9]. Les principaux effets de taille observés sont une atténuation et un élargissement de la RPS quand la taille diminue. Pour les plus petits objets (diamètre de quelques nm) une approche semi-quantique a permis d'interpréter ces effets de taille avec succès [9,10]. D'un autre côté, un modèle phénoménologique introduisant un terme de surface dans l'expression du taux de collision (cf chapitre II) rend bien compte de la forme, de la largeur et de l'amplitude de la RPS à partir de diamètres supérieurs à environ 5 nm.

On voit alors tout l'intérêt que peut prendre l'étude des nanoparticules uniques d'argent par la technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale puisque la mesure de valeurs absolues de la section efficace d'extinction doit favoriser une comparaison entre l'expérience et la théorie. De plus, la possibilité d'une corrélation entre les mesures optiques et la caractérisation morphologique des objets par microscopie est un atout pour étayer cette comparaison et en tirer des informations physiques plus précises. Au cours des études reportées dans ce chapitre nous avons utilisé essentiellement des particules élaborées par voie chimique : des colloïdes obtenus par réduction de sels métalliques. Afin d'éviter la coalescence, la croissance de telles particules est généralement stoppée par des stabilisateurs qui peuvent être par exemple des thiols ou des surfactants. Leur présence peut modifier la réponse optique des nano-objets car ils restent présents à leur surface. Cependant il semble que d'autres paramètres modifient de manière plus importante la réponse de tels systèmes, en tout premier lieu la nature du substrat supportant les particules.

Les expériences décrites ici ont donc, dans un premier temps, consisté à mettre en évidence les effets d'environnement sur la section efficace d'extinction (partie I). La possibilité de mesurer la section efficace d'extinction de manière absolue sur une large bande spectrale nous permet en effet d'étudier de manière assez fine les spectres de particules sphériques ou très peu déformées. La RPS est donc utilisée comme une « sonde » locale. Nous nous sommes intéressés à l'influence de cet environnement sur la position et la largeur de la RPS en étudiant des particules déposées sur divers substrats. Nous constaterons au cours de ce chapitre que l'amplitude des sections efficaces d'extinction obtenues expérimentalement est bien reproduite par la théorie de Mie pour des tailles correspondant à celles déduites des analyses d'images de microscopie. Il reste essentiellement deux paramètres sur lesquels « jouer » pour reproduire les spectres expérimentaux : l'indice effectif n_{eff} et le facteur de

diffusion g qui modifient respectivement la position et la largeur de la RPS. Néanmoins, les effets de ces deux paramètres sont partiellement corrélés et comme l'environnement local peut varier d'une particule à l'autre, une estimation du coefficient g à partir de l'examen des largeurs de RPS reste ambiguë. Par la suite nous avons donc tenté de limiter les effets de fluctuation locale d'environnement en étudiant, dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de Fabrice Vallée, des particules d'argent enrobées par une coquille de silice. Nous discuterons l'efficacité et les limites de cette passivation.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux effets de forme sur la RPS de ces systèmes en effectuant des mesures sur des particules légèrement déformées, en corrélation avec la microscopie électronique à transmission. On montrera que l'on obtient une bonne corrélation entre le rapport d'aspect des particules estimé par l'optique et celui estimé par la microscopie, ainsi qu'une bonne détection des axes de déformation des objets (partie II).

Pour finir, les effets de taille sur la réponse optique des nanoparticules d'argent seront discutés au travers de résultats préliminaires concernant la largeur de la RPS (partie III). On verra que l'on obtient un minimum au niveau de cette largeur pour des particules d'environ 30nm de diamètre, en relativement bon accord avec la théorie de Mie (que l'on prenne les tables de Palik ou celles de Johnson & Christy). L'estimation du coefficient de diffusion g sera discutée en relation avec le choix de ces tables qui se révèle crucial dans la modélisation de la réponse optique des particules d'argent. Ce dernier point sera récurrent tout au long de ce chapitre.

I. Effet du support et de l'environnement local sur la résonance de plasmon de surface

Comme cela a été montré dans le chapitre II (II.2.b), la réponse optique d'une nanoparticule unique est extrêmement sensible à son l'environnement local (polarisabilité du milieu qui l'entoure). Elle est très différente de ce que l'on peut observer pour une

nanoparticule dans le vide qui est une situation que l'on rencontre dans les études en phase gazeuse uniquement. Dans ce paragraphe nous allons d'abord évoquer l'effet du support dans le cas de la réponse de nanoparticules d'argent « nues » (ou éventuellement passivées avec les surfactants nécessaires à leur synthèse par voie chimique). Ensuite, nous montrerons que l'on peut contrôler et limiter partiellement l'effet du substrat dans le cas de nanoparticules de morphologie particulière : des nanoparticules d'argent passivées par une couche nanométrique de silice.

I.1. Notion de milieu « effectif »

La figure V.1.a présente une nanoparticule unique d'argent déposée sur un support transparent quelconque (lamelle de verre, grille électronique recouverte d'un film d'alumine, de silice, de Formvar, ou de Si_3N_4 , ...). Chaque support possède un indice optique de réfraction désigné par n_{substrat} . Le système (substrat et nanoparticule) est entouré par un milieu (air, eau, ...) dont l'indice est désigné par n_{milieu} . Quand on mesure la réponse optique d'une telle particule supportée, on mesure en fait celle du système « support+particule ». Sa modélisation est un problème très complexe qui sort du cadre de cette thèse. L'approche simplificatrice utilisée couramment est de dire que le système « support+particule » dans son milieu ambiant est équivalent, au point de vue de la mesure de la section efficace d'extinction par exemple, au système particule « isolée » dans un milieu environnant effectif (Figure V.1b)

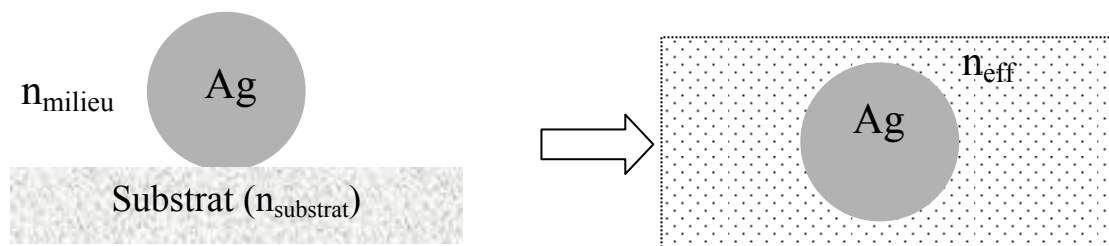


Figure V.1: a) Nanoparticule unique d'argent déposée sur un support d'indice n_{substrat} et baignée dans un demi espace d'indice n_{milieu} ; b) système équivalent d'une même nanoparticule baignée dans un environnement homogène d'indice n_{eff}

Ceci n'est qu'une approximation. Il existe des modèles qui prennent en compte les détails du système étudié [11]^o. Nous nous contenterons de cette simplification. Cependant, la question importante et qui est a été débattue dans la littérature [8] est de savoir quelle est la relation entre l'indice effectif n_{eff} et les indices n_{milieu} et n_{substrat} . Jusqu'à présent, cette question n'a été pratiquement traitée que de manière empirique. On fait souvent l'hypothèse que n_{eff} est une moyenne pondérée de n_{substrat} et n_{milieu} :

$$n_{\text{eff}} = \alpha n_{\text{milieu}} + (1 - \alpha) n_{\text{substrat}} \quad (\text{Eq:V.1})$$

avec $\alpha < 1$.

La valeur de ce poids α est sujette à discussion. En tout état de cause elle dépend de la proximité immédiate de la surface de la particule avec le substrat et de la forme de la zone de contact. La figure V.2 montre trois situations pour des valeurs de α qui vont être plus petites que celles de la situation de la Figure V.1.a. Plus la zone de contact entre la nanoparticule et la surface va être grande, plus α sera petit et n_{eff} proche de n_{substrat} .

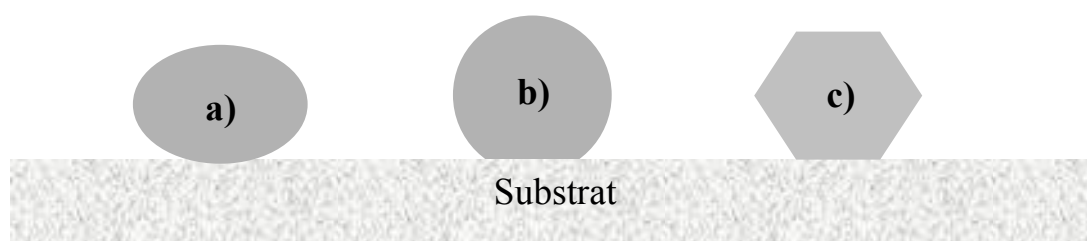


Figure V.2: Nanoparticules d'argent de différentes formes avec différents types de contact avec la surface : a) ellipsoïde, b) sphère tronquée, c) polyèdre reposant sur une face.

^o Modèles numériques (ex : Discrete Dipole Approximation, résolution des équations de Maxwell par éléments finis...) qui décrivent à la fois le support et la nanoparticule.

I.2. Nanoparticules d'argent « nues » déposées sur différents supports

Cette notion de milieu effectif peut être testée dans notre dispositif de mesure de l'extinction de nanoparticules uniques. Nous avons donc cherché à mesurer le spectre d'extinction absolue d'une nanoparticule d'argent unique par la technique SMS et à le comparer avec le résultat d'un calcul théorique en utilisant les valeurs de la fonction diélectrique de l'argent reportées par Johnson & Christy [12] ou par Palik [13]. Nous avons sélectionné des particules a priori quasiment sphériques (réponse peu dépendante de la direction de polarisation du champ incident) afin de faciliter la comparaison avec les calculs (approximation quasi-statique ou théorie de Mie). Malheureusement, la majorité des résultats obtenus dans cette partie ont été obtenus avant la mise au point de notre protocole de corrélation avec la microscopie électronique (Chapitre IV) et les images des particules sont manquantes.

Ici, nous avons utilisé deux substrats différents pour déposer les nanoparticules d'argent (Chap.IV &II.2). Le premier est un substrat d'alumine poreuse d'indice de réfraction $n_{\text{Alumine}}=1,66$ [10] et le deuxième est un substrat de Formvar d'indice $n_{\text{Formvar}}=1,45$ [14]. Les nanoparticules d'argent que nous avons étudiées sont issues de solutions colloïdales commerciales provenant de chez *British Biocell International* (BBI) (nanoparticules de 40, 50, 80 nm de diamètre moyen).

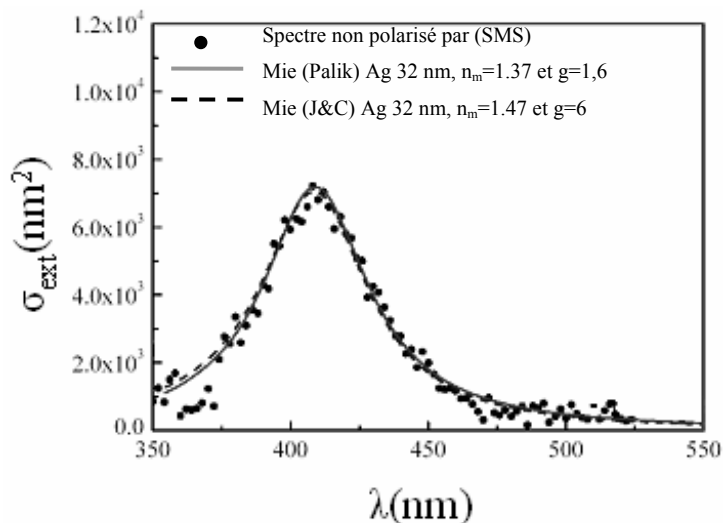


Figure V.3: Spectre d'extinction expérimental obtenu par (SMS) pour une nanoparticule unique d'argent déposée sur une grille recouverte d'un film mince d'alumine poreuse et issue d'une solution colloïdale d'argent de 40 nm de diamètre moyen. Le spectre expérimental (*) est comparé avec les spectres obtenus par la théorie de Mie en utilisant les fonctions diélectriques de Johnson & Christy (- -) et Palik (- - -).

La figure V.3 présente le spectre d'extinction mesuré pour une nanoparticule unique d'argent ainsi que les calculs de la théorie de Mie utilisant les fonctions diélectriques de l'argent tabulées par Johnson & Christy et par Palik. Les calculs utilisent les paramètres suivants : la taille de la sphère, sa constante diélectrique modifiée par les effets d'élargissement par confinement (facteur g dans le chap.II.&II.2) et l'indice effectif extérieur. Le terme d'élargissement revient à modifier la fonction diélectrique de l'argent pour l'adapter à la géométrie sphérique et nanométrique des particules. Il est absolument nécessaire ici et sera discuté plus en détail dans la dernière partie de ce chapitre. La comparaison théorie-expérience nous permet d'estimer ces trois paramètres. En utilisant les tables de Palik, on déduit que le diamètre de la nanoparticule est 32 nm, l'indice effectif $n_{\text{eff}} = 1,37$ et le coefficient de diffusion de surface $g=1,6$. On trouve, comme cela était prévu (Eq.V.1) que l'indice effectif n_{eff} est proche de la valeur de l'indice moyen entre celui de l'air ($n_{\text{milieu}}=n_{\text{air}}=1$) et du substrat d'alumine ($n_{\text{substrat}} = n_{\text{Alumine}}=1,66$). Il faut remarquer que l'ajustement entre théorie et expérience est réalisé « à la main » par une comparaison qualitative entre le spectre expérimental et le spectre simulé. Les trois paramètres n'ont pas des effets totalement découplés mais on peut dire que la taille joue sur l'intensité du signal, l'indice à la fois sur l'intensité et la position de la résonance et le facteur g sur sa largeur. On

peut grossièrement estimer une précision (lors de l'ajustement) d'environ 5% sur la taille, 2% sur l'indice et 5% sur le facteur g .

Pour un ajustement à partir des tables de Johnson & Christy, il faut donner à l'indice de réfraction du milieu effectif la valeur 1,47 et au coefficient de diffusion de surface la valeur $g=6$. La taille, quant à elle, est peu différente de l'ajustement précédent et on choisit de la fixer à la même valeur. On constate que l'utilisation des tables de Johnson & Christy a pour principale conséquence que les valeurs de n_{eff} et surtout de g plus élevées que celles obtenues à partir des tables de Palik.

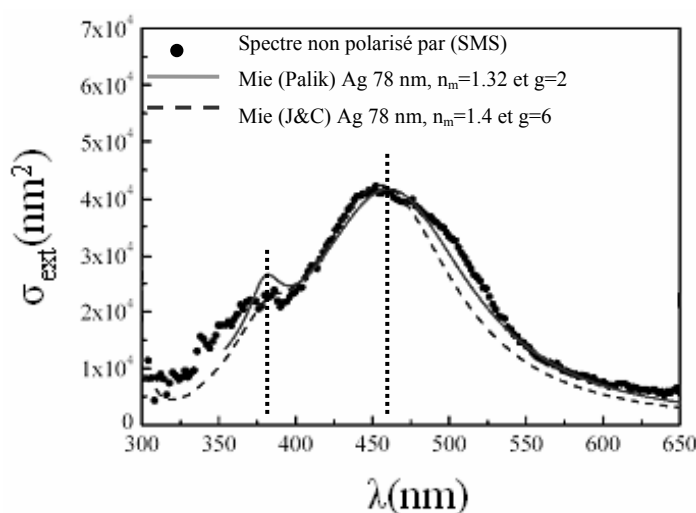


Figure V.4: Spectre d'extinction expérimental obtenue par (SMS) pour une nanoparticule unique d'argent déposée sur une grille recouverte d'un film mince d'alumine poreuse, issue d'une solution colloïdale d'argent de 80 nm de diamètre moyen. Le spectre expérimental (•) est comparé avec les spectres obtenus par la théorie de Mie en utilisant les fonctions diélectriques de Johnson & Christy (- -) et Palik (—).

Le même type de comparaison a été réalisé sur une plus grosse particule toujours déposée sur un film d'alumine (figure V.4). L'ajustement par la théorie de Mie avec les tables de Johnson & Christy et de Palik donne un diamètre de 78 nm. On voit sur la figure V.4 deux pics de résonance à 365 nm et 460 nm. Le premier pic correspond au mode quadrupolaire et le deuxième correspond au mode dipolaire. En effet, dans le cas de suffisamment grosses nanoparticules, les contributions multipolaires d'ordre plus élevé apparaissent sur les spectres d'extinction (voir Chapitre II.&II.3.b)). En utilisant la fonction diélectrique de Palik, on obtient un indice de réfraction effectif $n_{\text{eff}}=1.32$ et une valeur du coefficient de diffusion de surface $g=2$. L'indice effectif est là encore intermédiaire entre celui de l'air et celui du

substrat d'alumine et proche de celui trouvé pour une plus petite particule (Figure V.3). En utilisant la fonction diélectrique de Johnson & Christy, on trouve un indice de réfraction $n_{\text{eff}}=1.4$ et un coefficient de diffusion de surface $g=6$. La encore, ces paramètres ont des valeurs supérieures à celles obtenues à partir des tables Palik.

Pour confirmer l'effet du support sur la détermination de l'indice effectif et par conséquent sur la position de la résonance plasmon des nanoparticules, nous avons réalisé la spectroscopie d'extinction sur une nanoparticule d'argent déposée cette fois-ci sur un autre type de support, un film de FORMVAR. Ce matériau est bien adapté à la réalisation d'études couplées en optique et en microscopie électronique (voir Chapitre IV). Son indice de réfraction est $n_{\text{Formvar}}=1,45$, proche de celui du verre mais inférieur à celui de l'alumine utilisée auparavant. La figure V.5.a) montre le spectre d'extinction d'une particule d'argent sur FORMVAR et son ajustement par la théorie de Mie, toujours avec les deux tables de référence. Ici la particule étudiée a pu être imagée par microscopie électronique (figure V.5.b).

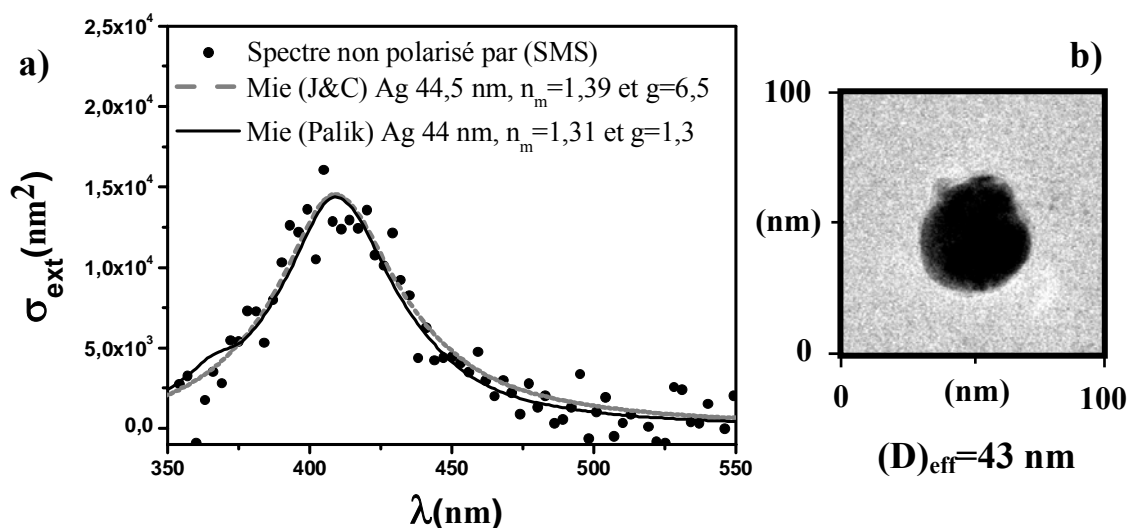


Figure V.5: a) Spectre d'extinction obtenu sur une nanoparticule unique d'argent déposée sur un film de Formvar et issue d'une solution colloïdale d'argent de 50 nm de diamètre moyen. Le spectre expérimental (•) est comparé avec les spectres obtenus par la théorie de Mie en utilisant les fonctions diélectriques de Johnson & Christy (- - -) et Palik (---). ; b) image par microscopie électronique de cette même particule.

Tout d'abord, le diamètre obtenu par comparaison entre le spectre expérimental et les spectres théoriques (Johnson & Christy (44.5 nm) et Palik (44nm)) est en bon accord avec la

mesure du diamètre apparent de la particule estimé à partir de l'image de microscopie électronique (43 nm). Ceci montre que l'ajustement de n_{eff} , qui joue un rôle sur l'intensité des spectres simulés (tout comme la taille) est assez fiable car on garde une bonne cohérence entre la taille ajustée et celle mesurée.

Ensuite, l'ajustement avec la fonction diélectrique de Palik donne un indice de réfraction $n_{\text{eff}}=1.31$ et un coefficient de diffusion de surface $g=1.3$. On constate que l'indice effectif est ici plus faible que celui obtenu à partir des ajustements des figures V.3 et V.4. (environ 1.35). Cet écart n'est pas très important mais il est significatif. Il s'explique parce que le support de FORMVAR a lui-même un indice inférieur à celui de l'alumine, ce qui doit jouer dans le même sens pour l'indice effectif (Eq.V.1). Dans le cas du FORMVAR, l'indice effectif est relativement plus proche de celui du support que dans le cas de l'alumine. Ceci peut s'expliquer par une configuration de dépôt différente, comme illustré dans la figure V.2, mais nous n'avons pas de moyens de le prouver ici. Pour l'ajustement avec les tables de Johnson & Christy, on trouve toujours un indice de réfraction et un coefficient g supérieurs mais les discussions qualitatives restent les mêmes. On reviendra sur cet écart dans le paragraphe I.4.

Comme les résultats précédents l'ont montré, l'environnement local influence la modélisation de la réponse optique des nanoparticules déposées. Le plus gênant est qu'il est difficile de prévoir cette modification de manière quantitative (valeur de n_{eff}) à partir de la seule connaissance de l'indice du support. En effet, d'autres facteurs rentrent en jeu comme la manière dont se fait le contact particule-support, et la structure locale du substrat qui n'est pas forcément homogène au voisinage de la particule. Un moyen pour limiter ces inconnues est de travailler avec des particules qui sont isolées du milieu environnant en « portant » avec elles leur propre « support ».

I.3. Limitation des effets d'environnement : particules d'argent protégées

Dans le but d'avoir des systèmes « modèles », peu sensibles à l'environnement extérieur, nous avons pu utiliser des particules synthétisées dans le groupe du Prof. Liz

Marzan, dans le cadre d'une collaboration de ce groupe avec celui de Fabrice Vallée au LASIM [15]. Leur synthèse est évoquée dans le chapitre IV. Ces nanoparticules se présentent sous la forme d'une nanoparticule d'argent (cœur) recouvertes par une couche de silice (SiO_2) d'épaisseur assez régulière (coquille).

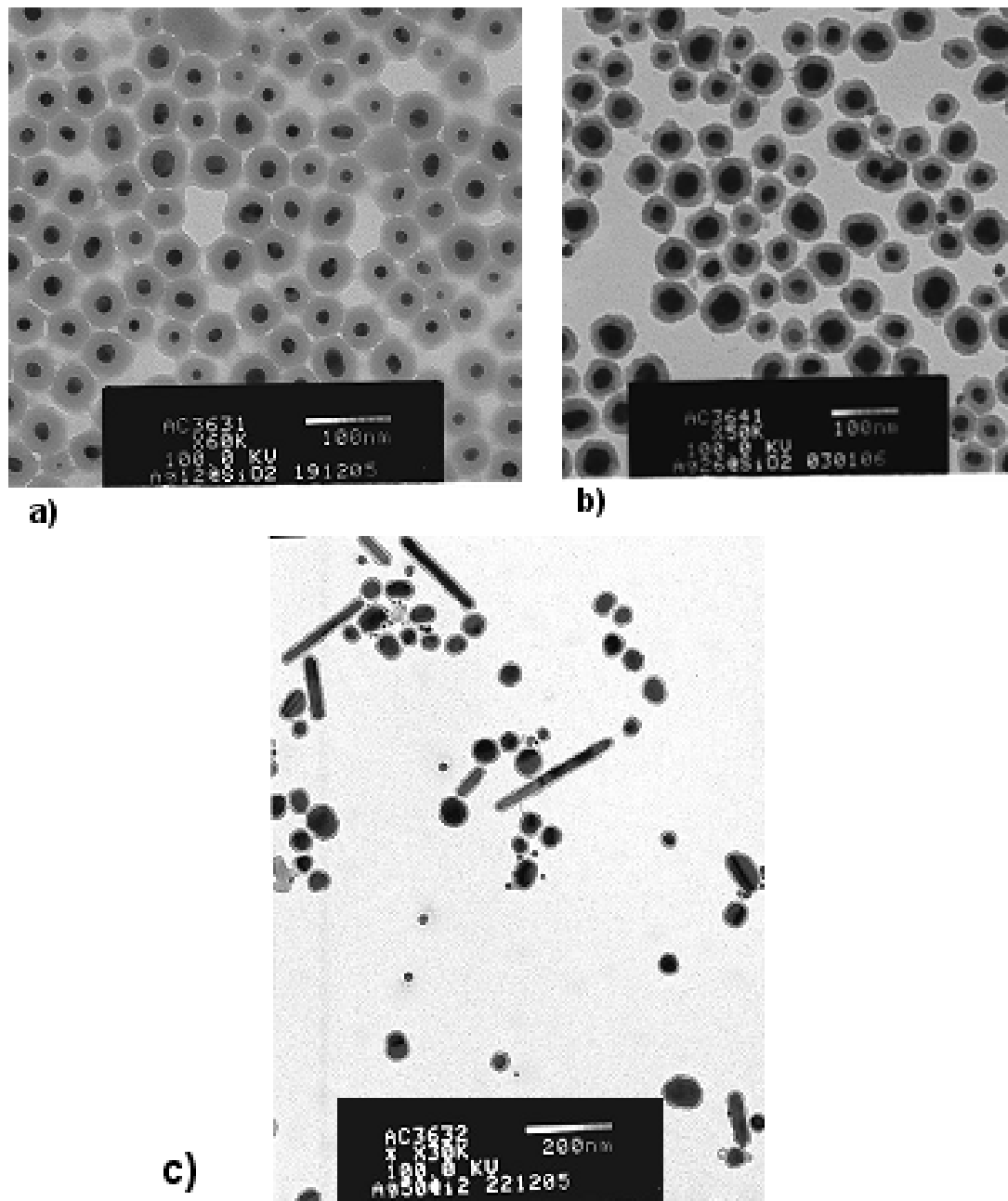


Figure V.6: Images d'ensemble en Microscopie Electronique à Transmission d'extraits de différentes solutions de nanoparticules d'argent: a) 12 nm de diamètre moyen encapsulées par une couche de silice de 15 nm d'épaisseur moyenne, b) 25 nm de diamètre moyen avec une couche de silice de 10 nm d'épaisseur moyenne, c) 50 nm de diamètre moyen avec une couche de silice de 5 nm d'épaisseur moyenne. Les images sont fournies par l'équipe du Professeur Liz-Marzan.

Les figures V.6.a), b) et c) représentent des images par Microscopie Electronique à Transmission d'ensembles de telles nanoparticules pour trois synthèses conduisant à la formation de systèmes de taille moyenne croissante. Les tailles moyennes des cœurs

métalliques sont environ de 12nm, 25nm et 50nm (en diamètre) respectivement. On distingue aussi les coquilles d'oxydes de teinte grise. Pour chaque groupe, on mesure également une épaisseur de la couche de silice qui, en moyenne, vaut 15 nm, 10 nm et 5nm pour ces tailles. Il existe une grande dispersion de tailles et, pour une taille de cœur donnée, une assez grande dispersion des épaisseurs de coquille comme on peut le voir sur la figure.

L'intérêt de ces nanoparticules passivées (Figure V.7) et de réduire les effets du support sur la variabilité de l'indice effectif du milieu environnant (voir avant) en imposant artificiellement un milieu d'indice connu (silice) à l'interface et autour de la particule grâce à la coquille diélectrique.

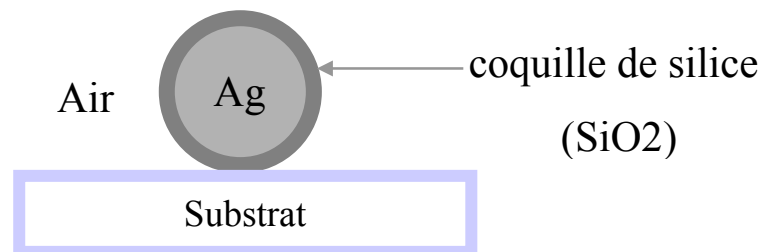


Figure V.7: Nanoparticule unique d'argent enrobée par une couche transparente de silice et déposée sur un substrat. La couche de silice sert à limiter l'effet de l'environnement sur la réponse optique.

.Pour pouvoir considérer que le milieu environnant la particule possède le même indice que celui de la coquille de silice, il est nécessaire que celle-ci ait une épaisseur suffisante pour l'assimiler à un milieu infini. On a vu en effet, dans le chapitre II (figure II.19), qu'à partir d'une épaisseur e de la couche de silice au moins supérieure à 5 fois le rayon de la nanoparticule, celle-ci sera isolée de son entourage (substrat et air) et pourra être considérée comme baignant dans un milieu infini de silice. Pour des épaisseurs inférieures, le milieu extérieur se fera sentir, d'autant plus qu'elles sont faibles.

Afin de vérifier ce phénomène, nous avons d'abord étudié les spectres d'extinction de particules uniques de tailles différentes déposées sur une lame de verre ($n_{\text{substrat}}=1,5$). Nous avons sélectionné des particules de tailles bien différentes et de forme apparemment sphérique (d'après les mesures optiques), sachant qu'il n'était pas possible d'obtenir des images par microscopie sur ce type de support. Les résultats sont présentés sur la figure V.8

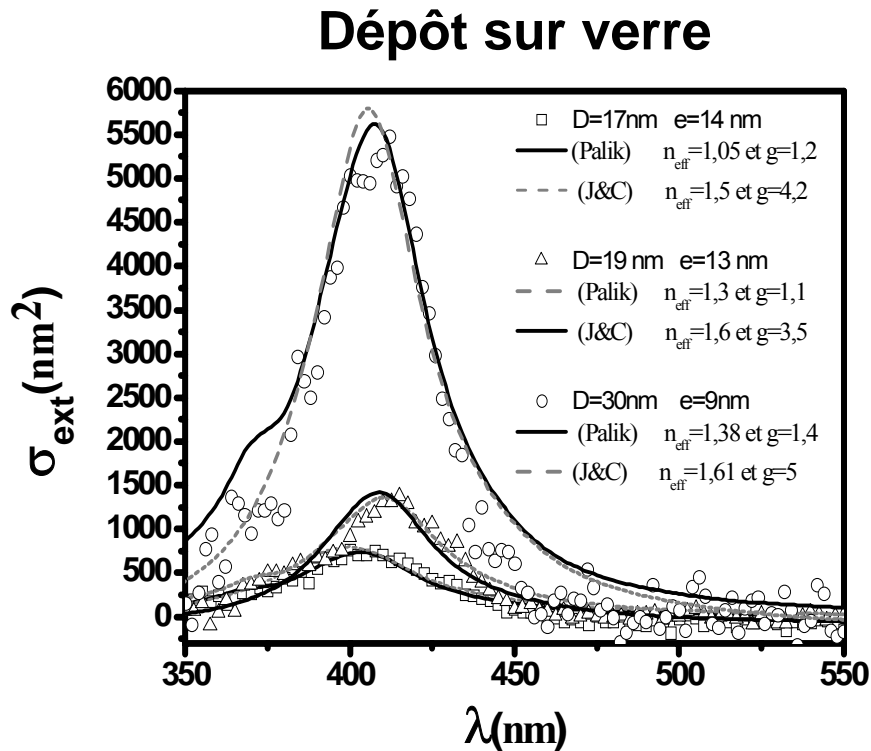


Figure V.8: Spectres d'extinction en lumière non polarisée de deux nanoparticules uniques d'argent enrobées de silice et déposées sur une lamelle de verre. Les spectres expérimentaux (*) sont comparés avec des calculs réalisés avec les tables de Johnson & Christy (---) et Palik (- - -). Les paramètres de l'ajustement sont indiqués dans la légende.

Les deux spectres expérimentaux de la figure V.8 ont été ajustés avec des calculs réalisés dans l'approximation dipolaire électrique, à partir des résultats présentés dans le chapitre II (&II.2.d). Au cours de l'ajustement, l'épaisseur e de la coquille a été estimée à partir de la taille du cœur. Des épaisseurs moyennes mesurées de 5nm, 10nm et 15 nm pour des tailles de cœur moyennes de 50nm, 25nm et 12 nm respectivement sont compatibles avec un volume moyen de la coquille de silice peu dépendant de la taille et de l'ordre de 40000nm^3 . On s'est servi de cette observation pour attribuer, à chaque cœur de taille donnée, une épaisseur de coquille calculée à partir de l'estimation grossière faite sur son volume moyen. L'indice de la coquille a été pris comme celui de la silice, tabulé dans la littérature (valeur moyenne proche de 1.46 [13]).

Concernant les ajustements expérience-théorie à partir des tables de Palik, on estime des indices effectifs (indice du milieu effectif autour de la particule cœur-coquille) de 1.05, 1.3 et 1.38 pour des tailles de 17nm, 19nm et 30nm. De manière idéale, si les particules étaient

insensibles à leur milieu environnant (air), on devrait pouvoir ajuster les spectres avec un indice effectif égal à 1. On voit que cela est à peu près valable pour la plus petite particule (17 nm) mais ne marche pas pour la plus grosse (30nm). Les rapports e/R respectifs valent 2 et 0.6. La limite pour pouvoir considérer que la coquille isole totalement la particule étant de l'ordre de $e/R=5$ (figure II.19), il n'est pas étonnant que la grosse particule ressente encore beaucoup l'effet du milieu extérieur. Cependant on remarque que l'indice effectif trouvé est très légèrement inférieur à celui pour une particule « nue » sur un support de FORMVAR (Figure V.5a). Comme ce substrat a un indice sensiblement inférieur à celui du verre, cet écart est significatif mais l'écrantage n'est que partiel. Pour la plus petite particule, e/R est assez grand pour que l'on sente nettement cet effet d'écrantage même s'il n'est pas parfait. Pour ce qui est de la particule de 19nm, on devrait trouver un résultat proche de celle de 17nm. On a bien une valeur de n_{eff} réduite mais pas de manière suffisante. Cela pourrait s'expliquer par la présence d'une coquille d'épaisseur plus faible que celle prévue et plus faible que la valeur « moyenne » qui lui est attribuée. Ce n'est pas étonnant compte tenu de la forte dispersion sur ces épaisseurs (Figure V.6) et montre les limites de cette analyse en absence d'image. Par contre, l'effet globalement observé va dans le bon sens.

Pour ce qui est des ajustements avec les tables de Johnson & Christy, on trouve systématiquement des plus grandes valeurs de n_{eff} et de g comme pour les particules nues. Ce point sera discuté juste après mais les remarques qualitatives précédentes restent valables.

I.4. Conclusion et choix d'une fonction diélectrique pour l'argent

Les ajustements entre spectres expérimentaux et théoriques (Mie ou approximation dipolaire) montrent bien qu'il est nécessaire de prendre en compte l'environnement des nanoparticules par le biais d'un milieu effectif d'indice intermédiaire entre celui du support et celui de l'air ambiant. C'est une approximation grossière mais nécessaire. Il y a une grande variabilité dans la détermination de cet indice qui est sensible à de nombreux paramètres qu'il est difficile de contrôler : la géométrie du contact entre la particule et le substrat liée à la forme de la particule, la possible présence de molécules de surfactants à l'interface. De plus, la polarisabilité effective du support au niveau de la particule peut être variable et n'est pas

toujours prévisible à partir de la seule connaissance de ses propriétés mesurées à l'échelle macroscopique.

Le choix de particules enrobées par une couche de silice améliore les choses en limitant ces inconnues. Cependant, les épaisseurs de coquilles sont en dessous de la limite où l'on peut considérer que la particule est insensible à son environnement lointain. Ce type de nanoparticules (cœur métallique-coquille diélectrique) reste très intéressant dans certains cas. Elles ont été envisagées initialement pour étudier les modes de vibration acoustique de ces nanoparticules par Spectroscopie Laser Pompe-Sonde en régime Femtoseconde dans l'équipe « Phénomènes ultrarapides dans les nanomatériaux- FemtoNanoOptics » du LASIM [16]. En effet, grâce à leur couche d'oxyde qui les contraint et les isole, ces nanoparticules sont censées être plus résistantes au flux de laser que de simples colloïdes non enrobées. D'autre part, ces systèmes sont intéressants dans la perspective d'études sur les mécanismes d'élargissement de la résonance plasmon dans le domaine des petites tailles (facteur g). Si de petites particules peuvent être complètement passivées par leur couche de silice ($\epsilon/R < 5$), alors les ajustements théorie-expérience seront plus pertinents pour déterminer le facteur d'élargissement g car le choix de n_{eff} sera fixé. Cette étude fait actuellement l'objet d'une collaboration entre notre équipe et celle de Fabrice Vallée

Un aspect important des résultats précédents et de mettre en évidence l'écart très important entre les paramètres physiques, exceptée la taille, qui peuvent être obtenus selon que l'on utilise les tables de Palik ou de Johnson & Christy pour la constante diélectrique de l'argent massif. La différence entre ces tables provient du fait qu'elles compilent et raccordent des mesures réalisées par des auteurs différents, dans des expériences de type différent. Les conséquences de cet écart ont été illustrées dans le chapitre II. De manière très générale, les tables de Palik donnent des spectres a priori plus larges que ceux que l'on peut construire à partir des tables de Johnson & Christy. Cette différence de largeur est liée aux légères différences principalement dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique et elle influence aussi la position de la RPS. Pour cette raison, les ajustements avec les tables de Johnson & Christy donnent systématiquement des facteurs g plus grands qu'avec Palik (et des indices effectifs légèrement supérieurs).

Il est difficile de faire un choix entre ces deux tables d'autant plus qu'il n'y pas de raison évidente que la fonction diélectrique du solide et en particulier sa partie interbande restent inchangées suite au confinement. L'idéal serait de disposer directement de la fonction diélectrique des nanoparticules elles-mêmes. Malgré tout, nous penchons ici plutôt pour le choix des tables de Palik pour deux raisons : i) elles donnent des facteurs g semblant plus raisonnables (proches de 1) ; ii) elles sont plus cohérentes avec les effets attendus dans le cas d'une passivation des petites nanoparticules par une couche de silice ($D=17\text{nm}$ dans la Figure V.8). Dans le prochain paragraphe, nous présenterons des calculs uniquement réalisés à partir des tables de Palik.

II. Effet de la forme sur la Résonance de Plasmon de Surface

Après avoir étudié l'influence de l'environnement des nanoparticules d'argent sur leur réponse optique, nous allons maintenant nous intéresser à celui de leur forme. Nous avons vu dans le chapitre II que la Résonance de Plasmon de Surface dépend étroitement de la forme des nanoparticules. Ceci a été montré dans le cas de déformations ellipsoïdales qui en sont une bonne approximation. Dans ce paragraphe, nous présenterons des spectres d'extinction obtenus en lumière polarisée rectiligne. Ils seront comparés aux spectres d'extinction simulés dans l'approximation dipolaire pour un ellipsoïde de forme « prolata » (voir chapitre II). A chaque fois que cela est possible, on mettra en parallèle les résultats obtenus avec les images des nanoparticules par microscopie électronique (MET) et nous nous intéresserons à un paramètre important qui est le rapport d'aspect $\eta = \frac{a}{b}$ entre le petit et le grand axe de l'ellipsoïde (Chapitre II.&II.2.c).

II.1. Nanoparticules d'argent quasi-sphériques

Nous avons d'abord étudié des nanoparticules peu déformées ou quasi-sphériques. Elles proviennent d'une solution de particules enrobées de silice et ont été déposées sur un substrat de Si_3N_4 . La figure V.9.a) présente le spectre d'extinction mesuré par SMS en lumière non

polarisée d'une nanoparticule unique d'argent (nommée P1) et un spectre calculé à partir de la théorie de Mie pour une particule sphérique. Un ajustement théorie-expérience nous a permis de déduire un diamètre $D_{opt}=36.8$ nm pour cette nanoparticule, un indice de réfraction effectif $n_{eff}=1,36$ et un facteur d'élargissement $g=3$ (l'indice « opt » signifie que la grandeur a été déterminée par un ajustement des spectres optiques en opposition aux grandeurs estimées en microscopie électronique). Pour simplifier, et cela sera valable pour la suite, on utilisera uniquement les tables de Palik pour la fonction diélectrique de l'argent.

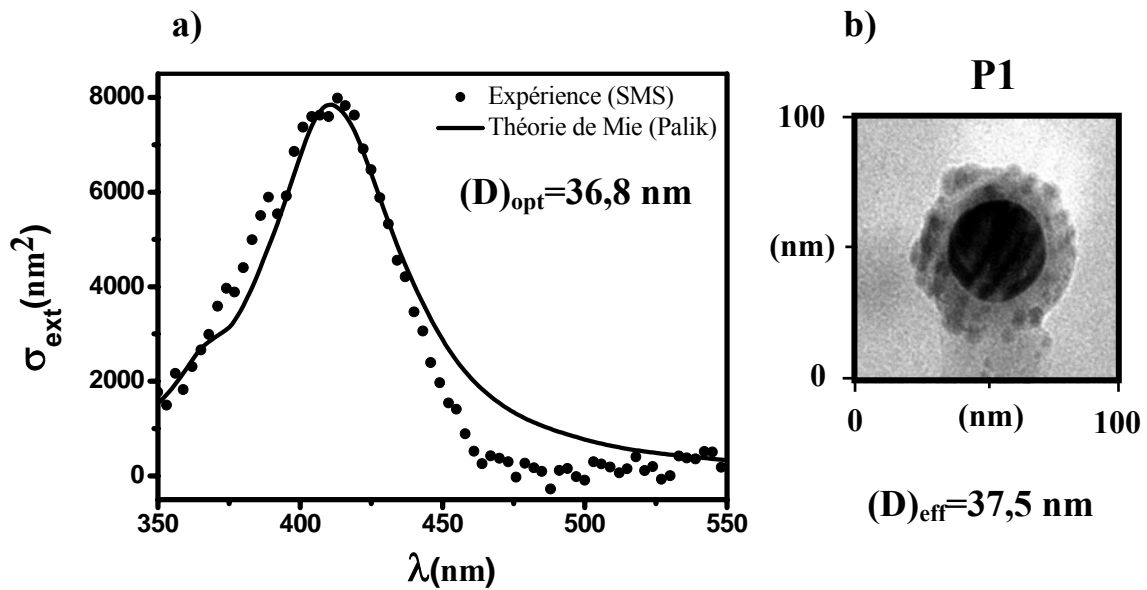


Figure V.9: a) Spectre d'extinction de la nanoparticule unique d'argent P1 et comparaison avec la théorie de Mie pour une sphère de diamètre $D_{opt}=36.8$ nm dans un milieu d'indice moyen $n_m=1,36$ avec $g=3$; b) Image de la nanoparticule P1 entourée par la couche de silice obtenue par TEM montrant qu'elle est quasi-sphérique avec un diamètre apparent $D_f=37,5$ nm.

L'image de cette nanoparticule a pu être réalisée en microscopie et elle est donnée dans la figure V.9b). On voit qu'elle est à peu près sphérique et entourée par une couche de silice. Le diamètre apparent de cette nanoparticule (cœur) est $D=37,5$ nm et l'épaisseur de la couche de silice peut être mesurée. Elle vaut environ $e=12$ nm. Cela est cohérent avec ce que l'on sait de la dépendance des épaisseurs de silice avec la taille des particules (paragraphe I).

On voit qu'en lumière non polarisée, on obtient un bon ajustement entre expérience et théorie, en reproduisant bien la taille de la particule. Pour obtenir plus d'information sur le défaut de sphéricité de la nanoparticule P1, nous avons réalisé des spectres en lumière

polarisée. La figure V.10.a) montre deux spectres obtenus pour deux polarisations orthogonales du champ incident conduisant à un décalage maximum du pic de la RPS.

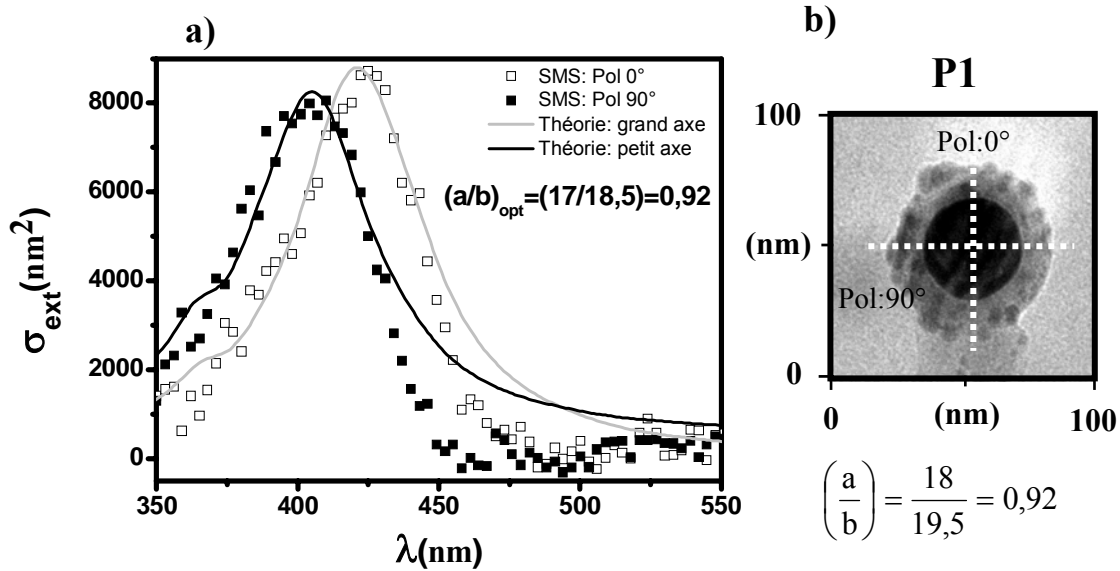


Figure V.10: a) Spectres d'extinction mesurés pour la nanoparticule unique d'argent P1 en lumière polarisée selon deux directions orthogonales. Les courbes en traits pleins sont les spectres calculés dans l'approximation dipolaire pour une particule elliptique ($a=17$ nm et $b=18,5$ nm) dans un milieu d'indice $n_{eff}=1,52$ avec $g=3,5$. b) Image de la nanoparticule P1 entourée par la couche de silice obtenue par TEM avec les deux axes de polarisation orthogonaux.

Ce décalage est faible et de l'ordre de 20nm. Il indique que la nanoparticule P1 n'est pas tout à fait sphérique et possède un petit degré d'ellipticité. Pour estimer son rapport d'aspect $\eta = \frac{a}{b}$ ($2a$ = longueur du petit axe et $2b$ =longueur du grand axe) à partir des mesures optiques, on a comparé ces spectres avec ceux obtenus pour un sphéroïde de forme prolate dans le cadre de l'approximation dipolaire (figure V.10.a). La présence de la couche d'oxyde est prise en compte dans le calcul de la réponse optique par un modèle du type de celui décrit dans le chapitre II (&II.2.d). L'épaisseur choisie est $e=13$ nm. Sa valeur exacte est peu importante car les effets d'une faible variation (augmentation) de e peuvent être compensés par une variation (réduction) de l'indice effectif (voir &I). Par contre l'utilisation de l'approximation dipolaire est nécessaire car on ne dispose pas de théorie exacte et simple pour calculer la réponse optique de sphéroïdes dans un formalisme de type « Mie ». Elle est valable pour les tailles inférieures à 20nm (chapitreII) et n'est pas très adaptée ici (c'est pour cela que

l'on a préféré ajuster le spectre de la figure V.9 avec la théorie de Mie car la forme de la particule s'y prêtait). Dans le cas d'ellipsoïdes de grande taille, l'utilisation de l'approximation dipolaire pour estimer les longueurs des axes de déformation des particules est sujette à caution mais la détermination d'une grandeur sans dimension comme le rapport d'aspect doit être assez fiable.

Dans la figure V.10, le meilleur ajustement est obtenu pour des valeurs des axes $a=17\text{nm}$ et $b=18,5\text{nm}$. On déduit alors un rapport d'aspect η_{opt} valant 0,92. D'autre part, l'image obtenue par MET est reportée dans la figure V.9b). Elle a été orientée selon la procédure décrite dans le chapitre IV de manière à ce que la verticale de l'image corresponde à la direction 0° du polariseur dans l'expérience d'optique. Cela sera vrai pour toutes les images suivantes. Les directions de polarisation correspondant aux spectres sont reportées sur l'image en traits pointillés. On constate que s'il y a une faible déformation de la particule, la direction 0° indique en effet l'axe légèrement le plus allongé. C'est cohérent avec le décalage vers le rouge de la RPS. Une analyse plus fine de l'image nous a permis de mesurer le demi-petit axe ($a=18\text{nm}$) et le demi-grand axe ($b=19,5\text{nm}$) de la particule (figure V.10.b)). Les valeurs absolues de a et b sont proches mais supérieures à celles estimées à partir de l'ajustement par la théorie. Par contre, le rapport d'aspect est bien reproduit ($\eta = 0,92$).

La figure V.11.a) présente le spectre d'extinction absolue, sans polariseur, d'une autre nanoparticule unique d'argent nommée P2 et son spectre calculé par la théorie de Mie. La comparaison nous a permis de déduire un diamètre $D_{\text{opt}}=43,3\text{nm}$, un indice de réfraction effectif $n_{\text{eff}}=1,355$ et un facteur d'élargissement $g=4$. La figure V.11.b) montre l'image de cette nanoparticule obtenue en MET. On voit qu'elle est encore à peu près sphérique et que son diamètre moyen vaut $D=47,5\text{nm}$. Comme la particule P1, elle est entourée par une couche de silice d'épaisseur $e=10\text{nm}$. On trouve un bon accord entre le diamètre obtenu par l'optique et celui donné par l'image TEM.

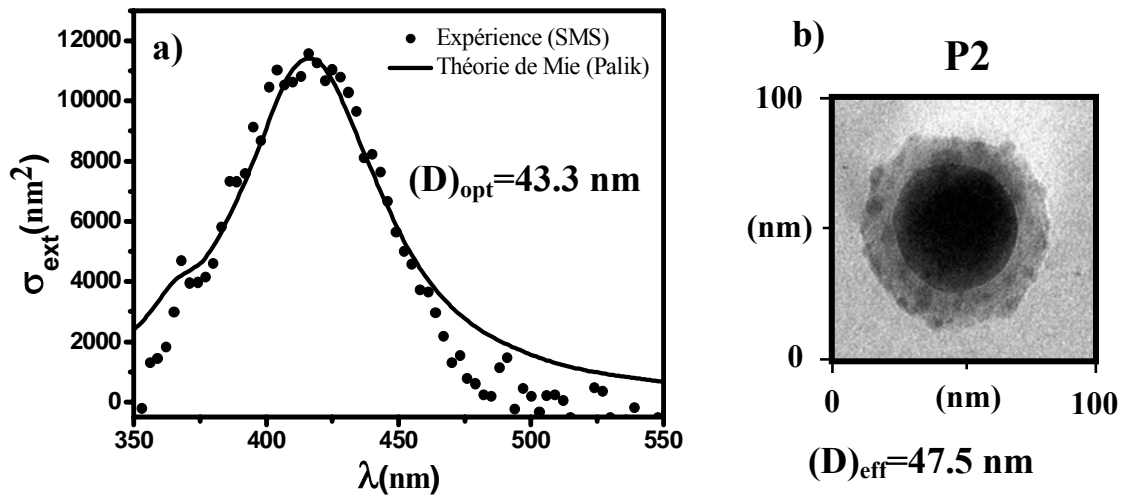


Figure V11: a) Spectre d'extinction de la nanoparticule unique d'argent P2 et comparaison avec la théorie de Mie pour une sphère de diamètre $D_{opt}=43.3 \text{ nm}$ dans un milieu d'indice moyen $n_m=1,36$ avec $g=4$. ; b) Image obtenue par TEM de la nanoparticule P1 entourée par la couche de silice montrant qu'elle est quasi-sphérique avec un diamètre apparent $D_f=47,5 \text{ nm}$.

Comme la nanoparticule P1, nous avons mesuré les spectres en lumière polarisée pour deux polarisations orthogonales donnant un décalage maximum de la RPS. Ces spectres indiquent que la nanoparticule P2 n'est pas tout à fait sphérique et possède un petit degré d'ellipticité car on observe un décalage de la RPS d'une vingtaine de nm comme pour P1 (figure V.12.a).

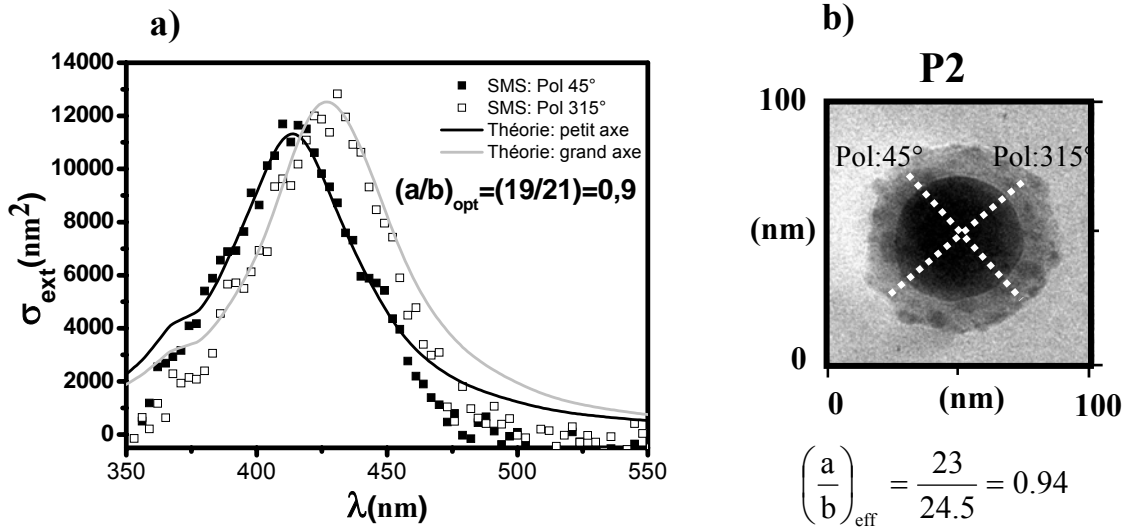


Figure V.12: a) Spectres d'extinction mesurés pour la nanoparticule unique d'argent P2 en lumière polarisée selon deux directions orthogonales. Les courbes en traits pleins sont les spectres calculés dans l'approximation dipolaire pour une particule elliptique ($a=19$ nm et $b=21$ nm) dans un milieu d'indice $n_{\text{eff}}=1,55$ avec $g=4,8$. b) Image obtenue par TEM de la nanoparticule P2 entourée par la couche de silice avec les deux axes de polarisation orthogonaux.

Pour mesurer le rapport d'aspect $\eta = \frac{a}{b}$, on a ajusté ces spectres avec les prédictions théoriques dans l'approximation dipolaire (figure V.12.a)). Le meilleur ajustement est obtenu pour des valeurs des axes $a=19$ nm et $b=21$ nm. On déduit alors un rapport d'aspect η_{opt} valant 0,9. Une analyse de l'image MET indique que les directions de polarisations coïncident bien avec des directions de légère déformation de la particule P2. On peut mesurer le demi-petit axe ($a=23$ nm) et le demi-grand axe ($b=24,5$ nm) de la particule (figure V.12.b)). On constate que ces valeurs sont supérieures à celles obtenues à partir de la figure V.12a), ce qui montre les limites de l'approximation dipolaire sur cette trop grosse particule. Par contre, le rapport d'aspect est assez bien reproduit $\eta=0,94$ à comparer à $\eta_{\text{opt}}=0,9$

II.2. Nanoparticules d'argent ellipsoïdales

Dans le cas où les nanoparticules sont très déformées, le spectre expérimental obtenu en lumière polarisée sera très déformé car il résulte de la superposition de deux résonances relativement éloignées l'une de l'autre. La figure V.13 illustre ce cas de figure pour une nanoparticule d'argent enrobée de silice que l'on notera P3.

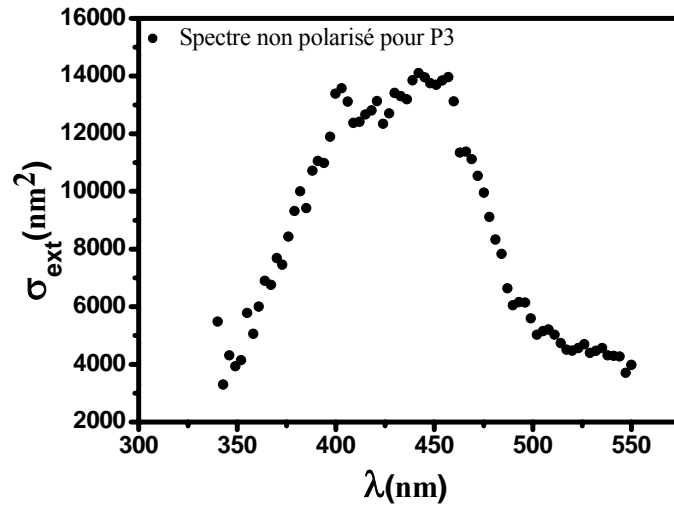


Figure V.13: Spectre d'extinction mesuré pour la nanoparticule unique d'argent P3 en lumière non polarisée.

Il n'est pas possible de réaliser un ajustement théorie-expérience avec la théorie de Mie car ses conditions d'application ne sont pas remplies ici (particule nettement non sphérique). Par conséquent, la figure V.14 montre le même type d'analyse que celle faite sur les particules quasi-sphériques P1 et P2, à partir de l'approximation dipolaire.

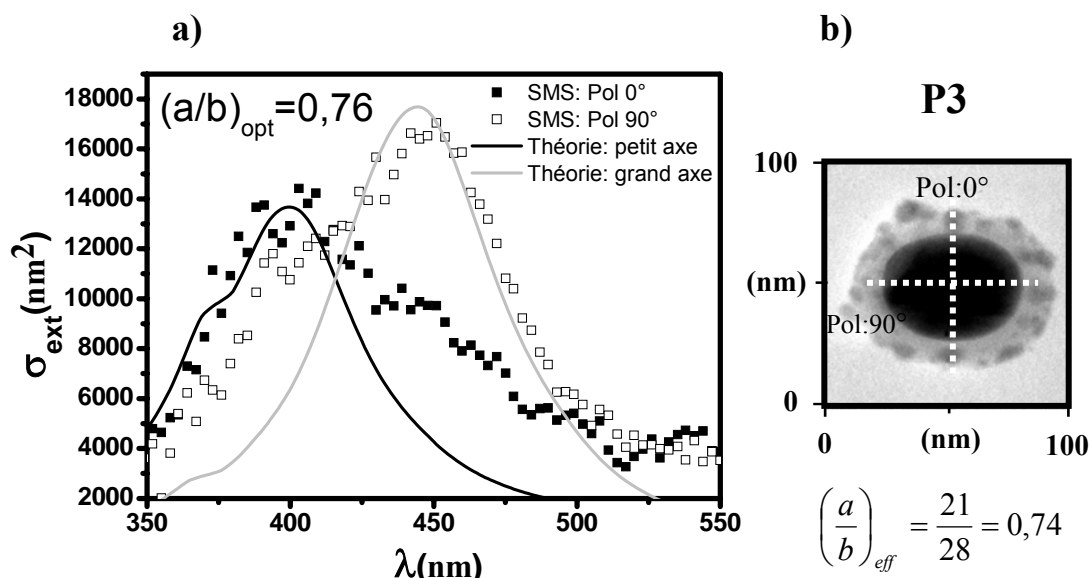


Figure V.14: a) Spectres d'extinction mesurés pour la nanoparticule unique d'argent P3 en lumière polarisée selon deux directions orthogonales. Les courbes en traits pleins sont les spectres calculés dans l'approximation dipolaire pour une particule elliptique ($a=21$ nm et $b=27$ nm) dans un milieu d'indice $n_{eff}=1,48$ avec $g=8$; b) Image obtenue par TEM de la nanoparticule P3 entourée par la couche de silice avec les deux axes de polarisation orthogonaux.

Malgré les difficultés à ajuster les spectres et les limitations de l'approximation dipolaire, on trouve encore qu'il est possible de bien reproduire la déformation de la particule et d'identifier ses axes principaux de déformation. Ici, la bonne correspondance entre valeurs ajustées et les valeurs mesurées des axes est peut-être fortuite.

La figure V.15 illustre le cas d'une particule plus grosse (P4) pour laquelle le rapport signal sur bruit est bien meilleur que pour P3. On retrouve encore une bonne correspondance entre les rapports d'aspect ajustés et mesurés. Ici les longueurs des axes sont ajustées à $a=24$ nm et $b=31$ nm qui sont des valeurs inférieures à celles mesurées par MET comme cela a déjà été observé (Figs.V.10et V.12), confirmant les limites de l'approximation dipolaire.

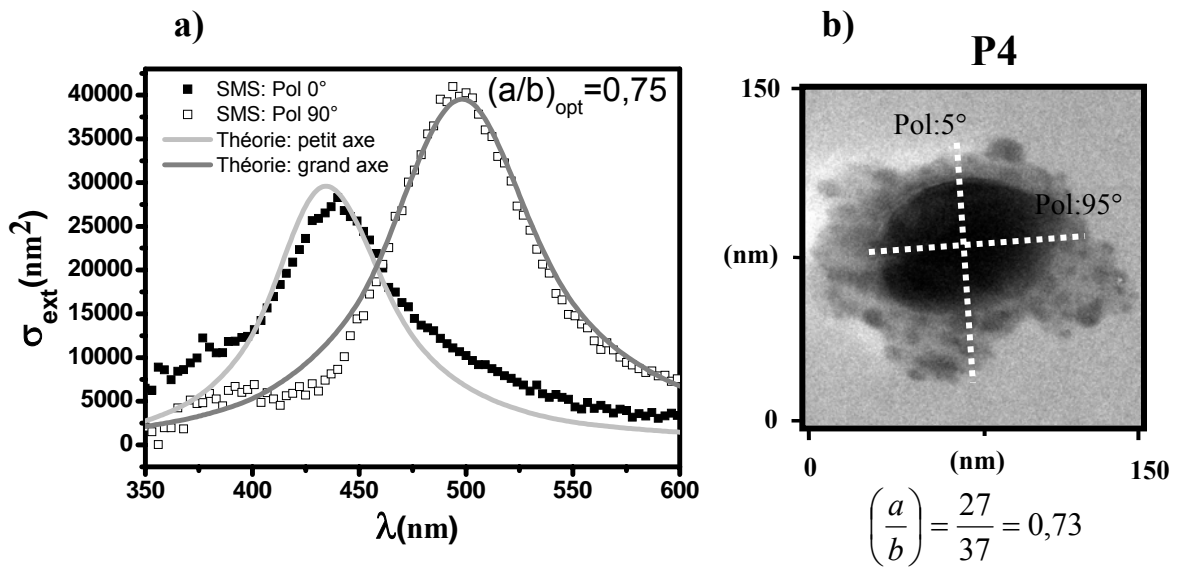


Figure V.15: a) Spectres d'extinction mesurés pour la nanoparticule unique d'argent P4 en lumière polarisée selon deux directions orthogonales. Les courbes en traits pleins sont les spectres calculés dans l'approximation dipolaire pour une particule elliptique ($a=24,5$ nm et $b=32$ nm) dans un milieu d'indice $n_{eff}=1,51$ avec $g=8$; b) Image obtenue par TEM de la nanoparticule P4 entourée par la couche de silice avec les deux axes de polarisation orthogonaux.

En conclusion, on peut dire que la technique SMS est un outil performant pour mesurer la déformation des nanoparticules (taille et excentricité). Cela est confirmé par le bon accord global obtenu lorsqu'il est possible de faire une corrélation avec les images de microscopie électronique. Un point important ici et dont nous n'avons pas parlé concerne les valeurs des facteurs d'élargissement g obtenus pour toutes les particules étudiées précédemment. Elles sont très élevées même avec l'utilisation des tables de Palik. Ceci est certainement dû à l'emploi du Si_3N_4 comme substrat. Les largeurs des spectres obtenus sur des particules déposées sur ce support sont systématiquement plus importantes que celles obtenues sur d'autres matériaux (verre, FORMVAR). Cela peut s'expliquer par le caractère partiellement absorbant de ce substrat comme on le verra dans la dernière partie de ce chapitre.

Comme illustration, la figure V.16 montre des spectres en polarisation obtenus sur une autre particule notée P5. Elle est de taille comparable à celle de P3 mais a été étudiée sur un film de FORMVAR au lieu d'un film de nitrure de silicium. Malheureusement, nous n'avons pas pu en faire une image par MET, le film ayant cassé durant l'observation.

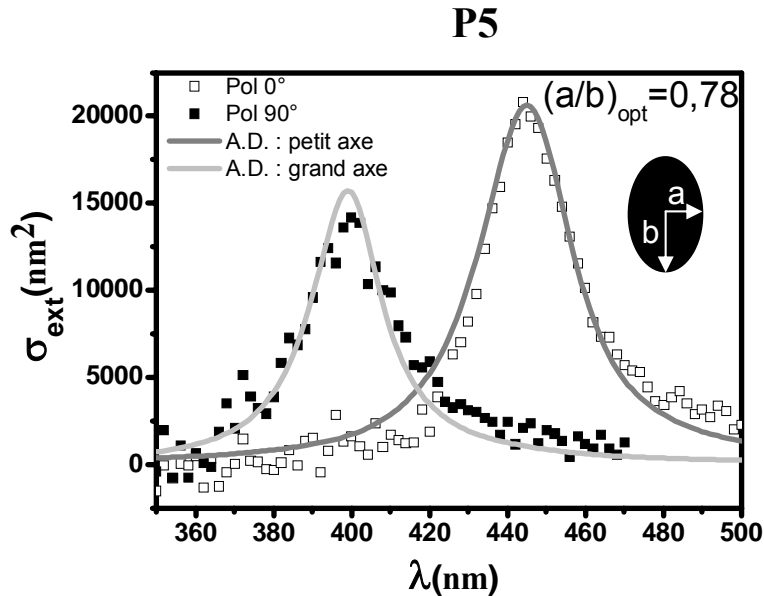


Figure V.16: Spectres d'extinction mesurés pour la nanoparticule unique d'argent P5 en lumière polarisée selon deux directions orthogonales. Le support est du FORMVAR.

On remarque que l'ajustement avec la théorie est plus précis qu'auparavant. Les paramètres ajustés sont $a=15,5\text{nm}$, $b=19,8\text{nm}$, $\eta = \frac{a}{b} = 0.78$, $n_{\text{eff}}=1,58$ et $g=3$. La déformation est proche de celle de P3 et les dimensions inférieures, pourtant la section efficace d'extinction est plus grande que dans la figure V.14a. Cela s'explique par des spectres qui sont plus fins comme le confirme la valeur du facteur g ($g=3$ pour P5 à comparer à $g=8$ pour P3). L'effet du support sur la largeur est net dans cette comparaison.

III. Effet de la taille sur la largeur de la résonance de plasmon de surface

Il est connu que le principal effet de la taille sur la résonance de plasmon est un élargissement quand la taille augmente à cause de l'apparition d'ordres élevés dans le développement multipolaire de la théorie de Mie (modes d'oscillations du nuage électronique ayant une symétrie quadrupolaire, hexapolaire...). Ceci a été discuté dans le chapitre II. On

observe que le maximum de la RPS est décalé vers le rouge suite à cet élargissement. Ces effets sont ignorés dans l'approximation dipolaire, par définition.

Une autre cause d'élargissement est due à la modification de la fonction diélectrique des particules à cause du confinement et des effets de collisions électroniques à la surface qui réduisent le temps de cohérence du plasmon. Cet élargissement supplémentaire est modélisé par un terme introduit de manière empirique dans la fonction diélectrique du matériau et qui est proportionnel au facteur g (& II.2 du chapitre II). La largeur totale peut s'écrire (approximation dipolaire) selon l'Eq.II.50 :

$$\Gamma \cong \gamma_0 + g \frac{V_F}{R} + \left(\frac{\omega_{RPS}^3}{\omega_p^2} \right) \varepsilon_I^{IB}(\omega_{RPS}) \quad (\text{Eq:V.2})$$

Les particules d'argent sont les mieux adaptées pour étudier cet élargissement par confinement car les transitions interbandes sont assez éloignées de la bande plasmon pour que le profil des spectres soit quasi « Lorentzien » et que l'expression ci-dessus soit une bonne approximation.

III.1. Prédictions théoriques : effet du paramètre de confinement g

Il est possible d'estimer théoriquement la largeur de la RPS des nanoparticules d'argent afin de comprendre l'effet du paramètre d'élargissement par collisions. Sur la figure V.17 nous avons reporté les largeurs spectrales de la RPS de nanoparticules d'argent sphériques de taille variable, noyées dans un milieu d'indice effectif n_{eff} .

Pour cela, nous avons calculé, dans la théorie de Mie (Chap.II), les spectres d'extinction pour un nombre fini de tailles. Nous avons d'abord utilisé les tables de Palik pour la fonction diélectrique de l'argent que nous avons modifiée en introduisant le terme d'élargissement dépendant du rayon (Eqs II.43 et II.48 du chapitre II). Les calculs ont été réalisés pour des valeurs du paramètre $g=0, 1, 2$ et 3 . Ensuite, nous avons tracé les spectres en fonction de la longueur d'onde et mesuré leur largeur à mi-hauteur.

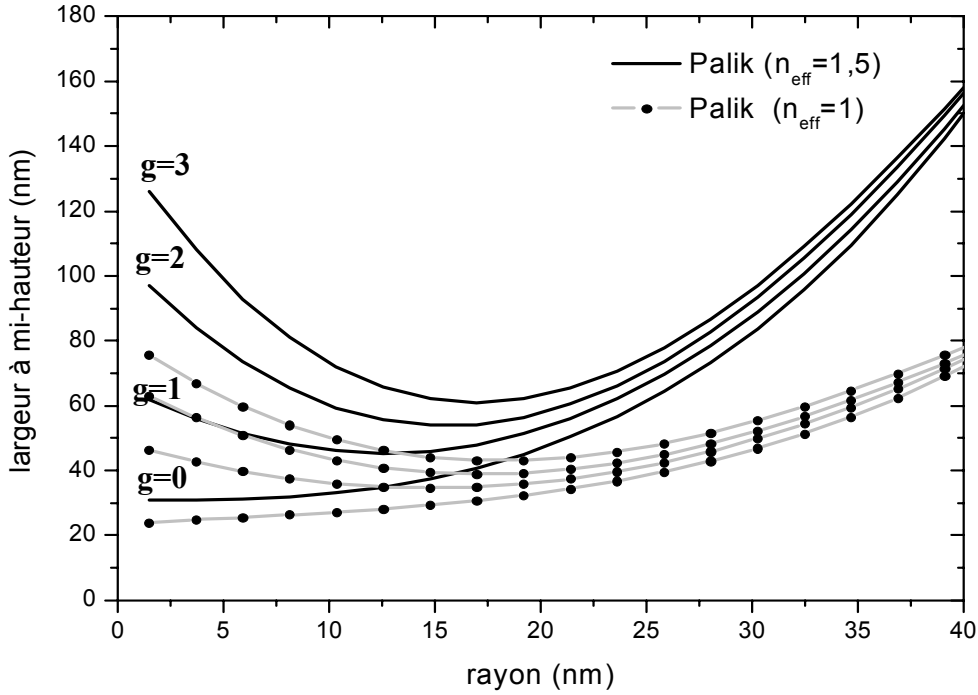


Figure V.17: Largeur à mi-hauteur (en nm) des spectres calculés dans la théorie de Mie pour des particules d'argent sphériques de rayon croissant (tables de Palik) pour deux valeurs de l'indice effectif du milieu extérieur et pour des valeurs du paramètre $g=0, 1, 2$ et 3 (indiquées pour $n_{\text{eff}}=1,5$ - même évolution pour $n_{\text{eff}}=1$).

C'est ce qui est reporté dans la figure V.17 (courbes extrapolant les points calculés) et ceci pour deux valeurs de l'indice effectif $n_{\text{eff}}=1$ et $n_{\text{eff}}=1,5$ qui est proche des valeurs ajustées dans les spectres des paragraphes précédents. Si $\Delta\lambda_{\text{RPS}}$ est la largeur à mi-hauteur, E_{RPS} , et λ_{RPS} , l'énergie et la longueur d'onde à la résonance plasmon alors la relation entre la largeur en longueur d'onde et celle en énergie donne :

$$\Delta\lambda_{\text{RPS}} \cong \frac{\lambda_{\text{RPS}}^2}{hc} \Delta E_{\text{RPS}} \propto \lambda_{\text{RPS}}^2 \Gamma \quad (\text{Eq:V.3})$$

avec Γ défini dans (Eq:V.3).

Considérons le cas $n_{\text{eff}}=1,5$. On constate bien que la largeur augmente avec le facteur g . Pour $g=0$, il y a un effet de taille, la largeur augmente avec le rayon. Cela est dû uniquement à l'élargissement de la RPS par les contributions multipolaires d'ordre élevé. Lorsque g est non nul, on observe une ré-augmentation de la largeur quand la taille diminue beaucoup. A ce moment la contribution en $1/R$ dans l'équation (Eq:V.2) devient très importante, d'autant plus

que g est grand. Par conséquent, les courbes s'infléchissent et font apparaître une zone de tailles pour lesquelles la RPS présente une largeur spectrale minimum. Cet effet est la signature du rôle du terme d'élargissement par confinement. Dans le cas où $n_{\text{eff}}=1$, on peut faire les mêmes observations qualitatives à la différence que, pour une taille et une valeur de g , l'élargissement est nettement plus faible que pour $n_{\text{eff}}=1,5$. Cela s'explique en partie d'après l'équation (Eq.V.3). En effet même si Γ est inchangé, la diminution de n_{eff} induit un décalage vers le bleu de la RPS (Chapitre II) donc une diminution de λ_{RPS} et par conséquent de $\Delta\lambda_{\text{RPS}}$. Il peut y avoir un effet supplémentaire sur Γ qui dépend implicitement de n_{eff} également.

Nous avons aussi comparé les effets d'élargissement suivant que l'on utilise les tables de Palik ou celles de Johnson & Christy. Cela est illustré dans la figure V.18 pour une valeur $n_{\text{eff}}=1,5$ qui est plus proche de la réalité que $n_{\text{eff}}=1$, en ce qui concerne nos mesures expérimentales.

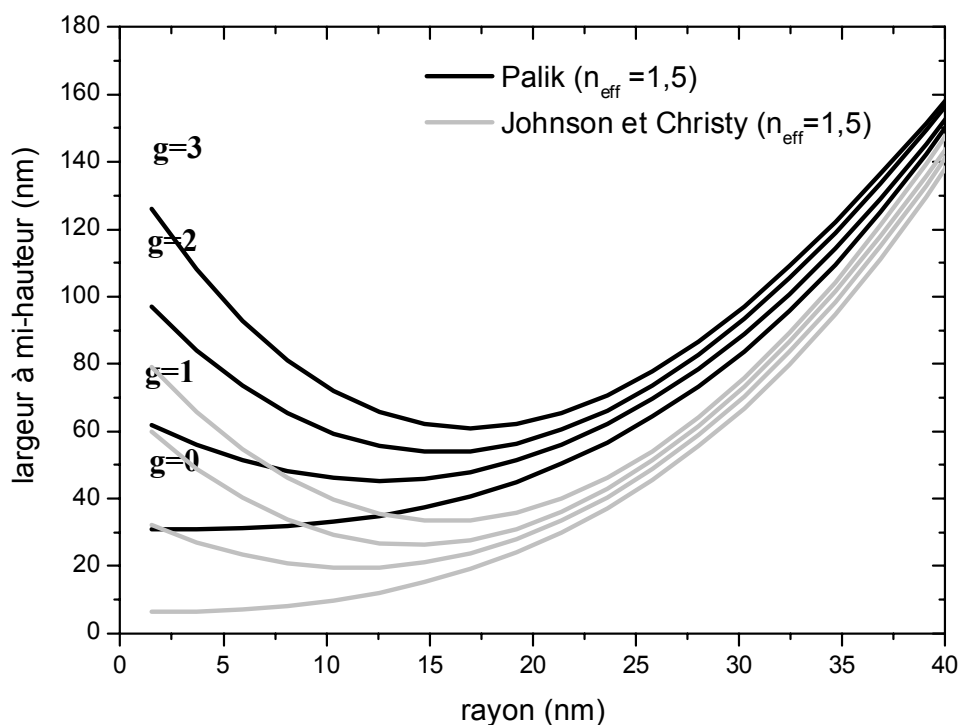


Figure V.18. Largeur à mi-hauteur (en nm) des spectres calculés dans la théorie de Mie pour des particules d'argent sphériques de rayon croissant à partir des tables de Palik (noir) et de celles de Johnson et Christy (gris) pour un même valeur indice effectif du milieu extérieur $n_{\text{eff}}=1,5$ et pour des valeurs du paramètre $g=0, 1, 2$ et 3 indiquées pour Palik (même évolution pour Johnson et Christy)).

Les tables de Palik donnent une plus grande largeur que celles de Johnson & Christy. Ceci a été mis en évidence à plusieurs occasions et correspond bien à la figure II.9 du chapitre II. Cela explique bien pourquoi, lors des ajustements des spectres expérimentaux avec la théorie, il faut systématiquement surestimer les valeurs de g avec les tables de Johnson & Christy. D'après la figure V.17, on devine qu'une augmentation de n_{eff} permettrait de rapprocher les courbes de Johnson & Christy de celles de Palik dans la figure V.18. Cela est aussi cohérent avec le fait que les valeurs de n_{eff} ajustés à partir de Johnson & Christy sont toujours supérieures à celles obtenues à partir de Palik (&I de ce chapitre).

III.2. Comparaison avec les mesures expérimentales et discussion

A partir de ce qui vient d'être dit, on peut essayer de comparer ces comportements théoriques avec ceux obtenus par l'expérience.

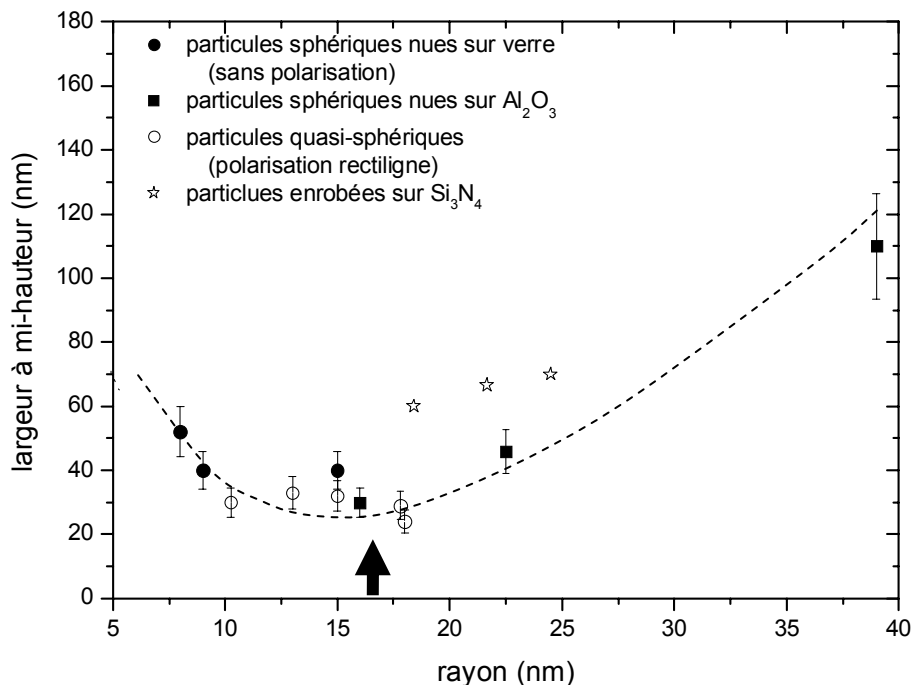


Figure V.19 Mesures expérimentales des largeurs à mi-hauteur (en nm) obtenues sur des particules d'argent étudiées par SMS, en fonction de leur rayon. La ligne en pointillés représente une évolution qualitative et la flèche situe la zone de minimum de largeur détectée (la légende indique l'origine de particules).

La figure V.19 montre, pour certaines particules d'argent étudiées dans ce chapitre, les largeurs à mi-hauteur des spectres expérimentaux en fonction du rayon des particules. Pour tracer cette courbe, nous avons choisi, soit des particules bien sphériques déposées sur verre et alumine, soit de petites particules quasi-sphériques dont les spectres ont été affinés par une étude en lumière polarisée (spectre selon le petit axe). On constate que les largeurs décroissent avec la taille mais qu'il y a un plateau vers $R=17$ nm et même une sensible remontée en dessous de $R=10$ nm. La courbe en pointillés indique cette tendance.

Nous avons aussi reporté les points de mesures réalisées sur un film de Si_3N_4 (étoiles). Visiblement ces points semblent systématiquement trop hauts. Nous avons remarqué dans le paragraphe précédent que les largeurs ajustées des spectres expérimentaux étaient anormalement élevées avec ce support. L'explication la plus probable est que le nitrure de silicium est légèrement absorbant par comparaison avec d'autres substrats. Nous avons simulé cette hypothèse en considérant une particule d'argent sphérique enrobée d'une coquille de constante diélectrique $\epsilon_1=2.25$ et nous avons réalisé des calculs (dipolaires) en ajoutant une composante imaginaire à cette valeur réelle. Les résultats sont illustrés sur la figure V.20. On constate que le caractère partiellement absorbant du milieu environnant, induit bien un décalage spectral mais surtout un élargissement de la RPS.

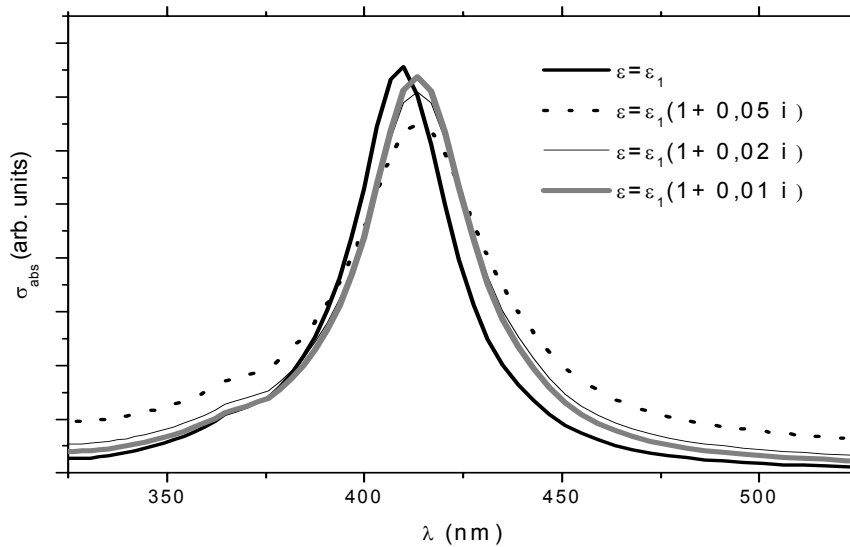


Figure V.20: Simulation à partir des tables de Palik d'un spectre d'absorption d'une particule d'argent ($D=10$ nm) entourée d'une coquille d'épaisseur $e=15$ nm ayant une constante diélectrique ϵ pouvant avoir une composante imaginaire ($\epsilon_1=2.25$ est choisie comme la constante diélectrique de la silice).

Les points correspondants sont donc peu réalistes et ont été retirés de la courbe de la figure V.21 où nous avons reporté les résultats expérimentaux ainsi que deux courbes théoriques obtenues à partir des tables de Palik et de Johnson & Christy (voir figure V.18). Le résultat le plus net est qu'on met bien en évidence expérimentalement l'existence d'un minimum dans la largeur de la RPS en fonction de la taille des particules. Dans la théorie, ce minimum dépend de g mais reste toujours voisin de ce qui est mesuré ($R=14\text{nm}-17\text{nm}$). Cet accord ne pourrait pas être obtenu pour $g=0$ dans tous les cas.

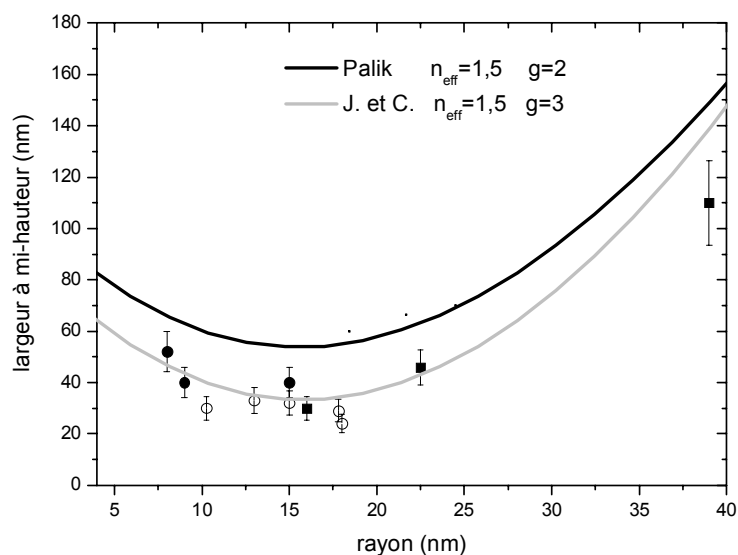


Figure V.21 Comparaison entre les largeurs expérimentales et deux courbes obtenues à partir de Palik ($g=2$) et Johnson & Christy ($g=3$) pour la même valeur de l'indice $n_{\text{eff}}=1,5$.

D'après cette figure il semble que la courbe obtenue à partir de Johnson & Christy décrit bien l'expérience. Celle obtenue avec Palik serait idéale si elle pouvait être décalée globalement d'une vingtaine de nm. Cela semble aller à l'encontre du choix fait dans le paragraphe I de ce chapitre où nous avons trouvé que Palik était plus apte à décrire les petites particules enrobées d'une épaisse couche de silice (Figure V.8). Il est vrai que la valeur de g ($g=3$) pour Johnson & Christy (figure V.21) est plus difficile à justifier que celle pour Palik ($g=2$). On peut imaginer que le décalage nécessaire pour ajuster la courbe de Palik avec nos points expérimentaux pourrait s'expliquer par l'existence d'un terme d'élargissement intrinsèque γ_0 (Eq.V.2.) qui serait plus faible que celui tiré du solide massif et qui serait spécifique aux nanoparticules.

En conclusion, l'étude sur les particules d'argent décrite dans ce chapitre montre les limites d'une modélisation des résultats expérimentaux par la théorie, d'abord parce que le système étudié n'est pas défini avec précision (environnement local) malgré les informations obtenues par imagerie en microscopie et d'autre part parce que l'on ne dispose pas de données fiables et indiscutables sur la fonction diélectrique de l'argent massif lui-même. Cependant, les résultats qualitatifs obtenus comme celui de la figure V.21 sont tout à fait encourageants.

Références

- [1] « *Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Triangular Nanoprisms* » Leif J. Sherry, Rongchao Jin, Chad A. Mirkin, George C. Schatz, and Richard P. Van Duyne, **Nano Letters**, 6 (9) p 2060 (2006)
- [2] « *Synthesis and Optical Properties of Silver Nanobars and Nanorice* » Benjamin J. Wiley, Yeechi Chen, Joseph M. McLellan, Yujie Xiong, Zhi-Yuan Li, David Ginger, and Younan Xia, **Nano Letters**, 7 (4) p 1032 (2007)
- [3] « *Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy from a molecularly-bridged silver nanoparticle dimer* » Blanka Vlčková^a, Martin Moskovits^b, Ioana Pavel^b, Karolina Šišková^a, Magdalena Sládková^a and Miroslav Šlouf, **Chem. Phys. Lett.**, 455 p 131 (2008)
- [4] « *Surface-enhanced resonance Raman scattering and background light emission coupled with plasmon of single Ag nanoaggregates* » Tamitake Itoh, Vasudevanpillai Biju, and Mitsuru Ishikawa, Yasuo Kikkawa, Kazuhiro Hashimoto, Akifumi Ikehata, and Yukihiko Ozaki, **J. Chem. Phys.**, 124 p 134708 (2006)
- [5] « *A two-color-change, nanoparticle-based method for DNA detection* » Y. Charles Cao, Rongchao Jin, C. Shad Thaxton and Chad A. Mirkin, **Talanta**, 67 p 449 (2005)
- [6] « *Collective dipole oscillations in small silver clusters embedded in rare-gas matrices* » S. Fedrigo, W. Harbich, and J. Buttet, **Phys. Rev. B**, 47 p 10706 (1993)
- [7] « *Blue shift of the dipolar plasma resonance in small silver particles on an alumina surface* » Y. Borensztein, P. De Andrès, R. Monreal, T. Lopez-Rios and F. Flores, **Phys. Rev. B**, 33 p 2828 (1986)
- [8] « *Optical properties of Metal Clusters* » U. Kreibig, M. Vollmer, **Springer Verlag**, Berlin (1995)
- [9] « *Quenching of the Size Effects in Free and Matrix-Embedded Silver Clusters* » J. Lermé, B. Palpant, B. Prével, M. Pellarin, M. Treilleux, J. L. Vialle, A. Perez, and M. Broyer, **Phys. Rev. Lett.**, 80 p 5105 (1998)
- [10] « *Effets de taille dans la réponse optique d'agrégats de métaux nobles en matrice : Etude expérimentale et interprétation théorique* » B. Palpant, **Thèse de Doctorat**, Université Lyon 1 (1998)
- [11] « *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment* » K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz, **Phys. Rev. B**, 107 p 668 (2003)

- [12] « *Optical constants of the noble metals* » P. B. Johnson, R. W. Christy, **Phys. Rev. B**, 6 (12), p 4370 (1972)
- [13] « *Handbook of optical constants of solids* » E. D. Palik, **Academic Press Inc**, London (1985)
- [14] SIGMA-ALDRICH-Data sheet
- [15] Thearith Ung, Luis M. Liz-Marzan, and Paul Mulvaney, **Langmuir**, 14, p 3740 (1998)
- [16] Thearith Ung, Luis M. Liz-Marzan, and Paul Mulvaney, **J. Phys. Chem. B**, 103, p 6770 (1999)

Chapitre VI

Nanoparticules en interaction : effet de couplage sur la Résonance de Plasmon de Surface

I. Introduction

Grâce à la corrélation entre la Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS) et la Microscopie Electronique à Transmission (MET), nous avons pu caractériser finement les propriétés optiques de nanoparticules uniques d'argent en fonction de leur forme, de leur taille et de leur environnement (Chapitre V). Dans de nombreux cas, on rencontre des objets qui ne sont pas de simples particules isolées mais des amas de deux (voire plus) nanoparticules 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 de la solution sur le support ou préexister dans la solution avant dépôt. Leur réponse optique peut être complexe : elle dépend de la taille des objets, de leur arrangement spatial (orientations relatives et distances interparticules). Ce sont donc des systèmes de choix pour des études de spectroscopie en lumière polarisée couplées à une observation en microscopie pour caractériser leur morphologie.

Les effets du couplage sur la réponse optique de nanoparticules métalliques en interaction ont été l'objet de nombreuses études aussi bien expérimentales que théoriques, au cours de ces dernières années. Un cas intéressant est par exemple celui de dimères de nanoparticules d'or. Leurs spectres de diffusion sont très différents de celui d'une nanoparticule unique. Ils présentent un décalage spectral 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). De plus, on voit apparaître clairement une autre bande de résonance du côté des plus courtes longueurs d'onde. Ces effets ont été mis en évidence expérimentalement, principalement sur des objets obtenus par nanolithographie électronique (plots cylindriques) [1], et ont été modélisés au travers de différentes approches théoriques [2-4].

On prévoit que le champ électromagnétique local va subir une très forte exaltation dans la région séparant les deux nanoparticules d'un dimère [5-6] au point que des forces « optiques » attractives induites entre les nanoparticules sont susceptibles de les déplacer l'une par rapport à l'autre [7]. La situation où les particules ne sont pas proches et isolées, mais en contact métallique plus ou moins marqué a également été étudiée [8,9] ainsi que d'autres processus liés au couplage dans les amas : transport de l'énergie électromagnétique [10] et relations de dispersion des plasmons de surface dans des chaînes de nanoparticules [11]. Au niveau théorique, des méthodes ont été développées récemment comme celles reposant sur le concept « d'hybridation de plasmons » pour décrire la réponse optique de nanostructures couplées [12-13]. Par rapport aux méthodes numériques usuelles (théorie de Mie généralisée, méthodes de résolution par éléments finis...), elles ont l'avantage de rendre compte de manière plus concrète des processus d'interaction entre particules.

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 ce chapitre, nous nous intéresserons dans un premier temps à la synthèse, la détection et la spectroscopie des dimères de nanoparticules d'or. Nous montrerons comment la corrélation des mesures optiques avec l'analyse des images des objets nous a permis d'étudier l'influence de la distance entre nanoparticules sur leur réponse optique. Nous essayerons d'interpréter de manière phénoménologique la cause du déplacement spectral de la résonance de plasmon dipolaire et l'apparition des modes de résonances multipolaires. Ensuite, nous présenterons des calculs numériques de la réponse optique d'un dimère d'or en fonction de la distance de séparation entre les nanoparticules. Nous évoquerons un cas intéressant qui est celui d'un dimère en quasi-contact et dont la signature spectrale très spécifique a été mise en évidence pour la première fois. Enfin, nous terminerons ce chapitre

en discutant des résultats préliminaires obtenus sur d'autres systèmes : amas de nanoparticules d'argent (dimère, chaîne...) et amas de systèmes hétérogènes (or et argent).

II. Dimères de nanoparticules d'or

Compte tenu de la facilité de leur synthèse, de leur résistance au vieillissement et de la connaissance très complète que l'on a de leurs propriétés optiques intrinsèques, les nanoparticules d'or sont des systèmes modèles pour l'étude de leur interaction sous forme de dimères.

II.1. Synthèse et détection

Les nanoparticules d'or sont issues de solutions colloïdales commerciales distribuées par British Biocell International BBI. Leur diamètre moyen est de 100 nm avec une dispersion assez faible. Elles sont déposées et dispersées sur un substrat de FORMVAR par la technique de « spin-coating ». Le choix du substrat est important et doit permettre de réaliser la corrélation entre la technique SMS et l'observation par MET (Chapitre IV).

Nous réalisons ensuite des cartographies optiques sur lesquelles apparaissent différents types de signaux correspondant à différents types d'objets (nanoparticules uniques, dimères de nanoparticules, amas d'un plus grand nombre de nanoparticules et impuretés). Pour les différencier, on mesure leurs spectres d'extinction pour plusieurs directions de polarisation rectiligne de la lumière incidente. Les dimères sont des systèmes dont la symétrie est simple. Par analogie avec des particules ellipsoïdales très déformées (chapitre II), ils présentent deux axes de symétrie privilégiés. Un axe long qui passe par le centre des deux particules et un axe court qui lui est orthogonal. Pour une excitation transverse (champ polarisé selon le petit axe) la réponse optique est similaire à celle d'une particule unique comme nous le verrons plus loin. Pour une excitation longitudinale (champ polarisé selon l'axe inter-particule) la réponse est différente et une résonance principale apparaît, décalée dans le rouge. C'est cet effet que nous allons étudier plus en détail. Toujours est-il que ces deux signatures sont reconnaissables et permettent de repérer les dimères parmi tous les autres objets.

Après avoir mesuré son spectre d'extinction par la technique SMS (Chapitre III), l'échantillon est observé en microscopie électronique et les dimères étudiés sont repérés puis imagés à différents grossissements (Chapitre IV)

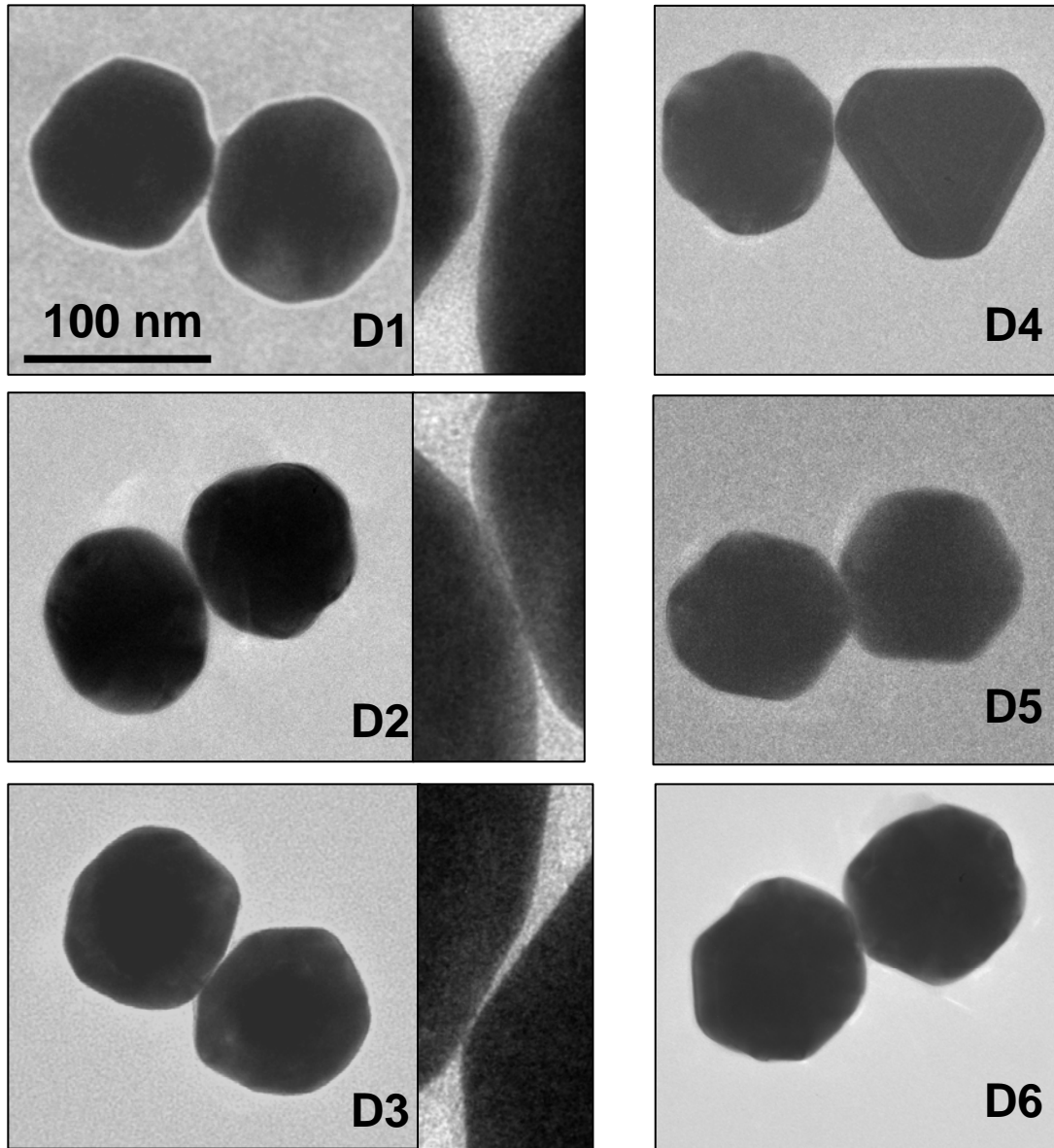


Figure VI.1: Images obtenues en microscopie électronique de 6 dimères d'or dont on a réalisé auparavant la spectroscopie. Les 6 dimères sont à la même échelle (voir barre). Les régions de quasi contact sont observées à plus fort grossissement pour D1, D2 et D3.

La figure VI.1 présente les images de six dimères d'or différents, préalablement étudiés en optique. Les nanoparticules ne sont pas tout à fait sphériques mais plutôt facettées (surtout

pour D4). De plus, l'espacement entre particules et la morphologie de la région entre les surfaces en vis-à-vis sont variables d'un dimère à l'autre.

Tout d'abord, il faut remarquer que le contraste des images MET à la périphérie des particules n'est pas parfait et le contour de surface projetée est difficile à estimer avec précision. Nous pensons que cela est dû en partie à la présence de molécules de surfactant qui viennent perturber le faisceau électronique et empêchent d'avoir des images nettes, même en prenant des précautions lors de l'observation. On détecte un espace interstitiel dans le cas des doublets D1 et D4. Le cas du doublet D2 est moins clair, sûrement à cause de cet artefact. Dans le cas de D3, il semble qu'il n'y ait pas de contact métallique même au point de plus grande proximité. Dans le cas de D5 et D6, on ne distingue pas d'espace libre, les particules semblent se chevaucher. Ceci n'est pas la preuve d'un contact métallique parce que l'on devine bien le contour de la particule en position haute et que l'existence d'une zone de contact métal-métal se traduirait par l'absence d'un tel contraste dans l'image. On peut faire l'hypothèse que les particules restent isolées et que leur image apparente n'est que le résultat de leur morphologie facettée comme illustré schématiquement dans la figure VI.2

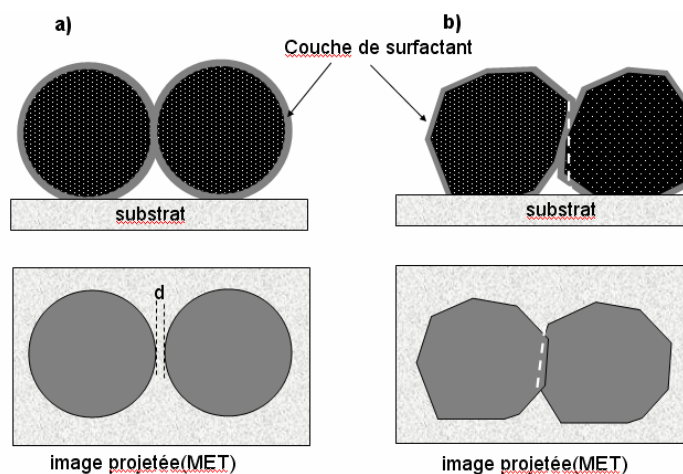


Figure VI.2: a) Dimère de nanoparticules sphériques sans contact et recouvertes d'une couche mince de surfactants et son image projetée en MET, b) dimère de nanoparticules facettées sans contact et recouvertes d'une couche mince de surfactants. L'orientation des facettes est telle que l'image projetée en MET semble indiquer un contact (voir D5 et D6 dans la figure VI.1).

On verra plus loin comment cette hypothèse va dans le sens des observations spectroscopiques. Cependant, cela montre les limites de la microscopie électronique à transmission quand on s'intéresse à des détails à l'échelle du nanomètre.

II.2. Spectroscopie de dimères d'or : effet de la distance entre particules

II.2.a Résultats expérimentaux

La figure VI.3a) présente les spectres d'extinction obtenus sur les dimères d'or D1 et D2 ainsi que les images MET correspondantes. Ces spectres sont enregistrés pour deux directions orthogonales de la polarisation rectiligne de la lumière. Elles sont ajustées afin que les spectres soient les plus différents possibles l'un de l'autre (recouvrement minimum). On vérifie, grâce au protocole d'orientation des images MET par rapport au polariseur (chapitre IV) qu'une des directions correspond bien à l'axe passant par le centre des particules.

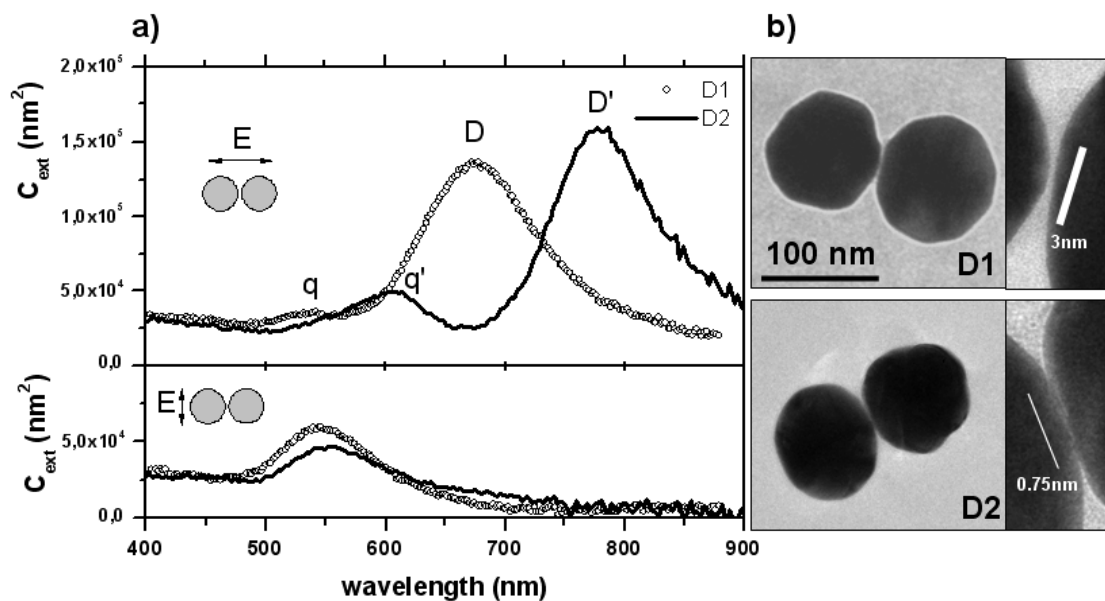


Figure VI.3: a) Spectres d'extinction des dimères d'or (D1 et D2) pour deux directions orthogonales de la polarisation de la lumière incidente, b) Images des dimères D1 et D2 par MET et les zones d'interaction observées à fort grossissement.

Dans le cas où la lumière est polarisée perpendiculairement à l'axe des dimères (excitation transversale), le spectre d'extinction est très proche de celui d'une nanoparticule unique, la position de la résonance de plasmon de surface étant proche de 540 nm. Dans ce cas,

l'intensité de la résonance du dimère est à peu près deux fois plus grande que celle de la RPS d'une nanoparticule unique. 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'). De plus, on note l'apparition d'une seconde résonance pour les faibles longueurs d'ondes (pics q et q'). La position des pics D et D' est très différente pour les deux dimères étudiés. On constate que plus cette résonance est décalée vers le rouge, plus la résonance secondaire est intense et elle-même décalée vers le rouge.

II.2.b Interprétation : effet de la distance entre-particules sur le décalage spectral de la RPS

i) approche qualitative : couplage électrostatique

L'effet observé dans la figure VI.3 peut s'expliquer qualitativement sur la base de simples considérations sur le couplage électromagnétique entre les particules [9]. Tout d'abord, considérons que la RPS d'une particule individuelle soit dominée par le mode dipolaire. Ceci est une bonne approximation même pour des nanoparticules d'or de cette taille. Lors d'une excitation longitudinale (champ électrique le long de l'axe inter-particules), les électrons de conduction de chaque particule vont osciller, ce qui va générer une distribution surfacique de charges de symétrie dipolaire (chapitre II, &II.1.b). A tout instant, les dipôles électriques sont en phase avec le champ appliqué (Figure VI.4) et la distribution de charge de surface d'une particule est susceptible d'interagir avec celle de l'autre particule. On aura une interaction électrostatique de type dipôle-dipôle qui sera d'autant plus intense que les particules seront proches : elle variera en $1/(d+2R)^3$ où d est la distance entre surfaces en vis-à-vis et R le rayon des particules.

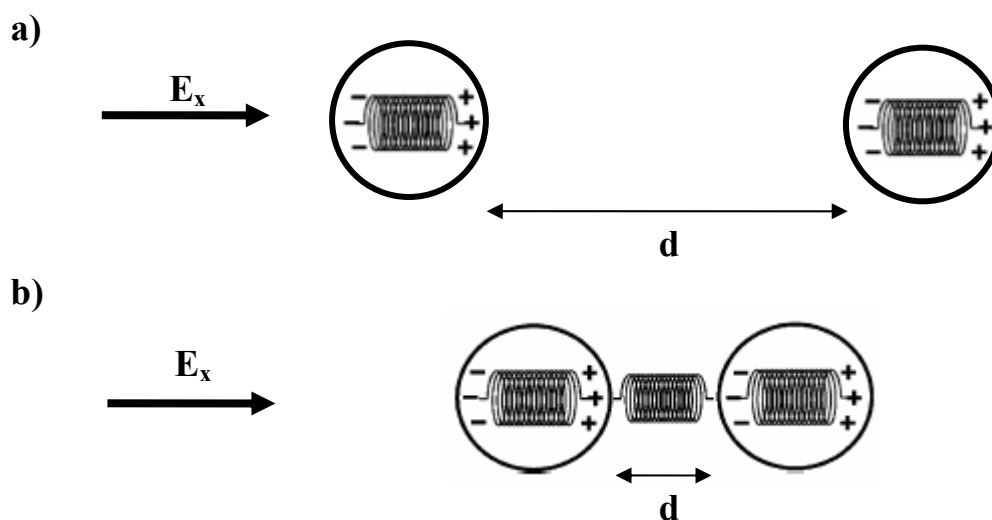


Figure VI.4: Schéma pour illustrer l'interaction électromagnétique entre deux nanoparticules dans le cas d'une excitation longitudinale : a) la distance d entre les nanoparticules est grande devant le diamètre de la nanoparticule, b) la distance d entre les nanoparticules est petite devant le diamètre de la nanoparticule (Figure extraite de [9]).

Si les particules sont très éloignées (figure VI.4a), 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 VI.4b), 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 que l'on devine sur les spectres de la figure VI.3. Dans le cas d'une excitation transversale, il existe aussi un couplage électrostatique de ce type. Si l'on se restreint au cas d'une excitation de type dipolaire, la symétrie du système est telle que la force résultante sera toujours dirigée le long de l'axe interparticule et ne modifiera pas l'oscillation dans la direction orthogonale. Ceci explique que l'effet de l'écartement entre les particules sera moindre dans ce cas.

ii) approche qualitative : hybridation de plasmons

Il existe un modèle plus général et plus quantitatif permettant d'interpréter plus 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 (q

et q' dans la Figure VI.3). Ce modèle est basé sur le concept d'« hybridation de plasmons » [12]. Nous en rappellerons ici les grandes lignes.

D'un point de vue classique, on considèrera le gaz d'électrons de conduction dans des particules métalliques sphériques (jellium positif uniforme de rayon R) comme un fluide incompressible de densité électronique n_0 . 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, avec une structure spatiale complexe. Elle peut néanmoins être développée sur la base de déformations élémentaires (modes propres), sous la forme :

$$\sigma(\Omega, t) = n_0 e \sum_{l,m} \sqrt{\frac{1}{R^3}} S_{lm}(t) Y_{lm}(\Omega) \quad (\text{Eq:VI.1})$$

où $Y_{lm}(\Omega)$ est un harmonique sphérique d'angle solide Ω . La déformation d'amplitude S_{lm} introduit la dépendance temporelle. A chacun des modes propres d'oscillation du nuage électronique sera associé une fréquence propre ou fréquence de plasmon d'ordre l où l est l'ordre de l'harmonique sphérique associée (m est le nombre quantique azimutal). Elle s'exprime sous la forme :

$$\omega_{S,l} = \omega_B \sqrt{\frac{l}{2l+1}} \quad (\text{Eq:VI.2})$$

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 ($l=2$), hexapolaire ($l=3$), ...). Une nanoparticule en interaction avec le champ électro-magnétique peut être vue comme un atome « géant » dont les niveaux d'énergie quantifiés sont donnés par Eq :VI.2 (voir figure VI.5).

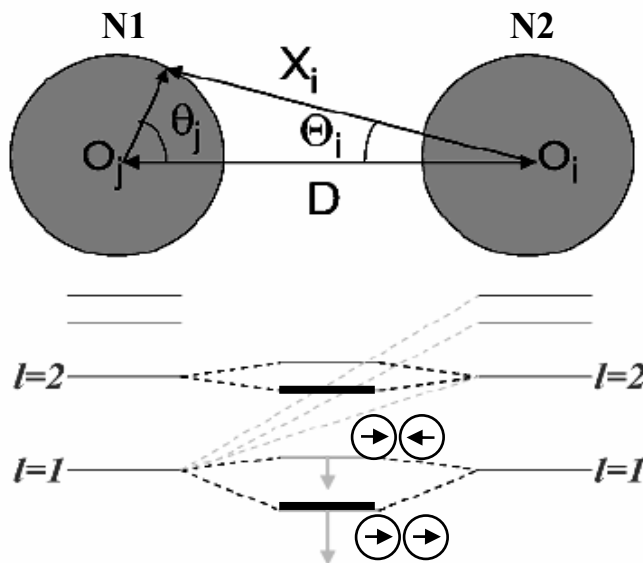


Figure VI.5: Schéma pour illustrer le concept d'hybridation de plasmons dans un dimère de nanoparticules. (Figure extraite de [12]). Pour $l=1$, l'orientation des dipôles dans l'état liant (bas) et l'état anti-liant sont schématisés. Cette figure correspond au nombre azimutal $m=0$ associé à une excitation selon le grand axe.

Dans le cas d'un dimère de nanoparticules et en négligeant les effets de retard ($D + 2R < \lambda/4$) (Figure VI.5), la structure énergétique de l'ensemble sera très analogue à celle obtenue dans une molécule diatomique lorsque la distance interatomique est suffisamment faible pour qu'un couplage se produise. Ici, le potentiel d'interaction sera déterminé par l'interaction coulombienne entre les charges de surface des deux particules :

$$V(D) = \int R_1^2 d\Omega_1 \int R_2^2 d\Omega_2 \frac{\sigma^1(\Omega_1)\sigma^2(\Omega_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (\text{Eq:VI.3})$$

Si, pour simplifier, on se restreint aux seuls modes dipolaires ($l=1$) pour une excitation longitudinale^p, on voit sur la figure VI.5 que le couplage électrostatique entre les sphères va induire la levée de dégénérescence du niveau d'énergie de la particule isolée. L'énergie de plasmon la plus élevée correspond à un état anti-liant et celle la plus basse (en trait gras) correspond à un état liant. Ces états sont des combinaisons linéaires des modes d'oscillation dipolaires de chaque particule ($m=0$). Dans l'état anti-liant, les charges surfaciques de chaque

^p Compte tenu de la symétrie d'un dimère, si l'axe polaire est choisi comme étant 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 $m=\pm 1$ pour une excitation transverse)

sphère oscillent en opposition de phase (par suite, le dipôle total est quasiment nul). Dans l'état liant, les charges surfaciques sur chaque sphère oscillent en de 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 prend maintenant en compte les modes d'ordres plus élevés, on aura le même type de levée de dégénérescence (Figure VI.5). De plus, comme l'interaction électrostatique (Eq. VI.3) couple des modes de n'importe quel ordre l (m donné), on aura donc une hybridation entre modes et une accentuation du décalage de la résonance dipolaire vers les basses énergies. Cette hybridation sera d'autant plus forte que les particules seront proches.

On peut décrire le scénario de l'évolution des spectres en excitation longitudinale de la manière suivante. Pour des distances pas trop faibles, le couplage affecte principalement les modes dipolaires et la RPS du dimère sera simplement décalée vers le rouge par rapport à celle de la particule isolée. Quand la distance va diminuer, ce décalage va augmenter tout comme l'hybridation avec le mode supérieur (quadrupolaire). Ce dernier qui n'est pas efficacement excité pour une particule isolée va donc prendre une partie de la force d'oscillateur portée par le mode dipolaire et pouvoir se manifester dans le spectre expérimental. C'est le pic q (q') indiqué dans la figure VI.3. De plus, le mode dipolaire (D) sera un peu plus décalé vers le rouge. Par la suite, si la distance entre particules est encore plus faible, des modes d'ordre plus élevés pourront apparaître du côté des courtes longueurs d'onde. Plus l'hybridation sera forte, plus la force d'oscillateur initialement portée par le mode dipolaire va se diluer séquentiellement sur les modes plus élevées. Quand d diminuera de plus en plus, on doit voir apparaître, croître et finalement disparaître des modes d'ordre de plus en plus élevé dont les résonances seront progressivement décalées vers les grandes longueurs d'onde.

La situation illustrée dans la figure VI.3 paraît correspondre à deux configurations de dimères avec deux distances d différentes et suffisantes pour faire apparaître le mode quadrupolaire. Il faut remarquer, qu'à cause de l'hybridation, le caractère « dipolaire » ou « quadrupolaire » d'une résonance est seulement approximatif.

iii) approche numérique : théorie de Mie généralisée

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. Différentes approches théoriques et numériques peuvent être adoptées afin de modéliser les spectres optiques d'un dimère de nanoparticules, entre autres la méthode DDA (*Discrete Dipole Approximation*) [14], la méthode BEM (*Boundary Elements Method*) [15] et la théorie de Mie généralisée [16-17] développée dans notre équipe.

La figure VI.6 présente les spectres d'extinction des dimères d'or en fonction de la distance interparticules d calculés à partir de la théorie de Mie généralisée (voir chapitre II, &II.3c). Les nanoparticules sont supposées être sphériques, de diamètre $D=100$ nm et piégées dans un milieu d'indice effectif $n_m=1,15$ afin de reproduire la position de la RPS d'une particule unique sur le substrat utilisé. La fonction diélectrique de l'or est celle donnée par Johnson & Christy [18]. Les spectres d'extinction des dimères pour une distance d inférieure à 0.1 nm n'ont pas été montrés en raison de la difficulté à obtenir la convergence des calculs.

Pour une distance $d=10$ nm, on présente les spectres d'extinction pour deux polarisations orthogonales (figure VI.6). Quand la lumière est polarisée perpendiculairement à l'axe du dimère (spectre en pointillés dans la figure VI.6), le spectre d'extinction est similaire à celui d'une nanoparticule d'or unique mais deux fois plus intense. Ceci s'explique par le fait que les deux particules contribuent de manière non corrélée au signal total. Le calcul montre que ce spectre d'extinction est en fait indépendant de la distance d . Ceci va dans le sens de la remarque de la fin du paragraphe i).

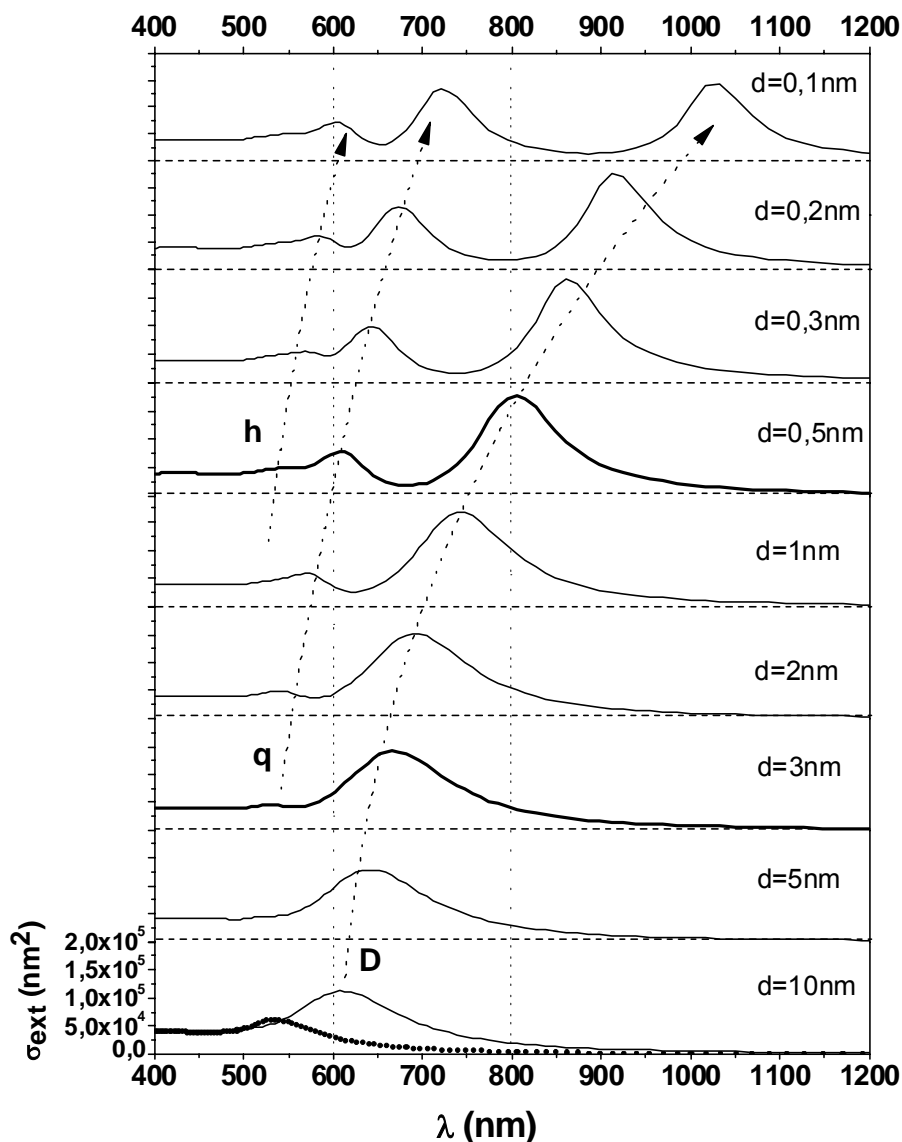


Figure VI.6: Spectres d'extinction (excitation longitudinale) d'un dimère d'or ($R=50\text{nm}$, $n_m=1.15$) calculés par la théorie de Mie généralisé en fonction de la distance inter-particules d . Le spectre en pointillés (pour $d=10\text{nm}$) est obtenu pour une excitation transversale. Pour guider l'œil, des flèches en pointillés indiquent le décalage vers le rouge de la résonance dipolaire (D), quadrupolaire (q) et hexapolaire (h). Les spectres pour $d=0,5\text{ nm}$ et $d=3\text{ nm}$ sont surlignés en trait gras.

Pour une direction de polarisation de la lumière selon l'axe du dimère, on constate que 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 pics dans la partie « bleue » du spectre (q et h). Ces pics apparaissent séquentiellement (q puis h), croissent et se déplacent vers le rouge. Cela est tout à fait compatible avec la description du paragraphe ii), ces deux pics pouvant

être associés aux modes de caractère « quadrupolaire » (q) et « hexapolaire » (h) qui deviennent détectables grâce à l'hybridation progressive avec le mode « dipolaire » principal. On voit même que celui-ci diminue d'intensité pour la distance $d < 0.3 \text{ nm}$ car il perd de sa force d'oscillateur au profit des autres.

L'intérêt de la figure VI.6 est de permettre une comparaison directe entre la théorie et l'expérience (Figure VI.5). Dans le cas du dimère D1, le spectre d'extinction expérimental est bien reproduit par la théorie pour une distance $d = 3 \text{ nm}$ (trait épais dans figures IV.6) au niveau de la position, de l'intensité absolue et de la largeur de la résonance dipolaire. On devine l'apparition du mode quadrupolaire avec une intensité très semblable à celle de l'expérience. Dans le cas du dimère D2, on retrouve également un bon accord entre la mesure expérimentale et le calcul numérique pour une distance d qui serait proche de $d = 0,5 \text{ nm}$ (trait épais dans figures IV.6). Les spectres n'ayant pas été simulés pour toutes les distances, une interpolation semble indiquer qu'un calcul avec un d intermédiaire entre 0.5 et 1 nm aurait été préférable. Nous supposons que la valeur de d optimum est de l'ordre de 0.75 nm.

Il est intéressant de voir si ces valeurs de l'espacement entre particules sont compatibles avec l'information obtenue à partir des images MET (Figure VI.3b) Pour cela, nous avons reporté dans la figure VI.3b des lignes dont l'épaisseur, à la même échelle que les images zoomées, vaut 3 nm pour D1 et 0.75 nm pour D2. Malgré le mauvais contraste à l'interface des particules dans D2 (voir paragraphe II .1), les valeurs de d estimées à partir des calculs sont tout à fait compatibles avec les images MET. C'est la première fois qu'il est possible de corrélérer avec succès les spectres optiques de nanoparticules aussi proches avec une mesure de leur espacement réalisée de manière indépendante.

II.3. Spectroscopie de dimères d'or : effet des surfactants sur la distance inter-particules

Nous venons de voir que la réponse optique d'un dimère de nanoparticules est très sensible à la valeur de la distance d entre leurs surfaces. Plus cette distance est faible, plus la résonance dipolaire est décalée vers le rouge avec l'apparition de résonances d'ordres plus élevés. Expérimentalement, on s'attend à rencontrer tous les décalages possibles compte tenu

de toutes les possibilités pour deux particules de se rapprocher l'une de l'autre. En fait, ce n'est pas vraiment le cas.

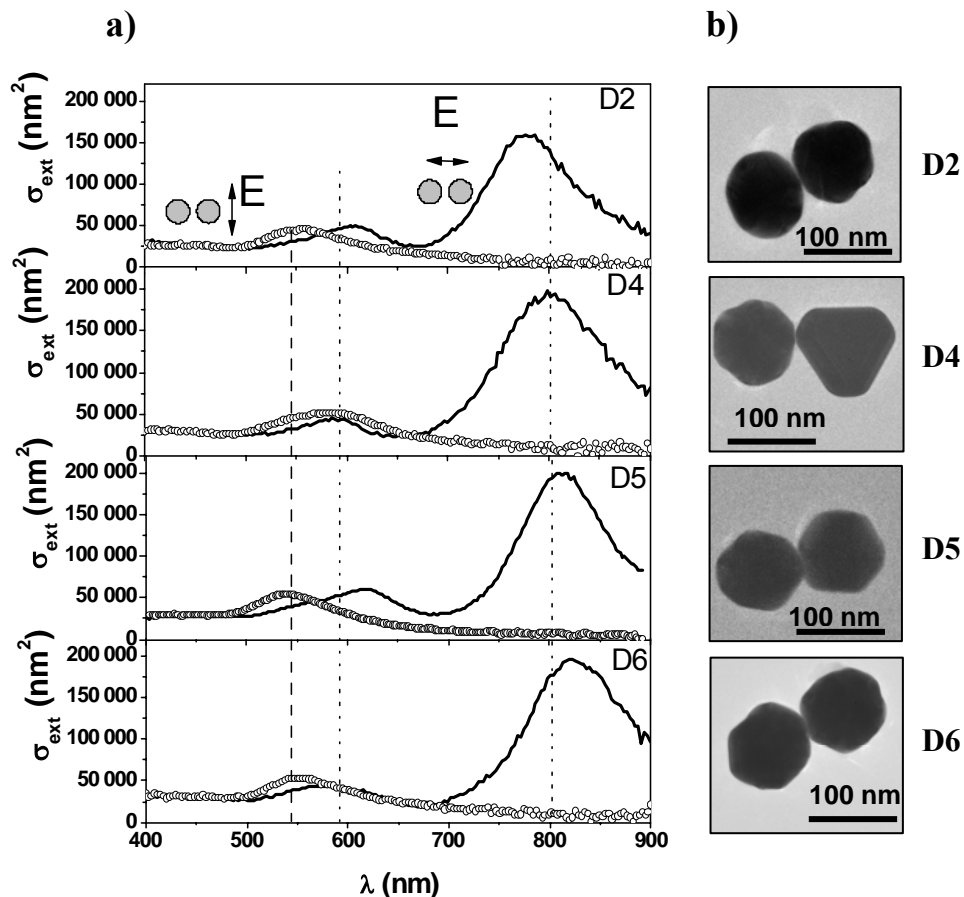


Figure VI.7: Spectres d'extinction avec de lumière polarisée pour 4 dimères d'or différents avec les images (MET) correspondantes (trait plein : excitation longitudinale, cercle : excitation transversal). Les lignes verticales sont tracées pour guider l'œil : le maximum de la résonance de plasmon de surface pour une nanoparticule unique (à gauche), la position moyen de résonance quadrupolaire (au centre) et la position moyen de résonance dipolaire (à droite).

La figure VI.7 présente les spectres d'extinction pour 4 dimères d'or (D2, D4, D5 et D6 dans la figure VI.1). On voit que les spectres sont qualitativement très semblables. Dans le cas où la lumière est polarisée selon l'axe des dimères, les résonances de caractère dipolaire présentent un même décalage spectral et sont toutes situées autour de 800 nm. Les résonances de caractère quadrupolaire sont quant à elles situées autour de 600 nm. On distingue malgré tout des différences au niveau de la position, de la largeur et de l'intensité exactes des résonances. Ceci n'est pas étonnant vu les différences de forme et dans une moindre mesure de taille des nanoparticules. Par exemple, le dimère D4 n'est pas composé de deux particules quasi sphériques mais l'une d'entre elles est visiblement cristallisée sous la forme d'un

tétraèdre tronqué. Cela peut expliquer l'élargissement de la RPS en excitation transverse dans la figure VI.7. Malgré tout, il semble que la forme globale des spectres soit assez peu variable ce qui doit avoir une raison physique assez générale.

Comme le spectre d'extinction d'un dimère de nanoparticules est très sensible à la valeur de d , ces résultats expérimentaux nous laissent penser qu'elle doit être à peu près la même pour ces quatre dimères. Puisque les nanoparticules d'or sont extraites d'une solution colloïdale synthétisée par voie chimique (Chapitre IV), il est probable qu'une couche de surfactants ou de molécules stabilisantes entoure la surface des nanoparticules. Cette couche peut former une barrière isolante (mécanique et électrique) qui empêche le contact entre elles (Figure VI.2a). L'épaisseur e de cette couche peut être bornée inférieurement par la taille des molécules présentes. On peut l'estimer ici à environ $e=d/2=0,5$ nm d'après les calculs théoriques. Cette valeur est raisonnable et compatible avec des longueurs de chaînes moléculaires. Malheureusement, le procédé de fabrication des colloïdes ne nous est pas connu et nous ne pouvons pas discuter ce point plus longuement. A la vue des images des dimères D5 et D6, on ne distingue pas d'interstice de cette taille. Cependant, comme nous l'avons remarqué dans le paragraphe II.1, il est possible que ces images donnent l'illusion d'un chevauchement ou d'un contact à cause de l'effet de projection dans le plan du support (figure VI.2b).

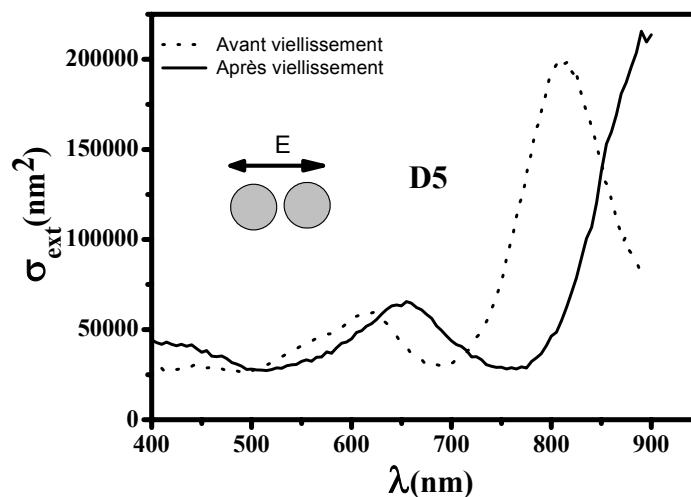


Figure VI.8: Comparaison entre les spectres d'extinction en excitation longitudinale du doublet D5 obtenus à 6 mois d'intervalle.

Pour illustrer l'effet probable d'une barrière moléculaire à l'interface des particules, la figure VI.8 montre comment le spectre d'extinction du doublet D5 (figure VI.3) a évolué

après avoir laissé vieillir l'échantillon pendant 6 mois. Ce doublet est le seul à avoir été observé en MET avant de réaliser sa spectroscopie pour la première fois, quelques jours après le dépôt sur le substrat (voir chapitre IV, &IV). Malheureusement, il n'a pas pu être observé à nouveau après la seconde étude optique car le support a été détruit par le faisceau électronique. Cependant, on constate que le vieillissement a conduit à une augmentation du décalage vers le rouge des pics dipolaire et quadrupolaire. Tout se passe comme si la distance d avait diminué et était passée de 0.75nm à un peu moins de 0.3nm. Dans l'hypothèse précédente, cela peut s'expliquer par une diminution de la taille de la couche de surfactants qui aurait pu s'évaporer partiellement ou former un ménisque de forme différente dans la zone de quasi-contact.

II.4. Spectroscopie de dimères d'or : transition vers le contact métallique

Pour terminer cette discussion, il faut remarquer la situation précédente ($d \cong \text{constant}$) présente des exceptions. C'est le cas du doublet D1 qui est plus écarté mais aussi du doublet D3 qui présente un spectre tout à fait différent des autres.

II.4.a Résultats expérimentaux

La figure VI.9 donne une comparaison entre les spectres d'extinction de dimères D2 et D3 pour deux polarisations orthogonales.

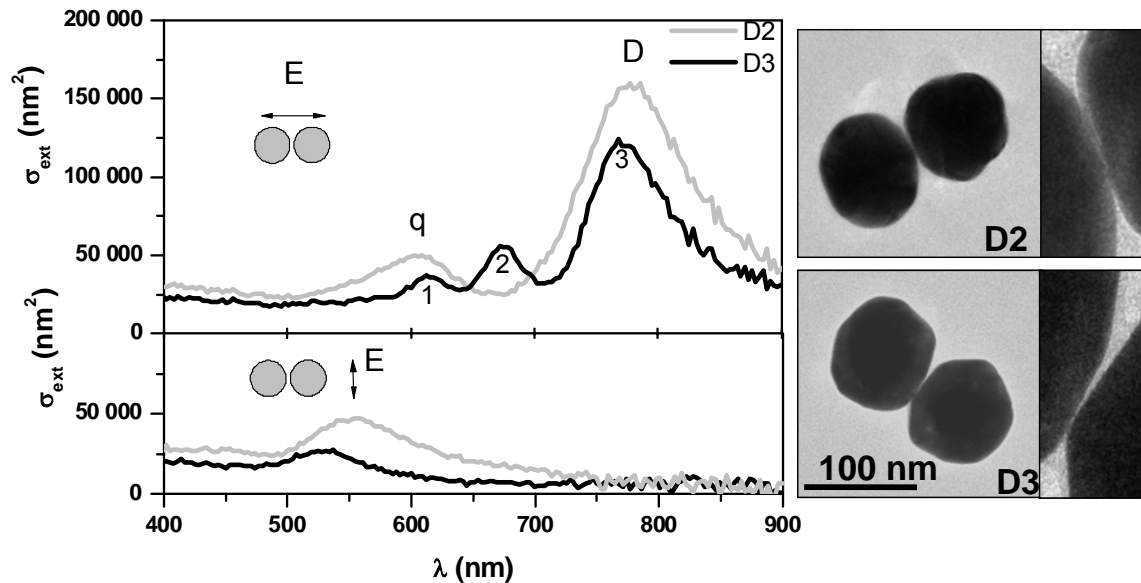


Figure VI.9: Spectres d'extinction en lumière polarisée pour les dimères d'or D2 et D3 avec les images (MET) correspondantes (en haut : excitation longitudinale, en bas : excitation transverse).

Dans le cas où la polarisation est perpendiculaire à l'axe du dimère, les spectres d'extinction ressemblent toujours à celui d'une nanoparticule unique. Malgré tout, le spectre du dimère D3 est moins intense et un peu décalé vers le bleu par rapport à celui de D2. Dans le cas où la polarisation est selon l'axe du dimère, on remarque que le spectre d'extinction de D3 présente trois pics de résonance au lieu des deux pics pour D2. Ces trois pics sont beaucoup plus fins de ceux de D2 et leur intensité cumulée plus faible. Dans le paragraphe suivant, nous allons essayer de proposer une explication de ces résultats à partir de calculs théoriques tirés de la littérature et qui ont l'avantage d'explorer des configurations géométriques difficilement accessibles par des calculs basés sur la théorie de Mie généralisée.

II.4.b Interprétation

La figure VI.10 présente des spectres optiques de dimères d'or (champ électrique polarisé selon l'axe de dimères) en fonction de la distance interparticules d . Ils ont été obtenus par la méthode « Boundary Element Method » (BEM) mise au point par De Abajo et al.[15]. C'est une technique de résolution des équations de Maxwell sur le principe des éléments finis mais dont la formulation permet de ne considérer que les charges et courants présents à la surface des objets. La quantité reportée en ordonnée n'est pas directement l'extinction mais la

partie imaginaire de la polarisabilité des objets. La fonction diélectrique de l'or est celle donnée par Palik [19]. Les nanoparticules sont sphériques, de rayon $R=60$ nm (noté dans [15]) et piégées dans un milieu d'indice effectif $n_m=1$. Comme toute méthode par éléments finis, elle est très adaptée à l'étude de géométries complexes : soit des paires de nanoparticules séparées par une distance $d>0$, soit des paires pouvant s'interpénétrer ($d<0$). Elle est sûrement soumise à des contraintes numériques et des problèmes de convergence mais ceux-ci ne sont pas évoqués dans la référence [15]. Des tests réalisés à partir de la théorie de Mie généralisée avec les ingrédients ci-dessus ont montré une bonne cohérence entre les spectres obtenus par les deux méthodes, au moins dans la région de convergence pour la théorie de Mie ($d/R>0.002$).

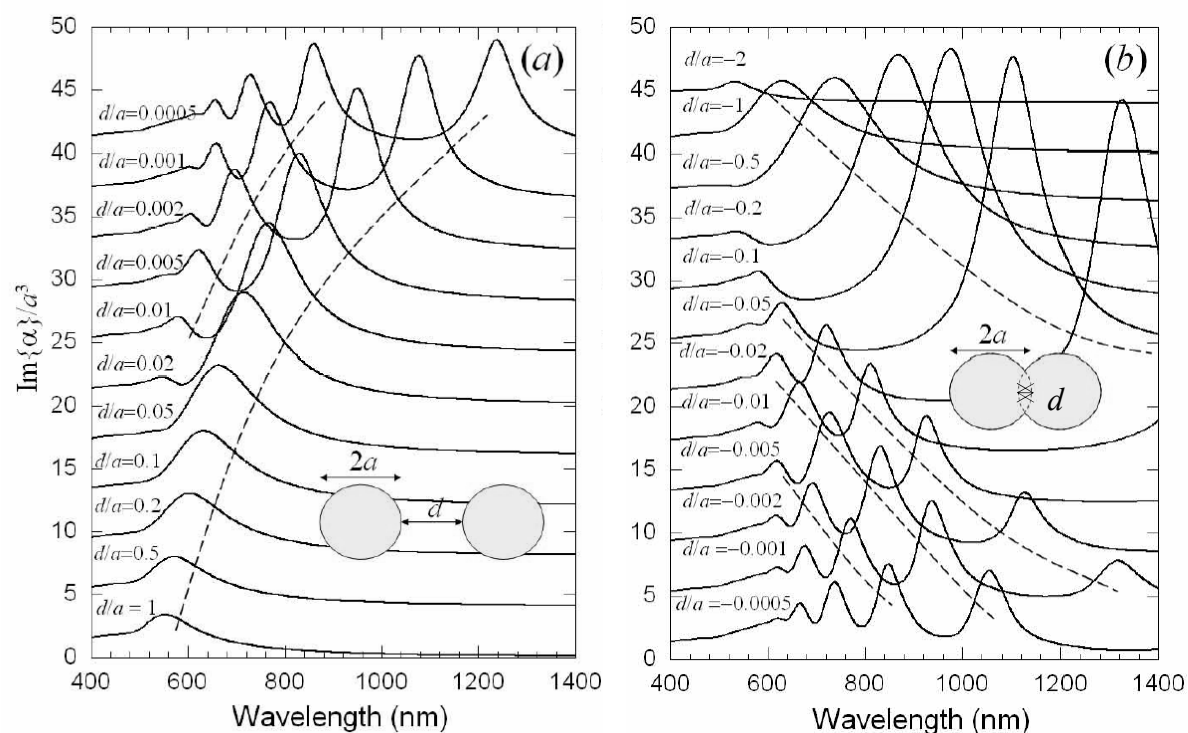


Figure VI.10: Spectres d'extinction (excitation longitudinale) d'un dimère d'or ($a=R=60$ nm, $n_m=1$) calculés par la méthode d'éléments limite (BEM) en fonction des rapports d/R : (a) $d/R>0$, (b) $d/R<0$. Cette figure est extraite de la référence [15].

Bien que ni les grandeurs reportées ni certains ingrédients du modèle (taille, fonction diélectrique, indice extérieur) ne soient strictement comparables, la figure VI.10a est l'équivalent de la figure VI.6. On reconnaît bien l'évolution prévue des spectres quand la distance d diminue, en accord avec la discussion qualitative du paragraphe II.2bii). La

possibilité d'introduire de très faibles écartements permet de mettre en évidence l'apparition de modes plasmon d'ordre encore plus élevés que dans la figure VI.6. L'aspect nouveau est celui décrit dans la figure VI.10b lorsque l'on permet aux particules de s'interpénétrer. Pour de grands recouvrements ($d/R < -0.02$) on voit apparaître une résonance très forte qui se rapproche de la position de la RPS de la particule isolée quand le recouvrement augmente jusqu'au point de former une seule particule sphérique ($d/R = -2$). Ce mode correspond à une oscillation des électrons de type « dipolaire » et qui s'opère sur le volume entier du dimère. Ce mode est le seul physiquement inaccessible quand $d > 0$, puisque les particules sont isolées électriquement l'une de l'autre. Excepté ce mode, on devine une continuité des spectres pour $d > 0$ et $d < 0$ au voisinage du contact ponctuel bien que la zone ($|d|/R \cong 0$) soit hors de portée du calcul. Cette similarité vient de ce que les propriétés du champ électromagnétique local vont être déterminées par la façon dont les charges vont se répartir sur les surfaces des particules dans la région au voisinage du point géométrique de contact. Cet arrangement sera peu différent que le contact électrique soit effectif ou pas.

Le spectre d'extinction expérimental du dimère D3 pourrait ainsi être expliqué à partir de ces courbes théoriques dans les deux cas : pour une absence de contact avec une faible distance interparticule ($d/R = 0.001$ à 0.0005) ou pour un faible recouvrement après contact ($d/R = -0.0005$ à -0.001). Dans les deux cas, la théorie prévoit au moins une quatrième résonance au-delà de 1000nm . Malheureusement, la fenêtre spectrale de nos expériences ne nous permet pas de confirmer cette prédiction. Cependant, la plus faible force d'oscillateur portée par les pics (1), (2) et (3) de D3 par rapport aux pics (q) et (D) de D2 (figure VI.9) est en faveur de l'existence de cette autre résonance.

La première hypothèse ($d/R = 0.001$ à 0.0005) n'est pas physiquement acceptable. En effet, des distances inter-particules de l'ordre de quelques dixièmes d'Angstroem sont irréalistes. C'est à la fois inférieur au débordement du nuage électronique (spill-out) à la surface des particules (de l'ordre de 0.5 \AA) et surtout bien inférieur à la distance entre plans atomiques dans l'or massif ($\cong 2,5 \text{ \AA}$).

La seconde hypothèse (contact et faible recouvrement) est difficilement vérifiable à partir des images de microscopie (figure VI.9) qui semblent montrer que le contact métallique n'est pas effectif même au point de plus grande proximité.

On peut avancer plusieurs hypothèses pour expliquer cette impasse :

- Il est possible que même si les particules ne sont pas en contact, tout se passe comme s'il existait une continuité électrique entre elles. On sait que dans la région de quasi contact, l'excitation des résonances plasmon conduit à une extraordinaire exaltation du champ électro-magnétique. Il est possible que celui-ci induise un claquage de type « électrique » dans le volume de la barrière isolante si elle est localement très fine ou irrégulière. Cet effet serait aussi favorisé par le débordement du nuage électronique de chaque particule en augmentant d'autant leur rayon effectif.
- Une autre explication pourrait venir de la géométrie de la zone délimitée par les surfaces des particules en vis-à-vis. Il est clair que cette zone agit comme un condensateur où viennent s'accumuler les charges de surface entraînées par le champ électrique exciteur. On voit que pour la particule D3 cette zone est très différente du cas idéal considéré par la théorie, à savoir deux arcs de cercle de même courbure. En particulier, il y a une région assez étendue où les facettes des particules sont très proches l'une de l'autre. Ceci pourrait être à l'origine d'un comportement dont la théorie ne rend pas compte et qui conduirait à un effet équivalent à deux sphères très proches.

Cette étude montre que la distance entre les particules n'est peut-être pas le seul critère à prendre en compte quand elles n'ont pas une parfaite symétrie sphérique. Pour tester l'hypothèse précédente, il faudrait réaliser des calculs en incorporant la géométrie réelle des nanoparticules. La méthode DDA pourrait être un moyen adapté à cette situation.

III. Cas de structures plus complexes et perspectives

Pour terminer ce chapitre, nous allons présenter quelques études préliminaires réalisées sur d'autres systèmes : amas de nanoparticules d'argent ou amas mixtes de

nanoparticules d'or et d'argent. Les particules d'argent utilisées ne sont pas d'aussi bonne qualité (forme irrégulière, présence d'impuretés en surface) que les particules d'or et il est difficile de détecter des objets dont l'arrangement est aussi bien défini que celui des dimères étudiés auparavant. La corrélation entre les mesures optiques en polarisation (SMS) et les images (MET) nous permet quand même de comprendre certaines caractéristiques de la réponse optique de ces systèmes plus complexes.

III.1. Amas de nanoparticules d'argent

Tout d'abord, nous allons présenter le cas des amas de nanoparticules d'argent. Celles-ci sont issues de solutions colloïdales commerciales distribuées par British Biocell International BBI, de 50 nm de diamètre moyen. Elles sont déposées et dispersées sur un substrat de FORMVAR par la technique de « spin coating ». La figure VI.11.a) montre deux spectres obtenus sur un amas pour deux polarisations orthogonales. L'image de cet amas a pu être réalisée en microscopie électronique et elle est donnée dans la figure VI.11.b). Elle montre que l'on a affaire à un dimère de nanoparticules d'argent d'environ 40 nm de diamètre.

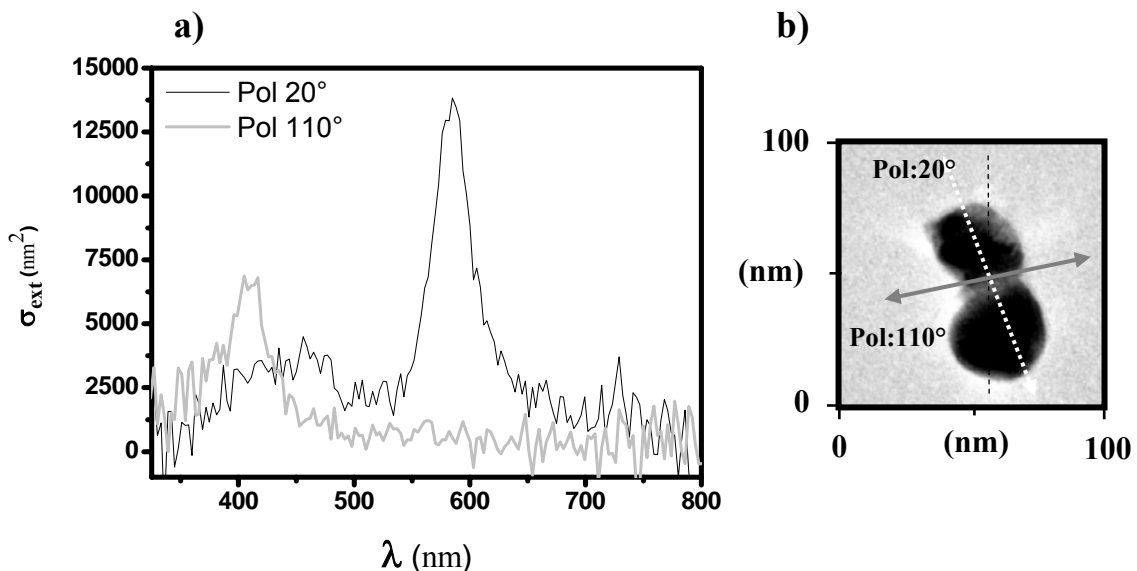


Figure VI.11: a) Spectres d'extinction d'un dimère d'argent pour deux directions orthogonales de la polarisation de la lumière incidente. b) Image par MET du dimère, les axes de polarisation sont reportés sur l'image.

Dans le cas où la lumière est polarisée perpendiculairement à l'axe du dimère (110°), on observe que le spectre d'extinction est très proche de celui d'une nanoparticule d'argent unique (résonance de plasmon de surface vers 410 nm). Dans le cas où la lumière est polarisée selon l'axe du dimère (20°), on détecte un pic plus intense et décalé vers le rouge (vers 600 nm). De plus, on note l'apparition d'un petit pic vers 450 nm. Les particules d'argent semblent être en contact bien que le manque de contraste ne permette pas d'exclure la présence d'une couche isolante.

Les spectres optiques sont qualitativement très similaires à ceux obtenus pour des dimères d'or, le pic à 600 nm peut être associé à la composante dipolaire décalée vers le rouge par le couplage électrostatique et celle à 450 nm à la naissance d'une composante quadrupolaire. Si l'échelle horizontale des spectres de la figure VI.11 avait été dilatée, la correspondance avec les spectres de la figure VI.7 aurait été très bonne. Des calculs de spectres d'extinction de dimères d'argent n'ont pas été encore réalisés mais ils devraient sans doute confirmer que l'on obtient bien ici la signature d'un dimère de nanoparticules très proches.

La figure VI.12.a) présente les spectres d'extinction en lumière polarisée pour un autre amas de nanoparticules d'argent dont l'image a pu être obtenue en microscopie électronique. Elle est donnée dans la figure VI.12.b) et montre que cet amas est une chaîne de quatre nanoparticules.

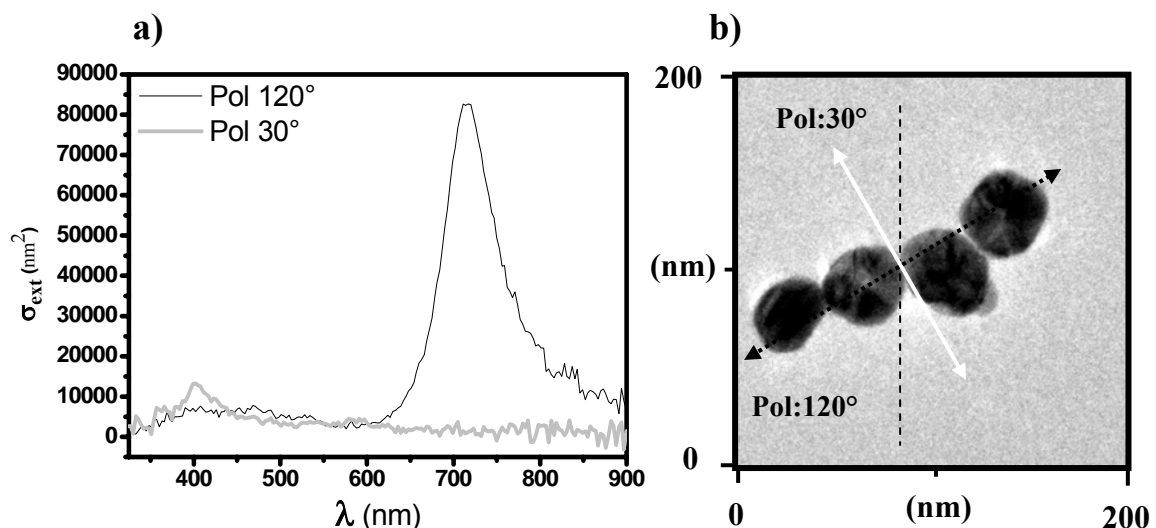


Figure VI.12: a) Spectres d'extinction d'une chaîne de nanoparticules d'argent pour deux directions orthogonales de la polarisation de la lumière incidente. b) Image par MET de la chaîne et les axes de polarisation sont reportés sur l'image.

Dans le cas où la lumière est polarisée perpendiculairement à l'axe de dimères (30°), le spectre d'extinction est très proche de celui d'une nanoparticule d'argent unique (la position de la résonance de plasmon de surface est située vers 410 nm). Dans le cas où la lumière est polarisée selon l'axe de dimères (120°), le spectre d'extinction présente essentiellement un seul pic très intense et encore plus décalé vers le rouge que celui de la figure VI.11 (vers 720 nm). Dans le cas d'une chaîne de particules en quasi contact, on s'attend à détecter l'apparition de modes multipolaires pour une excitation longitudinale [20] alors que cela n'est pas le cas dans le spectre de la figure VI.12a. Ce dernier est plutôt proche du spectre que l'on obtiendrait avec un nanobâtonnet d'argent de rapport d'aspect d'environ 1/4. Il semble que l'effet des « pincements » au niveau des zones de contact ne se manifeste pas ici. Ceci reste à expliquer.

Nous avons aussi détecté un amas de nanoparticules de forme encore plus compliquée. La figure VI.13.a) présente les spectres d'extinction en lumière polarisée correspondant. Son image a été réalisée en microscopie électronique et elle est donnée dans la figure VI.13.b). Cet objet est globalement symétrique et les directions de polarisation donnant les signaux les plus extrêmes correspondent bien à ses deux axes de symétrie. Quand la polarisation de la lumière est orientée selon le grand axe de l'objet (40°), on détecte un pic très intense décalé vers le rouge (vers 600 nm) et un autre pic moins marqué vers 460 nm. Quand la polarisation de lumière est parallèle petit axe de l'objet (120°), la résonance est proche de celle d'une nanoparticule d'argent mais avec l'apparition d'un épaulement vers 540 nm.

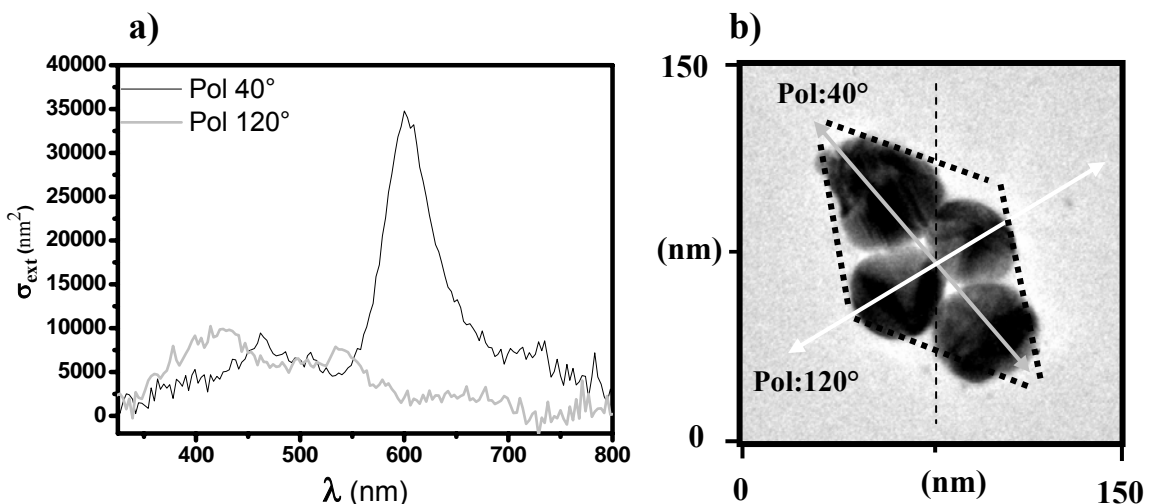


Figure VI.13: a) Spectres d'extinction d'un amas d'argent pour deux directions orthogonales de la polarisation de la lumière incidente. b) Image par MET de l'amas complexe, les axes de polarisation sont reportés sur l'image.

Globalement, ce spectre est assez similaire à celui de la figure VI.11 mais il est inexplicable à la lumière de ce que l'on connaît sur la réponse de deux particules en interaction, compte tenu du nombre de zones de contact (ou de forte proximité) et de leur positionnement par rapport aux directions d'excitation. Il semble ici que la structure « fine » de cet amas est comme « lissée ». On ne la détecte pas clairement et ce que l'on mesure serait plutôt proche de la réponse d'un objet compact en forme de losange (figure VI.13 b).

III.2. Systèmes hétérogènes

Nous avons réalisé un dépôt simultané de nanoparticules d'or et d'argent. La solution utilisée est un mélange d'une solution d'or de 100 nm de diamètre moyen et une solution d'argent de 50 nm de diamètre moyen. Les nanoparticules sont déposées et dispersées sur un substrat de FORMVAR par la technique de « spin coating ».

La figure VI.14.a) montre deux spectres d'extinction obtenus en lumière polarisée pour l'amas dont l'image est donnée dans la figure VI.14.b). Elle montre une grosse nanoparticule au centre, entourée par trois plus petites. La plus grosse est une nanoparticule d'or (son diamètre est proche du diamètre moyen des nanoparticules en solution et son image présente un contraste marqué) et les autres sont des nanoparticules d'argent. Dans le cas où la lumière est polarisée selon l'axe (Ag-Au) (15°), le pic de résonance dipolaire est intense et décalé vers le rouge avec l'apparition d'un pic quadrupolaire (vers 420 nm). Dans le cas où la lumière est polarisée selon l'axe (Ag-Au-Ag) (110°), le pic de résonance dipolaire est plus intense et décalé vers la même longueur d'onde que pour la polarisation à 15° . Les deux spectres sont donc très similaires car l'image montre que quelle que soit la polarisation de la lumière, il y a toujours une composante du champ électrique qui sonde un dimère Au-Ag. Lorsqu'on excite une direction normale à un axe interparticule, on excite inévitablement un autre axe de manière longitudinale. Le résultat final dépend du poids des projections du champ sur les différents axes. Si l'objet avait eu exactement une symétrie d'ordre 3, toutes les directions de polarisation auraient été équivalentes. C'est parce que deux dimères Au-Ag sont colinéaires que le spectre à 15° est moins intense que celui à 110° .

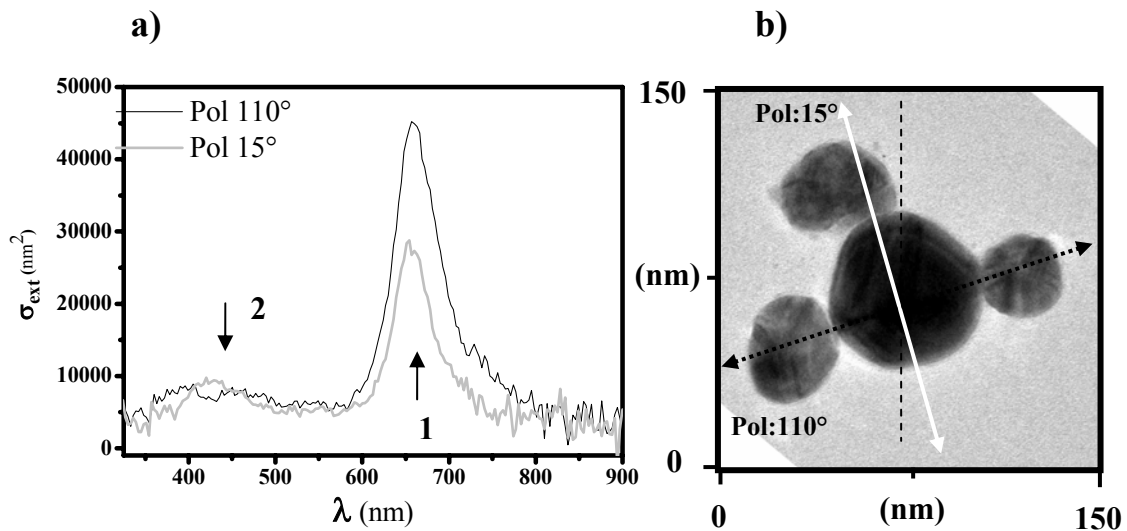


Figure VI.14: a) Spectres d'extinction d'un amas d'or et d'argent pour deux directions orthogonales de la polarisation de la lumière incidente. b) Image par MET de l'amas et les axes de polarisation sont reportés sur l'image.

Pour mieux comprendre les résultats expérimentaux, nous avons calculé par la théorie de Mie généralisée la réponse optique d'un dimère mixte de nanoparticules d'or et d'argent (figure VI.15).

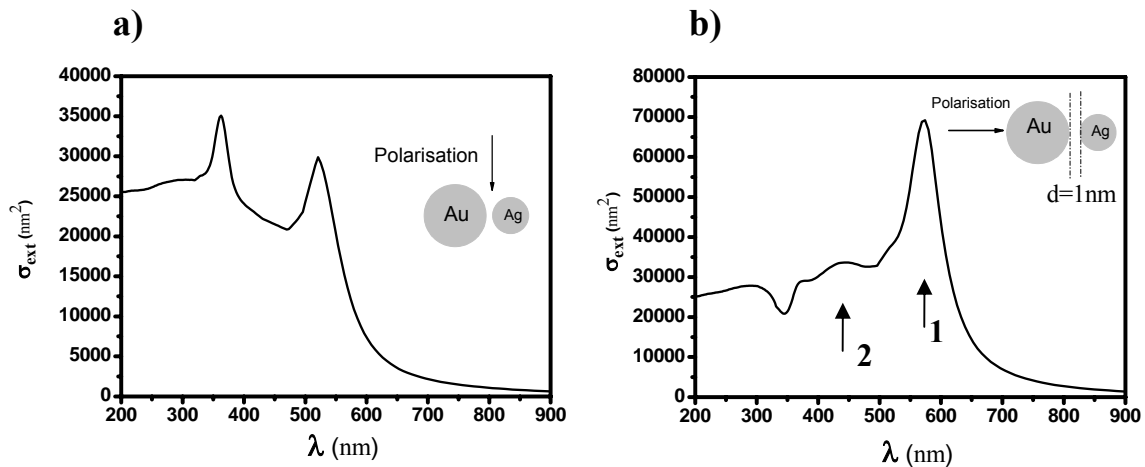


Figure VI.15: Spectres d'extinction d'un dimère d'or et d'argent ($D_{\text{Au}}=100\text{nm}$, $D_{\text{Ag}}=50\text{ nm}$, dans un milieu effectif $n_m=1.15$ et une distance interparticule $d=1\text{nm}$) calculés par la théorie de Mie généralisé. a) excitation transversale, b) excitation longitudinale.

Les nanoparticules sont supposées sphériques, de diamètre $D=100\text{ nm}$ pour l'or et $D=50\text{ nm}$ pour l'argent. Le système est piégé dans un milieu d'indice effectif $n_m=1,15$. Les fonctions diélectriques de l'or et de l'argent sont données par Johnson & Christy [18]. Nous avons choisi arbitrairement une distance interparticules $d=1\text{nm}$. Si l'on s'intéresse à la polarisation selon l'axe du dimère (figure VI.15.b), on distingue un pic dipolaire vers 600 nm

et un pic quadrupolaire vers 440 nm. On obtient donc un très bon accord avec le spectre expérimental pour la polarisation à 15°.

III.3. Perspectives

Au cours de ce chapitre, nous avons montré que la corrélation entre la réponse optique d'un dimère de nanoparticules et sa morphologie obtenue par Microscopie Electronique à Transmission permet d'expliquer de manière assez cohérente les modifications spectrales de la RPS à partir de la distance entre les particules. Malheureusement, la technique MET n'est pas capable de déterminer sans ambiguïté des distances inférieures à quelques nanomètres.

Malgré tout, nous avons pour la première fois mis en évidence une signature spectrale qui est très proche de celle attendue dans le cas d'un contact quasi-ponctuel entre deux particules. Les expériences reportées jusqu'à présent dans la littérature n'ont pas réussi à explorer cette configuration. Des études théoriques plus poussées sont maintenant nécessaires.

Nous avons vu que la distance interparticule était certainement contrôlée par la présence de surfactants dont on ne maîtrise pas la quantité ni la nature. Afin d'explorer les effets de cette distance de manière plus systématique, on envisage de produire au laboratoire des nanoparticules fonctionnalisées avec des chaînes moléculaires de longueur variable et calibrée (thiols).

Concernant les autres systèmes, des résultats préliminaires ont montré tout l'intérêt de coupler les mesures optiques sur des objets individuels avec leur caractérisation morphologique. De nouveaux outils théoriques devraient être développés pour améliorer l'interprétation des résultats qui est d'autant plus délicate que la structure des amas est complexe.

Références

- [1] « *Confined Plasmons in Nanofabricated Single Silver Particle Pairs: Experimental Observations of Strong Interparticle Interactions* » Linda Gunnarsson, Tomas Rindzevicius, Juris Prikulis, Bengt Kasemo, and Mikael Käll, **J. Phys. Chem. B**, 109 p 1079 (2005)
- [2] « *Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers* » Isabel Romero, Javier Aizpurua, Garnett W. Bryant, F. Javier García de Abajo, **J. Opt. Soc. Am. A**, 14 p 9988 (2006)
- [3] « *Particle plasmons of metal nanospheres: application of multiple scattering approach* » Chern RL, Liu XX, Chang CC, **Phys. Rev. E**, 76 p 016609 (2007)
- [4] « *Interacting metal nanoparticles: Optical properties from nanoparticle dimers to core-satellite systems* » G. Pellegrini, G. Mattei, V. Bello, P. Mazzoldi, **Mat. Sc. and Eng. C** 76 p 27 p 1347 (2007)
- [5] « *Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering* » Hongxing Xu, Javier Aizpurua, Mikael Kall, and Peter Apell, **Phys. Rev. E**, 62 p 4318 (2000)
- [6] « *Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy* » J. Aizpurua, Garnett W. Bryant, Lee J. Richter, and F. J. García de Abajo, **Phys. Rev. B**, 71 p 235420 (2005)
- [7] « *Surface-Plasmon-Enhanced Optical Forces in Silver Nanoaggregates* » Hongxing Xu and Mikael Kall, **Phys. Rev. Lett.**, 89 p 246802 (2002)
- [8] « *Retardation-induced plasmon resonances in coupled nanoparticles* » Jörg P. Kottmann and Olivier J. F. Martin, **Opt. Lett.** , 26 p 1096 (2001)
- [9] « *Optical properties of two interacting gold nanoparticles* » W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J.R. Krenn, B. Lamprecht, F.R. Aussenegg, **Opt. Commun.**, 220, p 137 (2003)
- [10] « *Plasmon-polariton transport in metal-nanoparticle chains embedded in a gain medium* » D. S. Citrin, **Opt. Lett.** , 31, p 98 (2006)
- [11] « *Surface-plasmon dispersion relations in chains of metallic nanoparticles: An exact quasistatic calculation* » S. Y. Park and D. Stroud, **Phys. Rev. B**, 69, p 125418 (2004)
- [12] « *Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers* » P. Nordlander and C. Oubre, **Nano Lett.** 4, p 899 (2004)
- [13] « *A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures* » E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, P. Nordlander, **Science** 302, p 419 (2003)

- [14] « *Discrete-dipole approximation for scattering calculations* » B. T. Draine and P. J. Flatau, **J. Opt. Soc. Am. A**, 11, p 1491 (1994)
- [15] « *Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics* » F. J. Garcia de Abajo and A. Howie, **Phys. Rev. B**, 75, p 115418 (2002)
- [16] « *Optical response of a single spherical particle in a tightly focused light beam: application to the spatial modulation spectroscopy technique* » Jean Lermé, Guillaume Bachelier, Pierre Billaud, Christophe Bonnet, Michel Broyer, Emmanuel Cottancin, Salem Marhaba, and Michel Pellarin, **J. Opt. Soc. Am. A**, 25 (2) p 493 (2008)
- [17] « *Optical response of metal or dielectric nano-objects in strongly convergent light beams* » Jean Lermé, Christophe Bonnet, Michel Broyer, Emmanuel Cottancin, Salem Marhaba, and Michel Pellarin, **Phys. Rev. B**, 77 p 245406 (2008)
- [18] « *Optical constants of the noble metals* » P. B. Johnson, R. W. Christy, **Phys. Rev. B**, 6 (12), p 4370 (1972)
- [19] « *Handbook of optical constants of solids* » E. D. Palik, **Academic Press Inc**, London (1985)
- [20] « *Particle plasmons of metal nanosphères: Application of multiple scattering approach* » R.L. Chern, X.X. Liu, and C.C. Chang, **Phys. Rev. E** 76, p016609 (2007)

Conclusion et perspectives

Dans le domaine des nanosciences, il est devenu crucial de disposer de méthodes de caractérisation optique rapides et sensibles permettant d'étudier des nanoparticules uniques ou en interaction. Dans ce but, une technique originale de spectroscopie ultra-sensible en champ lointain, la Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS), a été développée au laboratoire. Sa phase de mise au point instrumentale et l'obtention des premiers résultats ont constitué le travail de thèse de Pierre Billaud en 2006. La technique SMS doit permettre non seulement de détecter mais aussi de mesurer le spectre d'extinction d'une nanoparticule unique de manière absolue. Pour cela, il a été nécessaire de caractériser expérimentalement et de modéliser numériquement le profil spatial de l'excitation lumineuse dans notre dispositif. C'est une étape indispensable si l'on veut obtenir une fonction d'appareil permettant de convertir les mesures brutes en spectres d'extinction calibrés. Cette étude et l'établissement d'un protocole pour ré-étalonner le dispositif dans le cas d'une éventuelle modification de sa configuration optique ont constitué une partie importante de ce travail de thèse.

Les objets que l'on étudie sont pour le moment des nanoparticules issues de solutions colloïdales déposées sur un support transparent par la méthode de spin-coating. Le contrôle de leur taille, de leur forme (présence de facettes) et de leur disposition sur le support (regroupement en amas) est difficile et l'interprétation des spectres d'extinction à partir de modèles théoriques peut-être équivoque. Il est souhaitable d'avoir des informations supplémentaires, autres que celle données par les mesures optiques. C'est pour cette raison que nous avons cherché à caractériser ces nanoparticules par une observation directe en microscopie électronique. La mise au point d'un protocole permettant de corréler les mesures optiques aux images obtenues par microscopie est un autre point important reporté dans ce mémoire.

Ces progrès réalisés dans la mise en œuvre de la technique SMS ont d'abord été illustrés par l'étude des effets de taille, de forme et d'environnement pour des systèmes modèles que sont les nanoparticules d'argent. On a maintenant une vue d'ensemble cohérente de leurs

propriétés optiques, en particulier sur les effets d'élargissement de la résonance de plasmon de surface induits par le confinement diélectrique dans des particules de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. La précision des mesures a permis de mettre en évidence les difficultés rencontrées lors de l'interprétation des spectres pour ce qui concerne la définition d'une fonction diélectrique pertinente pour les nanoparticules. La corrélation entre la technique SMS et la microscopie électronique s'est avérée particulièrement utile pour la seconde étude reportée dans ce travail et qui concerne la réponse optique d'amas de quelques nanoparticules en interaction. Par exemple, les spectres d'extinction de dimères de nanoparticules d'or ont été enregistrés pour différentes directions de polarisation de la lumière incidente, repérées par rapport à leurs axes de symétrie. Dans le cas d'une excitation selon l'axe inter-particule, nous avons mis en évidence les effets d'un couplage électrostatique qui se manifeste par le déplacement vers le rouge et l'amplification de la résonance de plasmon dipolaire, ainsi que par l'apparition de résonances d'ordre multipolaire plus élevé. Le paramètre crucial est l'écartement entre les deux particules qui donne des effets très sensibles quand il est de l'ordre de quelques nanomètres à une fraction de nanomètre. Il peut être détecté sur les images de microscopie électronique, ce qui nous a permis d'interpréter la réponse optique des dimères par une comparaison avec des simulations numériques utilisant cet écartement comme paramètre ajustable. En particulier, la signature optique très particulière d'un dimère dans une situation de quasi-contact a pu être discutée sur la base de son image microscopique.

Comme en témoigne la variété des systèmes qui ont pu être étudiés au cours de cette thèse, la technique SMS est donc très prometteuse pour réaliser la spectroscopie d'extinction de nanoparticules métalliques uniques. Malheureusement, elle est limitée en sensibilité de détection (taille minimum observable de l'ordre de 10 nm pour des particules d'argent) à cause de l'utilisation d'une lampe blanche peu lumineuse. Nous envisageons donc de la remplacer par une source plus intense. Nous venons de nous équiper d'un système commercial permettant de générer un « supercontinuum » de lumière blanche par l'injection d'un faisceau laser YAG dans une fibre photonique. Ceci doit nous permettre de réaliser la spectroscopie d'absorption de plus petits systèmes dans la mesure où les problèmes de stabilité de cette source seront contrôlés. Ce sera de toute manière un outil intéressant pour identifier plus rapidement et en plus grand nombre les objets les plus intéressants parmi tous ceux déposés sur un échantillon.

Les techniques de synthèse chimique font de grands progrès et la variété des systèmes qu'il est possible de réaliser va en croissant. Bon nombre d'entre eux peuvent être fabriqués au laboratoire grâce au soutien technique d'un ingénieur chimiste. Deux exemples sont particulièrement intéressants et vont être prochainement étudiés : il s'agit d'abord de nanoparticules creuses ayant la forme de calottes sphériques (coquille d'épaisseur contrôlée) et ensuite de systèmes mixtes mettant en jeu plusieurs éléments métalliques (alliages, structures cœur-coquille). La corrélation entre leur réponse optique et leur caractérisation morphologique sera un atout pour ces études.

Dans le cas des systèmes en interaction, nous avons vu que la distance entre nanoparticules est un paramètre crucial. Jusqu'à présent, les méthodes de synthèse et de dépôt des nanoparticules ne permettent pas de le contrôler avec précision, il est relativement aléatoire. Afin de réaliser des études plus fines et plus systématiques, il est envisagé de produire au laboratoire des nanoparticules qui seront fonctionnalisées avec des chaînes moléculaires de longueur variable et calibrée (thiols) afin que leur assemblage soit défini de manière la plus reproductible possible. L'utilisation de nanoparticules obtenues par voie chimique présente de nombreux avantages (choix de la forme, de la structure, de la composition chimique) mais aussi quelques inconvénients (présence de résidus organiques, difficulté d'organisation sur le support lors du dépôt). Il serait intéressant d'étudier des systèmes obtenus par d'autres techniques comme par exemple la nanolithographie électronique. Dans ce cas, les plots métalliques formés sont très réguliers dans leur forme et dans leur organisation spatiale (réseaux) ce qui faciliterait leur étude par SMS. On peut alors envisager de venir déposer d'autres particules obtenues par voie chimique sur ces réseaux et de les attacher sur les plots préexistants afin de définir des objets en interaction plus facilement repérables et mieux définis qu'auparavant.

RESUME

TITRE : Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques.

RESUME : A l'échelle nanométrique, les particules de métaux nobles possèdent des propriétés optiques fascinantes. Elles sont dominées par le phénomène de « Résonance de Plasmon de Surface » dont le profil spectral est très sensible à la taille, à la forme et à l'environnement des particules (milieu diélectrique extérieur, autres particules proches...). Ce travail de thèse a pour but une meilleure compréhension des processus fondamentaux responsables des modifications de la résonance de plasmon : d'une part en réalisant la spectroscopie d'extinction de nanoparticules « uniques » par la technique originale de Spectroscopie à Modulation Spatiale et d'autre part en caractérisant la morphologie de ces mêmes objets par une observation directe en Microscopie Electronique à Transmission. Cette double approche permet de corréliser la réponse optique de nanoparticules (isolées ou bien en interaction (dimères)) avec leur forme ou leur arrangement spatial, et d'en faciliter ainsi la modélisation théorique.

MOTS-CLES : nanoparticule unique - dimère de nanoparticules - métaux nobles - propriétés optiques - morphologie

TITLE: Influence of the morphology on the optical properties of single metallic nano-objects.

ABSTRACT: On a nanometric scale, noble metal particles have fascinating optical properties. They are dominated by the phenomenon of « Surface Plasmon Resonance » whose spectral profile is very sensitive to the size, form and environment of the particles (external dielectric medium, other close particles...). The purpose of this thesis is a better comprehension of the fundamental processes responsible of the plasmon resonance modifications: on one hand by carrying out the extinction spectroscopy of « single » nanoparticles by the original technique of Spatial Modulation Spectroscopy and on the other by characterizing the morphology of these same objects by a direct observation in Transmission Electronic Microscopy. This double approach makes it possible to correlate the optical response of nanoparticles (isolated or in interaction (dimers)) with their form or their spacial arrangement, and thus to facilitate its theoretical modelling.

KEY WORDS: single nanoparticle – nanoparticle dimer – noble metals – optical properties - morphology

Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LASIM)
Unité Mixte de Recherche (UMR 5579) CNRS / UCB Lyon I
Domaine scientifique de la Doua – Université Claude Bernard Lyon I
Bâtiment Alfred Kastler, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918
69622 Villeurbanne Cedex France