



**HAL**  
open science

# Etude de nanoantennes optiques : application aux diffusions Raman exaltées de surface et par pointe

Manuel Lopes

► **To cite this version:**

Manuel Lopes. Etude de nanoantennes optiques : application aux diffusions Raman exaltées de surface et par pointe. Physique [physics]. Université de Technologie de Troyes, 2008. Français. NNT : . tel-00357221

**HAL Id: tel-00357221**

**<https://theses.hal.science/tel-00357221v1>**

Submitted on 29 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.

UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE DE TROYES  
INSTITUT CHARLES DELAUNAY (FRE 2848)- LABORATOIRE DE  
NANOTECHNOLOGIE ET D'INSTRUMENTATION OPTIQUE

# THÈSE

présentée en première version en vue d'obtenir le grade de Docteur, spécialité  
« Optique et Nanotechnologie »

par

LOPES Manuel

## ETUDE DE NANOANTENNES OPTIQUES : APPLICATION AUX DIFFUSIONS RAMAN EXALTÉES DE SURFACE ET PAR POINTE

Thèse soutenue le 14 Novembre 2008 devant le jury composé de :

M. BERNARD HUMBERT	Université de Nancy I	(Président)
M. NORDIN FELIDJ	Université Paris 7	(Rapporteur)
M. JEAN-CHRISTOPHE VALMALETTE	Université du Sud Toulon Var	(Rapporteur)
M. PIETRO GUISEPPE GUCCIARDI	CNR - Istituto Processi Chimico Fisici Messina (Italie)	(Examineur)
M. RAZVIGOR OSSIKOVSKI	Ecole Polytechnique Palaiseau	(Examineur)
M. MARC LAMY DE LA CHAPELLE	Université de Paris 13	(Directeur de thèse)
M. TIMOTHÉE TOURY	Université de Technologie de Troyes	(Directeur de thèse)



*À mes parents,  
à ma soeur,  
à Olga*



# REMERCIEMENTS

Je remercie, tout d'abord, *Pascal Royer* directeur durant mes trois années de thèse, du laboratoire de Nanotechnologies et d'Instrumentation Optique, de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire.

Cette thèse a été réalisée sous la direction conjointe de *Marc Lamy de la Chapelle* à Paris 13 et de *Timothée Toury* au LNIO. Je les remercie pour leur soutien, leurs conseils et pour la grande liberté qu'ils m'ont laissée dans l'exécution de mon travail.

Je suis reconnaissant à *Nordin Felidj* et *Jean-christophe Valmalette* d'avoir accepté d'être rapporteurs et d'avoir analysé de façon approfondie ce manuscrit.

Je remercie également *Razvoigor Ossikovski* et *Pietro Gucciardi* qui ont participé à mon jury et *Bernard Humbert* qui en a été le président.

Je tiens particulièrement à remercier **Pietro Gucciardi**, venu travailler 6 mois durant avec moi au LNIO, pour m'avoir tant appris sur le champ proche et les montages optiques mais aussi pour m'avoir gratifier d'une écoute attentive, de ses conseils et surtout de ses encouragements qui m'ont été si précieux.

Cela a été un grand plaisir de travailler avec toi.

Parmi les nombreuses personnes travaillant au LNIO, je voudrais tout particulièrement remercier *Rodolphe Jaffiol*, *Alexandre Vial*, *Régis Deturche* et *Sergeï Kochtcheev* de m'avoir consacré beaucoup de leur temps, de leur énergie, pour me guider dans mon travail.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les autres personnes avec lesquelles j'ai eu le plaisir de travailler, d'interagir ou plus simplement d'échanger au cours de ces trois ans de thèse, notamment, *Jérôme Plain*, *Demetrio Macias* et *Renaud Bachelot* avec lesquels j'ai eu plaisir à discuter.

Je tiens aussi à remercier *Laurent Billot*, d'avoir pris de son temps pour me former au début de ma thèse et pour m'avoir autorisé à reproduire certaines de ces figures

dans ce manuscrit de thèse.

En dehors de ces trois années de thèse, j'aimerais remercier aussi *François Lagugné-Labarthe*, mon directeur de stage de Master 2 à l'université de bordeaux 1, qui m'a donné le goût pour le champ proche optique et l'envie de poursuivre dans la recherche expérimentale.

Je n'oublierais pas non plus mes amis qui m'ont fait la vie belle pendant ces années : *Caroline, Julien, Emilie et Yann*. Je les remercie pour leur sympathie et tous ces bons moments passés ensemble autour d'un verre et d'un UNO : SAMSAM forever..

J'espère les voir le plus souvent possible, afin de préserver notre amitié.

Je remercie évidemment toute ma famille pour son soutien permanent durant toutes ses années. En particulier, je remercie mes parents de m'avoir encouragé, d'avoir toujours été présents à mes côtés. Ce doctorat en physique n'aurait pas été possible sans eux. Mille fois merci à vous.

Je remercie aussi ma petite soeur pour son soutien et son aide. Thanks for your translations.

Enfin, je remercie chaleureusement ma compagne, *Olga*, de m'avoir supporté, de m'avoir fait oublier mes tracas, de m'avoir écouté, soutenu, de m'avoir tant apporté et aussi pour tout ce qu'elle m'apportera encore et encore.

Merci à tous !

# TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES FIGURES	x
INTRODUCTION	1
1 CONCEPTS SUR L'EXALTATION DE CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE PAR LES MÉTAUX	5
1.1 PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET OPTIQUES DES MÉTAUX	7
1.1.1 Electrodynamique classique dans les métaux	7
1.1.2 Le modèle de Drude-Sommerfeld	8
1.1.3 Réponse optique des métaux	10
1.2 PLASMONS DE SURFACE LOCALISÉS	11
1.2.1 Introduction et généralités	12
1.2.2 Plasmons de surface localisés	14
1.3 EXALTATION DU CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE	24
1.3.1 Effet Antenne	24
1.3.2 Effet Paratonnerre	32
1.3.3 Effet de couplage	36
CONCLUSION	43
2 EXALTATION DE LA DIFFUSION RAMAN	45
2.1 BREFS RAPPELS SUR L'EFFET RAMAN	47
2.2 DIFFUSION RAMAN EXALTÉE DE SURFACE : LE SERS	48
2.2.1 Exaltation électromagnétique	49
2.2.2 Exaltation chimique	51
2.2.3 Les règles de sélection	52
2.3 SERS SUR RÉSEAUX LITHOGRAPHIÉS : ÉTAT DE L'ART	53
2.3.1 Groupe de R.P. Van Duyne	53
2.3.2 Groupe de N. Felidj	54

2.3.3	Groupe de M. Lamy de la Chapelle . . . . .	55
2.4	EXALTATION PAR EFFET DE POINTE : LE TERS . . . . .	57
2.4.1	Microscopie en champ proche optique . . . . .	57
2.4.2	Spectroscopie Raman en champ proche . . . . .	60
	CONCLUSION . . . . .	65
<b>3</b>	<b>DIFFUSION RAMAN EXALTÉE DE SURFACE</b>	<b>67</b>
3.1	GÉNÉRALITÉS EXPÉRIMENTALES . . . . .	69
3.1.1	Substrat SERS et molécule sonde . . . . .	69
3.1.2	Spectroscopie d'extinction . . . . .	72
3.1.3	Spectroscopie Raman . . . . .	74
3.2	RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES : THÈSE DE LAURENT BILLOT . . . . .	75
3.3	NOUVELLE LONGUEUR D'ONDE D'EXCITATION : 676 NM . . . . .	77
3.4	CARTOGRAPHIE DE L'INTENSITÉ SERS . . . . .	81
	CONCLUSION . . . . .	86
<b>4</b>	<b>FABRICATION DE POINTES POUR LE TERS</b>	<b>87</b>
4.1	MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET PROTOCOLE . . . . .	89
4.2	PROCESSUS DE RÉACTION : ATTAQUE AU MÉNISQUE . . . . .	91
4.3	DISPERSION ET REPRODUCTIBILITÉ DE LA FABRICATION DE POINTES . . . . .	94
4.4	SERS SUR LES POINTES . . . . .	95
4.5	TEST DES POINTES : VERS LE TERS . . . . .	98
	CONCLUSION . . . . .	101
<b>5</b>	<b>DIFFUSION RAMAN EN CHAMP PROCHE : DÉPOLARISATION ET EXAL-</b>	
	<b>TION</b>	<b>103</b>
5.1	MONTAGE EXPÉRIMENTAL . . . . .	107
5.1.1	Couplage optique . . . . .	107
5.1.2	Les autres éléments . . . . .	111
5.2	ÉTUDES PRÉLIMINAIRES . . . . .	113
5.2.1	Théorie . . . . .	113
5.2.2	Dépolarisation du système . . . . .	114
5.2.3	Dépolarisation de la sonde locale . . . . .	116
5.3	ÉVALUATION QUANTITATIVE DU FACTEUR DE DÉPOLARISATION . . . . .	117
5.3.1	Influence de la polarisation incidente . . . . .	117
5.3.2	Influence du matériau et de la géométrie de la pointe . . . . .	119

5.4	DIFFUSION RAMAN POLARISÉE SUR LE SILICIUM CRISTALLIN . . . . .	120
5.4.1	La diffusion Raman polarisée . . . . .	120
5.4.2	Excitation polarisée S . . . . .	121
5.4.3	Excitation polarisée P . . . . .	122
5.5	DÉPOLARISATION ET TERS SUR LE SILICIUM CRISTALLIN . . . . .	123
5.5.1	Principe . . . . .	123
5.5.2	Effet de dépolarisation et effet de pointe . . . . .	125
	CONCLUSION . . . . .	130
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	131
	BIBLIOGRAPHIE	135
	A ANNEXES	147

# LISTE DES FIGURES

1.1	Vue schématique de la polarisation de deux particules métalliques lors de l'excitation par un champ électrique oscillant avec création d'un plasmon. . . . .	11
1.2	Schéma représentant l'évolution de la structure électronique caractéristique des métaux nobles, allant des niveaux discrets d'énergie de l'atome vers les bandes d'énergie à l'état massif. Les deux types de transitions schématisées ( <i>intrabande et interbande</i> ) correspondent à des énergies de photons dans les domaines de l'IR, du visible ou du proche UV. $\hbar\omega_{ib}$ désigne l'énergie du seuil des transitions interbandes. . . . .	12
1.3	(a) Graphique représentant la droite de lumière et la courbe de dispersion du plasmon. (b) Représentation schématique du couplage réseau dont la conséquence sur le vecteur d'onde est visible en (a) avec la droite rouge en pointillée. . . . .	14
1.4	Image en champ sombre d'un ensemble de particules métalliques dispersées aléatoirement. Chaque couleur correspond à une résonance plasmon particulière. . . . .	15
1.5	Coupe de Lycurgus, du IV <sup>e</sup> avant J.C, actuellement au British Museum, à Londres. La couleur provient des particules métalliques dispersées dans le verre. (a) Quand la lumière traverse la coupe, elle apparaît rouge. (b) Si la lumière est réfléchiée par la surface, la coupe apparaît verte. . . . .	17
1.6	Variation, en fonction de la taille de la particule, de la position de la résonance plasmon (a) et de sa largeur à mi-hauteur (b). Extrait de Vollmer et Kreibig [1995]. . . . .	19
1.7	(a) Image d'un réseau de plots sur une lame de verre. (b) Images MEB de réseaux de plots d'or faites par lithographie électronique. Extrait de Billot [2005] . . . . .	20
1.8	(a) Evolution de la position de la résonance plasmon en fonction du diamètre des plots pour trois hauteurs différentes : h=25 nm, 50 nm, 75 nm.(b) Spectres d'extinction pour un réseau de plots de périodicité de 300 nm et de diamètre moyen 200 nm en fonction de la hauteur des particules. Extrait de Billot [2005] . . . . .	21
1.9	Spectres d'extinction normalisés de nanobâtonnets en or de largeur constante et de longueur différente. Extrait de Grand [2004]. . . . .	22

1.10	Représentation de la densité d'énergie électromagnétique le long d'un nanobâtonnet de longueur $L$ pour l'ordre dipolaire et les 3 premiers ordres impairs supérieurs du plasmon. . . . .	23
1.11	Position de la résonance plasmon de réseaux de nanofils en fonction de leur longueur. Extrait de Billot [2005]. . . . .	24
1.12	(a)(b) Deux guides d'ondes métalliques avec une ouverture en bout créant une onde stationnaire. En inclinant les extrémités, une antenne est créée sur toute la longueur. Un guide d'onde non modifié est un mauvais émetteur puisque les éléments de courant voisins déphasés ne peuvent contribuer à la radiation du champ. Reproduit à partir de Hecht et al. [2006] . . . . .	27
1.13	Simulation du diagramme de diffusion d'un nanofil de longueur donnée avec représentation du champ électrique $\vec{E}$ et des lignes du champ de force correspondant pour les trois premiers ordres visibles (dipolaire, 3 et 5). . . . .	28
1.14	Exaltation de champ $\gamma$ calculée aux extrémités d'un conducteur parfait irradié par une onde plane. Le conducteur est modélisé par un cylindre avec un diamètre de 20 nm, terminé par deux hémisphères avec une fonction diélectrique $\epsilon = 10^5 + i10^5$ . La longueur d'onde d'excitation est $\lambda = 633nm$ . Reproduit à partir de Martin et al. [2001]	29
1.15	(a)(b)(c) Distribution de courant sur une antenne dipolaire de longueur ( $L$ ) croissante égale respectivement à $\lambda/8$ , $\lambda/2$ et $\lambda$ . Les distributions de charges correspondantes sont schématisées (rouge : charge positive, bleu : charge négative). L'accumulation de charge maximum et donc le champ électrique le plus important est obtenu au niveau du gap pour $L = \lambda_0/2$ . Reproduit à partir de Hecht et al. [2006] . . . . .	31
1.16	Cartographie d'iso-intensité de l'exaltation du champ électrique ( $\gamma$ ) aux extrémités d'un ellipsoïde en fonction de sa longueur ( $L$ ) et de son rapport de forme ( $L/l$ ) où $l$ représente le diamètre de l'ellipsoïde irradié par une onde électromagnétique de longueur d'onde égale à 633 nm en incidence perpendiculaire et polarisée parallèlement à l'axe principal ( $L$ ). Reproduit à partir de Calander et Willander [2002] . . . . .	33
1.17	Un paratonnerre géant : la Tour-Eiffel. Photographie prise à 21H30 le 3 juin 1902 et publiée dans le <i>Bulletin de la Société Astronomique de France</i> en Mai 1905. . . . .	34
1.18	Exaltation du champ $\gamma$ à proximité d'un ellipsoïde en argent de longueur $L = 0,2\mu m$ en interaction avec un champ électrique parallèle à $L$ . Rapport de forme $L/l=10$ et excitation de longueur d'onde $\lambda = 1,1\mu m$ . Un plan (111) est schématisé à l'échelle sur la figure de droite. Extrait de Calander et Willander [2002] . . . . .	34

1.19	Distribution de champ calculée à l'extrémité d'une pointe en or d'un diamètre de 5 nm. (a) Distribution de champ pour un vecteur champ électrique parallèle à l'axe de la pointe montrant un fort champ électrique localisé en bout de pointe.(b)Distribution de champ pour un vecteur champ électrique non parallèle à l'axe de la pointe. Extrait de [Anderson et al. 2005] . . . . .	35
1.20	Durée de vie du plasmon (Ligne noire) et longueur d'onde de résonance (Ligne pointillée) en fonction de la constante de réseau $d$ . Réseaux de plots d'or déposés sur un substrat d'ITO, dont le diamètre et la hauteur sont gardés constants respectivement à 150 et 14 nm. Extrait de Lamprecht et al. [2000] . . . . .	40
1.21	Exaltation de l'intensité locale pour des sphéroïdes sur un réseau carré de pas 260 nm. Les particules de volume $3 \cdot 10^4 nm^3$ sont orientées avec leur grand axe parallèle à la normale à la surface. Les valeurs d'exaltation relatives (unité arbitraire) sont représentées en fonction de la longueur d'onde d'exaltation ; la normalisation est la même pour toutes les courbes. Extrait de Meier et al. [1985] . . . . .	41
2.1	Représentation schématique des transitions en jeu lors de la diffusion Rayleigh et des diffusions Raman Stokes et anti-Stokes (Gauche). Exemple d'un spectre de diffusion Raman du silicium. . . . .	47
2.2	(a) Spectres d'extinction d'un réseau de particules ellipsoïdales métalliques (grand axe :120 nm, petit axe : 50 nm, hauteur : 50 nm) pour deux directions de polarisation de la lumière incidente, parallèle et perpendiculaire au grand axe. (b) Spectres Raman de la BPE enregistrés pour deux directions de polarisation du laser d'excitation, parallèle et perpendiculaire au grand axe. (c) Intensité du mode Raman à $1200 cm^{-1}$ de la molécule de trans-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène (dénommée généralement BPE) (points blancs) et de la résonance plasmon pour le mode parallèle au grand axe à 750 nm (points noirs) en fonction de l'angle de polarisation ( $0^\circ$ est pour une polarisation parallèle au grand axe); la courbe noire représente la fonction $\cos^2$ . Extrait de Grand et al. [2005]. . . . .	56
2.3	Principes de fonctionnement d'un microscope en champ proche. Mode illumination (a), mode collection en transmission (b), en réflexion (c), en réflexion normale (d). Mode à effet tunnel optique où la pointe induit une fuite de photons lors de la réflexion totale (e). Le mode « sans ouverture » est réalisé avec une pointe qui agit comme centre diffusant : le champ électromagnétique exalté à l'interface pointe-échantillon est détecté en champ lointain (f) . . . . .	59

2.4	Contraste maximum d'environ 40 obtenu avec une polarisation incidente de $70^\circ$ , un analyseur à $100^\circ$ et angle azimutal de l'échantillon de $83^\circ$ . Figure extraite de [Nguyen et al. 2007] . . . . .	63
2.5	(a) Intensité expérimentale (points) et calculée (ligne) du pic de diffusion Raman à $520\text{ cm}^{-1}$ du silicium cristallin (001) en fonction de la polarisation incidente avec la pointe en contact (carré et ligne) et avec la pointe rétractée (cercles et ligne). (b) Contraste expérimental (losange) et calculé (ligne) à partir de (a). L'analyseur est à $90^\circ$ et l'azimut de l'échantillon à $45^\circ$ . Figure extraite de Ossikovski et al. [2007] . . . . .	64
3.1	(A), (B), (C) et (D) Images MEB de différents réseaux de nanobâtonnets d'or sur substrat de verre actif en SERS, faits au laboratoire par lithographie électronique. (E) Représentation schématique en perspective d'un réseau de nanobâtonnets d'or sur lame de verre. Extrait de la thèse de Billot [2005]. (F) Représentation en 3D d'une images AFM d'un réseau de nanofils d'or sur substrat de verre. . . . .	70
3.2	Spectre d'absorption de la BPE en solution à $10^{-3}\text{ mol/L}$ . Il y a un maximum d'absorption dans l'UV vers 300 nm. . . . .	70
3.3	Spectres SERS de la molécule de BPE ( $10^{-3}\text{ mol/L}$ ) enregistrés sur un échantillon d'îlots d'or (spectre bleu), sur un substrat de verre (spectre rouge) et sur un film mince d'or (spectre verre). Les spectres ont été décalés verticalement pour la présentation. Extrait de Grand [2004]. . . . .	71
3.4	Schéma de principe de la spectroscopie d'extinction. <i>Extrait de la thèse de Laurent Billot</i> [Billot 2005]. . . . .	72
3.5	(a) Exemple de spectres bruts avant le calcul du rapport $I_0/I_t$ . (b) Exemple de spectre représentant $I_0/I_t$ et caractérisant clairement un plasmon de surface avec un maximum à 700 nm. <i>Extrait de la thèse de Laurent Billot</i> [Billot 2005]. . . . .	73
3.6	Image en champ sombre de 8 réseaux de nanofils d'or lithographiés. Les réseaux avec des couleurs différentes ont des résonances plasmons différentes. Cet échantillon n'est pas <i>propre</i> . . . . .	73
3.7	Schéma de la configuration en rétro-diffusion utilisée pour les mesures de spectroscopie Raman. Extrait de la thèse de Billot [2005]. . . . .	74
3.8	Comparaison de l'évolution de l'exaltation de la diffusion Raman en fonction de la longueur des nanobâtonnets pour deux largeurs différentes : $l=60\text{ nm}$ (points et courbe rouges) et $l=70\text{ nm}$ (points et courbe bleus). Extrait de Billot [2005]. . . . .	75

3.9	(a) Spectres d'extinction de réseaux de nanobâtonnets d'or de différentes longueurs $L$ . (b) Position de la résonance du plasmon de surface en fonction de la longueur des nanobâtonnets (après un dépôt de BPE à $10^{-3}$ M). Les traits rouge et marron représentent respectivement les longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_0$ ) et du mode de diffusion Raman à $1200\text{ cm}^{-1}$ ( $\lambda_{\text{Raman}}$ ) de la BPE. Extrait de Billot [2005]. . . . .	76
3.10	Intensité du mode Raman à $1200\text{ cm}^{-1}$ (685 nm) en fonction de la position de la résonance plasmon pour chacun des ordres de la résonance plasmon. Les traits rouge et marron représentent respectivement les longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_0$ ) et du mode de diffusion Raman à $1200\text{ cm}^{-1}$ ( $\lambda_{\text{Raman}}$ ) de la BPE. Extrait de Billot [2005]. . . . .	77
3.11	Intensité de la diffusion Raman à $1200\text{ cm}^{-1}$ (735 nm) en fonction de la longueur des nanobâtonnets pour une longueur d'onde d'excitation à 676 nm (points noirs). Extrapolation des données sur 15 points avec <i>Origin</i> (courbe rouge). . . . .	79
3.12	(a) Position de la résonance du plasmon de surface en fonction de la longueur des nanobâtonnets (après un dépôt de BPE à $10^{-3}$ M). (b)(c)(d) Intensité du mode Raman à $1200\text{ cm}^{-1}$ (735 nm) en fonction de la position de la résonance plasmon pour les ordres 1, 3 et 5 respectivement. Les traits rouge et marron représentent respectivement les longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_0$ ) et du mode de diffusion Raman à $1200\text{ cm}^{-1}$ ( $\lambda_{\text{Raman}}$ ) de la BPE pour une excitation laser à 676 nm. . . . .	80
3.13	Cartographie de l'intensité normalisée du mode Raman de la diffusion Raman en fonction de la longueur et du paramètre de forme des nanofils; Les cercles en pointillés violets indiquent les quatre zones de forte exaltation. . . . .	82
3.14	Longueur d'onde de la résonance plasmon en fonction de la longueur et du rapport de forme des nanofils pour chaque ordre du plasmon de surface. Les zones entourées d'un cercle rouge en pointillé correspondent à des zones pour lesquelles la résonance du plasmon de surface se situe entre 600 et 700 nm. . . . .	83
3.15	Intensité de la diffusion Raman à $1200\text{ cm}^{-1}$ en fonction de la longueur et du rapport de forme des nanofils pour chaque ordre du plasmon de surface. Les zones entourées d'un cercle rouge correspondent à des zones pour lesquelles l'intensité normalisée de la diffusion Raman à $1200\text{ cm}^{-1}$ est supérieure à 40%. . . . .	84
4.1	Schéma du montage expérimental. L'encadré est un zoom de la zone encadrée et montre la région du ménisque avec la disposition des deux électrodes. . . . .	89
4.2	(a) Pointe produite après la première étape. (b) Pointe après les deux étapes du processus mais sans nettoyage, présence de cristallites. (c) Pointe produite avec un processus complet. (d) Zoom de la pointe montrée en (c). (e) Extrémité de la pointe montrée en (c) avec un rayon de courbure d'environ 15 nm. . . . .	90

4.3	(a) Schéma du mécanisme de la réaction avec l'évaporation de $H_2O$ et la présence d'un gradient de concentration en ions chlorures. (b) à (e) images MEB à différents moments du processus de fabrication des pointes, respectivement à 15, 25, 40 et 50 secondes. (f) Image MEB du fil d'or après 55 secondes dans la solution. (g) Image MEB d'un exemple de pointe dont le processus de fabrication est complet. La ligne bleu représente la surface de la solution. . . . .	92
4.4	Etude de la dispersion du rayon de courbure des pointes. La dispersion est proche d'une distribution en cloche avec un rayon de courbure moyen de 36 nm et un écart-type de 19 nm. . . . .	94
4.5	Dispersion de l'effet SERS sur les pointes qui ont un rayon de courbure inférieur à 75 nm. Environ 1 pointe sur 6 présente les caractéristiques adéquates pour les expériences TERS : faible rayon de courbure et effet SERS en bout de pointe. . . . .	96
4.6	Schéma du montage expérimental. Un laser He/Ne (633 nm) est focalisé sur l'extrémité ou le corps de la pointe par un objectif Olympus (100X, O.N.=0,90). La pointe est fixée à une platine de translation micrométrique motorisée X,Y qui permet de la déplacer sous le faisceau laser. Un premier spectre est enregistré à l'extrémité de la pointe et un deuxième sur le corps de la pointe. . . . .	96
4.7	Spectres Raman à l'extrémité de deux pointes avec un rayon de courbure voisin de 30 nm et une rugosité de surface similaire. Seulement une des deux pointes présente un signal Raman de la BPE à son extrémité. . . . .	97
4.8	Intensité de la diffusion Raman normalisée obtenue en extrémité de pointe en fonction du rayon de courbure de la pointe. Les rayons de courbure sont 35, 75, 200 et 1000 nm. . . . .	98
4.9	Spectre de diffusion Raman de nanotubes de carbone déposés aléatoirement sur une lame de verre sans la pointe (spectre bleue) et avec la pointe à la surface de l'échantillon. On remarque une exaltation quand la pointe est proche de la surface mais différente pour chacun des modes. . . . .	99
5.1	Photographie (à gauche) et schéma (à droite) du montage expérimental (illumination et détection en lumière polarisée). Insert : image MEB d'une pointe. . . . .	108
5.2	Montage optique utilisé pour coupler le spectromètre Raman et l'AFM. L'axe optique N°1 est défini entre l'objectif de collimation et l'objectif de microscope. L'axe optique N°2 se situe entre la lame séparatrice 40/60 et l'objectif de collection. L'axe optique N°3 est entre la lame séparatrice 90/10 et la camera CCD. . . . .	109

5.3	Deux images MEB montrant une pointe AFM <i>Olympus</i> utilisée pour l'étude quantitative sur la dépolarisation. Les pointes sont recouvertes de 6 nm de Chrome (couche d'accroche) et de 40 nm d'or par évaporation. Le rayon de courbure moyen obtenu est d'environ 30 nm. . . . .	111
5.4	a) Résultats obtenus pour un miroir placé devant l'objectif qui indique la limite de sensibilité en détection de la dépolarisation de notre système. b) Exemple de résultat obtenu sur une pointe AFM illuminée en polarisation <i>S</i> indiquant un facteur de dépolarisation autour de 10%. . . . .	114
5.5	Graphiques polaires avec une échelle logarithmique pour l'intensité. Position relative de la pointe par rapport à l'angle de détection du graphique polaire, en semi-transparence à gauche et en noire à droite. Le rond noir représente une onde détectée à 30° par rapport au maximum avec une intensité normalisé de 0,2 par rapport au maximum. . . . .	115
5.6	Représentation des résultats obtenus pour le miroir (ronds noirs) et pour une pointe AFM (cercles rouges) illuminée en polarisation <i>S</i> . Les cercles verts indiquent les valeurs d'intensité minimales obtenues pour la pointe donnant directement le facteur de dépolarisation. . . . .	116
5.7	Images optiques et graphiques polaires associés pour le levier, le corps de pointe et son extrémité. Sur les images optiques, le point rouge représente le spot du laser focalisé et la flèche rouge indique la direction du champ électrique. Le facteur de dépolarisation est clairement plus important au niveau de l'extrémité de la pointe. . . . .	117
5.8	Images optiques de la diffusion lumineuse provenant d'une pointe recouverte d'or quand la lumière est focalisée à l'extrémité de la pointe pour une polarisation incidente (a) <i>P</i> et (b) <i>S</i> . (c) Graphique polaire de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle $\theta$ pour une excitation polarisée <i>P</i> (cercles bleus) et <i>S</i> (carrés oranges). . . . .	118
5.9	(a) Graphique polaire de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle d'analyse pour une pointe fine en silicium illuminée en polarisation <i>S</i> (cercles bleus) comparé à la diffusion d'une pointe recouverte d'or (b, image MEB) présentant un défaut à son extrémité (losanges rouges pour une polarisation incidente <i>S</i> et ligne noire pour une polarisation incidente <i>P</i> ). . . . .	119
5.10	Structure cristallographique en diamant du silicium cristallin. Les atomes de Si sont disposés de façon tétraédrique. . . . .	121

5.11	(a) Schéma de l'expérience de diffusion Raman polarisée. Le champ incident se propage à $45^\circ$ par rapport à la normale à la surface. L'excitation est polarisée soit $P$ , soit $S$ . La direction de polarisation $S$ est parallèle à l'axe cristallographique $[100]$ du silicium cristallin(001). (b) Tenseurs de polarisation Raman des 3 modes dégénérés du silicium cristallin à $520\text{ cm}^{-1}$ calculés dans le système de référence indiqué en (a) à partir de l'équation 5.2. . . . .	121
5.12	(a) Tracé théorique de l'intensité Raman en fonction de l'angle de polarisation de l'analyseur $\theta$ pour une excitation polarisée $S$ . (b) Spectres Raman expérimentaux de la diffusion Raman polarisée en détection $P$ (spectre bleu) et $S$ (spectre rouge). L'émission Raman à $520\text{ cm}^{-1}$ est totalement polarisée $P$ . . . . .	122
5.13	(a) Graphique théorique de l'intensité Raman en fonction de l'angle de polarisation de l'analyseur $\theta$ pour une excitation polarisée $P$ . (b) Spectres Raman expérimentaux de la diffusion Raman en polarisation de détection $P$ (spectre bleu) et $S$ (spectre rouge). L'émission Raman à $520\text{ cm}^{-1}$ est partiellement polarisée $P$ et partiellement polarisée $S$ . L'intensité du pic Raman à $520\text{ cm}^{-1}$ est 5 fois plus importante en détection polarisée $S$ que $P$ . . . . .	123
5.14	Schéma de l'expérience TERS avec une excitation polarisée $S$ et une détection polarisée $S$ . C'est la configuration notée $SS$ . . . . .	124
5.15	Schéma du processus de diffusion Raman quand la pointe est à la surface du silicium avec une illumination polarisée $S$ . En configuration $SS$ , la diffusion Raman détectée est uniquement due à la dépolarisation induite par la pointe. . . . .	125
5.16	Spectres Raman en configuration excitation/détection $SS$ , avec la pointe à la surface du silicium (spectre rouge) et avec la pointe loin de la surface (spectre bleu). L'augmentation en intensité du pic à $520\text{ cm}^{-1}$ est uniquement due à la dépolarisation induite par la pointe. La direction de polarisation $S$ est parallèle à l'axe cristallographique $[100]$ du silicium cristallin (001). . . . .	126
5.17	Spectres Raman obtenus en configuration excitation/détection $SS$ , avec la pointe proche de la surface du silicium (spectre bleu) et avec la pointe loin de la surface (spectre rouge). L'augmentation en intensité du pic à $520\text{ cm}^{-1}$ n'est pas la même que celle des modes Raman du $2^{nd}$ ordre à $300$ et $980\text{ cm}^{-1}$ . Cette augmentation a une double origine : dépolarisation induite par la pointe et exaltation du champ électromagnétique due à un effet de pointe. La direction de polarisation $S$ est parallèle à l'axe cristallographique $[100]$ du silicium cristallin (001). . . . .	127

5.18 Spectres Raman obtenus en configuration excitation/détection *PS* (a) et *PP* (b), avec la pointe proche de la surface du silicium (spectre gris) et avec la pointe éloignée de la surface (spectre noir). . . . . 128

# INTRODUCTION

Actuellement, la réalisation de nanostructures capables de confiner à une dimension les porteurs de charges est un enjeu important, tant pour l'électronique du futur (miniaturisation des composants), ou l'optoélectronique (sources à photons uniques, micro-laser sans seuil...), que pour la physique fondamentale des semi-conducteurs (corrélations électroniques, effet tunnel, etc...). En outre, les projections à l'horizon 2012 de l'industrie micro-électronique laissent entrevoir que les technologies actuelles basées sur les matériaux usuels (silicium, cuivre et aluminium) auront atteint le stade ultime de leur développement, à savoir une dimension d'intégration réduite à environ 35 nm. Il est donc nécessaire de développer des technologies alternatives pour parvenir à un taux d'intégration encore supérieur. Par exemple, l'utilisation des nanotubes de carbone en micro-électronique est considérée comme particulièrement prometteuse, dans la mesure où ces nanotubes de carbone pourraient être agencés selon des architectures bien définies.

Toutefois, la caractérisation et la manipulation de ces nanostructures individuelles sont deux étapes essentielles à franchir avant de pouvoir leur faire jouer une fonction bien définie dans des architectures plus complexes, comme par exemple des assemblages de nano-transistors. En effet, il est nécessaire de pouvoir identifier leurs propriétés électriques, optiques, mécaniques, qui seront bénéfiques aux futures applications technologiques. Il est donc intéressant de trouver des méthodes spectroscopiques capables de caractériser plus précisément des édifices nanostructurés avec une grande résolution spatiale.

Dans ce contexte, la spectroscopie Raman en champ proche optique est un outil privilégié de part les informations physico-chimiques avec la résolution sublongueur d'onde qu'il peut atteindre. Il est donc important de pouvoir pallier ce défaut majeur de la diffusion Raman qui est sa très faible section efficace. Dans ce but, deux techniques sont actuellement disponibles : la *diffusion Raman exaltée de surface* et la *diffusion Raman exaltée par effet de pointe*. Mais pouvoir utiliser et donc maîtriser ces

deux techniques nécessite la compréhension des phénomènes champ proche qui en sont à l'origine.

Ainsi, une étude des propriétés d'exaltation et de polarisation du champ électromagnétique des nanostructures métalliques est alors essentielle; c'est dans cet objectif qu'a été mené le travail expérimental effectué au cours de ma thèse.

Le *premier chapitre* expose les bases théoriques de la réponse optique des nanoparticules métalliques ainsi que les concepts des différents phénomènes d'exaltation du champ électromagnétique qui peuvent se produire au niveau d'une nanostructure métallique comme un nanofil ou une pointe STM. Je commencerai donc par présenter les propriétés électroniques et optiques des métaux, ce qui m'amènera, dans une seconde partie, à présenter les plasmons de surface localisés comme réponse optique des nanostructures métalliques. Je terminerai ce chapitre par la description de trois phénomènes physiques d'exaltation du champ électromagnétique : *Effet antenne, effet paratonnerre et effet de couplage*.

Le *deuxième chapitre* est à la fois une présentation détaillée des techniques de diffusion Raman exaltée de surface et de diffusion Raman exaltée par effet de pointe et un état de l'art sur ces deux techniques. Après avoir brièvement introduit la diffusion Raman, je décrirai plus en détail les deux processus qui sont à l'origine de l'exaltation de surface : *exaltation électromagnétique* et *exaltation chimique*. Par la suite, je présenterai un état de l'art sur la diffusion Raman exaltée avec des réseaux nanolithographiés. Enfin, je terminerai ce chapitre en décrivant la diffusion Raman exaltée par effet de pointe ainsi que les différents processus physiques qui peuvent être présents en extrémité de pointe.

Le travail expérimental réalisé au cours de ma thèse a débuté avec l'étude de la diffusion Raman exaltée par des réseaux lithographiés et la réponse plasmon de ces derniers afin d'établir les corrélations existantes entre plasmon de surface et exaltation de la diffusion Raman. Dans ce but, je présenterai au *troisième chapitre* une étude en longueur d'onde d'excitation et sur une très large gamme de tailles de nanoparticule, qui précisera les conditions d'optimisation de l'exaltation de la diffusion Raman.

Toutefois, de nombreux points expérimentaux et théoriques sur l'exaltation du champ électromagnétique au voisinage d'une nanostructure restent encore à être éclaircis, notamment en ce qui concerne les pointes métalliques pour le champ

proche optique et leur fabrication (reproductibilité de la fabrication de pointes). C'est dans ce but que *Pietro G. Gucciardi* et moi-même avons mis au point une nouvelle méthode de fabrication de pointes métalliques qui est présentée au *quatrième chapitre*.

Enfin, comme on a pu le voir, même si l'objectif principal dans une expérience de diffusion Raman exaltée par effet de pointe est d'avoir un maximum d'exaltation du champ électromagnétique, afin de détecter le signal Raman, d'autres effets viennent s'ajouter, notamment des effets de dépolarisation. Une étude des propriétés de polarisation des pointes métalliques a donc été menée avec la collaboration de *Pietro G. Gucciardi* afin de quantifier ces effets de dépolarisation des pointes et les répercussions que cela peut entraîner sur les expériences TERS. On montrera par exemple que dans une configuration en polarisation bien choisie, on peut faire ressortir la contribution champ proche sur celle du champ lointain et ceci sans avoir obligatoirement une exaltation du champ électromagnétique. Ce travail est présenté dans le *cinquième chapitre* de ce manuscrit.



# CONCEPTS SUR L'EXALTATION DE CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE PAR LES MÉTAUX

## SOMMAIRE

1.1	PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET OPTIQUES DES MÉTAUX . . . . .	7
1.1.1	Electrodynamique classique dans les métaux . . . . .	7
1.1.2	Le modèle de Drude-Sommerfeld . . . . .	8
1.1.3	Réponse optique des métaux . . . . .	10
1.2	PLASMONS DE SURFACE LOCALISÉS . . . . .	11
1.2.1	Introduction et généralités . . . . .	12
1.2.2	Plasmons de surface localisés . . . . .	14
1.3	EXALTATION DU CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE . . . . .	24
1.3.1	Effet Antenne . . . . .	24
1.3.2	Effet Paratonnerre . . . . .	32
1.3.3	Effet de couplage . . . . .	36
	CONCLUSION . . . . .	43

**C**e chapitre pose les bases théoriques et définit le cadre de l'étude sur l'exaltation du champ électromagnétique par effet de surface et par effet de pointe. Plus généralement, une des caractéristiques optiques remarquables des métaux est la présence de plasmons. Il en existe de différentes sortes, plasmons de volume, plasmons de surface délocalisés ou plasmons de surface localisés. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser essentiellement à ces derniers car ce sont eux qui vont jouer un rôle

central dans les différents processus physiques étudiés et utilisés au cours de cette thèse. Sous-jacents aux plasmons de surface, différents effets doivent être pris en compte pour expliquer les fortes exaltations obtenues en diffusion Raman exaltée de surface<sup>1</sup> ou au bout d'une pointe métallique. Ce premier chapitre débute donc par la théorie et la description des propriétés électroniques des métaux. Ceci nous conduira à l'étude de la réponse optique des métaux soumis à un rayonnement électromagnétique. Par la suite, je présenterai plus en détail les plasmons afin d'identifier leur origine, leurs caractéristiques et surtout les paramètres qui les influencent. Enfin, avant la conclusion de ce chapitre, je finirai dans une troisième partie par présenter différents effets d'exaltations du champ électromagnétique avec *l'effet d'antenne*, *l'effet paratonnerre* et les *effets de couplage*.

---

<sup>1</sup>Dans ce manuscrit, la diffusion Raman exaltée de surface sera appelée par son acronyme anglais **SERS** de Surface-Enhanced Raman Scattering

## 1.1 PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET OPTIQUES DES MÉTAUX

Le but de cette partie est la compréhension des propriétés optiques de la matière. Pour cela, on utilisera d'abord l'électromagnétisme avec les équations de Maxwell puis la physique du solide. Pour une lecture plus agréable, je ne présente ici que les principaux résultats des calculs. Le lecteur pourra trouver un calcul plus détaillé notamment dans l'ouvrage *Classical electrodynamics* écrit par J.D. Jackson [1975].

### 1.1.1 Electrodynamic classique dans les métaux

Dans un premier temps, présentons les équations fondamentales de l'électrodynamique classique qui régissent les champs électromagnétiques en présence de charges dans un matériau : *les équations de Maxwell dans les milieux* :

$$\text{Div } \vec{B} = 0 \quad (1.1)$$

$$\text{Div } \vec{D} = \rho_{\text{libre}} \quad (1.2)$$

$$\vec{\text{Rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.3)$$

$$\vec{\text{Rot}} \vec{H} = \vec{j}_{\text{libre}} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.4)$$

Ces équations décrivent la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu en liant le champ électrique  $\vec{E}$ , le champ<sup>2</sup> magnétique  $\vec{H}$ , l'induction magnétique  $\vec{B}$  et le déplacement électrique  $\vec{D}$ . La permittivité relative représente la réponse en polarisation du milieu soumis à un champ électrique<sup>3</sup>. La perméabilité représente la réponse d'un milieu au champ magnétique<sup>4</sup>. De plus, étant donné que l'on se place dans le cadre de l'étude des métaux qui ont des électrons libres, interviennent également le courant électrique libre  $\vec{j}_{\text{libre}}$  et la densité de charges  $\rho_{\text{libre}}$ . Les vecteurs des champs excitateurs, électrique et magnétique ( $\vec{E}$  et  $\vec{H}$ ) sont également reliés aux autres vecteurs ( $\vec{D}$  et  $\vec{B}$ ) par les relations constitutives :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (1.5)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (1.6)$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\mu_0$  la perméabilité du vide,  $\vec{P}$  la polarisation électrique et  $\vec{M}$  la magnétisation.

<sup>2</sup>Les dénominations champ et induction magnétique ( $\vec{B}$  et  $\vec{H}$ ) ne sont pas identiques dans tous les ouvrages et peuvent être échangés.

<sup>3</sup> $\epsilon_0$ (permittivité du vide) =  $8,854187 \cdot 10^{-12} \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$

<sup>4</sup> $\mu_0$ (perméabilité du vide) =  $4\pi \cdot 10^{-7} \text{H} \cdot \text{m}^{-1}$

Par ailleurs, on peut simplifier les équations 1.2 et 1.6 en prenant  $\rho = 0$  quand il n'y a pas d'accumulation de charges dans le métal et  $\vec{M} = \vec{0}$  quand le milieu ne peut pas garder sa magnétisation. Pour décrire complètement le système, il reste à introduire la loi d'Ohm (eq.1.7) reliant  $\vec{j}$  à  $\vec{E}$  et à définir la polarisabilité du milieu reliant  $P$  à  $\vec{E}$  (eq.1.8) :

$$\vec{j}_{libre} = \sigma \vec{E} \quad (1.7)$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.8)$$

où les coefficients phénoménologiques  $\sigma$  et  $\chi$  représentent respectivement la conductivité et la susceptibilité électrique du milieu. Ces derniers paramètres peuvent être reliés à la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  du milieu. Pour cela, on commence par faire l'hypothèse harmonique, c'est à dire que tous les champs sont proportionnels à  $e^{-i\omega t}$ , ce qui donne pour le champ électrique, la notation suivante :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t} \quad (1.9)$$

Ensuite, si on considère la relation  $\epsilon_0 \mu_0 = 1/c^2$  (avec  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide) et que l'on introduit l'équation 1.9 dans l'équation de Maxwell 1.4 alors dans le cas d'un matériau non magnétique, on arrive à :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_r + \frac{i\sigma(\omega)}{\omega\epsilon_0} \quad (1.10)$$

où  $\epsilon_r$  qui représente la partie réelle de la constante diélectrique du matériau, est la permittivité relative du milieu qui inclut la contribution des électrons de liaison à la polarisabilité et prend une valeur égale à 1 si seuls les électrons de la bande de conduction contribuent à la fonction diélectrique.

De plus,  $\epsilon(\omega)$ , permet de décrire les *propriétés optiques du métal*, notamment ses coefficients d'absorption et de diffusion ainsi que sa fréquence plasma. Si  $\epsilon(\omega)$  nous renseigne sur les propriétés d'un milieu, ici un métal, en revanche la constante diélectrique ne renseigne pas sur la description microscopique de l'interaction onde électromagnétique-métal. Pour cela, on dispose d'un modèle simple datant du début du XX<sup>e</sup> siècle : *le modèle de Drude-Sommerfeld*<sup>5</sup>.

### 1.1.2 Le modèle de Drude-Sommerfeld

Le modèle a été proposé par Drude en 1908 et corrigé par Sommerfeld un quart de siècle plus tard en remplaçant la distribution de Maxwell-Boltzmann par celle

<sup>5</sup>Aussi appelé *modèle de Drude-Lorentz*

de Fermi-Dirac exigée par le principe d'exclusion de Pauli pour les électrons. La théorie de Drude décrit les mécanismes d'interaction des électrons à l'intérieur du métal. Dans ce modèle, le métal est considéré comme un gaz d'électrons libres<sup>6</sup> évoluant dans *un réseau d'ions métalliques lourds et immobiles*. Dans son modèle, Drude a appliqué la théorie cinétique des gaz aux électrons. Ils sont considérés comme libres et indépendants. Le mouvement de tout le nuage électronique est ainsi la moyenne des mouvements des électrons individuels. En utilisant le principe fondamental de la dynamique en mécanique classique, on peut décrire le mouvement d'un électron avec l'équation 1.11 où  $m_e$  représente la masse effective de l'électron (prenant en compte la présence de charges positives dans le milieu),  $\mu$  est la vitesse de l'électron et  $e$  la charge de l'électron :

$$m_e \frac{d\mu}{dt} + m_e \Gamma \mu = -e \vec{E} \quad (1.11)$$

Le second terme,  $m_e \Gamma \mu$ , est modélisé par une force de viscosité, et représente différentes interactions comme les collisions inélastiques des électrons libres mais aussi le couplage phonon-électron, les défauts, les impuretés, etc. [Alvarez et al. 1997].  $\Gamma$  est la constante d'amortissement correspondante à cette viscosité. Le troisième terme,  $-e \vec{E}$ , est la force due au champ électrique extérieur appliqué sur le matériau. Comparée à cette dernière, la force du champ magnétique peut être considérée comme négligeable aux fréquences qui nous intéressent. Cette approximation est justifiée car les électrons se déplacent très lentement comparativement à la lumière. On pose  $\vec{E}$  et  $\mu$  de la forme  $E(\omega) = E_0 \exp(-i\omega t)$  et  $\mu = \mu_m \exp(-i\omega t)$ , l'équation 1.11 devient :

$$(-i\omega m_e + m_e \Gamma) \mu_m \exp(-i\omega t) = -e E_0 \exp(-i\omega t) \quad (1.12)$$

et

$$\mu_m = \frac{-e}{m_e \Gamma - i\omega m_e} E_0 \quad (1.13)$$

$j$  le courant électrique s'exprimant comme la résultante du mouvement de tous les électrons, avec  $n$  la densité d'électrons, on en déduit :

$$j = -en\mu = \frac{ne^2}{m_e \Gamma - i\omega m_e} E_0 = \sigma(\omega) E_0 \quad (1.14)$$

avec

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{m_e \Gamma - i\omega m_e} \quad (1.15)$$

---

<sup>6</sup>les électrons de conduction

En posant la valeur de  $\sigma(\omega)$  obtenue en expression 1.15 dans l'expression 1.10 on obtient :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_r - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (1.16)$$

$$= \epsilon_r - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (1.17)$$

$$\text{avec} \quad \omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (1.18)$$

où  $\omega_p$  est appelé *fréquence plasma* du métal. On peut remarquer que pour les fréquences de la gamme du visible, on a  $\omega \gg \Gamma$ . On peut alors exprimer les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique sous la forme :

$$\Re(\epsilon(\omega)) = \epsilon_1(\omega) \approx \epsilon_r - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{et} \quad \Im(\epsilon(\omega)) = \epsilon_2(\omega) \approx \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega^3} \quad (1.19)$$

### 1.1.3 Réponse optique des métaux

De manière générale, les métaux possèdent deux types d'électrons, ceux de coeur (ou de valence) et ceux de la bande de conduction (*sp*)<sup>7</sup>. Ces derniers peuvent être excités dans le visible et dans l'infrarouge. Dans ce domaine de fréquence, les électrons de conduction dans les métaux peuvent être considérés comme quasi libres, en première approximation, donc indépendants du noyau atomique. On peut alors considérer les métaux comme étant constitués d'un gaz d'électrons. Les densités des ions positifs et des électrons de conduction du métal sont égales et occupent le même volume ; ils forment ce que l'on appelle un plasma électronique<sup>8</sup>. Quand un métal est illuminé par une onde électromagnétique, le champ électrique provoque des oscillations transversales<sup>9</sup> des électrons du plasma qui sont appelées *plasmons* (voir fig.1.1).

Ces oscillations de plasma engendrent des modifications de la densité du gaz électronique, ce qui modifie localement la neutralité du système et met en jeu des forces de rappel coulombiennes. Ces forces coulombiennes agissant à longue distance, On a donc des oscillations collectives d'électrons. Sous certaines conditions, ces oscillations peuvent entrer en résonance avec une onde électromagnétique extérieure. On parle alors de : *résonance plasmon*.

Cependant, décrire les propriétés optiques des métaux à partir du modèle de Drude, c'est-à-dire en faisant intervenir seulement la réponse des électrons libres,

<sup>7</sup>pour les métaux nobles

<sup>8</sup>densité :  $n_e = 10^{23} \text{cm}^{-3}$

<sup>9</sup>Oscillations perpendiculaires au plan défini par la surface

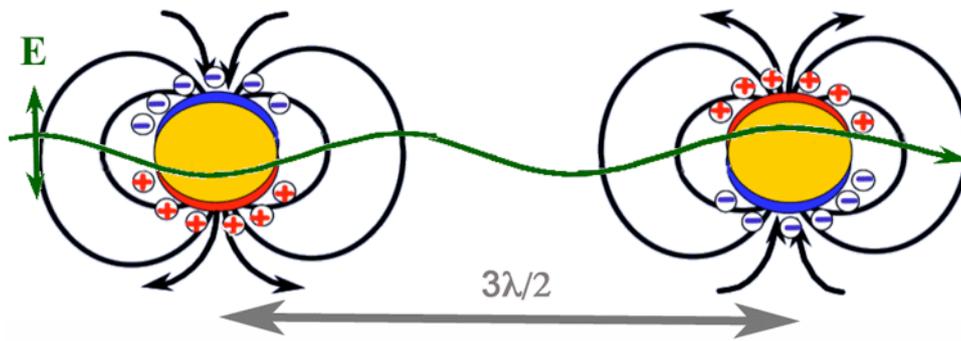


FIG. 1.1 – Vue schématique de la polarisation de deux particules métalliques lors de l'excitation par un champ électrique oscillant avec création d'un plasmon.

n'est plus valable pour les métaux nobles où les électrons liés (électrons de valence) jouent un rôle dans l'interaction onde électromagnétique/métal. On peut voir sur la figure 1.2 la structure de bande des métaux nobles pour un solide massif.

Des transitions interbandes des niveaux de coeur peu profonds appartenant à la bande  $d$  vers des niveaux de la bande de conduction  $sp$  situés au dessus du niveau de Fermi sont mises en jeu à partir d'un seuil d'énergie  $\hbar\omega_{ib}$ . Ce seuil est suffisamment bas pour être atteint avec des photons, dans le domaine spectral du visible et du proche UV. Il n'est donc pas possible d'exciter des plasmons au dessus de ce seuil d'énergie interbande égale à environ 2eV pour l'or et 4eV pour l'argent. L'énergie électromagnétique est absorbée par la transition, ce qui se traduit par une augmentation de la partie imaginaire de la permittivité relative. Toujours sur la même figure 1.2, on peut remarquer aussi l'existence de transitions intrabandes qui contribuent, avec les transitions interbandes, à la désexcitation *non-radiative* du plasmon par la création de paires électron-trou.

## 1.2 PLASMONS DE SURFACE LOCALISÉS

Nous venons de voir que la réponse optique d'un métal noble soumis à une onde électromagnétique est guidée par sa fonction diélectrique et qu'elle est caractérisée entre autre, par l'apparition d'oscillations collectives et transversales des électrons de conduction : les plasmons. Il existe différentes sortes de plasmons : les plasmons de volume et les plasmons de surface qui peuvent être délocalisés ou localisés. Ces derniers aussi appelés *plasmons particules* [Sonnichsen 2001] sont ceux auxquels nous

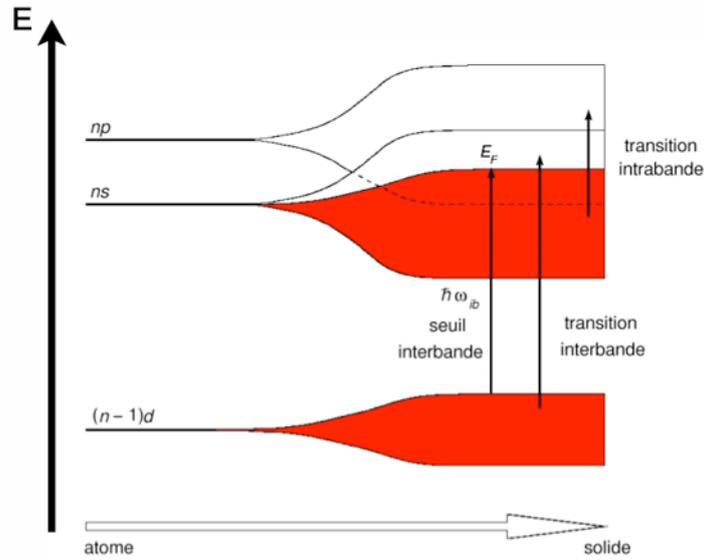


FIG. 1.2 – Schéma représentant l'évolution de la structure électronique caractéristique des métaux nobles, allant des niveaux discrets d'énergie de l'atome vers les bandes d'énergie à l'état massif. Les deux types de transitions schématisées (intrabande et interbande) correspondent à des énergies de photons dans les domaines de l'IR, du visible ou du proche UV.  $\hbar\omega_{ib}$  désigne l'énergie du seuil des transitions interbandes.

nous intéresserons plus particulièrement dans cette thèse notamment lors de l'étude de l'exaltation du champ électromagnétique par des nanostructures métalliques. Je commencerai par introduire et présenter les plasmons dans leur ensemble. Ensuite, je m'attarderai davantage sur les plasmons particules en détaillant leurs caractéristiques.

### 1.2.1 Introduction et généralités

#### Les plasmons de volume

Les plasmons de volume sont des oscillations de plasma quantifiées dans le volume d'un métal. Ces oscillations sont dues à l'existence de fluctuations spatiales et temporelles de la densité moyenne des charges dans le métal. Le quantum d'énergie associé à une oscillation élémentaire et qui constitue le plasmon de volume est défini par l'équation 1.20 :

$$\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\frac{ne^2}{m_e\epsilon_0}} \tag{1.20}$$

où :

- n est la densité d'électrons

- $e$ , la charge de l'électron
- $m_e$ , la masse de l'électron
- $\epsilon_0$ , la constante diélectrique du vide

Les plasmons de volume peuvent être excités lorsqu'un électron traverse un film mince métallique ou se réfléchit sur ce film, mais ne peuvent se coupler avec la lumière.

### Les plasmons de surface délocalisés

Les plasmons de surface ont été découverts par Ritchie en 1957 [Ritchie 1957]. Ces modes électromagnétiques sont la conséquence d'une oscillation transversale de la densité de charges due au mouvement collectif des électrons situés à la surface du métal. On associe à chaque configuration du champ électromagnétique, conséquence directe de ces oscillations, un mode propre. Ces résonances sont directement liées à la présence d'une interface métal-diélectrique. Deux types de plasmons de surface peuvent être excités : les *plasmons de surface délocalisés* et les *plasmons de surface localisés* ou *LSP*<sup>10</sup>. On les distingue principalement par leur longueur de propagation. Comme leur nom l'indique, les plasmons localisés sont en fait confinés à l'échelle d'une nanoparticule métallique, c'est à dire sur des distances nanométriques. A l'inverse, les plasmons de surface délocalisés, apparaissent à la surface de films minces métalliques. Ils peuvent se propager sur des distances de plusieurs micromètres. En appliquant aux équations de Maxwell les conditions de continuité des différentes composantes du champ à l'interface, on peut établir les modes d'excitation des plasmons de surface délocalisés [Raether 1988]. En négligeant le terme d'amortissement présent dans l'expression de la constante diélectrique du métal ( $\epsilon_m$ ) donnée par le modèle de Drude, on peut établir la relation de dispersion des plasmons de surface délocalisés se propageant dans la direction  $x$  :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_0}{\epsilon_m + \epsilon_0}} \quad (1.21)$$

Comme on peut le voir sur la figure 1.3.a, aux petites valeurs de  $k_x$ , la courbe de dispersion des plasmons de surface tend à s'approcher de la droite de lumière dans l'air ( $k = \frac{\omega}{c}$ ) sans jamais la couper. La relation de dispersion se situant en dessous de cette droite, les vecteurs d'ondes susceptibles d'exciter les plasmons doivent être de norme supérieure à  $\omega/c$ . Les plasmons de surfaces délocalisés ne peuvent donc pas se coupler directement avec la lumière et les modes de résonance de ces plasmons

<sup>10</sup> de l'anglais *Localized Surface Plasmon*

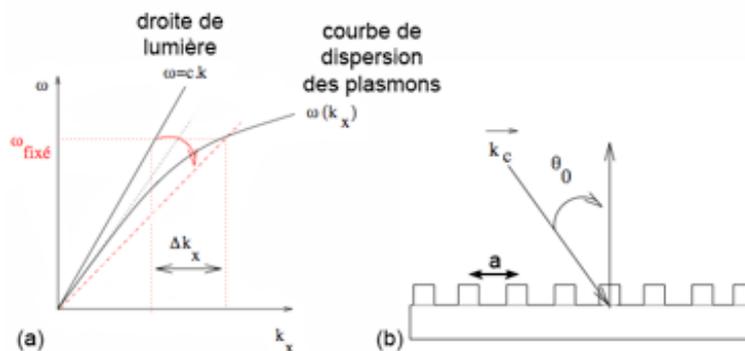


FIG. 1.3 – (a) Graphique représentant la droite de lumière et la courbe de dispersion du plasmon. (b) Représentation schématique du couplage réseau dont la conséquence sur le vecteur d'onde est visible en (a) avec la droite rouge en pointillée.

sont non radiatifs. En d'autres termes, ils ne peuvent être excités directement par des photons se propageant dans l'espace libre.

Une des méthodes pour coupler les plasmons de surface avec une onde électromagnétique incidente, est de modifier le vecteur d'onde de l'onde excitatrice par l'intermédiaire d'un réseau. Lorsqu'une onde illumine un réseau de pas  $a$  sous un angle d'incidence  $\theta_0$  (Figure 1.3.b), les composantes du vecteur d'onde associé peuvent s'exprimer ainsi :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sin \theta_0 \pm \Delta k_x \tag{1.22}$$

avec  $\Delta k_x = \frac{2n\pi}{a}$  ( $n$  entier) induit par la rugosité périodique du film. Le terme  $\Delta k_x$  permet l'accord de phase nécessaire au couplage entre le plasmon et l'onde lumineuse incidente. En effet, si la norme du vecteur d'onde  $\vec{k}_x$  est augmentée de  $\Delta k_x$ , alors il se produit un couplage entre la lumière et le plasmon (Figure 1.3.a). Cette méthode a été validée expérimentalement par Y. Teng et E. Stern [Teng et Stern 1967]. La résonance plasmon associée peut être élargie et décalée lorsque les plasmons de surface se découplent ou excitent d'autres plasmons de surface par diffraction [Barnes et al. 1996].

### 1.2.2 Plasmons de surface localisés

Ils se distinguent des autres plasmons (volume et délocalisés) par certaines propriétés :

- Il existe un nombre dénombrable de modes propres pour une géométrie donnée.

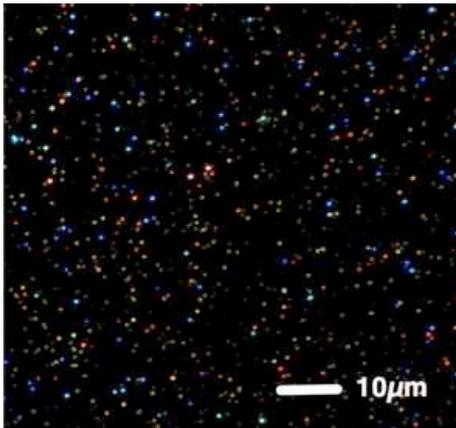


FIG. 1.4 – Image en champ sombre d'un ensemble de particules métalliques dispersées aléatoirement. Chaque couleur correspond à une résonance plasmon particulière.

- Ces plasmons de surface localisés sont radiatifs et peuvent être couplés directement avec la lumière.
- Ils présentent un confinement de champ électromagnétique au voisinage des particules.

L'étude des plasmons de surface localisés a notamment pour objectif d'examiner les effets de taille, de forme et de nature des particules sur la résonance plasmon. Par ailleurs, on notera que la présence d'un substrat influence la position et la largeur de la résonance plasmon. Pour caractériser expérimentalement les plasmons de surface, il existe différentes méthodes qui sont présentées dans le prochain paragraphe.

### Caractérisation expérimentale des plasmons particule

Une façon de mettre en évidence les résonances plasmons en champ lointain consiste à mesurer les sections efficaces de diffusion ou d'absorption du matériau. La diffusion est liée à l'hétérogénéité de l'objet. En effet, les charges électriques (électrons, protons) oscillent en réponse au champ électrique excitateur et rayonnent une énergie électromagnétique suivant le *diagramme de diffusion*<sup>11</sup> de la particule dépendant de la répartition dans l'espace de ces charges. On peut donc, par exemple, caractériser les plasmons de surface par la diffusion des particules avec de la spectroscopie en champ sombre. Il est aussi possible de faire de l'imagerie en champ sombre pour faire une simple vérification visuelle en regardant les particules *s'allumer* comme illustrer sur la figure 1.4. Par exemple, pour une particule ayant une résonance plasmon vers 650 nm, on observera une couleur rouge.

Par ailleurs, une partie de l'énergie est emmagasinée, c'est le phénomène d'absorption. Les phénomènes de *diffusion* et d'*absorption* forment l'*extinction*. Les courbes

<sup>11</sup>Représentation graphique de la distribution spatiale de l'intensité de la lumière diffusée par une particule

d'extinction présentent alors un maximum à la longueur d'onde de résonance du plasmon de surface. C'est cette technique que j'ai mise en oeuvre au laboratoire pour caractériser les plasmons de surface localisés dans mon étude sur le SERS. Cette technique est détaillée au paragraphe 3.1.2. Les termes de diffusion et d'absorption se définissent théoriquement à l'aide de la *théorie de Mie*.

### Amortissement et temps de vie des plasmons de surface

Pour une particule isolée, la largeur à mi-hauteur  $\Delta\omega$  de la résonance est due à un élargissement homogène et reflète la durée de vie des plasmons de surface  $\tau_{pl}$  [Lamprecht et al. 2000]. Expérimentalement, la durée de vie est déterminée par la largeur à mi-hauteur des spectres d'extinction en utilisant la relation :

$$\Delta\omega \cdot \tau_{pl} = 1 \quad (1.23)$$

Il est à noter également que  $\tau_{pl}$  dépend fortement de la périodicité du réseau de particules comme on le verra dans la suite, en section 1.3.3. En ce qui concerne l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la résonance plasmon, de multiples phénomènes vont intervenir en fonction de la taille des particules. Les effets intrinsèques ne dépendent pas de l'environnement de la particule et, dans la plupart des cas, conduisent à un élargissement de la bande de résonance lorsque la taille diminue. 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. La décohérence du plasmon par relaxation de l'excitation collective en création de paires électron-trou incohérentes entre elles, participe également à la limitation de la durée de vie du plasmon. Ce phénomène qui est connu sous le nom de *Landau damping* se traduit par un élargissement et un amortissement de la bande de résonance plasmon suivant une loi en  $1/r$  [Yannouleas et Broglia 1992],  $r$  étant la taille caractéristique de la molécule.

Parallèlement à ces processus, des phénomènes dépendant de l'environnement des particules sont aussi susceptibles d'influencer la largeur de la bande de résonance ; ces derniers sont alors dits *extrinsèques*. Citons l'exemple du *Chemical Interface Damping* qui est à l'origine d'une limitation de la durée de vie de l'excitation collective due à son interaction avec la matrice.

Tous les phénomènes mentionnés ont des effets sur la résonance plasmon de surface de chaque particule individuellement. Si, comme dans le cas de l'or, la position de la résonance plasmon varie avec la taille, alors la largeur de la bande de réso-



FIG. 1.5 – Coupe de Lycurgus, du IV<sup>e</sup> avant J.C, actuellement au British Museum, à Londres. La couleur provient des particules métalliques dispersées dans le verre. (a) Quand la lumière traverse la coupe, elle apparaît rouge. (b) Si la lumière est réfléchiée par la surface, la coupe apparaît verte.

nance correspondant à la somme des réponses individuelles n'est plus homogène et dépend de la distribution de tailles. Ainsi, la largeur à mi-hauteur peut donner une information sur l'homogénéité de l'échantillon.

### Théorie de Mie

A partir des sections efficaces de diffusion et d'absorption des particules, Mie a développé une théorie pour expliquer par exemple la couleur rouge d'une solution d'eau contenant des particules d'or de 40 nm de diamètre ou encore la couleur de la coupe de Lycurgus (voir Figure 1.5).

Mie a établi l'équation de propagation du champ électromagnétique dans une sphère incluse dans un milieu homogène et en a développé les modes propres. La section efficace de diffusion ( $C_{\text{diff}}$ ) représente le rapport de la puissance diffusée sur la puissance incidente par unité de surface. La section efficace d'absorption ( $C_{\text{abso}}$ ) représente le rapport de la puissance absorbée sur la puissance incidente par unité de surface. Ces expressions se simplifient lorsque l'on traite de particules de très petites tailles devant la longueur d'onde. On néglige dans ce cas les termes multipolaires pour ne tenir compte que des termes dipolaires électriques.

$$C_{\text{abso}} = 4x\pi a^2 \Im \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \quad (1.24)$$

$$C_{\text{diff}} = \frac{8}{3}\pi a^2 x^4 \left| \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right|^2 \quad (1.25)$$

$$x = \frac{2\pi na}{\lambda} \quad (1.26)$$

où

- $n$  est l'indice du milieu environnant
- $\lambda$  est la longueur d'onde de la source de lumière incidente
- $a$  est le rayon de la sphère

–  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$  est la constante diélectrique du métal constituant la sphère.

La partie imaginaire  $\epsilon''$  est très faible devant la partie réelle de la constante diélectrique  $\epsilon' \gg \epsilon''$  pour certain métaux comme l'argent sur certaines plages de fréquence. Dans ce cas, on observe alors une résonance (plasmon de surface localisé) à une longueur excitatrice pour laquelle le dénominateur des équations 1.24 et 1.25 tend vers 0, c'est à dire pour  $\epsilon' = -2$ . Toutefois, pour l'or, on trouve une longueur d'onde de résonance de 499 nm, alors qu'elle est trouvée à 514 nm en utilisant les constantes diélectriques de H. Hagemann [Hagemann et al. 1975]. Cela signifie que notre approximation n'est pas correcte. En effet, dans le cas de l'or,  $\epsilon''$  n'est pas négligeable devant  $\epsilon'$  contrairement à l'argent.

Pour finir, on applique surtout la théorie de Mie pour des sphères car, dès que la forme de la particule perd son degré de symétrie, les solutions sont beaucoup plus compliquées. On a alors recourt à des méthodes numériques. En effet, dans le cas d'une sphère, les solutions s'écrivent sous la forme de fonctions de Bessel, ce qui n'est plus possible pour des particules à degré de symétrie plus faible.

### Effet de taille, de volume et de forme

**Les causes** Cette partie décrit les principaux phénomènes qui régissent l'évolution des caractéristiques de la résonance plasmon en fonction de la taille des particules. D'un point de vue phénoménologique, la compétition entre les contributions de la surface et du volume aux propriétés optiques des particules aboutit à leur évolution selon une loi en  $1/R$ . La surface constitue donc une composante essentielle des effets de taille qui affectent les propriétés optiques des particules, et donc tout particulièrement les caractéristiques de la résonance plasmon de surface. Ainsi pour les métaux nobles nous avons deux contributions différentes : *le spill-out* et les électrons de coeur.

Le spill-out est un phénomène quantique qui correspond à l'extension du nuage électronique hors des limites physiques du volume ionique de la particule<sup>12</sup>. Ce dernier est décrit par une distribution homogène de charges positives à bord droit. Le spill-out a pour effet de diminuer la densité électronique moyenne dans la particule et la fréquence plasma  $\omega_p$  qui en dépend. A ce phénomène de spill-out, il faut aussi prendre en considération pour les métaux nobles la présence des électrons de coeur ; qui, comme on l'a vu dans la partie 1.1.3, interagissent avec la bande de conduction. En effet, les électrons *d* vont affecter l'oscillation collective des électrons *s* en écran-

<sup>12</sup>appelé dans certains ouvrages : le *Jellium*

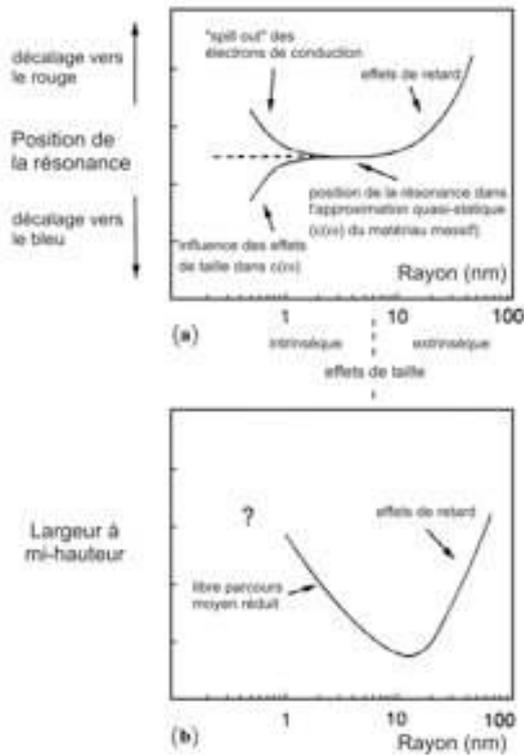


FIG. 1.6 – Variation, en fonction de la taille de la particule, de la position de la résonance plasmon (a) et de sa largeur à mi-hauteur (b). Extrait de Vollmer et Kreibitz [1995].

tant les interactions coulombiennes entre électrons. Toutefois, les électrons de coeur ayant des fonctions d'onde très localisées, l'écrantage du potentiel coulombien ne s'étend pas jusqu'au bord de la nanoparticule [Liebsch 1993], formant ainsi sous la surface une peau de polarisabilité réduite où les effets de cet écrantage sont pratiquement inexistantes. La présence d'une peau, sous la surface de la nanoparticule, dans laquelle les interactions ne sont pas écrantées et où la polarisabilité est moindre, se traduit par un déplacement de la pulsation de résonance plasmon vers les grandes énergies (effet contraire à celui du spill-out). En supposant que l'extension des fonctions d'onde des électrons de coeur ne varie pas avec la taille des particules, la peau dont l'épaisseur est alors constante voit son influence sur la réponse optique augmenter lorsque la taille diminue, c'est-à-dire lorsque le rapport surface/volume augmente. L'évolution de la position de la résonance plasmon quand la taille des particules diminue résulte donc de la compétition entre deux effets antagonistes provenant, pour l'un, du débordement des électrons de conduction au-delà des limites du volume ionique (déplacement vers les basses énergies), et pour l'autre, de la faible extension des fonctions d'onde des électrons de coeur (déplacement vers les hautes énergies). Le résultat de cette compétition aboutit, pour des particules d'or [Palpant et al. 1998] de tailles décroissantes, à un déplacement vers les grandes énergies (ou vers les petites longueurs d'onde) de la bande plasmon.

Le spill-out et l'effet de peau ont donc des effets contraires sur le décalage de la résonance plasmon. Nous venons de voir que la taille d'une particule influence fortement la position et la largeur de la résonance plasmon. Ceci est résumé sur la figure 1.6 extraite de [Vollmer et Kreibig 1995]. Les causes de ces variations sont différentes selon la gamme de tailles de la particule. Une autre façon de percevoir ce décalage vers le rouge quand la taille des particules augmente est que la partie réelle de la constante diélectrique  $\epsilon$  de notre matériau (or) décroît quand la fréquence  $\omega$  du rayonnement augmente.

**Les effets** Les particules ont des dimensions finies dans les trois directions, il existe donc pour chaque particule trois résonances correspondant aux trois directions latérales (Ox), (Oy) et (Oz). Toutefois dans le cas des particules de haute symétrie comme la sphère, ces trois résonances ont la même énergie : on dit qu'elles sont dégénérées. C'est en passant d'une forme très symétrique comme la sphère à une autre géométrie qui l'est moins comme le nanobâtonnet, qu'il y a une levée de dégénérescence au niveau des résonances plasmon suivant les trois axes. Ces effets du changement de forme ont été étudiés notamment par Johan Grand [Grand 2004] et Laurent Billot [Billot 2005].

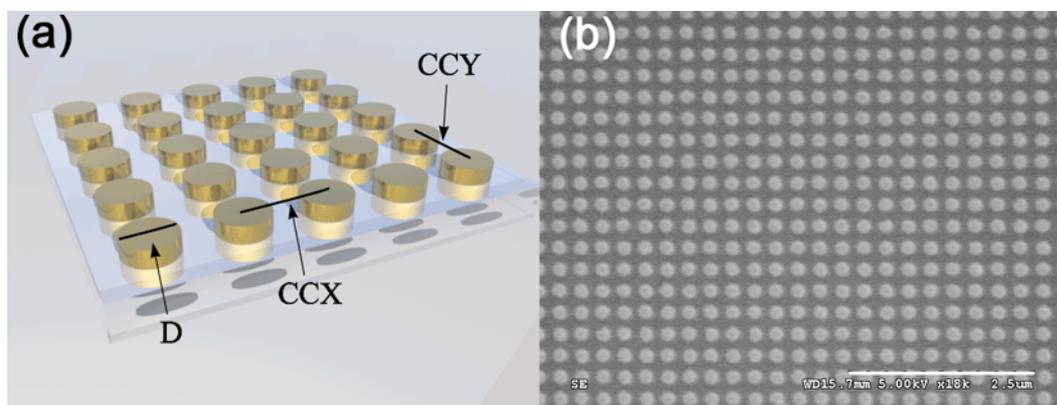


FIG. 1.7 – (a) Image d'un réseau de plots sur une lame de verre. (b) Images MEB de réseaux de plots d'or faites par lithographie électronique. Extrait de Billot [2005]

Afin d'illustrer, les effets de taille et de volume, j'ai extrait de la thèse de Laurent Billot [Billot 2005], la figure 1.8 représentant l'évolution de la résonance plasmon en fonction du diamètre des particules et de leur hauteur. On remarquera que l'échantillon sur lequel sont faites les mesures est un réseau de plots d'or cylindriques déposés sur une lame de verre comme illustré à la figure 1.7 a et b. Cela signifie qu'en incidence normale, les résonances plasmon suivant (Ox) et (Oy) sont dégénérées.

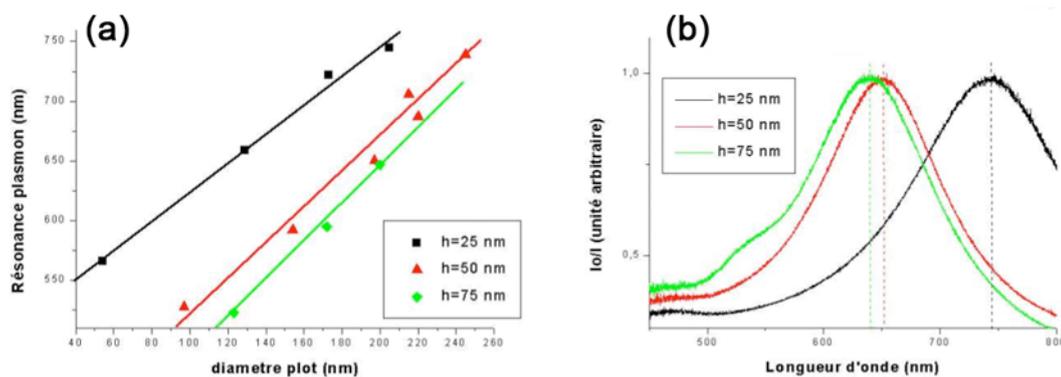


FIG. 1.8 – (a) Evolution de la position de la résonance plasmon en fonction du diamètre des plots pour trois hauteurs différentes :  $h=25$  nm, 50 nm, 75 nm. (b) Spectres d'extinction pour un réseau de plots de périodicité de 300 nm et de diamètre moyen 200 nm en fonction de la hauteur des particules. Extrait de Billot [2005]

La figure 1.8 met en évidence l'effet de taille. Pour cet effet, nous observerons un décalage vers le rouge de la LSPR pour une augmentation de la taille de la particule. A partir de la figure 1.8.a, nous pouvons en déduire que la résonance plasmon est décalée vers les grandes longueurs d'onde (décalage vers les basses énergies) en augmentant le diamètre des plots. De plus, il a été établi que sur cette gamme de longueur d'onde, la variation de la position de la résonance plasmon est linéaire par rapport au diamètre des plots. L'existence de légères différences entre les pentes en fonction de la hauteur peut s'expliquer par un confinement plus important des plasmons de surface dans la particule.

Finalement, on a pu voir que la taille des nanoparticules (quelqu'en soit la forme) est un paramètre primordial au niveau de l'interaction lumière particule métallique. En effet, en faisant varier seulement la taille des nanoparticules, on peut décaler la résonance du plasmon de surface. Comme le montre la figure 1.9, il est possible de faire varier la résonance plasmon sur toute la gamme du visible et du proche IR.

### Les plasmons d'ordres supérieurs

L'apparition de résonances plasmons d'ordres supérieurs est la conséquence directe de l'augmentation de la taille des particules. Si pour de petites particules l'ordre dipolaire est suffisant pour décrire le potentiel (la répartition de charges) autour de la particule, cela n'est pas le cas quand la taille de la particule augmente. En effet, quand la longueur de la particule devient plus grande que la longueur d'onde d'excitation alors pour décrire au mieux le plasmon de surface il faut introduire les ordres supérieurs. Pour des raisons de symétrie, ces ordres supérieurs ne sont

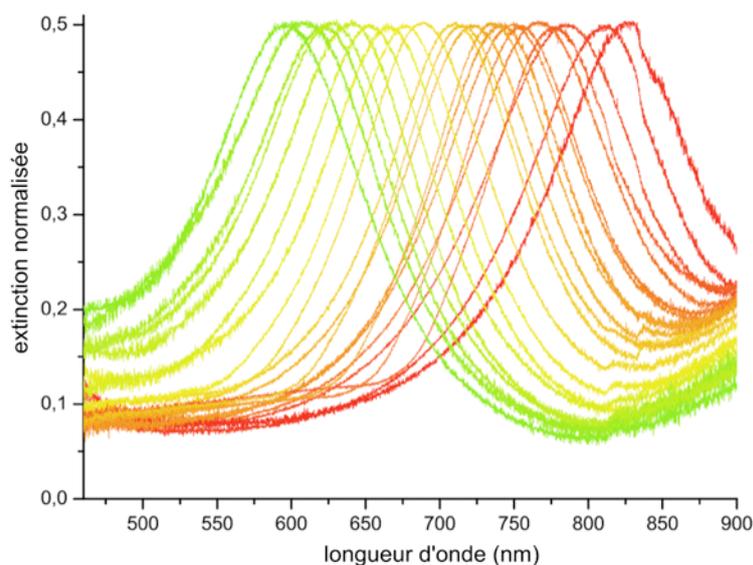


FIG. 1.9 – Spectres d'extinction normalisés de nanobâtonnets en or de largeur constante et de longueur différente. Extrait de Grand [2004].

pas tous visibles. Afin de pouvoir se représenter au mieux ces ordres supérieurs de résonance, on peut assimiler le plasmon à une onde stationnaire à la surface de la particule. Les premiers ordres actifs suivant les conditions de symétrie sont représentés sur la figure 1.10.

Plaçons-nous maintenant, dans des conditions pour lesquelles la réponse optique de la nanoparticule, c'est à dire la position de la résonance plasmon, ne dépend que de sa longueur. Ce qui signifie que la largeur, la hauteur et la distance entre particules sont gardées constantes. Nous pouvons alors constater sur la figure 1.11 que l'efficacité de l'excitation des plasmons de nature dipolaire augmente avec la longueur des nanobâtonnets [Billot 2005]. Pour une longueur de nanoparticule supérieure ou égale à  $L = 220$  nm, nous pouvons observer l'apparition de bandes supplémentaires dans les spectres d'extinction. Ces bandes supplémentaires sont en fait les modes plasmon d'ordres supérieurs<sup>13</sup>. Ceux-ci ont déjà été observés par J.R. Krenn sur des réseaux de nanobâtonnets en argent [Krenn et al. 2000]. De plus, le confinement des champs à proximité des nanobâtonnets dépend fortement de l'ordre du plasmon de surface dans ce type de particule [Krenn et al. 2000]. G. Schider montra qu'il était possible de reconstruire la relation de dispersion d'un film mince d'or ou d'argent de hauteur  $h$  en assignant des ordres différents aux résonances plasmon mesurées sur des nanoparticules de forme ellipsoïdale de hauteur comparable [Schider et al.

<sup>13</sup>appelés aussi :plasmons *multipolaires*

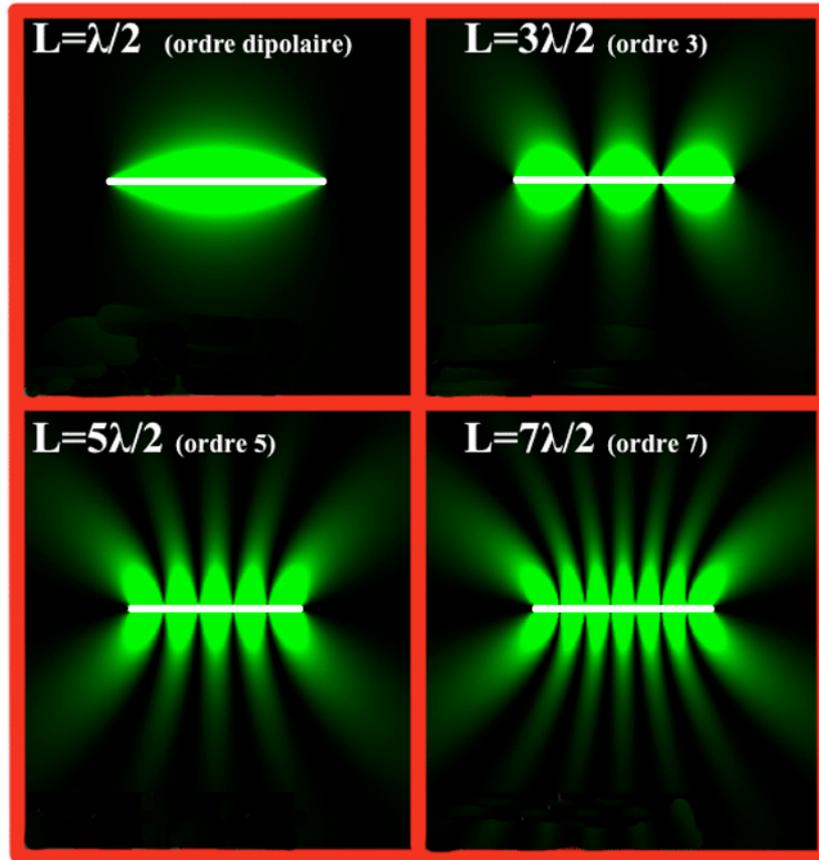


FIG. 1.10 – Représentation de la densité d'énergie électromagnétique le long d'un nanobâtonnet de longueur  $L$  pour l'ordre dipolaire et les 3 premiers ordres impairs supérieurs du plasmon.

2003]. Enfin, J.R. Krenn et G. Laurent ont montré que seuls les modes d'ordre impair pouvaient être excités en incidence normale alors que les modes d'ordre pair pouvaient être excités de manière résonante en inclinant l'échantillon d'un certain angle [Laurent et al. 2005a].

De plus, nous pouvons observer un décalage vers le rouge de la résonance plasmon lorsque la longueur des particules augmente. La figure 1.11 montre clairement qu'il existe une relation linéaire entre la résonance plasmon et la longueur des nanoparticules sur cette gamme de longueur d'onde. En partant du principe que seuls les modes impairs peuvent être observés en incidence normale, nous pouvons en déduire que l'ordre le plus élevé observé est l'ordre 7, ce qui est en accord avec les mesures effectuées par G. Laurent [Laurent et al. 2005a]. Enfin, nous constatons que le décalage vers le rouge est moins prononcé à mesure que l'ordre augmente. Par ailleurs, l'augmentation de la longueur de la particule, augmente les retards de phase et donc diminue l'intensité des ordres supérieurs [Martin et al. 2001].

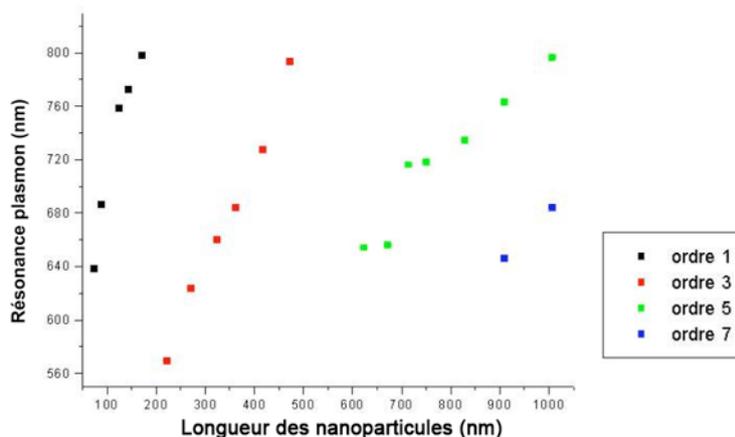


FIG. 1.11 – Position de la résonance plasmon de réseaux de nanofils en fonction de leur longueur. Extrait de Billot [2005].

### 1.3 EXALTATION DU CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE

Cette section introduit différents concepts sur l'exaltation de champ. On verra d'abord, en quoi consiste l'effet antenne et comment il peut s'appliquer à des nanostructures. Puis, j'introduirai l'effet paratonnerre et montrerai l'importance de cet effet dans l'exaltation de champ. Enfin, je présenterai les paramètres de couplage des plasmons de surface localisés en champ proche optique, ainsi qu'en champ lointain que l'on nomme aussi l'effet de réseau.

#### 1.3.1 Effet Antenne

Une antenne est définie par le dictionnaire de l'académie française comme *la partie d'un appareil radioélectrique destiné à émettre ou à recevoir les ondes électromagnétiques*. La définition standard de l'antenne pour la IEEE (*Institute of Electrical and Electronics Engineers*) est : *moyen pour recevoir et émettre les ondes radio*. En d'autres termes, l'antenne est l'intermédiaire entre l'espace libre et le matériau. De manière générale, ces définitions s'appliquent aux domaines des fréquences radio. Dans ce dernier cas, les longueurs d'onde varient de quelques centimètres jusqu'à quelques centaines de mètres et sont utilisées pour le transfert d'informations sur de longues distances.

Dans le spectre large des ondes électromagnétiques, la région du visible et du proche infra-rouge est d'un intérêt particulier puisque l'énergie de ces photons correspond aux transitions électroniques des molécules, voire aux vibrations des molécules ou des cristaux. Une autre propriété intéressante de la lumière visible ou IR est

qu'elle peut être transmise sur de longues distances sans perte importante d'énergie en utilisant un guide d'onde. Cette dernière caractéristique les rend intéressantes pour les télécommunications.

D'un point de vue classique, les ondes électromagnétiques, dont la lumière, sont créées par une distribution de courants dépendante du temps. Pour la création et la détection des ondes électromagnétiques, on utilise des conducteurs spécialement dessinés, appelés *antenne*. Toutes les antennes sont basées sur le principe que la distribution de courants dépendante du temps va émettre une radiation électromagnétique et que, inversement, les charges vont être accélérées dans le matériau conducteur quand une onde électromagnétique va interagir avec l'antenne. Une telle capacité d'inter-conversion entre champs propagatif et localisé, exalté à une longueur d'onde donnée dans le domaine du visible se révèle être un atout majeur pour la caractérisation optique [Kneipp et al. 1997, Hartschuh et al. 2003b], la manipulation [Xu et Käll 2002], et le transfert d'informations d'optique quantique [Krenn et al. 1999, Barnes et al. 2003, Maier et al. 2003] à l'échelle du nanomètre.

R.D Grober et al. [Grober et al. 1997] utilisèrent pour la première fois ce terme d'antenne dans un autre domaine que les télécommunications. Dans le domaine des micro-ondes, ils utilisèrent une antenne de type *noeud papillon* (ou en anglais *bow-tie*) comme sonde champ proche afin d'obtenir une résolution spatiale en dessous de la limite de diffraction et une transmission de l'ordre des 100%. L'article conclut que ce concept d'antenne peut être appliqué à la gamme du visible comme *sondes de champ proche optique*. Les premières études expérimentales sur les antennes optiques sont apparues quelques temps plus tard [Crozier et al. 2003, Farahani et al. 2005, Muhlschlegel et al. 2005]. La communauté internationale a porté un intérêt croissant aux *antennes* depuis le début des années 2000 et à l'heure actuelle, le terme *antenne optique* est très utilisé. Ainsi, on le retrouve dès que l'étude porte sur l'interaction lumière-particules métalliques. En effet, si à l'origine, le mot antenne a été utilisé pour désigner une structure métallique permettant le couplage entre le champ optique lointain et un guide d'onde, désormais le concept d'antenne est souvent utilisé lorsqu'il y a interaction entre une onde électromagnétique et une nanostructure métallique. Beaucoup pourraient considérer que dans ce cas, nous sommes relativement éloignés de la définition d'une antenne. En fait, comme cela a été mentionné au 1.2.2, une nanoparticule métallique permet un couplage entre un champ électromagnétique radiatif (lointain) et un champ électromagnétique non radiatif confiné à la surface de la particule : le plasmon de surface. C'est dans ce cadre que le concept de

*nanoantenne optique* sera utilisé dans la suite de ce manuscrit ; en s'appliquant aussi bien aux nanofils métalliques utilisés pour l'étude sur le SERS (chapitre 3), qu'à la pointe métallique utilisée pour l'étude sur la dépolarisation et le TERS (chapitre 5). De plus, du fait des dimensions mises en jeu dans le domaine optique, les nanostructures ont généralement une taille très inférieure à la longueur d'onde d'excitation et l'antenne est alors souvent assimilée à un *dipôle*. Dans le cadre de cette thèse, cette appréciation ne pourra pas toujours être prise en compte car les dimensions de nos nanostructures pourront être largement supérieures à la longueur d'onde d'excitation.

### **Antenne : Principe de base**

L'efficacité d'une antenne, c'est à dire l'efficacité d'inter-conversion entre les champs propagatifs et les champs (proches) locaux, dépend fortement de sa géométrie et des propriétés du matériau qui la constitue. D'abord, un *bon* matériau pour une antenne est un matériau avec une grande conductivité électrique pour éviter les pertes d'énergie par dissipation de chaleur (pertes par effet joule) dans l'antenne. Ensuite, il faut une géométrie adéquate afin que les contributions des différents courants oscillant à l'intérieur de l'antenne interfèrent de façon constructive en champ lointain [Balanis 1997, Lee 1984]. En fait, le paramètre géométrique peut déterminer complètement l'efficacité ou l'inefficacité d'une antenne. Une antenne inefficace est une antenne qui a une petite émission de radiation, voire aucune émission, et ceci bien qu'il y ait une forte amplitude d'oscillation du courant.

Aux fréquences optiques, une surface semi-infinie de métal noble est un exemple de très mauvaise antenne. Même s'il existe un plasmon de surface à l'interface métal/air qui exalte le champ proche optique, il n'y a pas d'émission en champ lointain pour un tel mode puisque les courants de surface adjacents sont déphasés et s'annulent donc en champ lointain. Il en sera de même pour deux guides d'ondes métalliques parfaitement parallèles. Mais, on peut le voir sur la figure 1.12, en donnant une inclinaison à l'extrémité des deux guides d'ondes métalliques parallèles, les courants oscillent en phase sur la partie inclinée ; l'onde électromagnétique peut alors être émise perpendiculairement à l'extrémité de l'antenne.

### **Antenne résonante**

Si la plus petite dimension (le diamètre) d'un fil métallique est plus grande que la profondeur de pénétration (épaisseur de peau) de l'onde électromagnétique dans le

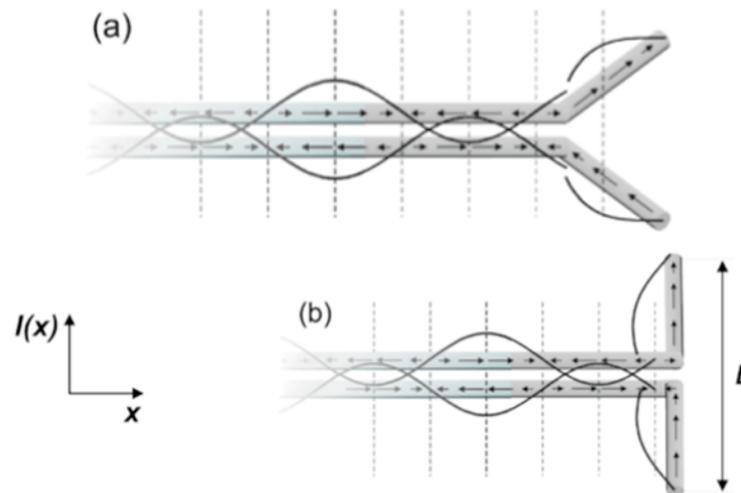


FIG. 1.12 – (a)(b) Deux guides d'ondes métalliques avec une ouverture en bout créant une onde stationnaire. En inclinant les extrémités, une antenne est créée sur toute la longueur. Un guide d'onde non modifié est un mauvais émetteur puisque les éléments de courant voisins déphasés ne peuvent contribuer à la radiation du champ. Reproduit à partir de Hecht et al. [2006]

métal, alors on peut le considérer comme un conducteur parfait. En effet, dans le cas d'un objet métallique idéal (ou conducteur parfait), la lumière ne peut pas pénétrer dans le matériau. Ceci signifie que le métal a une fonction diélectrique très grande dans la gamme spectrale considérée. Il est fréquent de considérer en première approximation un nanofil métallique comme une antenne idéale notamment dans le domaine de l'infrarouge lointain. Cette approche a aussi été utilisée par Y.C. Martin et al. [Martin et al. 2001] afin de modéliser en FDTD l'effet antenne sur des nanofils dans la gamme du visible. Les auteurs de ce travail supposent donc que le nanofil est un conducteur parfait, impliquant l'absence de champ électrique dans le métal et donc d'oscillations des électrons. Ils montrent l'existence de modes d'antenne et démontrent que le champ est exalté à l'extrémité du nanofil quand la longueur d'onde d'excitation correspond à un mode d'antenne. Les modes d'antenne sont alors définis suivant la loi :

$$L = l\lambda + \frac{\lambda}{2n}$$

où  $L$  est la longueur du nanofil,  $\lambda$  la longueur d'onde d'excitation,  $l$  est un entier naturel et  $n$  est l'indice de réfraction du milieu environnant. Le mode fondamental correspond à  $l = 0$ , les harmoniques supérieures des excitations type *dipôle* correspondent à des  $l$  impairs (1, 3, 5, ...). Ces ordres supérieurs de résonance peuvent être observés comme de nouvelles bandes sur le spectre d'extinction à des longueurs

d'onde plus basses que la résonance dipolaire avec des diagrammes de rayonnement différents pour chaque ordre comme on peut le voir sur la figure 1.13.

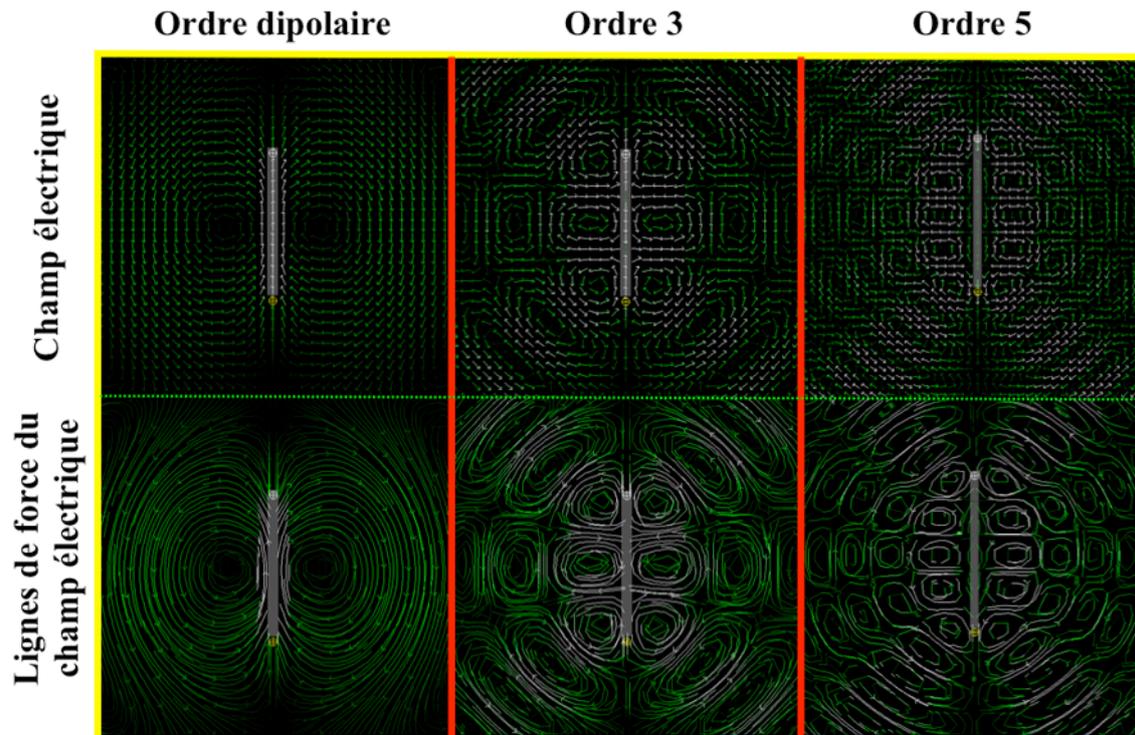


FIG. 1.13 – Simulation du diagramme de diffusion d'un nanofil de longueur donnée avec représentation du champ électrique  $\vec{E}$  et des lignes du champ de force correspondant pour les trois premiers ordres visibles (dipolaire, 3 et 5).

Ainsi, les résonances type antenne se produisent si la longueur ( $L$ ) du nanobâtonnet correspond à un multiple impair demi-entier de la longueur d'onde d'excitation  $\lambda$  comme on peut le voir sur la figure 1.14.

En réalité, les pics de résonance observés pour les nanofils n'apparaissent pas aux positions attendues, c'est à dire pour des multiples entiers impairs de la demi-longueur d'onde. En effet, l'hypothèse d'avoir un métal parfait n'est plus valide dans la gamme du visible car cette approximation n'est valable que pour les très grandes longueurs d'onde<sup>14</sup>, c'est à dire du lointain IR aux ondes radio. Du proche IR à la gamme de l'UV, les caractéristiques de la fonction diélectrique du métal (incluant les effets induits par la surface) doivent être pris en compte car ils déterminent les excitations du gaz d'électrons libres dans le nanofil [Novotny 2007]. Pour plus d'exactitude, on doit également prendre en compte la présence du substrat en utilisant une fonction diélectrique effective  $\epsilon_{eff}$  [Neubrech et al. 2006] telle que :

<sup>14</sup>gammes pour lesquelles  $\epsilon$  est très grand

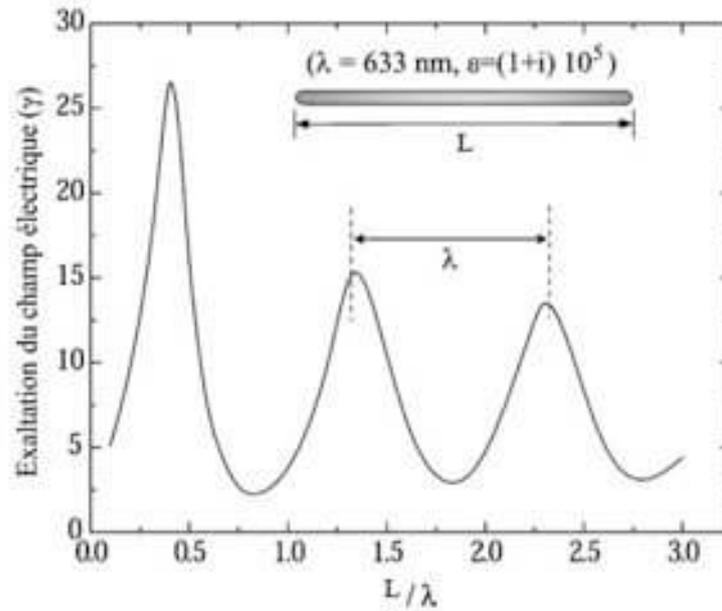


FIG. 1.14 – Exaltation de champ  $\gamma$  calculée aux extrémités d'un conducteur parfait irradié par une onde plane. Le conducteur est modélisé par un cylindre avec un diamètre de 20 nm, terminé par deux hémisphères avec une fonction diélectrique  $\epsilon = 10^5 + i10^5$ . La longueur d'onde d'excitation est  $\lambda = 633\text{nm}$ . Reproduit à partir de Martin et al. [2001]

$$\epsilon_{eff} = \frac{1}{2}(1 + \epsilon_{subs})$$

avec

$$n_{eff} = \sqrt{\epsilon_{eff}}$$

où  $\epsilon_{subs}$  représente la fonction diélectrique du substrat et 1 celle du milieu environnant qui est généralement de l'air. Par ailleurs, le fait d'avoir un métal réel, diminue l'intensité des ordres supérieurs de la résonance d'antenne car il y a dans ce cas une augmentation de l'amortissement avec l'augmentation de la longueur, comme cela a été vu précédemment pour les plasmons de surface.

### Antenne : Exaltation et confinement du champ électromagnétique

Si on considère comme modèle, une antenne constituée de deux fils fins d'une longueur totale  $L$  mis bout à bout et sur lesquels la distribution en courant est une onde stationnaire sinusoïdale, alors, on peut faire l'étude de l'exaltation de champ au niveau du *gap*, c'est à dire au niveau de l'espacement entre les deux fils. Cette configuration n'a pas été étudiée dans le cadre de nos travaux sur les nanostructures puisque dans notre cas, les nanoparticules sont très éloignées les unes des autres,

mais l'explication qui suit permet de mieux comprendre l'effet de géométrie résonante de l'antenne, c'est à dire, le lien entre longueur d'onde d'excitation et longueur du nanobâtonnet.

On considère d'abord la relation de conservation de la charge  $\dot{\rho} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$  entre la densité de charges  $\rho(z)$  et la densité de courant  $j$  sur un dipôle isolé qui est directement relié à une source de tension haute fréquence au niveau du gap. Pour une dépendance temporelle et unidimensionnelle (la longueur) de l'antenne, la relation de continuité devient :

$$\rho(z) = -\frac{1}{\omega} \frac{d}{dz} j(z)$$

qui indique que pour une fréquence  $\omega$  fixée, la densité de charges  $\rho(z)$  est proportionnelle au gradient du courant.

Sur la figure 1.15 sont représentées la distribution du courant et la distribution des charges pour des antennes de différentes longueurs. Pour une antenne de longueur égale à  $\lambda/2$  (voir 1.15(b)), le courant est maximum au niveau des deux bords du gap puis chute immédiatement à zéro dans le gap puisqu'il n'y a pas de charge qui le traverse. Ainsi, le gradient du courant est maximum avec des charges de signes contraires qui se font face sur une très courte distance. Cette accumulation et concentration de charges donnent un champ électrique intense qui peut être identifié à un champ proche quasi-électrostatique d'un dipôle antenne  $\lambda/2$ . Par ailleurs, une autre (mais plus faible) accumulation de charges se produit aux extrémités de l'antenne opposées au gap ce qui fait apparaître également un champ électrique plus intense que le long de l'antenne. Pour une antenne plus courte 1.15.a, une accumulation de charges similaire se produit au niveau du gap. Toutefois le gradient de courant est beaucoup moins prononcé. Pour les antennes plus longues, le gradient de courant au niveau du gap se réduit jusqu'à atteindre la même valeur qu'aux extrémités des fils pour un dipôle antenne de longueur  $\lambda$  (voir figure 1.15.c). Finalement, pour des longueurs supérieures, on verra apparaître de nouveaux maxima du champ électrique au niveau du gap pour  $L = 3\lambda/2$  et pour tous les multiples impairs de  $\lambda/2$  aussi loin que l'approximation sinusoïdale est correcte. De même, le champ électrique sera plus intense aux extrémités de l'antenne suivant la même loi et ceci pour des raisons de symétrie.

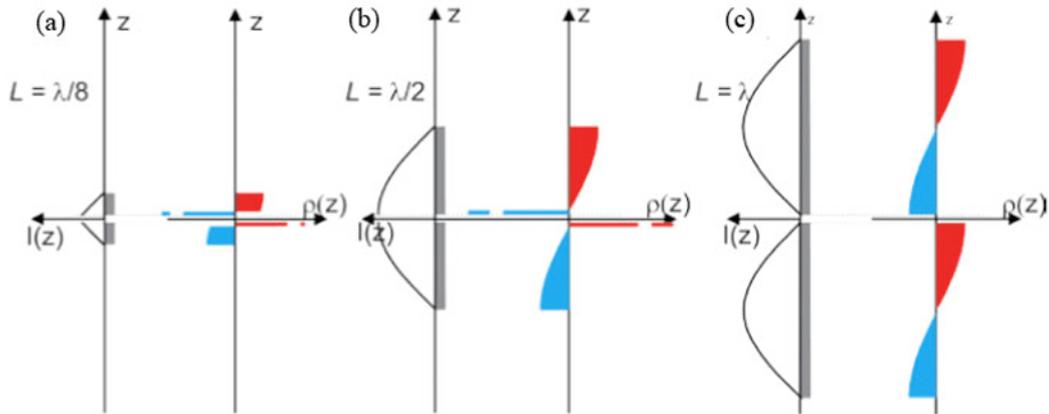


FIG. 1.15 – (a)(b)(c) Distribution de courant sur une antenne dipolaire de longueur ( $L$ ) croissante égale respectivement à  $\lambda/8$ ,  $\lambda/2$  et  $\lambda$ . Les distributions de charges correspondantes sont schématisées (rouge : charge positive, bleu : charge négative). L'accumulation de charge maximum et donc le champ électrique le plus important est obtenu au niveau du gap pour  $L = \lambda_0/2$ . Reproduit à partir de Hecht et al. [2006]

### Antenne optique

Maintenant, si on fait l'hypothèse que l'antenne n'est plus un conducteur parfait<sup>15</sup>, alors le champ électromagnétique n'est plus confiné à la surface de l'antenne mais va pénétrer dans le matériau. La profondeur de pénétration<sup>16</sup> peut se déterminer à partir de l'épaisseur de peau du matériau :

$$\delta = \frac{\lambda_0}{2\pi\Im(n)}$$

où  $\Im(n)$  est la partie imaginaire de l'indice de réfraction du métal. Comme le diamètre typique pour une antenne optique est inférieur à  $\lambda_0/20$ , ceci signifie que le champ n'est plus confiné à la surface de l'antenne et que les conditions aux limites de la théorie classique des antennes ne sont plus valides. Par exemple pour l'or dans le visible, la profondeur de pénétration est d'environ 150 nm. De plus, un autre paramètre est à prendre en compte, la présence de plasmons de surface à l'interface métal/diélectrique. Ces plasmons de surface peuvent présenter des champs électriques locaux exaltés. Comme vu précédemment, plus l'amplitude de courant est grande, plus l'antenne aura une diffusion intense. Il est donc concevable que la performance des antennes optiques va bénéficier de la présence d'une résonance de plasmons de surface.

<sup>15</sup> domaine du visible et de l'infrarouge

<sup>16</sup> Pour l'or,  $\delta \approx 28\text{nm}$  à  $\lambda = 660\text{nm}$  (visible) et  $\delta \approx 23\text{nm}$  à  $\lambda = 1215\text{nm}$  (IR). Valeurs expérimentales de  $\Im(n)$  extraites d'une publication de Johnson et Christy [1972]

Considérons maintenant comme antenne optique, des ellipsoïdes en argent dont la réponse aux interactions avec la lumière sont les résonances plasmons de surface. Pour une antenne optique en argent, on peut s'attendre à avoir simultanément une contribution des résonances plasmon et de l'effet d'antenne (contribution géométrique). Il est important de noter que ces deux contributions ne sont pas indépendantes mais interdépendantes, la position de la résonance plasmon dépendant notamment de la géométrie de l'ellipsoïde. Sans trop rentrer dans les détails pour le moment, analysons la cartographie présentée figure 1.16 tirée d'un article de Calander et al. [Calander et Willander 2002] où un ellipsoïde en argent est irradié par une onde électromagnétique monochromatique à 633 nm. L'excitation arrive avec une incidence perpendiculaire et est polarisée parallèlement au grand axe (L) de l'ellipsoïde. La cartographie représente alors l'exaltation  $\gamma$  du champ électromagnétique à l'extrémité de l'ellipsoïde. On peut remarquer 3 zones bien distinctes d'exaltation  $\gamma$  importante. Ces zones très localisées correspondent à des résonances dipolaire et d'ordres supérieurs des plasmons de surface. La position de ces maxima est également définie par l'effet d'antenne qui exalte le champ et les plasmons de surface pour des géométries particulières. En effet, l'effet d'antenne est un effet géométrique résonnant qui produit des zones d'exaltation très localisées. C'est à dire qu'une petite variation de la géométrie de l'ellipsoïde produit une variation importante de l'exaltation.

Par contre, on observe un décalage notable de la résonance vers les courtes longueurs d'onde par rapport à la règle définie pour les antennes résonantes  $L = (k + 1/2)\lambda$  avec (k un entier impair). Comme cela a été dit auparavant, ceci est dû au fait que l'on est en présence d'un métal réel. On s'éloigne alors de la théorie classique des antennes. Une interprétation de ce comportement peut être que la résonance observée est la somme de deux contributions, la résonance plasmon et la résonance d'antenne. Finalement, même si dans le cas de mon étude, le lien avec une antenne n'est pas évident, il est désormais clair que l'effet d'antenne sous-jacent aux plasmons de surface joue un rôle important dans l'exaltation du champ électromagnétique notamment sur la position des ces maxima par rapport à la géométrie des nanostructures.

### 1.3.2 Effet Paratonnerre

L'effet paratonnerre est un effet d'exaltation du champ électromagnétique et peut être considéré comme l'un des plus importants en intensité parmi les différents ef-

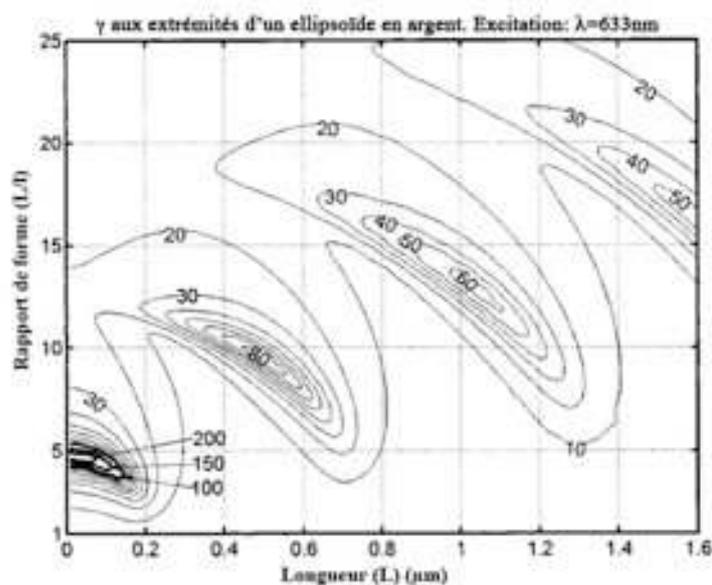


FIG. 1.16 – Cartographie d'iso-intensité de l'exaltation du champ électrique ( $\gamma$ ) aux extrémités d'un ellipsoïde en fonction de sa longueur ( $L$ ) et de son rapport de forme ( $L/l$ ) où  $l$  représente le diamètre de l'ellipsoïde irradié par une onde électromagnétique de longueur d'onde égale à 633 nm en incidence perpendiculaire et polarisée parallèlement à l'axe principal ( $L$ ). Reproduit à partir de Calander et Willander [2002]

fets présentés. Cette dénomination provient de la traduction anglaise : *lightning rod effect* et du fait de l'analogie directe avec le processus physique mis en jeu dans le paratonnerre inventé par Benjamin Franklin en 1752. D'un point de vue électrostatique, l'effet paratonnerre se définit comme l'accumulation de charges sur une zone très réduite comme une pointe. Dans le cas du paratonnerre classique, c'est cette accumulation de charges et donc l'augmentation du champ électrique au bout de la pointe du paratonnerre qui va ioniser l'air et ainsi augmenter la probabilité de création d'un arc électrique avec les nuages chargés électriquement. Comme on peut le voir sur la figure 1.17, la Tour Eiffel tient lieu de paratonnerre géant pour la ville de Paris car la tige métallique en haut de la structure est un endroit privilégié pour la création d'un arc électrique.

On parle ici de l'effet paratonnerre, mais ce processus d'exaltation du champ électromagnétique est également connu sous le nom d'*effet de pointe*. Ces deux dénominations sont équivalentes, à juste titre puisque le principe physique sur lequel se base le fonctionnement d'un paratonnerre est justement l'*effet de pointe*. En régime quasi-statique ou dynamique, l'exaltation du champ électromagnétique provient du resserrement géométrique des lignes de force du champ électrique [Martin et al.



FIG. 1.17 – Un paratonnerre géant : la Tour-Eiffel. Photographie prise à 21H30 le 3 juin 1902 et publiée dans le Bulletin de la Société Astronomique de France en Mai 1905.

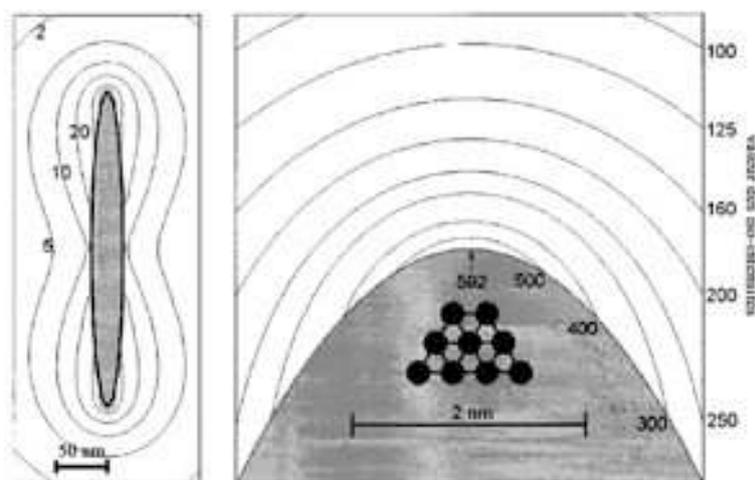


FIG. 1.18 – Exaltation du champ  $\gamma$  à proximité d'un ellipsoïde en argent de longueur  $L = 0,2\mu\text{m}$  en interaction avec un champ électrique parallèle à  $L$ . Rapport de forme  $L/l=10$  et excitation de longueur d'onde  $\lambda = 1,1\mu\text{m}$ . Un plan (111) est schématisé à l'échelle sur la figure de droite. Extrait de Calander et Willander [2002]

2001] [Calander et Willander 2002] (qui se relie directement avec l'accumulation de charges en électrostatique). Comme on peut le voir sur la partie gauche de la figure 1.18, le facteur d'exaltation  $\gamma$  est beaucoup plus important aux extrémités d'un ellipsoïde. De plus, sur la partie droite de la figure qui est un zoom des extrémités de l'ellipsoïde, on peut constater que cet effet de pointe est un effet très localisé et d'autant plus fort que le rayon de courbure est petit. Ces facteurs d'exaltation peuvent alors prendre de très grandes valeurs ( $\gamma = 592$  comme on peut le voir sur la figure 1.18) quand on descend à l'échelle nanométrique de la structure et au niveau des plans cristallographiques. De manière générale, quand on cherche une exaltation du champ électromagnétique (en SERS par exemple) en irradiant des réseaux de nanobâtonnets sans couplage champ proche, la majeure partie de l'exaltation provient de l'effet de pointe qui se produit très localement dans les zones où le rayon de courbure de la surface métallique est très inférieur à la longueur d'onde du champ exciteur.

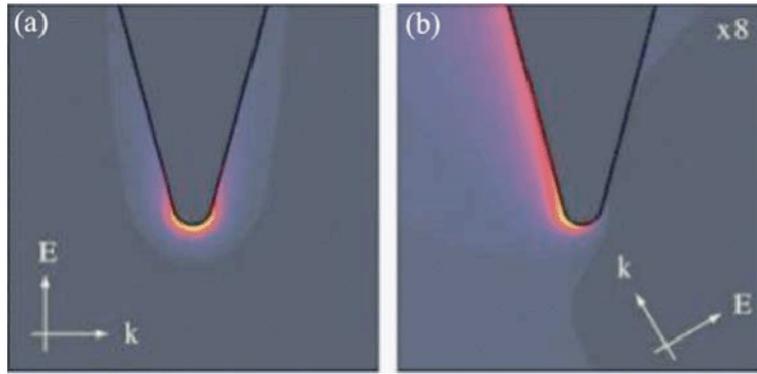


FIG. 1.19 – Distribution de champ calculée à l'extrémité d'une pointe en or d'un diamètre de 5 nm. (a) Distribution de champ pour un vecteur champ électrique parallèle à l'axe de la pointe montrant un fort champ électrique localisé en bout de pointe. (b) Distribution de champ pour un vecteur champ électrique non parallèle à l'axe de la pointe. Extrait de [Anderson et al. 2005]

Toutefois, l'effet de pointe est surtout connu en nano-optique pour les techniques dites de *pointe exaltée* dont le principe est d'obtenir une forte exaltation du champ électromagnétique à l'extrémité d'une pointe AFM ou STM pour faire de la spectroscopie en champ proche. On peut citer par exemple *la diffusion Raman exaltée par effet de pointe*, plus connue sous le nom de *TERS* acronyme de l'anglais de *Tip-Enhanced Raman Scattering*. Même si l'exaltation obtenue peut avoir pour origine différents effets (résonance des plasmons de surface) comme pour le SERS, l'effet de pointe semble être le processus dominant. On peut voir sur la modélisation (a) de la figure 1.19 extraite de [Anderson et al. 2005], que le faible rayon de courbure à l'extrémité de la pointe confine et exalte le champ électrique. Ce confinement et cette exaltation sont d'autant plus forts quand le vecteur champ électrique est parallèle à l'axe de la pointe. Cette dernière condition est nécessaire pour avoir un fort champ localisé en bout de pointe comme on peut le voir figure 1.19(b). En fait, pour avoir un effet de pointe maximum, le vecteur champ électrique doit être parallèle à l'axe de plus grande symétrie au niveau du rayon de courbure. Cette condition est aussi valable quand on parle de réseaux de nanobâtonnets où pour avoir l'effet de pointe comme décrit précédemment, on illumine avec un vecteur champ électrique parallèle au grand axe des nanobâtonnets.

Si on définit par  $\gamma$  le *facteur de pointe* qui décrit la concentration du champ électrique à l'extrémité de la pointe ou de la nanoparticule, on peut alors calculer ce facteur  $\gamma$  à partir des paramètres géométriques de la structure considérée. Dans le cas d'un ellipsoïde, on a Vollmer et Kreibig [1995] :

$$\gamma = \frac{3}{2}(L/l)^2(1 - A_L) \quad (1.27)$$

où  $A_L$  est le facteur de dépolarisation (complètement défini par la forme de la particule) suivant le grand axe ( $L$ ) de l'ellipsoïde et  $l$  son plus petit axe. On pourra noter que le facteur d'exaltation de l'effet paratonnerre ( $\gamma$ ) augmente rapidement avec l'excentricité de la particule. Dans le cas d'une pointe, il est également possible en première approximation de remplacer l'extrémité par un ellipsoïde de rayon de courbure et de géométrie équivalents à ceux de la pointe.

Représenter le facteur de pointe par un facteur purement géométrique semble un peu contradictoire vis à vis de la première définition donnée avec l'accumulation de charges en bout de pointe. En effet, la première définition implique que les porteurs de charges peuvent se délocaliser au maximum, comme dans un métal, et donc que la nature du matériau joue un rôle important dans l'effet de pointe. En fait, l'effet de pointe est effectivement un processus physique purement géométrique car il est présent quel que soit le matériau utilisé mais son intensité dépend directement du pouvoir de délocalisation des porteurs de charges dans la matière. En résumé, l'effet de pointe sera véritablement perceptible si le matériau utilisé est un métal et par conséquent, pour toutes les études sur l'effet de pointe, le matériau utilisé est toujours implicitement un métal.

### 1.3.3 Effet de couplage

L'environnement des nanoparticules joue un rôle très important sur la position de la résonance plasmon et donc sur l'exaltation de champ. Nous nous sommes jusqu'à présent intéressés aux particules métalliques possédant chacune un plasmon de surface localisé sur sa surface. Les plasmons engendrés par un réseau de particules de même nature peuvent se coupler. On a vu aussi que chaque particule peut être associée suivant sa taille à un dipôle voire, pour les plus grandes, à un des ordres supérieurs du plasmon. De plus, on peut aussi assimiler chaque bâtonnet à une antenne. Chaque entité va, comme on l'a vu précédemment, posséder un plasmon de surface et un effet de pointe plus ou moins prononcé suivant le rapport de forme (rayon de courbure en bout de nanobâtonnet) et être ou pas en résonance d'antenne. Si on utilise un ensemble ordonné de nanobâtonnets, c'est à dire en réseau, suivant la distance entre les particules, on peut alors créer plutôt des couplages champ proche pour des distances inter-particules inférieures à 10 nm [Kottmann et Martin 2001],

ou plutôt des couplages en champ lointain par le rayonnement émis par chaque particule [Lamprecht et al. 2000]. Le couplage champ proche a une dépendance en  $1/r^3$  d'après l'expression du champ rayonné d'un dipôle. Le champ lointain intervient principalement lorsque la distance entre les particules est supérieure à  $\frac{\lambda}{2\pi}$ . Il a une dépendance en  $1/r$ , toujours en référence au champ rayonné par un dipôle ce qui entraîne des effets de retard sur le champ diffusé. Ces retards agissent sur la position et la largeur de la résonance plasmon et, par conséquent, sur l'exaltation du champ électromagnétique.

### **Couplage champ proche**

Le couplage champ proche, comme son nom l'indique, est le couplage de deux ou plusieurs particules par leur champ proche électromagnétique. On parle ici de zone champ proche et non pas de champ proche optique. En effet, dans la plupart des cas de couplage de deux nanostructures, quand on parle de couplage champ proche, on couple de manière générale le champ électrique aux extrémités de nanoparticules, lequel résulte de la résonance antenne ou de l'effet de pointe comme on l'a vu précédemment. Ces champs électriques couplés décroissent en intensité en  $1/r^3$  sont des champs électriques dits de courte portée. Le couplage champ proche, quand il apparaît dans une étude, est souvent volontaire et est utilisé pour créer des zones de très grande exaltation que l'on désigne souvent par *point chaud* ou *Hot spot* en anglais. En effet, le couplage de deux (ou plusieurs) champs électriques de courte portée produit une exaltation très importante sur une zone spatialement très confinée. De plus, en réduisant la distance entre les particules, l'exaltation est accompagnée d'un déplacement vers les basses énergies de la résonance plasmon. Par ailleurs, un fort couplage type champ proche entre deux particules, ne présentant qu'un ordre dipolaire électrique lorsqu'elles sont isolées, peut faire apparaître des résonances d'ordre supérieur. On pourra noter que ces ordres supérieurs peuvent aussi donner lieu à un couplage entre les particules [Zhao et al. 2003].

Dans le cadre de notre étude, la distance interparticule a été gardée constante avec 200 nm pour s'assurer qu'il n'y ait aucun couplage champ proche. Ces questions sont notamment détaillées dans [Muhlschlegel et al. 2005] et [Quinten et al. 1998].

### **Couplage champ lointain : Effet de réseau**

Le couplage en champ lointain est causé par l'interaction des radiations émanant de chacune des particules du réseau. Le champ électromagnétique diffusé par chaque

particule a essentiellement un caractère dipolaire si les dimensions de la particule sont plus petites que la longueur d'onde. Pour les particules grandes devant la longueur d'onde qui présentent des plasmons d'ordres supérieurs comme il a été vu précédemment, le diagramme de rayonnement est différent de celui d'un dipôle et les conditions de couplage ne sont plus exactement les mêmes. Je n'aborderai dans cette section que le cas dipolaire car il n'y a pas eu encore d'étude sur les couplages de plasmons d'ordres supérieurs au niveau des réseaux nanolithographiés. Toutefois, l'étude du cas dipolaire, déjà abordé dans la littérature par quelques groupes comme M. Meier et al. [Meier et al. 1985], B. Lamprecht [Lamprecht et al. 2000] et N. Félidj [Félidj et al. 2004], pourra, en première approximation, donner les bases des mécanismes du couplage champ lointain et mettre en évidence les répercussions sur la résonance plasmon et donc sur l'exaltation du champ électromagnétique. On parlera donc ici, d'interactions dipolaires. Comme ce type de couplage se manifeste lorsque l'on est en présence d'un réseau organisé de nanostructures, le couplage en champ lointain qui correspond en fait aux interactions dipolaires des nanostructures est aussi appelé *effet de réseau*.

Au niveau des interactions dipolaires, il y a un comportement similaire pour les sphères et les ellipses. En effet, pour un observateur extérieur, sphères et ellipsoïdes sont distinguables seulement au niveau de la zone champ proche avec l'effet paratonnerre. En champ lointain, si on considère les particules comme des dipôles alors la radiation champ lointain est identique, les sphères et ellipsoïdes polarisées de façon homogènes sont alors indistinguables. Ainsi, en première approximation, il apparaît qu'il existe une loi universelle de l'interaction dipolaire pour toutes les particules, de toutes les tailles et de toutes les formes [Meier et al. 1985]. Ceci est dû au fait que les interactions dipolaires sont dominées par l'addition cohérente du champ lointain provenant d'un grand nombre de dipôles distants, ainsi les effets de forme qui déterminent le champ proche ne sont pas importants.

**Effet de réseau et résonance plasmon** Suivant M. Meier et al. [Meier et al. 1985], pour un réseau carré à deux dimensions, de fortes interactions dipolaires se produisent quand les champs lumineux correspondant à un ordre particulier du réseau, passent de type radiatif à évanescent. Si on désigne par  $d_c$  la constante critique de réseau correspond à l'apparition d'un nouvel ordre du réseau (voir figure 1.20) alors pour  $d \leq d_c$ , l'ordre est évanescent et pour  $d \geq d_c$ , l'ordre est radiatif. De manière plus précise on a :

- Pour  $d < d_c$ , l'ordre est toujours évanescent mais se propage presque en phase avec l'onde lumineuse d'excitation de telle sorte que les champs locaux du réseaux deviennent grands. Quand  $d \leq d_c$ , cela correspond à une baisse d'intensité du mode de la résonance plasmon.
- Pour  $d = d_c$ , l'ordre devient radiatif à incidence rasante et de fortes discontinuités dans l'amortissement du plasmon se produisent
- Pour  $d > d_c$ , forte radiation d'amortissement qui est due à l'ordre proche de l'incidente rasante.

On notera que quand le pas du réseau augmente pour une longueur d'onde fixe, alors les interactions présentent des maxima à chaque fois qu'un ordre du réseau passe de évanescent à radiatif (radiation à incidence rasante). Le champ total peut alors être décomposé en série de Fourier d'ondes planes et évanescentes représentant les ordres radiatifs et évanescents du réseau.

Pour montrer au mieux ces effets de réseau sur la résonance plasmon, voici un exemple extrait des travaux faits par Lamprecht et al. [Lamprecht et al. 2000] en 2000 qui ont fait une étude expérimentale sur des réseaux de plots d'or déposés sur un substrat d'ITO. Les plots ont un diamètre de 150 nm et une hauteur de 14 nm gardés constants. La constante de réseaux varie de 350 à 850 nm et l'illumination est perpendiculaire au réseau. Un des résultats, représenté figure 1.20, montre l'évolution de la durée de vie du plasmon et de sa position en fonction de la constante de réseau. La durée de vie ( $\tau_{pl}$ ) est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur ( $\Delta\omega$ ) de la bande d'extinction du plasmon et correspond à l'amortissement du plasmon de surface donné par  $\tau_{pl} = \Delta\omega^{-1}$  (pour plus de détails se référer au paragraphe 1.2.2). Comme on peut le voir sur la figure 1.20, la durée de vie du plasmon dépend fortement de la constante de réseau  $d$ .

Les auteurs ont défini deux valeurs particulières  $d_{c,res}$  de la constante critique de réseau qui se situe à l'intersection de la courbe en pointillé et des droites  $d_{c,res,sub}$  et  $d_{c,res,air}$ . En effet, les plots étant déposés sur un substrat d'indice de réfraction ( $n=1,45$ ) différent du milieu ambiant, l'air ( $n=1$ ), il y a alors deux conditions pour l'apparition du premier ordre de réseau : une pour le substrat ( $d_{c,sub} = \lambda/n$ ) et une pour l'air ( $d_{c,air} = \lambda$ ). Les 2 valeurs obtenues sont 550 et 765 nm et correspondent au décalage maximum vers le rouge de la résonance plasmon. Ceci correspond à l'interaction dipolaire maximum due à l'addition en phase des champs radiatifs des plus proches voisins [Meier et al. 1985]. La durée de vie  $\tau_{pl}$  suit la même dépendance par rapport à la constante de réseau. Pour  $d \leq d_{c,res,sub}$ , la durée de vie est maxi-

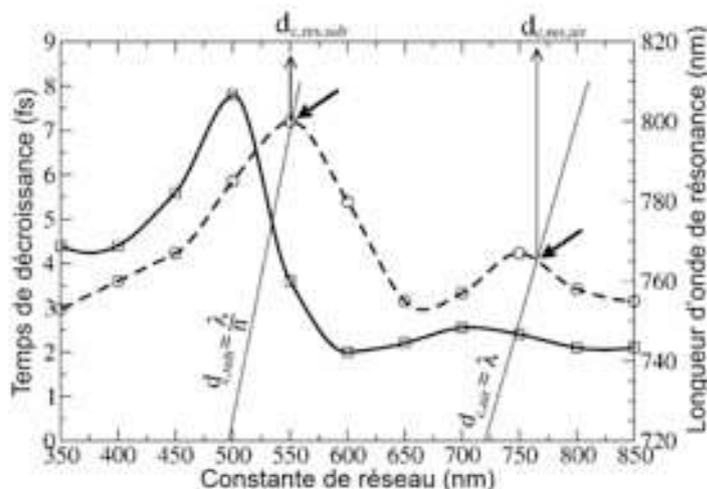


FIG. 1.20 – Durée de vie du plasmon (Ligne noire) et longueur d'onde de résonance (Ligne pointillée) en fonction de la constante de réseau  $d$ . Réseaux de plots d'or déposés sur un substrat d'ITO, dont le diamètre et la hauteur sont gardés constants respectivement à 150 et 14 nm. Extrait de Lamprecht et al. [2000]

male ce qui correspond à un amortissement minimum du plasmon de surface. Pour  $d \geq d_{c,res,sub}$  où les champs du premier ordre du réseau sont radiatifs dans une direction proche de l'angle rasant, on trouve une durée de vie minimum qui correspond à un amortissement maximum. Cette augmentation importante de l'amortissement est interprétée par une forte augmentation de l'amortissement radiatif due à la radiation du premier ordre du réseau dans le substrat. On notera aussi une certaine asymétrie autour des maxima, ceci est dû au fait que la largeur spectrale de cette bande d'extinction s'étend sur deux amortissements, l'un faible (non-radiatif) et l'autre fort (radiatif). Finalement, il y a une forte augmentation de l'amortissement du plasmon de surface dans la région de transition des champs évanescents à radiatifs. De plus, il y a un décalage vers le rouge de la longueur de la résonance plasmon. Ainsi l'arrangement géométrique de nanoparticules métalliques résonantes influence le plasmon de surface des particules individuelles.

**Exaltation par effet de couplage** Pour illustrer cette partie sur l'exaltation du champ électromagnétique avec les effets de couplage d'un réseau, je présente la figure 1.21 extraite d'une étude théorique de 1985 menée par M. Meier, A. Wokaun et P.F. Liao [Meier et al. 1985] qui illustre bien l'impact de l'effet de réseau sur la résonance du plasmon de surface et met en évidence le fait que ce couplage réseau

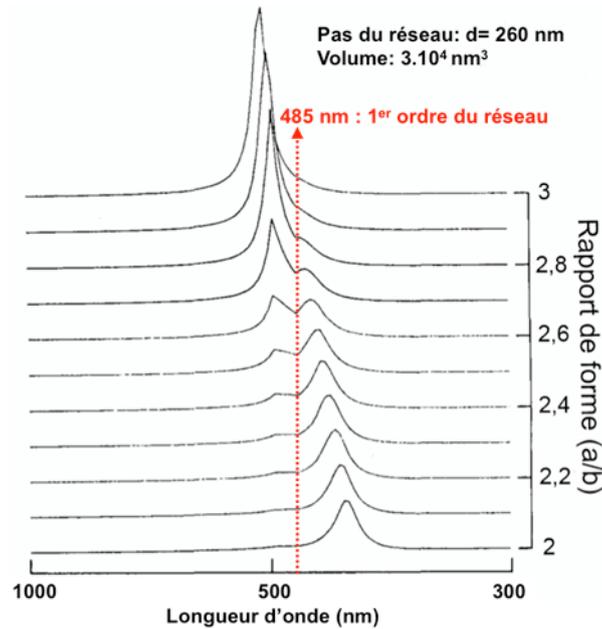


FIG. 1.21 – Exaltation de l'intensité locale pour des sphéroïdes sur un réseau carré de pas 260 nm. Les particules de volume  $3 \cdot 10^4 \text{ nm}^3$  sont orientées avec leur grand axe parallèle à la normale à la surface. Les valeurs d'exaltation relatives (unité arbitraire) sont représentées en fonction de la longueur d'onde d'exaltation ; la normalisation est la même pour toutes les courbes. Extrait de Meier et al. [1985]

peut en plus du décalage de la résonance comme on vient de le voir, produire une exaltation du champ électrique.

La figure 1.21 montre l'influence du passage d'un ordre du réseau sur la résonance plasmon. Les particules utilisées pour cet exemple sont des sphéroïdes de type prolata en argent. Les sphéroïdes sont ordonnés dans un réseau carré de pas  $d = 260 \text{ nm}$ , avec le grand axe perpendiculaire au plan. Le rapport de forme ( $R$ ) défini par le rapport grand axe ( $a$ ) sur petit axe ( $b$ ) des sphéroïdes est varié de 2,1 à 3 et ceci pour un volume gardé constant. Cet ordre se situe à 485 nm. Pour un rapport de forme égale à 2, la résonance plasmon se produit aux petites longueurs d'onde ( $\lambda < 485 \text{ nm}$ ) où l'ordre est radiatif. Dans ce cas l'interaction dipolaire donne principalement un amortissement et un élargissement de la résonance. En augmentant le rapport de forme, la résonance de la particule isolée se décale vers les grandes longueurs d'onde. Pour  $R = 2,4$ , l'amortissement devient plus faible et un décalage vers le rouge se produit au dessus de 485 nm avec l'apparition d'un autre pic. Entre  $R = 2,4$  et  $R = 2,8$ , la résonance de la particule passe l'ordre du réseau. La forme de la courbe de résonance et la position du maximum changent très rapidement dans cette région. Pour les grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 485 \text{ nm}$ ), le plasmon a un

amortissement faible et apparaît donc comme une résonance intense et fine. Bien que l'effet paratonnerre augmente aussi par un facteur 2 quand  $R$  varie de 2 à 3, ce sont clairement les effets d'interaction dipolaire qui produisent les changements majeurs dans la figure 1.21. On pourra noter que les grosses particules ayant un moment dipolaire plus grand, interagissent plus fortement quand elles sont placées à la même distance.

## CONCLUSION DU CHAPITRE

A travers ce premier chapitre, on a introduit les plasmons de surface localisés qui sont la réponse de nanoparticules métalliques à une excitation lumineuse. Ces plasmons de surface sont directement reliés aux propriétés d'absorption du métal notamment quand ils entrent en résonance, la section efficace d'absorption augmentant significativement. De plus, à l'aide d'une géométrie particulière, on peut provoquer d'autres effets à la surface des métaux. Avec une nanoparticule de taille et de forme appropriées, on obtient une résonance d'antenne qui va exalter le champ électrique en extrémité de particule. Avec un rayon de courbure inférieur à la longueur d'onde d'excitation, apparaît l'effet de pointe avec l'accumulation de charges à son extrémité. Cette effet est souvent prédominant dans le phénomène d'exaltation que ce soit au niveau d'une particule métallique ou au bout d'une pointe métallique. Ces dernières sont donc des candidats très intéressants s'il l'on cherche à exalter un signal. Comme, la spectroscopie Raman possède un faible rendement quantique, il apparaît donc nécessaire de pouvoir exalter l'intensité de la diffusion Raman lors des expériences. Ceci est possible en utilisant les techniques de *diffusion Raman exaltée de surface* ou SERS<sup>17</sup>, et de *diffusion Raman exaltée par effet de pointe* ou TERS<sup>18</sup>.

---

<sup>17</sup> acronyme de l'anglais *Surface-Enhanced Raman Scattering*

<sup>18</sup> acronyme de l'anglais *Tip-Enhanced Raman Scattering*



# EXALTATION DE LA DIFFUSION RAMAN 2

## SOMMAIRE

2.1	BREFS RAPPELS SUR L'EFFET RAMAN . . . . .	47
2.2	DIFFUSION RAMAN EXALTÉE DE SURFACE : LE SERS . . . . .	48
2.2.1	Exaltation électromagnétique . . . . .	49
2.2.2	Exaltation chimique . . . . .	51
2.2.3	Les règles de sélection . . . . .	52
2.3	SERS SUR RÉSEAUX LITHOGRAPHIÉS : ÉTAT DE L'ART . . . . .	53
2.3.1	Groupe de R.P. Van Duyne . . . . .	53
2.3.2	Groupe de N. Felidj . . . . .	54
2.3.3	Groupe de M. Lamy de la Chapelle . . . . .	55
2.4	EXALTATION PAR EFFET DE POINTE : LE TERS . . . . .	57
2.4.1	Microscopie en champ proche optique . . . . .	57
2.4.2	Spectroscopie Raman en champ proche . . . . .	60
	CONCLUSION . . . . .	65

C E deuxième chapitre introduit les techniques permettant d'exalter la diffusion Raman. Il existe deux techniques qui sont toutes les deux basées sur les différents processus d'exaltation qui ont été présentés dans le chapitre 1. La plus ancienne et la plus utilisée de nos jours est la diffusion Raman exaltée de surface<sup>1</sup>. Pour cette dernière, le système d'illumination et de détection reste identique à celui utilisé pour la spectroscopie Raman normale, tout l'enjeu de l'exaltation réside au niveau du substrat. Pour faire du SERS, il faut utiliser des substrats qui présentent des exaltations

---

<sup>1</sup>dans la suite de ce manuscrit, cette technique sera appelée par son nom le plus usuel : *SERS* acronyme de l'anglais *Surface-Enhanced Raman Scattering*

du champ électromagnétique. La seconde méthode est la spectroscopie Raman exaltée par pointe<sup>2</sup>, elle a commencé à être utilisée vers la fin des années 90 à la suite des études effectuées sur le champ proche optique [Pohl et al. 1984]. Cette technique est beaucoup plus compliquée à mettre en place que le SERS. En effet, pour le TERS, c'est tout le système d'illumination/détection qui doit être adapté. En contre-partie, c'est une technique extrêmement puissante qui permet d'obtenir les informations Raman d'un échantillon avec une résolution sublongueur d'onde.

Ce chapitre est divisé en trois parties. Après avoir brièvement fait quelques rappels sur l'effet Raman en première partie, je présenterai le SERS avec les différents types d'exaltation mises en jeu. Enfin, je terminerai dans une troisième partie par le TERS en faisant un rappel sur la microscopie en champ proche optique et en présentant les différents effets présents en extrémité de pointe.

---

<sup>2</sup>dans la suite de ce manuscrit, cette technique sera appelée par son nom le plus usuel : *TERS* acronyme de l'anglais *Tip-Enhanced Raman Scattering*

## 2.1 BREFS RAPPELS SUR L'EFFET RAMAN

La spectroscopie Raman étudie des transitions vibrationnelles à partir de processus de diffusion inélastique de la lumière. L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules (ou atomes) d'un échantillon. Si l'on considère une molécule éclairée par un rayonnement de fréquence  $\mu$  dans le visible, non absorbé :

- Une partie de l'énergie (1 photon sur 10 000 en ordre de grandeur) est diffusée dans toutes les directions sans changement de fréquence ; c'est une diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. Voir figure 2.1.
- Une très faible partie de l'énergie (1 photon sur 100 000 000 en ordre de grandeur) est diffusée dans toutes les directions avec un changement de fréquence ; c'est une diffusion inélastique ou diffusion Raman. Si le photon diffusé est moins énergétique que le photon incident, alors la longueur d'onde du photon diffusé est plus grande, c'est la diffusion Raman Stokes. Dans le cas contraire, où la longueur d'onde du photon diffusé est plus petite, c'est la diffusion Raman anti-Stokes. Voir figure 2.1.

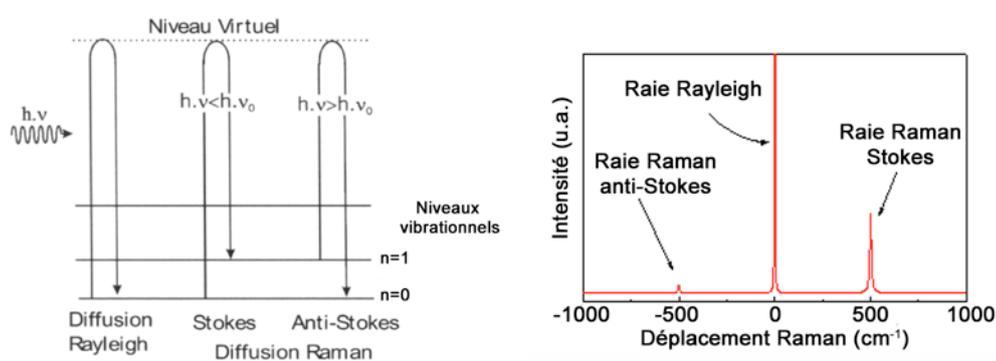


FIG. 2.1 – Représentation schématique des transitions en jeu lors de la diffusion Rayleigh et des diffusions Raman Stokes et anti-Stokes (Gauche). Exemple d'un spectre de diffusion Raman du silicium.

On pourra remarquer sur la figure 2.1 que les spectres Raman Stokes et Raman anti-Stokes sont symétriques en position par rapport à la diffusion Rayleigh. De plus, en raison du peuplement des niveaux de départ régi par la loi de Maxwell-Boltzmann (les niveaux de plus basse énergie sont les plus peuplés), le spectre Raman Stokes sera toujours plus intense que le spectre Raman anti-Stokes pour un système à l'équilibre thermique. Par ailleurs, plutôt que d'utiliser le nombre d'onde absolu  $\tilde{\nu}$ , en diffusion Raman on préfère utiliser le nombre d'onde relatif  $\Delta\nu$  par

rapport à l'excitatrice tel que :

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{laser} - \tilde{\nu}$$

De là, on peut dire que  $\Delta\tilde{\nu}$  sera positif pour le spectre Raman Stokes, et négatif pour le spectre Raman anti-Stokes.

Pour que la diffusion Raman se produise, il faut que le champ électrique de la lumière excitatrice induise un changement de polarisabilité de la molécule ( $d\alpha/dq$ ) (tenseur de rang 2) par rapport aux coordonnées normales  $q$ . Si les spectroscopies IR et Raman sont toutes deux des spectroscopies vibrationnelles, les propriétés physiques mises en jeu sont totalement différentes. Ce sont deux techniques complémentaires du fait que certains modes de vibration seront parfois actifs uniquement en IR, d'autres en Raman (règle d'exclusion mutuelle).

## 2.2 DIFFUSION RAMAN EXALTÉE DE SURFACE : LE SERS

La spectroscopie Raman est une technique non invasive très puissante car elle donne de nombreuses informations physico-chimiques sur l'échantillon étudié. Toutefois, elle a un inconvénient majeur : son faible rendement quantique. En effet, d'une manière générale, la section efficace de diffusion Raman ( $\sigma_{d(raman)}$ ) est extrêmement faible<sup>3</sup> de l'ordre de  $\sigma_{d(raman)} \approx 10^{-30} \text{cm}^2$ . Ainsi, il est intéressant d'augmenter la sensibilité de la spectroscopie Raman. C'est possible par l'utilisation de la *Diffusion Raman exaltée de surface* ou plus communément appelée *SERS* qui apporte une exaltation de l'ordre de  $10^6$  par rapport à la diffusion Raman normal.

Le SERS fut observé pour la première fois en 1974 par M. Fleischmann et al. [Fleischmann et al. 1974] en obtenant des spectres Raman d'une monocouche de pyridine adsorbée sur la surface d'une électrode d'argent. Ils rapportèrent une forte diffusion Raman de la pyridine en solution aqueuse adsorbée sur une électrode d'argent rendue rugueuse après plusieurs cycles d'oxydation-réduction successifs. Les auteurs attribuèrent cet effet à une augmentation significative de la surface de l'électrode due au processus d'attaque électrochimique qui augmente la rugosité et qui permet aux molécules de pyridine d'être adsorbées en plus grand nombre. Toutefois en, 1977, D.C. Jeanmaire et R.P. Van Duyne [Jeanmaire et Duyne 1977] ainsi que M.G. Albrecht et J.A. Creighton [Albrecht et Creighton 1977] ont montré que l'intensité mesurée ne pouvait pas être uniquement due à l'augmentation de la surface de

<sup>3</sup>A titre de comparaison la section efficace moyenne en spectroscopie de fluorescence est de l'ordre de  $\sigma_{d(fluorescence)} \approx 10^{-18} \text{cm}^2$

l'électrode. En effet, ils ont montré que l'augmentation d'intensité maximale réalisable avec l'accroissement de la surface due à la rugosité serait inférieure à 10, tandis que l'exaltation obtenue était de l'ordre de  $10^6$ .

Il a été maintenant démontré que les molécules adsorbées sur une surface métallique appropriée diffusent un signal Raman de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celui mesuré par la même quantité de molécules isolées ou en solution. Il a été montré que l'argent était un bon substrat pour le SERS [Kneipp et al. 1997], comme d'autres métaux. L'or est largement utilisé et le cuivre est connu pour donner une bonne exaltation [Wu et al. 2008]. Plusieurs surfaces de rugosités différentes ont été préparées comme les électrodes [Yang et al. 2002], les agrégats de colloïdes en suspension [Kneipp et al. 1997] ou les réseaux nanolithographiés [Billot et al. 2006]. Une surface a besoin d'un certain nombre de caractéristiques pour qu'elle soit active en SERS. Il est essentiel que ce soit une surface d'adsorption effective de la molécule sondée. De plus, il ne faut pas que la surface soit dénaturée (par exemple avec une oxydation). Enfin, le type du matériau de surface doit être correctement choisi.

Actuellement la plupart des chercheurs s'accorde sur l'existence de deux processus dans l'effet SERS : D'une part, l'*exaltation électromagnétique* [Brown et al. 2007] avec les interactions qui se produisent entre la molécule adsorbée à proximité d'une surface métallique et les plasmons de cette surface. Et d'autre part, l'*exaltation chimique* [Otto 2001], que l'on appelle aussi *transfert de charge*. Dans ce dernier cas, l'adsorbant est chimiquement lié à la surface et l'excitation se fait alors par transfert d'électrons entre le métal et la molécule. Cependant, il y a encore de nombreuses recherches sur la nature exacte des processus impliqués en SERS. Ces deux processus sur l'exaltation de la diffusion Raman qui sont couramment utilisés [Moskovits 1985, Campion et Kambhampati 1998, Otto et al. 1992], ne sont pas antagonistes mais plutôt complémentaires. La portée de ces deux mécanismes est différente. L'exaltation chimique est uniquement valable pour la première couche de molécules adsorbées tandis que l'exaltation électromagnétique atteint les couches supérieures.

### 2.2.1 Exaltation électromagnétique

Comme on l'a vu dans le chapitre 1, quand une onde électromagnétique irradie une particule métallique à la fréquence de résonance du plasmon, l'excitation du plasmon de surface provoque une exaltation du champ électromagnétique local autour de la particule à la surface de laquelle sont adsorbées les molécules. En effet les molécules *ressentent* un champ électromagnétique très intense, ce qui augmente leur

polarisation. Pour simplifier le raisonnement, on peut prendre en première approximation, une sphère irradiée par un laser. Dans ce cas, le champ électrique à la surface de la sphère est décrit par :

$$E_r = E_0 \cos \theta + g \left( \frac{a^3}{r^3} \right) E_0 \cos \theta \quad (2.1)$$

avec

- $E_r$  le champ total électrique à une distance  $r$  de la surface
- $E_0$  le champ électrique du laser
- $a$  le rayon de la sphère
- $\theta$  l'orientation du champ électrique incident
- $g$  la constante relative aux constantes diélectriques telle que :

$$g = \left( \frac{\epsilon_1(\nu_L) - \epsilon_0}{\epsilon_1(\nu_L) + 2\epsilon_0} \right) \quad (2.2)$$

avec  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_1$  les constantes diélectriques du milieu environnant et de la sphère respectivement.  $\nu_L$  est la fréquence de radiation incidente. On pourra noter que l'on retrouve le résultat donné au paragraphe 1.2.2 sur la théorie de Mie avec un effet résonant pour  $\epsilon_1 = -2$  qui annule le dénominateur de l'équation 2.2 dans le cas où le milieu ambiant est l'air ( $\epsilon_0 = 1$ ).

Le champ total électrique est moyenné à travers toute la surface de la petite sphère et à n'importe quel point de la surface il peut être décrit par ses deux composantes, à la fois perpendiculaire et parallèle à la surface. Suivant l'équation 2.2,  $g$  dépend des constantes diélectriques du milieu et de la surface mais aussi de la fréquence du laser. Avec l'équation 2.1, on notera que même si  $g$  est maximum, l'intensité du champ électrique est complètement dépendante de l'angle  $\theta$ . En effet, le champ électrique est alors maximum parallèlement au champ incident ( $\theta = 0^\circ$ ) et minimum perpendiculairement à ce dernier ( $\theta = 90^\circ$ ).

Comme le champ est inversement proportionnel à  $r^3$ , l'amplitude de l'exaltation SERS décroît rapidement quand la distance séparant la molécule à la surface augmente. Ainsi, la plus grande exaltation est observée pour des molécules qui sont adsorbées à la surface. Ce modèle est simple mais nous permet de déterminer les conditions nécessaires à une exaltation maximale sur une surface : il faut d'une part générer un champ électromagnétique très intense obtenu par des singularités géométriques avec des rayons de courbure plus petits et une fréquence d'excitation proche de la résonance plasmon. Et d'autre part, il faut que la molécule soit adsorbée au plus près de la surface.

Par ailleurs, l'exaltation ne se produit pas de façon égale sur toute la particule, elle peut être favorisée au niveau des zones situées entre plusieurs particules qui se touchent ou qui se trouvent extrêmement proches ( $< 10nm$ ) [Olk et al. 2007]. En effet, les exaltations les plus intenses se produisent lors d'un couplage champ proche entre particules comme on l'a vu à la section 1.3.3. Si on considère un substrat SERS non nano-organisé comme par exemple des colloïdes d'or ou d'argent et pour une fréquence laser appropriée, certaines parties de la surface deviennent extrêmement actives alors que d'autres restent inactives. Les parties actives sont appelées *hot spot* et la localisation de ces régions dépend de la fréquence laser utilisée pour l'excitation. Il a été montré que ces régions actives sont des zones situées entre les particules [Sackrow et al. 2008]. Finalement, si l'on veut caractériser la résonance plasmon sur ce type de substrat on obtient avec la superposition de toutes les zones du substrat, une résonance plasmon extrêmement large pouvant couvrir toute la gamme spectrale du visible.

### 2.2.2 Exaltation chimique

L'exaltation chimique [Otto et al. 1992, Otto 2001] implique l'interaction entre les nuages électroniques de la molécule adsorbée et de la surface métallique. Ceci rend alors possible un transfert de charges (électrons ou trous) entre la surface et la molécule adsorbée. Ce transfert peut alors augmenter considérablement la polarisabilité de la molécule au moyen des interactions entre son nuage électronique et les électrons du métal. Plus simplement, l'exaltation se produit grâce à l'apparition de nouveaux états électroniques résultant de l'interaction entre la molécule et la surface métallique. Ces nouveaux états intermédiaires sont alors résonants en diffusion Raman. Avec ce transfert de charges du métal vers la molécule, il y a création d'un trou au niveau des atomes de la surface métallique. Par suite, le processus Raman est transféré en retour vers le métal. Finalement, cela provoque une re-radiation de la diffusion Raman à partir de la surface métallique. Des expériences ont été réalisées pour mettre en évidence ces deux mécanismes (par exemple [Arenas et al. 2005, Billot et al. 2006]); Toutefois il est très difficile de les différencier. En effet, l'exaltation chimique se produit seulement pour les molécules directement adsorbées à la surface et n'implique que la première monocouche de recouvrement. Par ailleurs, l'exaltation électromagnétique est un effet à longue distance mais diminue fortement en  $1/r^3$  avec la distance à la surface. Ainsi, l'exaltation électromagnétique sera plus importante pour la première monocouche recouvrant la surface. La majorité des

expériences indique que les deux effets jouent un rôle, bien qu'à l'heure actuelle, la communauté scientifique s'accorde sur le fait que l'exaltation majoritaire dans le processus SERS est l'exaltation électromagnétique quand l'exaltation chimique apporte au mieux une exaltation de  $10^2$  [Otto 2001].

### 2.2.3 Les règles de sélection

Par le biais des surfaces métalliques, on peut donc augmenter la sensibilité de l'effet Raman avec l'exaltation du champ électromagnétique et les échanges électroniques entre les molécules adsorbées et la surface. Toutefois, les spectres SERS ne sont pas toujours faciles à interpréter. En effet, de nouveaux pics que l'on ne retrouve pas en diffusion Raman normale peuvent faire leur apparition et des pics qui sont normalement intenses en Raman peuvent devenir faibles ou disparaître. De plus, l'intensité des pics peut changer avec une dépendance non linéaire en fonction de la concentration de la molécule analysée [McLaughlin et al. 2002]. Les spectres de la pyridine en sont un exemple [Wu et al. 2008]. En dessous de la monocouche, cette molécule est orientée parallèlement à la surface mais en augmentant la concentration pour compléter la monocouche, un effet d'encombrement apparaît. Les molécules sont alors contraintes de changer leur orientation et peuvent se retrouver perpendiculaires à la surface. Ceci provoque une rapide augmentation du signal SERS car le plan du cycle aromatique se retrouve perpendiculaire à la surface.

Cet effet est notamment présent pour les molécules centro-symétriques. En effet, l'adsorption de la molécule sur la surface métallique brise sa centro-symétrie ce qui implique que la règle d'exclusion mutuelle n'est plus applicable, permettant à quelques bandes normalement actives en IR d'apparaître dans le spectre SERS. Beaucoup de bandes sont naturellement plus intenses en SERS qu'en diffusion Raman normale. La prise en compte de ces effets a conduit J.A. Creighton [Albrecht et Creighton 1977] à proposer de nouvelles règles de sélections applicables au SERS. En théorie, elles se réfèrent à l'exaltation électromagnétique mais semblent s'appliquer à de nombreux cas de la diffusion Raman sans exaltation du champ. Ces règles de sélection ont prouvé leur utilité en permettant de déterminer l'orientation de la molécule sur la surface et l'explication des différences entre spectres SERS et Raman. Le fait qu'il y ait de nouvelles règles de sélection est un problème en SERS, car l'attribution des bandes Raman devient plus difficile.

De plus, comme l'intensité SERS est très importante (gain SERS<sup>4</sup> de l'ordre de 10<sup>6</sup>) par rapport à celle de la diffusion Raman normale, l'origine de l'apparition de certains pics sur le spectre SERS peut être la présence d'un contaminant sur la surface métallique. En conclusion, ces problèmes peuvent rendre difficile l'attribution des nouveaux modes Raman apparaissant sur les spectres SERS.

## 2.3 SERS SUR RÉSEAUX LITHOGRAPHIÉS : ÉTAT DE L'ART

Un des sujets de recherche de ma thèse est l'étude de l'effet SERS sur des réseaux lithographiés. Il est donc nécessaire d'apporter quelques précisions sur ce sujet bien précis en faisant un état de l'art afin de replacer cette étude dans son contexte. Cette état de l'art traite donc exclusivement de l'effet SERS sur réseaux lithographiés. En effet, le SERS est un domaine de recherche très vaste<sup>5</sup> qu'il n'est pas nécessaire de couvrir en entier dans le cadre de cette étude (une présentation générale du SERS a déjà été faite au paragraphe 2.2). Dans cette section, je présente donc un état de l'art sur le SERS sur réseaux lithographiés avec les principaux résultats obtenus par les principaux groupes travaillant sur ce sujet depuis ces 10 dernières années.

Les premières études sur le SERS avec des réseaux des nanoparticules datent du début des années 80 et ont été effectuées par P.F. Liao et al. [Liao et al. 1981], [Liao et Stern 1982]. Ils ont notamment utilisé différents métaux (or, argent et aluminium) et ont montré que leurs résultats expérimentaux étaient en accord avec la *théorie des plasmons de surface localisés en SERS* [Liao et al. 1981, Gersten et Nitzan 1980]. Après une période creuse sur le sujet de 15 années, les différentes recherches ont été menées en parallèle dans le début des années 2000 par trois principaux groupes.

### 2.3.1 Groupe de R.P. Van Duyne

Au début des années 2000, le groupe de *Richard P. Van Duyne* de l'université de Northwestern (Etat-Unis) a apporté de nombreuses contributions sur le sujet. Leurs

---

<sup>4</sup>Le gain SERS est défini comme l'augmentation du signal Raman d'une molécule adsorbée sur un substrat SERS par rapport à cette même molécule en quantité identique adsorbée sur un substrat non SERS. Le lecteur pourra rencontrer dans la suite de ce manuscrit le terme de *facteur d'exaltation* qui représente l'augmentation du signal Raman en extrémité de pointe avec un rapport de surfaces comme indiqué dans l'équation 5.3

<sup>5</sup>A titre d'exemple, à la dernière conférence ICORS XXI-*International Conference on Raman Spectroscopy*, à Londres du 17 au 22 Août 2008, qui recouvre toutes les recherches en relation avec la spectroscopie Raman, il y avait 9 sessions sur le sujet SERS, ce qui en fait le plus important et le plus actif des sujets de recherche en spectroscopie Raman.

réseaux ne sont pas lithographiés par faisceau d'électrons comme dans mon cas, car ils utilisent une autre technique : *la lithographie par nanosphères* (NSL)<sup>6</sup>. Mais cette technique leur permet aussi, par le contrôle de certains paramètres, d'avoir une résonance plasmon de surface localisé (LSPR)<sup>7</sup> très étroite et de pouvoir la décaler de l'UV au proche IR. Sur cette large gamme spectrale, ils ont mis en évidence que l'efficacité SERS est maximale quand l'énergie correspondant à la résonance plasmon est située dans une fenêtre spectrale située entre  $\lambda_0$ <sup>8</sup> et  $\lambda_{raman}$ <sup>9</sup> [Haynes et Duyne 2003]. Une étude sur le benzenethiol adsorbé sur des substrats faits par NSL, a permis au groupe de R.P. Van Duyne de montrer que l'effet SERS le plus important est obtenu si les photons incidents et ceux du Raman diffusé sont tous les deux exaltés. Ainsi, pour une résonance plasmon fixée et une longueur d'onde d'excitation variable, ils obtiennent un maximum de gain SERS quand l'excitation laser a une longueur d'onde plus petite que celle de la résonance plasmon [McFarland et al. 2005]. Par la suite, dans un autre article de 2006 [Dieringer et al. 2006], leur conclusion indique que dans le cas d'une excitation laser fixée et une résonance plasmon variable, on obtient un maximum de gain SERS quand la longueur d'onde de la résonance plasmon ( $\lambda_{LSPR}$ ) est à mi-chemin entre celle de l'excitation ( $\lambda_0$ ) et celle du mode Raman ( $\lambda_{raman}$ ).

### 2.3.2 Groupe de N. Felidj

Parallèlement au groupe de R.P. Van Duyne, un autre groupe mené par *Nordin Felidj* à l'université *Paris 7* a effectué de nombreuses recherches sur le SERS et les liens entre plasmon de surface et SERS. Les réseaux qu'ils étudient sont faits avec la même technique que la nôtre, à savoir la lithographie par faisceau d'électrons dont le descriptif est donné en annexe 1. Les particules lithographiées sont des plots ou des nanofils dont ils peuvent changer les caractéristiques géométriques et donc décaler la résonance plasmon sur tout la gamme du visible. Ils peuvent donc contrôler la position de la résonance plasmon en modifiant le pas du réseau et la taille et la forme des nanoparticules. Avec de tels substrats SERS, ils ont pu obtenir des gains SERS de  $\approx 10^5$ , dépendant de la couverture des particules sur le réseau et de la position du mode étudié par rapport à la longueur d'onde de la résonance plasmon [Felidj et al.

<sup>6</sup>NSL de l'acronyme anglais *nanosphere lithography*

<sup>7</sup>LSPR est un acronyme de l'anglais *Localized Surface Plasmon Resonance* qui est souvent utilisé aussi en Français pour désigner la résonance du plasmon de surface localisé

<sup>8</sup> $\lambda_0$  correspond à la longueur d'onde d'excitation : la raie laser.

<sup>9</sup> $\lambda_{raman}$  correspond à la longueur d'onde du mode Raman pour lequel on mesure l'efficacité SERS.

2002]. Ils concluent en disant également, qu'il semble toutefois difficile d'obtenir un gain SERS important avec ce type de systèmes organisés contrairement aux nanoparticules couplées qui présentent des *hots spots*. Dans un autre article [Felidj et al. 2003], ils apportent la confirmation d'un maximum de gain SERS pour une longueur d'onde de la résonance plasmon définie par l'expression :

$$\lambda_{LSPR} \approx \frac{\lambda_0 + \lambda_{raman}}{2}$$

Par la suite, le groupe de N. Felidj a effectué une étude [Laurent et al. 2005a] sur des réseaux de nanofils d'or de différentes longueurs qui leur a permis de mettre en évidence, avec une excitation parallèle à l'axe du nanofil, les ordres supérieurs impairs de la résonance plasmon. Ces ordres ont également été étudiés par le groupe de Joaquim R. Krenn de l'université de Graz (Autriche) [Krenn et al. 2000, Schider et al. 2001; 2003, Schaich et al. 2003]. Si l'excitation est perpendiculaire à l'axe alors seul le mode dipolaire du plasmon est visible. En effet, il faut une certaine taille (supérieure à la longueur d'onde d'excitation) avant de voir apparaître les ordres supérieurs du plasmon. Enfin, dans une autre étude [Laurent et al. 2005b], ils montrent que ces ordres supérieurs de résonance plasmon sont également actifs en SERS.

### 2.3.3 Groupe de M. Lamy de la Chapelle

A la même période, des recherches sur ce même sujet ont commencé avec la thèse de Johan Grand [Grand 2004] au sein du groupe *Raman* au LNIO mené par Marc Lamy de la Chapelle. J. Grand a montré [Grand et al. 2005] que l'intensité Raman suit strictement l'excitation du mode plasmon le long du grand axe du nanofil avec une évolution en  $\cos^2$ , comme on peut le voir sur la figure 2.2. Ceci indique donc que l'exaltation de la diffusion Raman est essentiellement de type électromagnétique et non chimique dans ce cas de réseaux lithographiés.

De plus, en modélisant l'exaltation Raman en fonction de la longueur d'onde de la résonance plasmon, il montre qu'il faut prendre en compte l'effet paratonnerre qui se produit en bout de nanofil, en ajoutant le facteur<sup>10</sup>  $\gamma^4\phi$  à l'expression du gain Raman :  $g = |f(\lambda_0).f(\lambda_{raman})|^2$  [Wokaun 1982]. Ce facteur favorise la reradiation de la diffusion Raman et augmente ainsi la contribution de  $f(\lambda_{raman})^2$ . Dans sa thèse, il confirme certains points constatés par d'autres groupes comme l'optimisation de l'efficacité SERS par rapport à la position de la résonance plasmon, elle-même fortement

<sup>10</sup>Facteur tirée de [Wokaun 1982] avec  $\gamma$  le facteur de pointe présenté 36 et  $\phi$  le facteur de forme correctif de l'importance du facteur de pointe par rapport aux données expérimentales

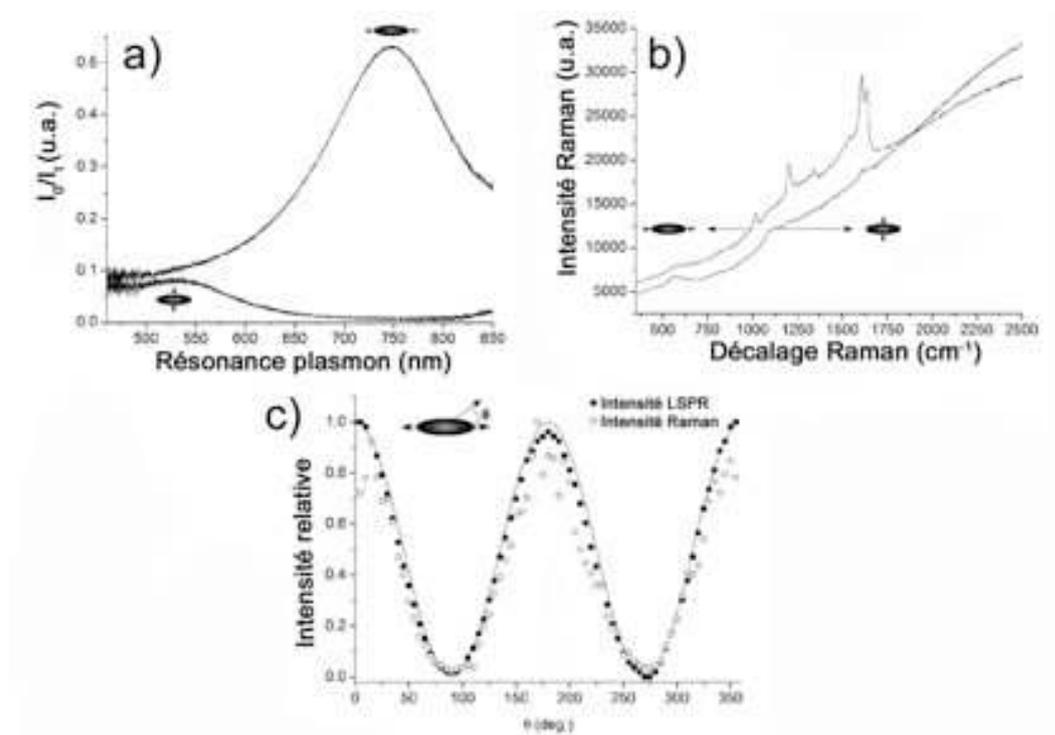


FIG. 2.2 – (a) Spectres d’extinction d’un réseau de particules ellipsoïdales métalliques (grand axe :120 nm, petit axe : 50 nm, hauteur : 50 nm) pour deux directions de polarisation de la lumière incidente, parallèle et perpendiculaire au grand axe. (b) Spectres Raman de la BPE enregistrés pour deux directions de polarisation du laser d’excitation, parallèle et perpendiculaire au grand axe. (c) Intensité du mode Raman à  $1200\text{ cm}^{-1}$  de la molécule de trans-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène (dénommée généralement BPE) (points blancs) et de la résonance plasmon pour le mode parallèle au grand axe à  $750\text{ nm}$  (points noirs) en fonction de l’angle de polarisation ( $0^\circ$  est pour une polarisation parallèle au grand axe) ; la courbe noire représente la fonction  $\cos^2$ . Extrait de Grand et al. [2005].

dépendante de la forme des particules métalliques, et que le maximum d'exaltation de diffusion Raman est obtenu pour une résonance plasmon située entre  $\lambda_0$  et  $\lambda_{raman}$ . Par contre, avoir un maximum d'exaltation pour une résonance localisée à mi chemin entre  $\lambda_0$  et  $\lambda_{raman}$  n'est seulement vérifié que pour les plots et non pour les nanofils. Enfin, l'article [Grand et al. 2005] conclut sur le fait que les contributions de  $f(\lambda_0)$  et  $f(\lambda_{raman})$  dans le processus SERS dépendent de la forme de la particule et que le processus de reradiation semble favorisé pour les nanofils. Ainsi, dans le cas des grands rapports de forme, les nanoparticules semblent jouer le rôle de *nanoantennes* pour la radiation Raman et en conséquence, la meilleure exaltation de champ est obtenue pour une résonance plasmon proche de  $\lambda_{raman}$ .

Finalement, L. Billot<sup>11</sup>, a complété cette étude du SERS et des plasmons de surface avec des réseaux de nanofils lithographiés allant jusqu'à  $1 \mu m$ . Cette étude lui a permis d'apporter certaines conclusions comme la mise en évidence des ordres supérieurs du plasmon de surface jusqu'à l'ordre 7 et de montrer leur contribution dans l'effet SERS. Comme les résultats obtenus par L. Billot [Billot 2005] durant sa thèse définissent le cadre de mes recherches sur ce sujet, ils sont abordés plus en détail dans le paragraphe 3.2 au chapitre 3 comme résultats préliminaires à mon étude de l'effet SERS sur réseaux lithographiés.

## 2.4 EXALTATION PAR EFFET DE POINTE : LE TERS

### 2.4.1 Microscopie en champ proche optique

La microscopie en champ proche optique, appelée *SNOM*<sup>12</sup>, fait partie des microscopies à sonde locale. Si le STM (Scanning Tunneling Microscopy) fut d'abord introduit en 1982 par Heinrich Rohrer et Gerd Binnig (travail récompensé du prix Nobel de physique en 1986) [Binnig et Rohrer 1982], les premiers AFM (Atomic Force Microscope) apparaissent dès 1986 [Binnig et al. 1986] et se démocratisent rapidement dans les laboratoires de physique et de chimie. Le SNOM, l'analogue optique de l'AFM (avec une résolution spatiale néanmoins plus limitée), a été développé en parallèle par D. Pohl en 1984 [Pohl et al. 1984].

Une des limitations de la microscopie optique en champ lointain est la diffraction. En effet, la diffusion d'un objet de taille sublongueur est une tâche éliminant

<sup>11</sup>Laurent Billot était doctorant au LNIO sous la direction de Marc Lamy de la chapelle

<sup>12</sup>Acronymes de l'anglais : *Scanning Near-Field Optical Microscopy*. L'acronyme anglais *NSOM* est aussi utilisé pour *Near-Field Scanning Optical Microscopy*

la possibilité d'avoir une image nette. Une des manières de résoudre ce problème consiste à détecter l'onde évanescente, qui se situe à la surface du matériau, et non pas l'onde diffusée que l'on détecte en champ lointain. On peut alors visualiser des détails de l'échantillon de dimension inférieure à  $\lambda/2$  [Courjon et Bainier 2001].

Historiquement, l'idée de la microscopie optique en champ proche remonte à 1928 quand E. Synge [Synge 1928] proposa d'utiliser une ouverture plus petite que la longueur d'onde de la lumière  $\lambda$ . En déplaçant cette ouverture parallèlement à la surface de l'échantillon à une distance inférieure à la longueur d'onde d'illumination, et grâce au confinement du champ électromagnétique au voisinage de l'ouverture, seule une zone de dimension sublongueur d'onde est éclairée pour chaque position de la nano-source. En observant ainsi chaque point de la surface, on obtient une image optique contenant des informations relatives aux objets de taille sublongueur d'onde qui la composent.

Cette idée de source locale de dimension bien plus petite que la longueur d'onde est d'abord mise en pratique pour la première fois par E. Ash et G. Nicholls en 1972 dans le domaine des micro-ondes ( $\lambda = 3\text{cm}$ ) [Ash et Nicholls 1972]. Dans le domaine de l'optique, c'est D. Pohl qui annonce pour la première fois, en 1984, la mise au point d'un SNOM capable d'atteindre une résolution d'environ 25 nm (soit  $\lambda/20$  pour une longueur d'onde de 488 nm) [Pohl et al. 1984]. Actuellement il existe de nombreux modes de fonctionnement du SNOM utilisant des sondes de nature différente, travaillant en mode transmission ou en réflexion, en éclairage champ lointain ou évanescent comme présentés en figure 2.3.

Plus précisément, les deux principaux éléments d'un microscope optique en champ proche (SNOM) sont la sonde et le système d'approche permettant de contrôler la distance sonde-échantillon. Pour différencier les nombreux dispositifs de SNOM existant, on peut les diviser en deux catégories suivant le type de sonde employée : les sondes « à ouverture » et les sondes « sans ouverture » comme décrit en Figure 2.3.

En premier lieu, dans le mode « à ouverture », le rôle de l'ouverture optique est de confiner la lumière sur une zone très localisée de l'échantillon. La pointe de la fibre optique peut être alors employée soit comme nanosource (nano-illuminateur), lorsqu'elle est couplée à un laser et on parle dans ce cas de SNOM en mode illumination locale (Figure 2.3.a,d), ou soit comme nano-détecteur (nano-collecteur) et on parle dans ce cas de SNOM en mode collection locale (Figure 2.3.b,c,e).

Dans le premier cas, on couple la sonde à une source lumineuse afin de générer

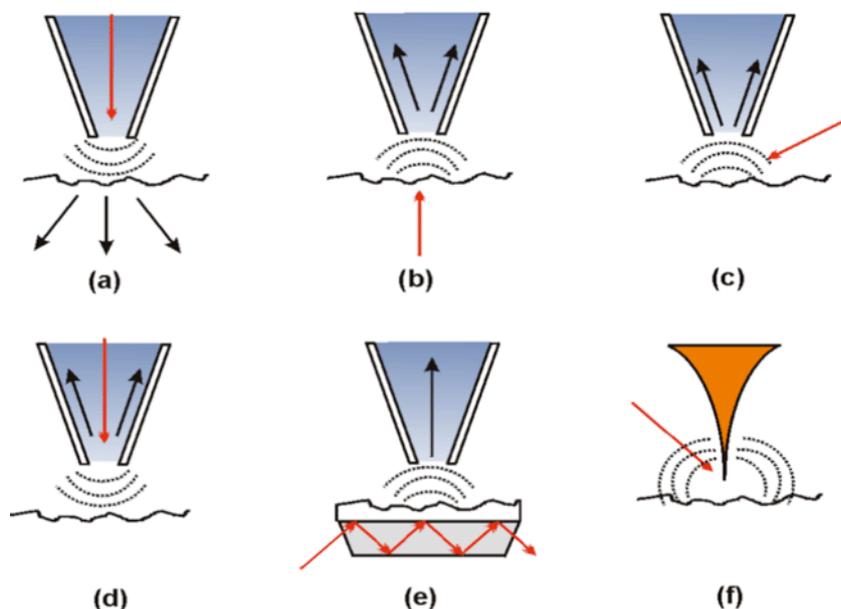


FIG. 2.3 – Principes de fonctionnement d'un microscope en champ proche. Mode illumination (a), mode collection en transmission (b), en réflexion (c), en réflexion normale (d). Mode à effet tunnel optique où la pointe induit une fuite de photons lors de la réflexion totale (e). Le mode « sans ouverture » est réalisé avec une pointe qui agit comme centre diffusant : le champ électromagnétique exalté à l'interface pointe-échantillon est détecté en champ lointain (f)

à son extrémité un champ d'ondes évanescentes. Lorsque cette ouverture se situe à quelques nanomètres de la surface de l'échantillon, le champ d'ondes évanescentes est perturbé localement. La perturbation du champ proche va induire une variation d'intensité du champ lointain qui est collectée puis analysée en réflexion [Stockle et al. 2000a] ou en transmission à l'aide d'un objectif. Dans le second cas, les photons issus d'une source lointaine génèrent également un champ évanescent local à la surface de l'échantillon. Ce champ peut se coupler avec la sonde, il est alors guidé par la sonde puis détecté.

En second lieu, dans le mode « sans ouverture » (Figure 2.3f), la sonde joue le rôle d'un nano-objet diffusant ou perturbateur. Cette configuration est plus récente que la précédente, elle a été proposée par Hemantha K. Wickramasinghe en 1989 [Wickramasinghe et Williams 1989]. C'est le groupe R. Zenobi en 2000 [Stockle et al. 2000b] qui a publié les premiers résultats expérimentaux obtenus dans une configuration sans ouverture en transmission. Avec une étude sur du bleu de crésyl brillant et sur des fullènes adsorbés, les auteurs montrent une exaltation du signal Raman en bout de pointe (environ 30 fois plus) et une résolution en dessous de

la limite de diffraction, typiquement de la taille du rayon de courbure de la pointe utilisée.

Un des avantages de cette configuration est de pouvoir réduire la taille de la source (extrémité de la pointe) jusqu'à une dizaine de nanomètres, ce qui permet donc d'obtenir une grande résolution latérale. De plus, l'utilisation d'une pointe métallique crée une exaltation locale du champ électromagnétique à l'extrémité de la pointe. Ce qui en fait une très bonne configuration pour les applications spectroscopiques telles que le TERS. Mais cette configuration, difficile à mettre en place, a été choisie par peu de groupes, en plus de notre équipe [Gucciardi et al. 2007] (voir chapitre 5), on pourra citer entre autres B. Pettinger et al. [Steidtner et Pettinger 2008], D. Mehtani et al. [Mehtani et al. 2005] et R. Ossikovski et al. [Nguyen et al. 2007].

#### 2.4.2 Spectroscopie Raman en champ proche

En spectroscopie Raman champ proche, la configuration la plus appropriée est d'utiliser la pointe comme une nano-source de lumière et de récupérer les signaux en champ lointain. De nombreux auteurs tels que Jahncke et al. [1995; 1996], Narita et al. [1998], Zeisel et al. [1998], Nie et Emery [1997], Emory et Nie [1997] ont montré qu'en SNOM « à ouverture », il est particulièrement intéressant d'utiliser une sonde métallisée pour mettre à profit les effets de résonances du champ électromagnétique. Malheureusement, pour espérer collecter un signal inélastique suffisamment intense, il faut injecter dans la fibre des puissances laser continues supérieures à une dizaine de mW, ce qui provoque souvent des échauffements locaux de l'extrémité de la pointe pouvant détruire le revêtement métallique [Grausem et al. 1997, Rosa et al. 1995]. C'est pour cela que certains (Zeisel et al. [1998], Zenobi et Deckert [2000] et Hayazawa et al. [2000; 2001]) ont proposé de tirer avantage de l'exaltation des signaux Raman par effet de pointe et ont présenté les premières expériences de diffusion Raman en champ proche par Tip Enhanced Raman Scattering (TERS).

##### Exaltation par effet de pointe

L'effet Raman est un processus de faible section efficace comme cela a été indiqué au début de ce chapitre 2.1, il est donc primordiale d'exalter le signal Raman si l'on veut faire de la spectroscopie Raman en champ proche. Cette technique est appelée *Diffusion Raman exaltée par effet de pointe* ou TERS. Quand on parle de diffusion Raman exaltée par effet de pointe, on désigne tous les processus d'exaltation qui se déroulent à l'extrémité de la pointe métallique utilisée dans le TERS. Dans ce contexte, l'effet de

pointe a une définition plus large que celle donnée dans la partie 1.3.2 et représente l'exaltation due à l'effet paratonnerre et aux plasmons de surface. A l'heure actuelle, il n'est pas établi de façon précise quelle est la proportion de chacun de ces effets sur l'exaltation globale en bout de pointe lors des expériences TERS.

Tout l'enjeu d'une expérience TERS est d'obtenir un maximum d'exaltation du signal Raman pour être en mesure de le détecter et de le faire ressortir du bruit de fond causé par la diffusion Raman champ lointain. Par ailleurs, si l'on a une exaltation importante, il faut faire attention au moment de l'analyse des spectres obtenus car, comme on va le voir dans la section suivante, un autre effet peut apparaître suite au champ électrique très intense sous la pointe et ainsi changer les règles de sélection du Raman.

### Effet de gradient de champ et nouvelles règles de sélection

Dans ce contexte, plusieurs résultats préliminaires et approfondissements théoriques, issus en particulier du groupe de Ayars et Hallen [2000], Ayars et al. [2000; 2001], suggèrent que les intensités et règles de sélection en Raman champ proche traduisent un fort effet de polarisation selon la direction (z) perpendiculaire à la surface. Cet effet d'exaltation du champ électromagnétique de plusieurs ordres de grandeur ( $\approx 10^3 - 10^4$ ) dans une région restreinte et selon la direction de la pointe, avait été par ailleurs prévu dans nombreux travaux théoriques dus en particulier à Novotny et al. [1997], et à Denk et Pohl [1991], ou encore à Boccara et al. [1998] et à Aigouy et al. [1999]. Ainsi, des informations vibrationnelles distinctes pourraient être atteintes en Raman champs proche et lointain, car il y aurait une prédominance, dans le premier cas, des contributions de diffusion par *Effet de Gradient de champ*<sup>13</sup> et, dans le second cas, des contributions classiques bien connues par variations des polarisabilités dérivées. Finalement, sous un gradient de champ électrique, les composantes importantes du moment dipolaire induit sont les suivantes :

$$\mu_i = \left( \left( \frac{d\mu_i^p}{dQ} \right)_0 + \left( \frac{d\alpha_{ij}}{dQ} \right)_0 E_j + \alpha_{ij} \left( \frac{dE_j}{dQ} \right)_0 + \frac{1}{3} \frac{dE_j}{dk} \left( \frac{dA_{ijk}}{dQ} \right)_0 \right) Q \quad (2.3)$$

avec

- $\mu_i^p$  le moment dipolaire suivant  $i$
- $\alpha_{ij}$  le tenseur de polarisabilité suivant  $i, j$
- $E_j$  le champ électrique suivant  $j$
- $A_{ijk}$  la polarisation sous un gradient de champ électrique

<sup>13</sup>Electric-Field Gradient Raman ou EFG R en anglais

–  $Q$  la coordonnée normale de vibration  
 où  $\left(\frac{d\mu_i^p}{dQ}\right)_0$  est l'absorption infrarouge,  $\left(\frac{d\alpha_{ij}}{dQ}\right)_0 E_j$  la diffusion Raman classique et  $\alpha_{ij} \left(\frac{dE_j}{dQ}\right)_0$  et  $\frac{dE_j}{dk} \left(\frac{dA_{ijk}}{dQ}\right)_0$  sont les effets « EFGR » par couplages dipolaires et quadripolaires respectivement. Selon l'importance relative des polarisabilités dérivées et des variations du champ électrique, différents termes pourront prédominer ou interférer, mais il est clair que de nouvelles règles de sélection seront attendues pour un effet « EFGR pur », puisque la composante  $E_j$  devra appartenir à la même classe de symétrie que la coordonnée normale de vibration  $Q$  [Ayars et al. 2000].

En règle principale, seules les vibrations possédant une composante normale à la surface seront donc activées par EFGR, et les intensités de ces modes seront fortement dépendantes de la distance pointe-échantillon. Toutes ces prévisions théoriques demandent encore à être vérifiées expérimentalement, des résultats fiables et reproductibles d'expériences Raman en champ proche restent donc à être établis.

### Effet de polarisation

L'effet EFGR n'est pas le seul à pouvoir modifier les résultats obtenus lors d'expériences TERS. Si ce dernier a pour origine une polarisation importante dans la direction  $z$  perpendiculaire à la surface, il peut aussi y avoir des conséquences dues à des effets de polarisation dans le plan de la surface ( $x$  et  $y$ ). En effet, la diffusion Raman de cristaux est très sensible à la polarisation du signal incident. Il est donc nécessaire de savoir exactement quelle est l'influence de la pointe sur l'excitation laser pour connaître parfaitement les conditions d'éclairement de l'expérience. C'est dans ce contexte, qu'en 2007, le groupe de R. Ossikovski et al. a commencé à travailler sur les propriétés de polarisation des pointes métalliques [Ossikovski et al. 2007, Nguyen et al. 2007]. Ils ont effectué une expérience TERS polarisée en mode réflexion oblique avec des pointes AFM recouvertes d'une couche d'or de 80 nm. Ils ont montré que sous certaines conditions de polarisation en excitation et en détection, le contraste entre le signal champ proche et le signal champ lointain changeait.

Comme on peut le voir sur la figure 2.4, ils ont obtenu un contraste maximum champ proche-champ lointain sur du silicium cristallin de 40 avec une polarisation incidente de  $70^\circ$ , un analyseur à  $100^\circ$  par rapport à la normale de l'échantillon et angle azimutal de l'échantillon de  $83^\circ$ . Ils ont aussi proposé un modèle et l'ont confronté avec leurs résultats expérimentaux Ossikovski et al. [2007].

Ce modèle caractérise le processus d'exaltation en extrémité de pointe que se soit en intensité ou en polarisation. Les auteurs représentent les propriétés d'exaltation

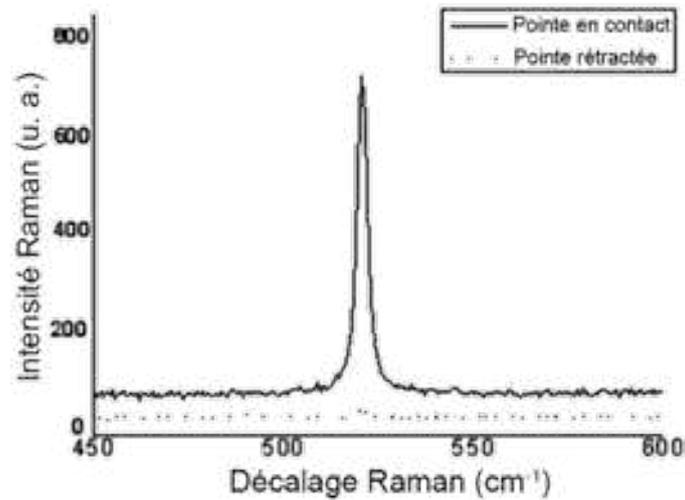


FIG. 2.4 – Contraste maximum d'environ 40 obtenu avec une polarisation incidente de  $70^\circ$ , un analyseur à  $100^\circ$  et angle azimutal de l'échantillon de  $83^\circ$ . Figure extraite de [Nguyen et al. 2007]

du champ électromagnétique de leur pointe par un *tenseur d'amplification de pointe* qui agit aussi bien sur la radiation incidente que sur la radiation diffusée. Les calculs effectués avec le modèle sont en bon accord avec les données expérimentales obtenues sur l'étude en polarisation du silicium cristallin comme on peut le voir sur la figure 2.5.

Récemment, en 2008, le groupe de S. Kawata et al. [Motohashi et al. 2008] a effectué des expériences de TERS polarisé en utilisant les propriétés de dépolarisation de la pointe pour, d'une part, augmenter le contraste entre champ proche et champ lointain, et d'autre part, sélectionner les différents modes optiques de vibration du silicium cristallin. Mais je ne vais pas aborder plus en détail cet effet car c'est le sujet du chapitre 5 de cette thèse.

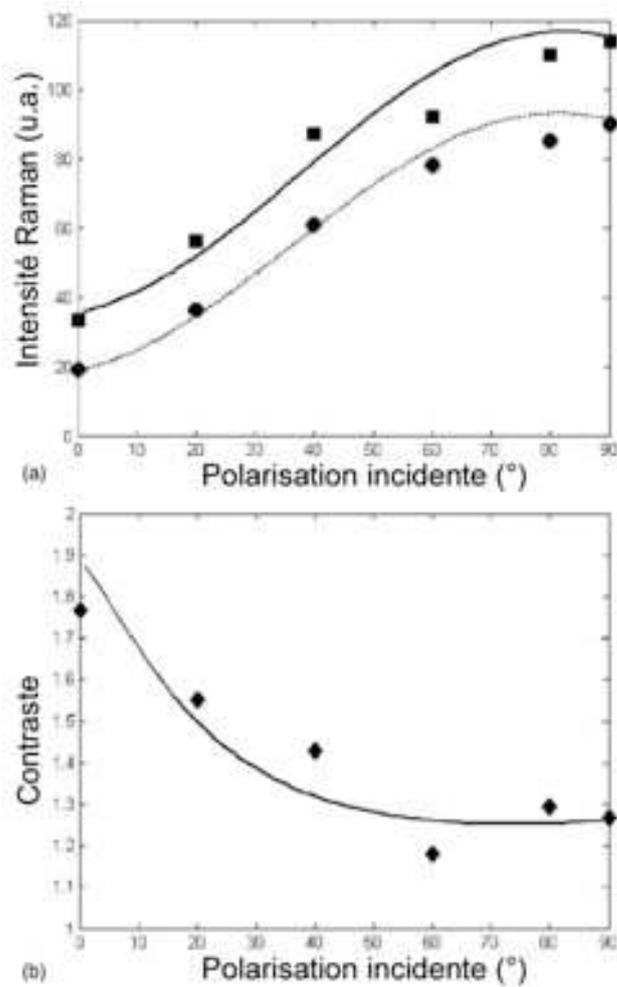


FIG. 2.5 – (a) Intensité expérimentale (points) et calculée (ligne) du pic de diffusion Raman à  $520\text{ cm}^{-1}$  du silicium cristallin (001) en fonction de la polarisation incidente avec la pointe en contact (carré et ligne) et avec la pointe rétractée (cercles et ligne). (b) Contraste expérimental (losange) et calculé (ligne) à partir de (a). L'analyseur est à  $90^\circ$  et l'azimut de l'échantillon à  $45^\circ$ . Figure extraite de Ossikovski et al. [2007]

## CONCLUSION DU CHAPITRE

Au cours de ce chapitre, nous avons vu que le SERS est une technique relativement simple à mettre en place qui donne des exaltations de l'ordre de  $10^6$  et pouvant aller jusqu'à  $10^{10}$ . Elle a pour origine deux types d'exaltation : chimique et électromagnétique. C'est cette dernière qui d'après certains résultats, est prépondérante au niveau de l'exaltation globale SERS. Toutefois, même si le processus d'exaltation du signal Raman d'une molécule adsorbée sur une surface métallique est globalement compris, il reste que la contribution des différents processus à l'origine de l'exaltation du signal Raman n'est pas encore parfaitement établie. C'est dans ce contexte que de nombreux travaux ont été effectués sur le SERS et les plasmons de surface sur des réseaux lithographiés. En effet, avec ce type de substrat, on peut maîtriser la réponse plasmon et ainsi établir des corrélations entre le gain SERS et la réponse plasmon. Les derniers résultats indiquent que le maximum d'exaltation de la diffusion Raman est obtenu pour une résonance plasmon entre la longueur d'onde d'excitation laser et celle du mode Raman étudié. C'est dans ce cadre que l'étude présentée au chapitre 3 de cette thèse a été menée, afin de mieux comprendre le processus électromagnétique en SERS.

La technique du TERS a aussi été présentée en dernière partie de ce chapitre. Les différentes techniques de microscopie en champ proche ont été présentées. Dans le cadre de cette thèse, c'est le mode sans ouverture qui a été choisi pour mettre à profit l'exaltation du champ électromagnétique en bout de pointe. Cette dernière va donc jouer un rôle central au cours de nos expériences puisque c'est elle qui va définir la résolution spatiale et apporter l'exaltation du signal Raman.



# DIFFUSION RAMAN EXALTÉE DE SURFACE

## SOMMAIRE

3.1	GÉNÉRALITÉS EXPÉRIMENTALES . . . . .	69
3.1.1	Substrat SERS et molécule sonde . . . . .	69
3.1.2	Spectroscopie d'extinction . . . . .	72
3.1.3	Spectroscopie Raman . . . . .	74
3.2	RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES : THÈSE DE LAURENT BILLOT . . . . .	75
3.3	NOUVELLE LONGUEUR D'ONDE D'EXCITATION : 676 NM . . . . .	77
3.4	CARTOGRAPHIE DE L'INTENSITÉ SERS . . . . .	81
	CONCLUSION . . . . .	86

**D**ANS ce chapitre, je vais aborder l'étude sur l'effet SERS et les plasmons de surface localisés que j'ai effectuée en première année de ma thèse. Pour comprendre au mieux l'objectif de cette étude, je dois replacer ce projet dans son contexte. Si l'objectif principal de ma thèse était le montage d'une expérience TERS (sujet du chapitre 5), je devais dans un premier temps confirmer et élargir les travaux de mon prédécesseur : Laurent Billot. En effet, ce dernier a démontré avec sa thèse [Billot 2005] un certain nombre de résultats sur l'exaltation de la diffusion Raman (SERS) et le rôle joué dans ce processus par les plasmons de surface localisés dipolaires et d'ordres supérieurs. Après la présentation en première partie, des différents protocoles expérimentaux utilisés, je présenterai les différents résultats obtenus par Laurent Billot pendant sa thèse [Billot 2005] afin de poser le cadre et le contexte des résultats que j'ai obtenus durant ma thèse. Dans une troisième partie, je présenterai

les résultats sur une étude de l'efficacité SERS en fonction de la longueur d'excitation. Enfin avant de conclure sur mes résultats sur le SERS, je présenterai en quatrième partie une étude sur les plasmons de surface localisés et le SERS, pour une grande dispersion en taille de nanofils, qui s'inscrit dans la continuité des travaux effectués par L. Billot.

### 3.1 GÉNÉRALITÉS EXPÉRIMENTALES

Pour l'étude sur l'effet SERS et les plasmons de surface, deux techniques de spectroscopie ont été nécessaires. La première est la spectroscopie d'extinction afin d'obtenir la courbe d'extinction de mes substrats c'est à dire la réponse optique de mes réseaux de particules métalliques. La seconde technique est la spectroscopie Raman afin de mesurer le signal Raman diffusée par une molécule sonde déposée sur chacun des réseaux. Mais avant de présenter les deux techniques de spectroscopie, je vais commencer par présenter les substrats que j'ai fabriqués au LNIO ainsi que la molécule sonde utilisée dans le cadre de la diffusion Raman.

#### 3.1.1 Substrat SERS et molécule sonde

Les échantillons *SERS* que j'ai fait au laboratoire sont des réseaux de nanobâtonnets<sup>1</sup> d'or sur une lame de verre comme on peut le voir sur la figure 3.1. Ces réseaux sont gravés par lithographie électronique dont le protocole est détaillé en annexe A de ce manuscrit. Au cours de l'étude, la distance entre particules et la hauteur (dépôt d'or) ont été gardé constant, seules la longueur et la largeur de ces bâtonnets ont été modifiées (indépendamment l'une de l'autre) afin de déplacer la résonance plasmon. J'ai pu ainsi obtenir des rapports de forme ( $R = \text{Longueur}/\text{largeur}$ ) très différents avec des formes allant du plot ( $R=1$ ) au nanofil très allongé ( $R>10$ ).

Une fois les réseaux fabriqués, j'ai utilisé une molécule sonde pour mesurer l'exaltation de la diffusion Raman : la molécule *trans-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène* appelée *BPE* et de formule chimique  $C_{12}H_{10}N_2$  dont la représentation simplifiée est donnée au dessus de son spectre sur la figure 3.3. La *BPE* a été diluée dans de l'eau déionisée à la concentration de  $10^{-3}$  mol/L. Le protocole de dépôt a toujours été le même pour tous les échantillons.

Cette concentration a été choisie par rapport aux travaux préliminaires effectués par L. Billot qui sont présentés au paragraphe 3.2. Par ailleurs, j'ai mis sur la figure 3.2 le spectre d'absorption de la *BPE* à  $10^{-3}$  mol/L. Comme on peut le voir sur ce spectre d'absorption, la molécule de *BPE* n'absorbe pas dans la région du visible mais dans le proche UV vers 300 nm. Ainsi, dans le cadre de mon étude, la diffusion Raman n'est pas en condition de résonance, ce qui aurait pu fausser les résultats sur l'exaltation du signal Raman.

La figure 3.3 présente la structure de la *BPE* ainsi qu'un exemple de spectre

---

<sup>1</sup>aussi appelé *nanofils*

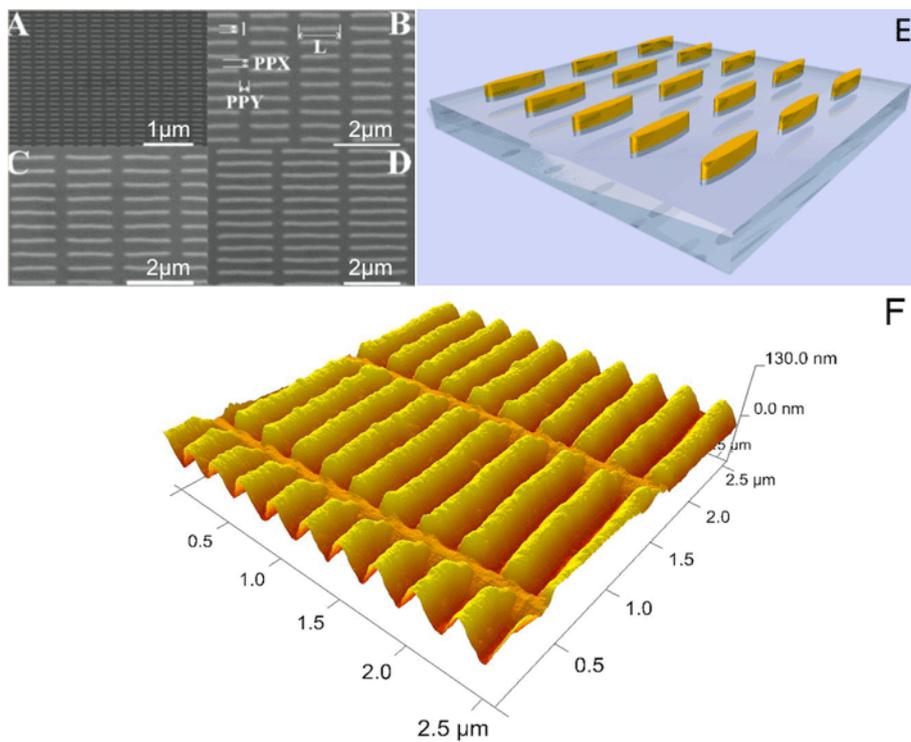


FIG. 3.1 – (A), (B), (C) et (D) Images MEB de différents réseaux de nanobâtonnets d'or sur substrat de verre actif en SERS, faits au laboratoire par lithographie électronique. (E) Représentation schématique en perspective d'un réseau de nanobâtonnets d'or sur lame de verre. Extrait de la thèse de Billot [2005]. (F) Représentation en 3D d'une images AFM d'un réseau de nanofils d'or sur substrat de verre.

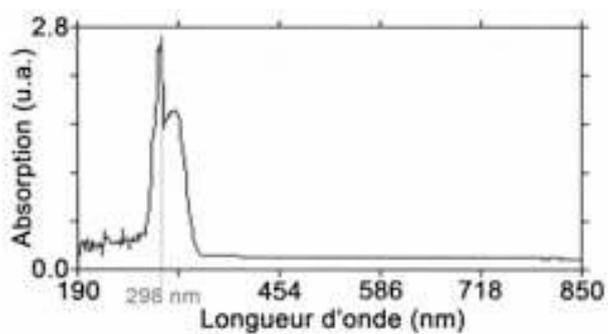


FIG. 3.2 – Spectre d'absorption de la BPE en solution à  $10^{-3}$  mol/L. Il y a un maximum d'absorption dans l'UV vers 300 nm.

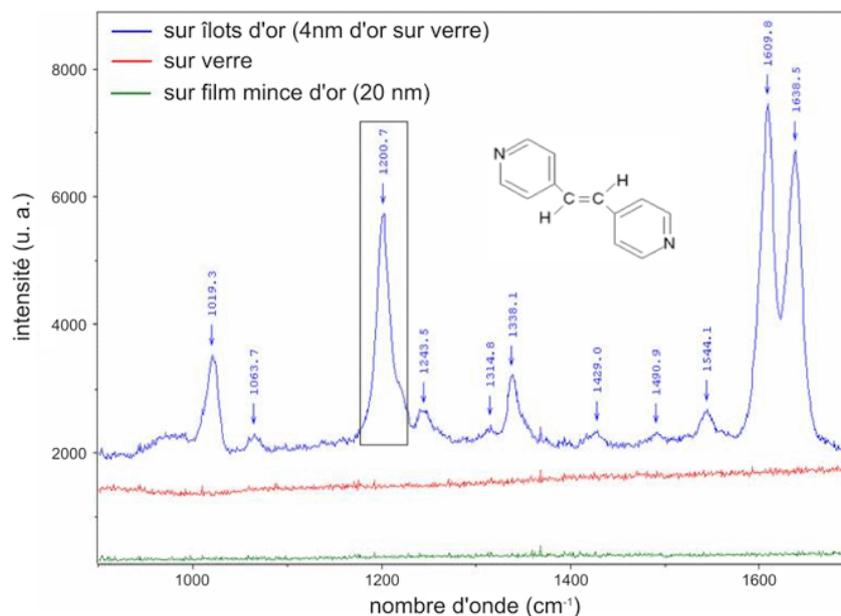


FIG. 3.3 – Spectres SERS de la molécule de BPE ( $10^{-3}$  mol/L) enregistrés sur un échantillon d'îlots d'or (spectre bleu), sur un substrat de verre (spectre rouge) et sur un film mince d'or (spectre vert). Les spectres ont été décalés verticalement pour la présentation. Extrait de Grand [2004].

SERS de la BPE en solution à  $10^{-3}$  mol/L. De plus, on remarquera que même si la concentration de la BPE n'est pas extrêmement faible, elle l'est néanmoins assez pour ne pas pouvoir la détecter sans une exaltation SERS. Comme, on peut le voir sur la figure 3.3, il n'y a aucune diffusion Raman de la BPE déposée sur une lame de verre ou sur un film d'or de 20 nm d'épaisseur. Le signal de diffusion Raman de la BPE détecté avec les îlots d'or provient donc uniquement de l'effet SERS. Nous pouvons remarquer que la BPE possède 9 bandes actives dont une bande située à  $1200\text{ cm}^{-1}$  et un doublet de pics situés à  $1604\text{ cm}^{-1}$  et  $1640\text{ cm}^{-1}$  [hui Yang et al. 1996]. Le mode Raman à  $1200\text{ cm}^{-1}$  est celui qui a été choisi pour notre étude sur l'effet SERS car il est intense et bien défini. Il correspond à une longueur d'onde de 685 nm pour une excitation laser à 632,8 nm.

On notera que dans le cadre de cette étude, la BPE a été déposée sur les surfaces suivant le même protocole<sup>2</sup> et en concentration identique. Ce qui signifie que dans notre cas même si il y a exaltation chimique, sa contribution sur l'exaltation globale est constante.

<sup>2</sup>Le substrat est plongé pendant une heure dans une solution de BPE à  $10^{-3}$  mol/L puis il est séché par un flux sec d'azote.

### 3.1.2 Spectroscopie d'extinction

Il a été mentionné au chapitre 1 que pour caractériser les plasmons de surface, deux techniques sont possibles : la spectroscopie en champ sombre et la spectroscopie d'extinction. C'est cette dernière que j'ai utilisée pour caractériser les plasmons de surface. Le principe de mesure des spectres d'extinction est le suivant : une source de lumière blanche collimatée est utilisée comme éclairage. Cette source d'intensité  $I_0$  est polarisée, par l'intermédiaire d'un polariseur, avant l'échantillon à étudier. La lumière transmise par le réseau de particules est ensuite collectée par un objectif de faible ouverture numérique. Après collection, le signal mesuré est analysé par l'intermédiaire d'un spectrophotomètre.

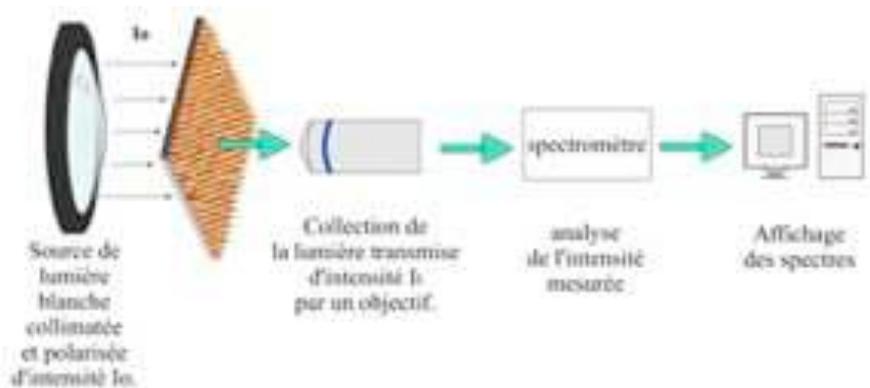


FIG. 3.4 – Schéma de principe de la spectroscopie d'extinction. Extrait de la thèse de Laurent Billot [Billot 2005].

Etant donné que les réseaux de particules métalliques étudiés sont déposés sur un substrat de verre, il est nécessaire de prendre en compte la présence de ce substrat. Ainsi, un premier spectre de référence d'intensité  $I_0$ , correspondant au spectre de transmission de la lumière en présence du verre et en l'absence des particules, est enregistré. Ce spectre donne la fonction de transfert de l'ensemble du système hors nanoparticules : substrat de verre, réponse du spectroscope. Un second spectre d'intensité  $I_t$  est enregistré ensuite en présence des particules. Un exemple de spectres est donné figure 3.5.a. Après avoir effectué les deux spectres, la seconde étape consiste à déterminer le rapport  $I_0/I_t$ . Le résultat de ce rapport donne alors le spectre d'extinction des nanoparticules (figure 3.5.b).

Le maximum du spectre d'extinction affiché figure 3.5.b correspond à la position en longueur d'onde de la résonance plasmon du réseau étudié, c'est à dire à l'énergie du plasmon de surface. La position en longueur d'onde de la résonance plasmon est

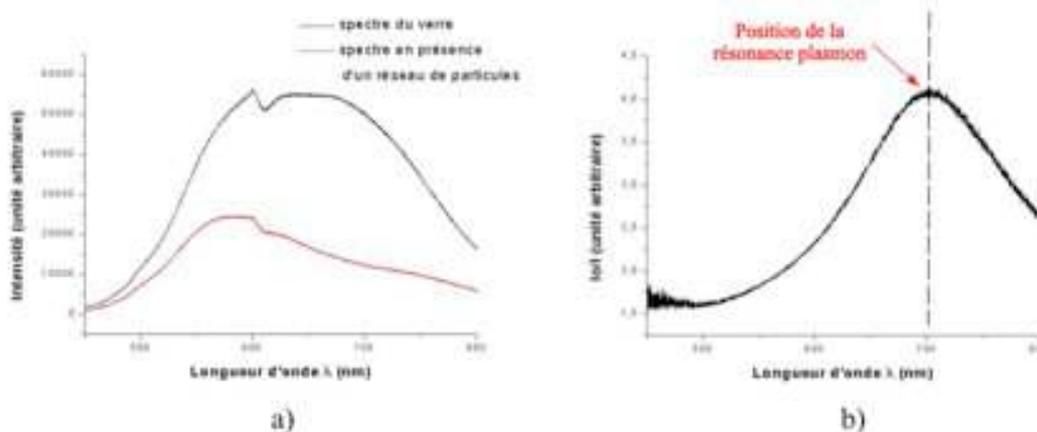


FIG. 3.5 – (a) Exemple de spectres bruts avant le calcul du rapport  $I_0/I_1$ . (b) Exemple de spectre représentant  $I_0/I_1$  et caractérisant clairement un plasmon de surface avec un maximum à 700 nm. Extrait de la thèse de Laurent Billot [Billot 2005].



FIG. 3.6 – Image en champ sombre de 8 réseaux de nanofils d'or lithographiés. Les réseaux avec des couleurs différentes ont des résonances plasmons différentes. Cet échantillon n'est pas propre.

parfois dénommée par *LSPR* pour *Localized Plasmon Surface Resonance*. Par ailleurs, les réseaux de particules étudiés ont tous été dessinés par lithographie électronique, ce qui signifie que la dispersion en taille et en forme au niveau des particules est très faible ; la largeur à mi-hauteur de la résonance plasmon est donc, dans mon cas, purement homogène et représente directement la durée de vie du plasmon.

Il est important de noter que tous les spectres d'extinction ont été mesurés après dépôt de la BPE. En effet, les plasmons de surface sont sensibles à leur environnement et donc après dépôt de la BPE, l'indice du milieu environnement n'est plus celui de l'air ; dès lors la résonance plasmon est décalée vers les grandes longueurs d'onde [Grimault et al. 2008].

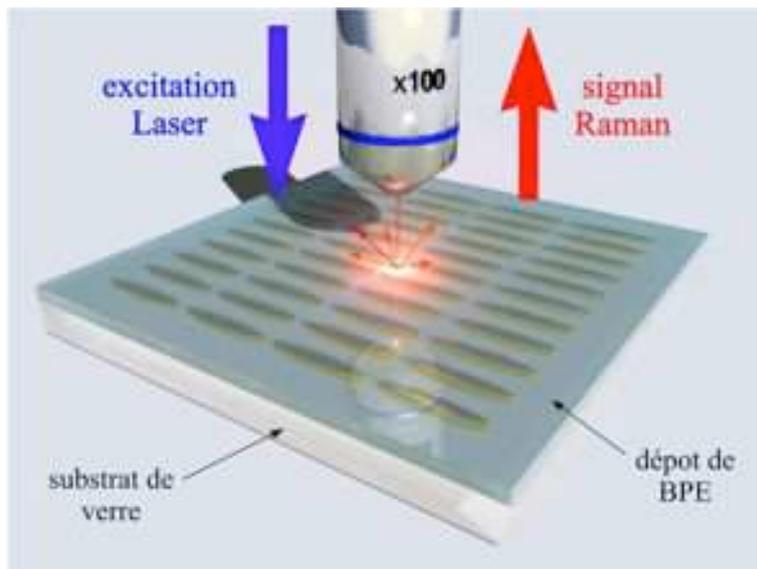


FIG. 3.7 – Schéma de la configuration en rétro-diffusion utilisée pour les mesures de spectroscopie Raman. Extrait de la thèse de Billot [2005].

### 3.1.3 Spectroscopie Raman

Je présente ici le protocole expérimental que j'ai utilisé pour effectuer les mesures en spectroscopie Raman. Les spectres de diffusion Raman ont été réalisés avec un spectromètre *Labram* de *HORIBA Jobin-Yvon*. Un laser HeNe de longueur d'onde  $\lambda = 632,8$  nm a été utilisé comme source excitatrice. Pour l'illumination des réseaux et la collection du signal Raman, j'ai utilisé un objectif de grandissement X100 et d'ouverture numérique 0,90 en configuration rétrodiffusion comme indiqué sur la figure 3.7.

Une fois la suppression de la raie Rayleigh par les 2 filtres *Notch*, le signal collecté subit un filtrage confocal ce qui permet de sélectionner une zone de collection de l'ordre de  $7\mu\text{m}$  de diamètre. Ensuite, le signal est envoyé sur un réseau de 600 traits/mm permettant d'atteindre une résolution spectrale est de  $3\text{ cm}^{-1}$ . Une caméra CCD de 1024 par 256 pixels détecte le signal et envoie les données à l'ordinateur qui affichera le spectre. Enfin, j'ai déconvulé par une Lorentzienne le pic de diffusion Raman à  $1200\text{ cm}^{-1}$  dont j'ai pris l'aire pour estimer la valeur relative de l'exaltation Raman aussi appelée *gain SERS*.

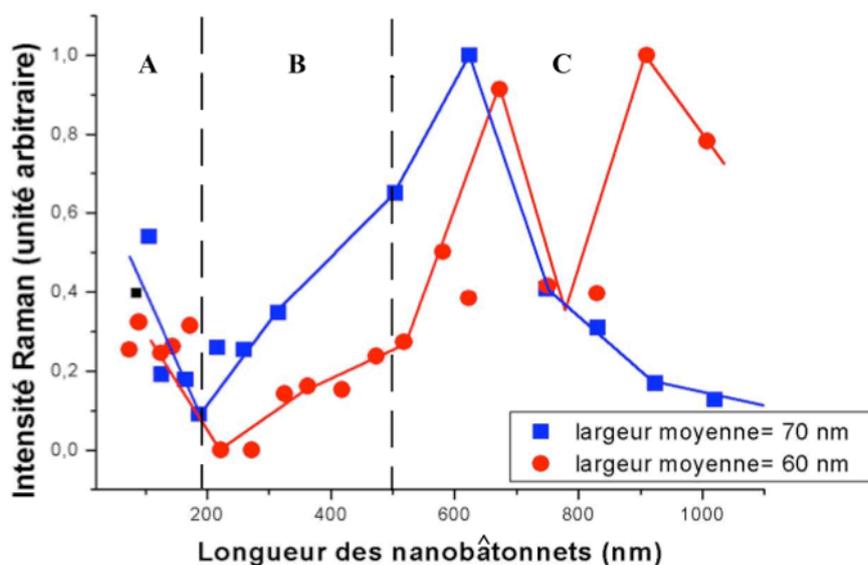


FIG. 3.8 – Comparaison de l'évolution de l'exaltation de la diffusion Raman en fonction de la longueur des nanobâtonnets pour deux largeurs différentes :  $l=60$  nm (points et courbe rouges) et  $l=70$  nm (points et courbe bleus). Extrait de Billot [2005].

### 3.2 RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES : THÈSE DE LAURENT BILLOT

Dans ce paragraphe, je vais présenter plus en détail les résultats obtenus par Laurent Billot pendant sa thèse [Billot 2005], car les objectifs de ma thèse concernant l'effet SERS et les plasmons de surface ont été définis par rapport à ses résultats. Il a commencé par montrer que le dépôt de BPE (voir paragraphe 3.1.1) est relativement homogène sur tout le réseau et que le signal Raman collecté provient uniquement du SERS de la BPE. De plus, une étude en concentration de la BPE déposée sur les réseaux lithographiés (voir annexe A), a permis de mettre en évidence que la première couche de molécules adsorbées sur la surface métallique contribuant principalement à l'effet SERS.

L. Billot a fait deux séries de réseaux de hauteurs ( $h$ ) identiques de longueurs ( $L$ ) variables et de largeurs ( $l$ ) différentes 60 et 70 nm. Il a pu ainsi montrer une dépendance de l'intensité Raman en fonction de la longueur des nanobâtonnets et mettre en évidence deux maxima ( $L=670$  et  $900$  nm) pour la série avec une largeur à 60 nm et un maximum ( $L=620$  nm) pour la série avec une largeur à 70 nm, comme on peut le voir sur la figure 3.8.

En comparant les deux courbes correspondant à  $l=60$  et  $l=70$ , sur la figure 3.8, on peut se rendre compte que la courbe pour 70 nm est élargie et décalé vers

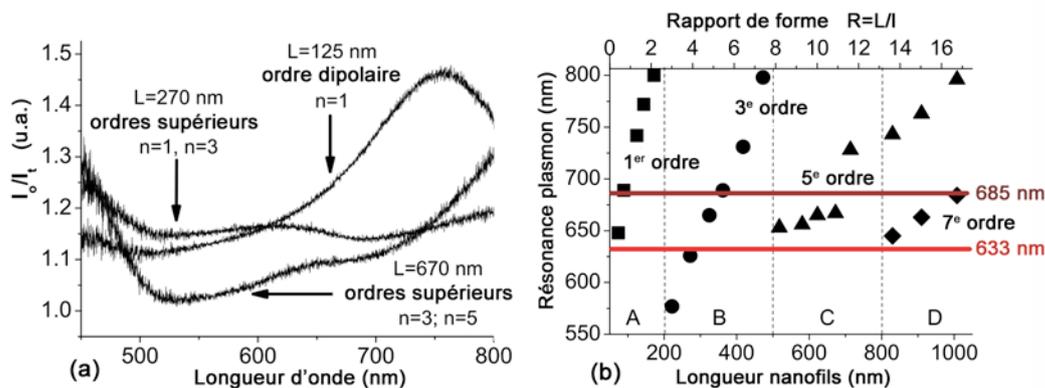


FIG. 3.9 – (a) Spectres d'extinction de réseaux de nanobâtonnets d'or de différentes longueurs  $L$ . (b) Position de la résonance du plasmon de surface en fonction de la longueur des nanobâtonnets (après un dépôt de BPE à  $10^{-3}$  M). Les traits rouge et marron représentent respectivement les longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_0$ ) et du mode de diffusion Raman à  $1200\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{Raman}}$ ) de la BPE. Extrait de Billot [2005].

les petites longueurs. L. Billot retrouve un résultat obtenu par Y.C. Martin [Martin et al. 2001] à savoir que l'exaltation de champ électromagnétique est décalée vers les petites longueurs des nanobâtonnets lorsque la largeur augmente. En effet, comme l'exaltation de champ s'élargie quand la largeur augmente, on peut supposer que cet effet est moins localisé pour la série à  $l = 70\text{ nm}$  que pour celle à  $l = 60\text{ nm}$ .

Par ailleurs, L. Billot a montré que les maxima mis en évidence sur la figure 3.8 correspondent à des longueurs pour lesquelles il y a une résonance plasmon d'ordre supérieur. En effet, comme on peut le voir sur la figure 3.9.b sur la série à  $l = 60\text{ nm}$ , il a mis en évidence les ordres supérieurs impairs de la résonance plasmon [Billot et al. 2006]. On peut voir sur cette figure que ces ordres supérieurs se décalent vers les grandes longueur d'onde (rouge) quand la longueur des nanobâtonnets augmente.

Les modes d'ordres supérieurs sont donc actifs en SERS et contribue à l'exaltation Raman. Du fait du bon accord entre les calculs FDTD [Vial et al. 2005] et l'expérience, il en déduit que l'exaltation du champ électromagnétique provient essentiellement des extrémités des nanobâtonnets et que les maxima à  $L = 670\text{ nm}$  et  $900\text{ nm}$  (voir courbe rouge figure 3.8) ne sont pas des artefacts, les bâtonnets long ont donc une meilleure efficacité Raman que les petits.

En représentant l'intensité Raman en fonction de la position de la résonance plasmon sur la figure 3.10 et en comparant avec les résultats obtenue par N. Calander [Calander et Willander 2002] (voir figure 1.16), L. Billot a identifié les maxima SERS obtenus à chaque ordre supérieur. Comme, on le voit sur la figure 3.10, l'intensité SERS est maximale pour une longueur d'onde LSPR proche de  $675\text{ nm}$  pour chaque

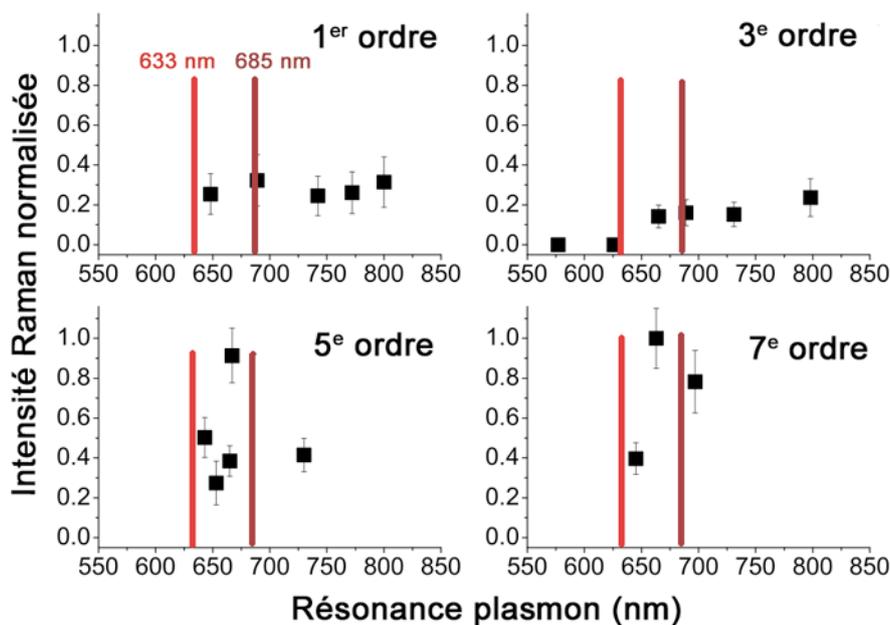


FIG. 3.10 – Intensité du mode Raman à  $1200\text{ cm}^{-1}$  ( $685\text{ nm}$ ) en fonction de la position de la résonance plasmon pour chacun des ordres de la résonance plasmon. Les traits rouge et marron représentent respectivement les longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_0$ ) et du mode de diffusion Raman à  $1200\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{Raman}}$ ) de la BPE. Extrait de Billot [2005].

ordre. On obtient donc un maximum d'efficacité SERS quand la longueur d'onde de la résonance plasmon est proche de  $\lambda_{\text{raman}}$ . Plus précisément, ses résultats indiquent que la meilleure exaltation est obtenue pour les ordres supérieurs du plasmon de surface avec une longueur d'onde de résonance proche de  $\lambda_{\text{raman}}$  dans le cas des nanobâtonnets, c'est à dire que l'efficacité SERS est maximum pour  $\lambda_{\text{LSPR}} \approx \lambda_{\text{raman}}$ . Ce qui est en adéquation avec les résultats obtenus par J. Grand.

### 3.3 NOUVELLE LONGUEUR D'ONDE D'EXCITATION : 676 NM

La première expérience pour généraliser les conclusion de Laurent Billot [Billot et al. 2006] a été de procéder à une étude de l'exaltation de la diffusion Raman des réseaux lithographiés en fonction de la longueur d'onde d'excitation laser. Les réseaux utilisés pour cette expérience sont ceux fabriqués par L. Billot afin de pouvoir comparer les résultats qu'il a obtenu pour une longueur d'excitation à  $632,8\text{ nm}$  et ceux obtenus au cours de ce travail.

Cette étude en longueur d'onde d'excitation a donc été faite sur 19 réseaux de largeur et hauteur constantes de  $60\text{ nm}$  et  $50\text{ nm}$  respectivement. La longueur est le

seul paramètre qui a été modifié, variant de 70 à 1000 nm. La caractérisation optique des réseaux par spectroscopie d'extinction déjà faite par L. Billot a été présentée à la figure 3.9.b et a été reproduite la figure 3.12.a.

Les mesures de diffusion Raman ont été faites sur les 19 réseaux lithographié à une longueur d'onde d'excitation de 676 nm, on peut voir les résultats sur la figure 3.11. On peut déjà remarquer que la variation de l'intensité de la diffusion Raman (normalisée) en fonction de la longueur n'est pas identique que à observée pour une longueur d'onde d'excitation de 633 nm. En se référant à la figure 3.12.a, on peut identifier la position des différents ordres. On peut donc mettre en évidence avec la figure 3.11 :

- **ordre 1** : (L= 0 à 200 nm) un maximum d'intensité de diffusion Raman.
- **ordre 3** : (L=200 à 500 nm) très faible d'intensité de diffusion Raman.
- **ordre 5** : (de 500 à 800 nm) intensité de diffusion Raman importante et légèrement inférieure à l'ordre 1.
- **ordre 7** : (à partir de L= 800 nm) intensité de diffusion Raman importante et légèrement inférieure à l'ordre 1.

Par rapport à une longueur d'excitation à 633 nm, c'est surtout l'ordre 1 qui diffère. En effet, on retrouve une exaltation importante pour les ordres 5 et 7 et peu d'exaltation pour l'ordre 3, mais l'intensité de la diffusion Raman obtenue pour l'ordre 1 est beaucoup plus importante que pour une excitation à 633 nm. On a donc deux zones pour lesquelles l'exaltation est importante :  $100 \leq L \leq 150$  nm et  $700 \leq L \leq 900$  nm.

Sur la figure 3.12, l'intensité de la diffusion Raman est tracée en fonction de la position de la résonance plasmon et ceci pour chacun des ordres. On notera que l'ordre 7 est défini par seulement 3 points (3 réseaux), il n'a donc pas été représenté.

Sur chacun des ordres, on peut voir que l'on a une exaltation maximum de la diffusion Raman à  $1200 \text{ cm}^{-1}$  pour une position de la résonance plasmon proche de la longueur d'onde Raman (735 nm), c'est à dire :

$$\text{Gain SERS maximum pour } \lambda_{LSPR} \approx \lambda_{Raman}$$

On remarquera aussi que quand la résonance plasmon est proche de la longueur d'onde d'excitation, il y a aussi une exaltation Raman importante par rapport aux points situés loin de  $\lambda_0$  et/ou  $\lambda_{Raman}$ . On retrouve aussi la zone de plus faible d'exaltation au niveau de l'ordre 3, même si les conditions précédemment citées sont vérifiées.

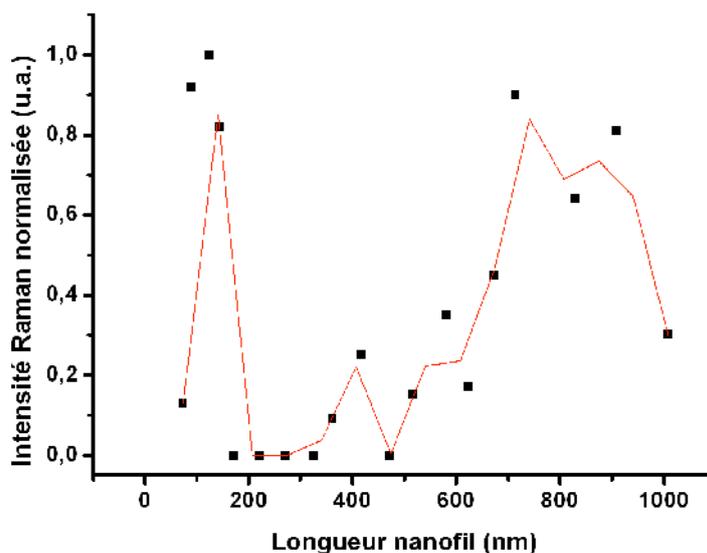


FIG. 3.11 – Intensité de la diffusion Raman à  $1200\text{ cm}^{-1}$  ( $735\text{ nm}$ ) en fonction de la longueur des nanobâtonnets pour une longueur d'onde d'excitation à  $676\text{ nm}$  (points noirs). Extrapolation des données sur 15 points avec Origin (courbe rouge).

Avec une longueur d'onde d'excitation à  $676\text{ nm}$ , il y a donc deux zones d'exaltation de la diffusion Raman pour des longueurs de nanobâtonnet de  $130\text{ nm}$  et entre  $700$  et  $900\text{ nm}$ . La deuxième zones d'exaltation n'est pas aussi bien définie que la première car il y a moins de points et surtout comme on peut le voir, plus on augmente dans les ordres du plasmon, plus les ordres sont proches ; On peut voir sur la figure 3.12.a, l'ordre 1 ne chevauche pas l'ordre 3 alors qu'à partir de  $800\text{ nm}$ , les ordres 5 et 7 se chevauchent, c'est à dire qu'il y a deux ordres plasmons sur le nanofil et qu'ils participent tous les deux à l'exaltation de la diffusion Raman. Comme cela a été montré au chapitre 1, en plus des plasmons de surface localisés, 3 autres effets peuvent produire une exaltation du champ électromagnétique : l'effet paratonnerre, l'effet d'antenne et éventuellement un effet de couplage.

Dans notre cas, les nanofils sont trop éloignés les uns des autres pour qu'il y ait un couplage champ proche et un couplage champ lointain ne produirait pas une exaltation aussi importante. Ce n'est donc un effet de couplage qui est à l'origine de ces exaltations.

Si l'effet paratonnerre est généralement un terme très important dans l'exaltation de la diffusion Raman ; dans cette expérience, il n'est pas à considérer puisque nous comparons l'exaltation SERS suivant différentes longueurs d'onde d'excitation  $\lambda_0$

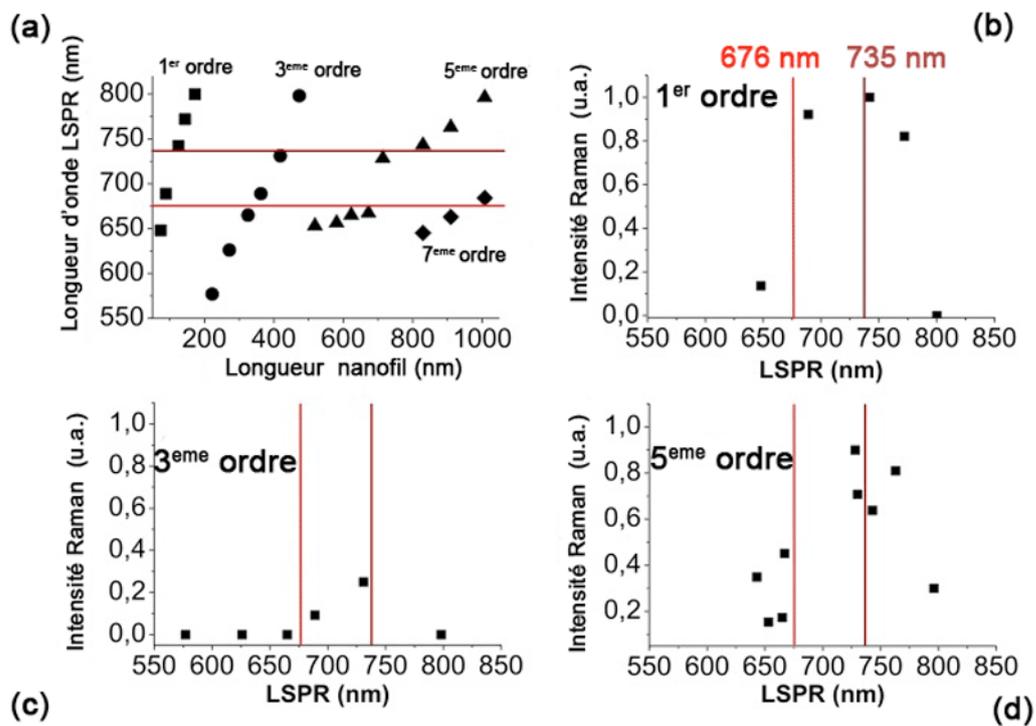


FIG. 3.12 – (a) Position de la résonance du plasmon de surface en fonction de la longueur des nanobâtonnets (après un dépôt de BPE à  $10^{-3}$  M). (b)(c)(d) Intensité du mode Raman à  $1200\text{ cm}^{-1}$  ( $735\text{ nm}$ ) en fonction de la position de la résonance plasmon pour les ordres 1, 3 et 5 respectivement. Les traits rouge et marron représentent respectivement les longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_0$ ) et du mode de diffusion Raman à  $1200\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{Raman}}$ ) de la BPE pour une excitation laser à  $676\text{ nm}$ .

(sur les mêmes réseaux) ce qui ne fait pas varier l'effet paratonnerre. Donc, même si, ce dernier est prédominant dans le signal Raman détecté, il ne peut donc pas être à l'origine des différences entre gain SERS à  $\lambda_0 = 633$  nm (voir figure 3.8) et  $\lambda_0 = 676$  nm (voir figure 3.11).

Finalement, pour une longueur d'onde d'excitation différente, on retrouve les conclusions apportées par L. Billot [Billot et al. 2006] à savoir qu'une condition nécessaire à un **maximum d'exaltation est d'avoir la longueur d'onde de la résonance plasmon très proche de la longueur d'onde de diffusion Raman.**

### 3.4 CARTOGRAPHIE DE L'INTENSITÉ SERS

Le cadre de cette étude est de confirmer des résultats obtenus par L. Billot pour une dispersion en taille et en forme de particule beaucoup plus importante. L'objectif est de reproduire expérimentalement la cartographie modélisée par Calander et Willander [2002] présentée à la figure 1.16 mais avec des nanoparticules d'or.

Ainsi cette étude porte sur 110 réseaux lithographiés avec une variation de 50 nm à 1250 nm pour la longueur et de 50 nm à 350 nm pour la largeur. La hauteur est gardée constante à 50 nm. Le rapport de forme des nanofils, défini par le rapport longueur sur largeur, est ainsi balayé de 1 à 16. Avec de telles dimensions de nanofils, j'ai pu monter jusqu'à l'ordre 7 de la résonance plasmon et étudier les plasmons de surface et leur influence sur l'exaltation de la diffusion Raman sur une grande dispersion de la forme des nanofils.

Sur chaque réseau, un spectre d'extinction a été effectué après le dépôt de la BPE à  $10^{-3}$  mol/L comme décrit au paragraphe 3.1.2. Puis, toujours pour chacun des réseaux, un spectre Raman de la BPE a été fait avec le protocole présenté au paragraphe 3.1.3 avec le calcul de l'intensité du pic de diffusion Raman à  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

J'ai effectué une cartographie de l'exaltation de la diffusion Raman en fonction du paramètre de forme et de la longueur des nanofils. La cartographie obtenue est présentée sur la figure 3.13.

En première constatation, il apparaît sur la cartographie des zones localisées d'exaltation de la diffusion Raman. Comme il y a un nombre de points limités (110) et du fait de l'extrapolation des données par *MatLab*, les zones ne sont pas clairement définies. Néanmoins, on peut qualitativement mettre en évidence 4 zones d'exaltation de la diffusion Raman, localisées telles que :

- **Zone 1** :  $L \approx 100$  nm et  $1 \leq R \leq 3$ .

- **Zone 2** :  $200 \leq L \leq 400$  nm et  $3 \leq R \leq 6$ .
- **Zone 3** :  $600 \leq L \leq 800$  nm et  $4 \leq R \leq 10$ .
- **Zone 4** :  $900 \leq L \leq 1200$  nm et  $7 \leq R \leq 14$ .

La cartographie présentée à la figure 3.13 nous a donc permis, dans un premier temps, de mettre en évidence différentes zones où la diffusion du mode Raman à  $1200 \text{ cm}^{-1}$  est plus intense. Par la suite, pour chaque réseau, j'ai représenté à la figure 3.14, la position de la résonance plasmon en fonction de la longueur des nanofils et de leur rapport de forme.

Pour plus de clarté dans la présentation des résultats et afin d'en faciliter la lecture, j'ai représenté la position de la résonance plasmon par des points de couleurs qui indiquent une gamme de longueurs d'onde. Ceci permet par la même occasion de prendre en compte la barre d'erreur due aux imprécisions expérimentales. De plus, comme indiqué au paragraphe précédent, les différents ordres de la résonance plasmon se chevauchant, j'ai donc séparé les résultats suivant les différents ordres de la résonance plasmon.

Comme on peut le voir sur la figure 3.14, la résonance plasmon se déplace vers les grandes longueurs d'onde quand la longueur et le rapport de forme augmentent,

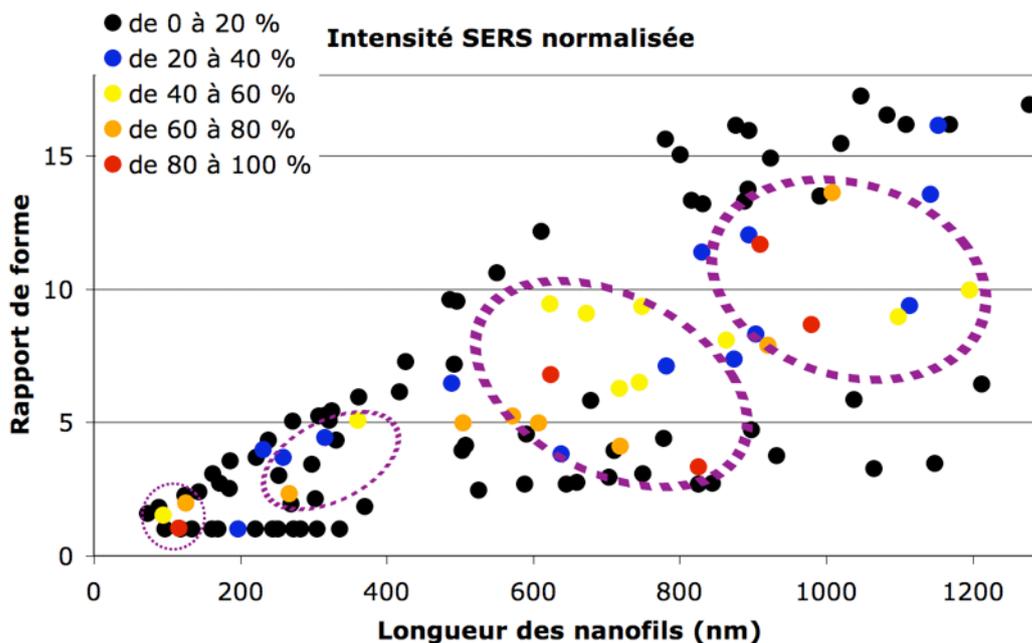


FIG. 3.13 – Cartographie de l'intensité normalisée du mode Raman de la diffusion Raman en fonction de la longueur et du paramètre de forme des nanofils ; Les cercles en pointillés violets indiquent les quatre zones de forte exaltation.

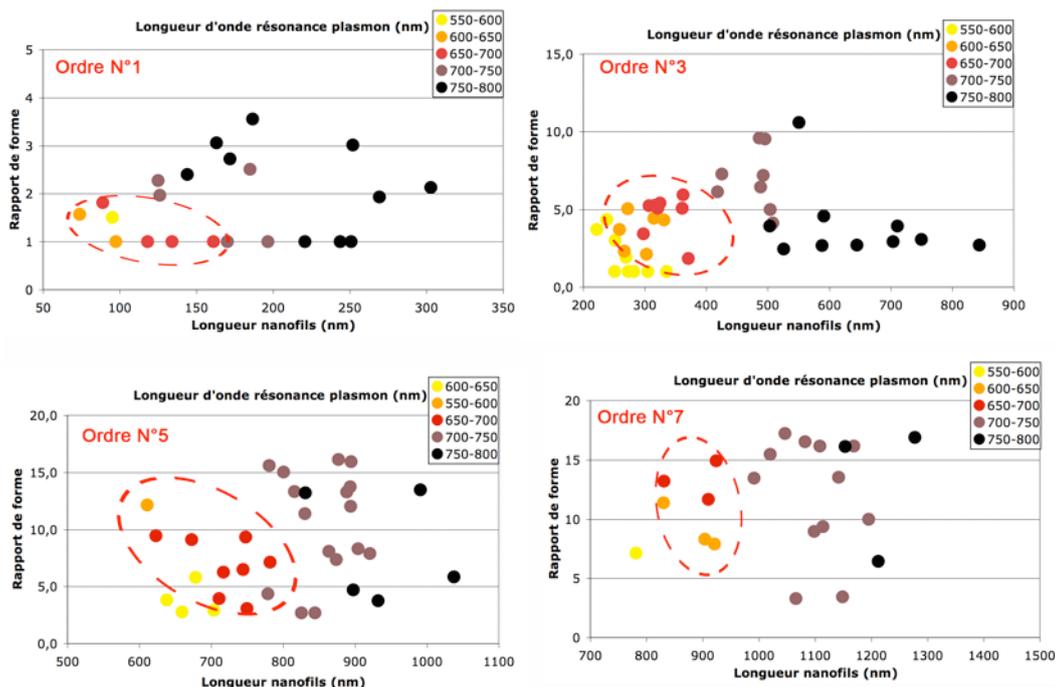


FIG. 3.14 – Longueur d'onde de la résonance plasmon en fonction de la longueur et du rapport de forme des nanofils pour chaque ordre du plasmon de surface. Les zones entourées d'un cercle rouge en pointillé correspondent à des zones pour lesquelles la résonance du plasmon de surface se situe entre 600 et 700 nm.

et ceci quel que soit l'ordre de la résonance plasmon ; c'est-à-dire que pour une longueur fixe et une largeur qui croît (ou pour une largeur fixe et une longueur qui augmente), la résonance plasmon se décale vers les grandes longueurs. Ce décalage correspond à l'augmentation des effets de déphasage (voir chapitre 1) quand la taille des nanofils augmente. J'ai entouré d'un cercle en pointillés rouges les zones pour lesquelles la résonance plasmon se situe entre 600 et 700 nm. On peut voir que ces zones sont aussi localisées pour des paramètres de forme et des longueurs des nanofils bien déterminés. La délimitation de ces ordres reste approximative puisque d'une part le nombre de points est limité et d'autre part je n'ai pas pris en compte les longueurs d'onde entre 700 et 750 nm alors que les résonances plasmon aux environs des 700 nm restent proches de la longueur d'onde du mode Raman à  $1200\text{ cm}^{-1}$  (685 nm).

D'une manière similaire utilisée à la figure 3.14, pour chacun des réseaux, j'ai représenté sur la figure 3.15, l'intensité de la diffusion Raman à  $1200\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la longueur des nanofils et de leur rapport de forme, c'est-à-dire la longueur divisée par la largeur des nanofils. De même, pour en faciliter la lecture, j'ai représenté

l'intensité SERS normalisée par des points de couleurs qui indiquent une fourchette de pourcentages et ceci en séparant chacun des ordres de la résonance plasmon.

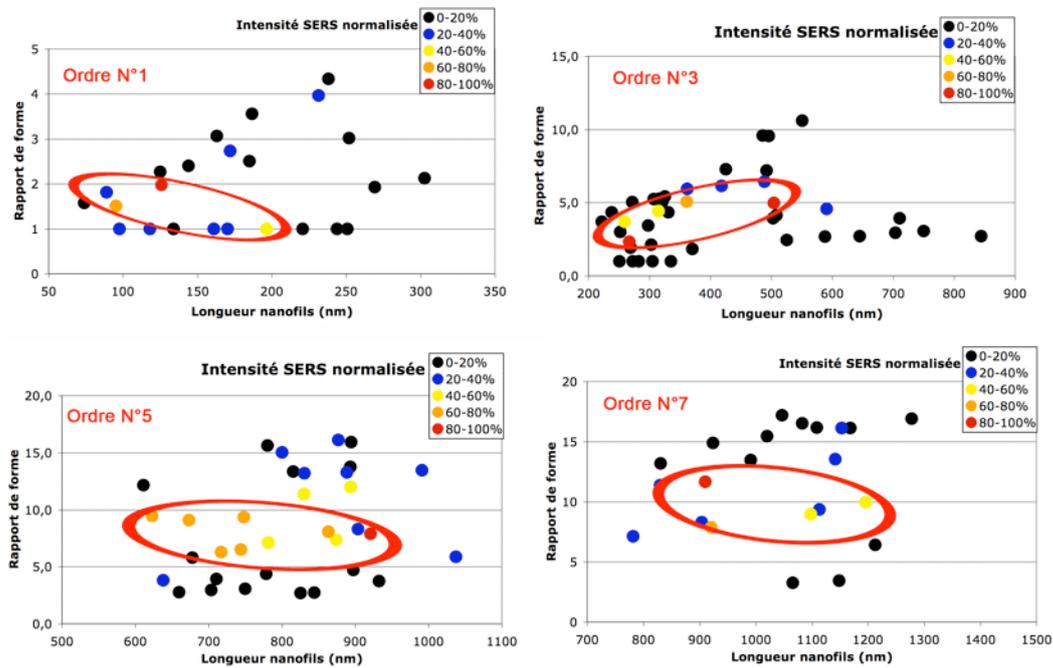


FIG. 3.15 – Intensité de la diffusion Raman à  $1200\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la longueur et du rapport de forme des nanofils pour chaque ordre du plasmon de surface. Les zones entourées d'un cercle rouge correspondent à des zones pour lesquelles l'intensité normalisée de la diffusion Raman à  $1200\text{ cm}^{-1}$  est supérieure à 40%.

D'une manière générale, on peut remarquer que quel que soit l'ordre de la résonance, très peu de réseaux ont un gain SERS supérieur à 60%. On pourra tout de même voir des zones localisées d'exaltation de la diffusion Raman, comme on a pu le mettre en évidence avec la cartographie présentée à la figure 3.13. Ces zones d'exaltation sont présent pour chaque ordre de la résonance plasmon de l'ordre dipolaire à l'ordre 7.

Par ailleurs, on peut noter que certains points très proches (rapport de forme et longueur similaires des nanofils), ont pourtant des exaltations de la diffusion Raman très différentes; ceci peut être dû à des réseaux qui sont localement détériorés. En effet, même si le réseau a été correctement gravé, il reste possible que très localement à l'endroit où la mesure de la diffusion Raman a été effectuée, le réseau soit abîmé. Si tel est le cas, cela pourrait provoquer soit le blocage de l'exaltation de la diffusion Raman du réseau soit son augmentation dans le cas où des hot spot seraient présents.

Finalement, avec un grand nombre de réseaux, on peut mettre en évidence qu'il y a des zones de forte diffusion Raman pour chacun des ordres de la résonance du

plasmon de surface. De plus, même si ces zones ne sont pas parfaitement définies, on retrouve bien qualitativement le résultat obtenu par la modélisation de N. Calander présentée à la figure 1.16.

## CONCLUSION DU CHAPITRE

Cette étude sur les plasmons de surfaces localisés et leur influence sur l'exaltation de la diffusion Raman a été effectuée afin d'élargir et de confirmer les résultats obtenus par L. Billot pour une longueur d'onde d'excitation différente et pour des paramètres de forme plus diversifiés.

L'étude du gain SERS en fonction de la longueur d'onde de la résonance plasmon pour une longueur d'onde d'excitation à 676 nm a confirmé les conclusions déjà obtenues avec l'étude pour une longueur d'onde d'excitation à 633 nm. En effet, on montre que l'intensité de la diffusion Raman dépend de la position de la résonance plasmon avec un gain SERS maximum quand la résonance plasmon est proche de la longueur d'onde du mode Raman étudié. De plus, les ordres supérieurs de la résonance plasmon participent activement à l'exaltation de la diffusion Raman.

Finalement, une dernière étude à 633 nm comme longueur d'onde d'excitation, avec une dispersion de la taille des nanofils importante, permet de confirmer les conclusions apportées précédemment avec une longueur d'onde d'excitation à 676 nm. En effet, les largeurs de nanofils vont jusqu'à 350 nm et les longueurs de nanofils jusqu'à 1250 nm ; permet d'obtenir des rapports de forme jusqu'à 16 et d'atteindre l'ordre 7 de la résonance plasmon. En première constatation, on peut mettre en évidence des zones pour lesquelles l'intensité de la diffusion Raman est plus importante. De plus, on peut montrer une tendance en comparant ces zones de forte intensité avec la position de la résonance plasmon : le maximum d'exaltation de la diffusion Raman est obtenu pour des longueurs et des rapports de forme bien déterminés et la résonance du plasmon de surface doit être proche de la longueur d'onde d'excitation et/ou de la longueur d'onde du mode Raman.

# FABRICATION DE POINTES POUR LE TERS

# 4

## SOMMAIRE

4.1 MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET PROTOCOLE . . . . .	89
4.2 PROCESSUS DE RÉACTION : ATTAQUE AU MÉNISQUE . . . . .	91
4.3 DISPERSION ET REPRODUCTIBILITÉ DE LA FABRICATION DE POINTES . . . . .	94
4.4 SERS SUR LES POINTES . . . . .	95
4.5 TEST DES POINTES : VERS LE TERS . . . . .	98
CONCLUSION . . . . .	101

**A**VANT d'aborder le dernier chapitre et de parler plus en détails des effets de dépolarisation induits par les pointes, ce chapitre traite de la fabrication de pointes pour le TERS. Ce sujet est à l'heure actuelle très important pour le développement des techniques de spectroscopie en champ proche optique telle que le TERS. En effet, la pointe ou sonde locale est l'élément central dans un montage type TERS puisque c'est elle qui devra créer une exaltation suffisante pour pouvoir détecter un signal Raman et c'est elle aussi qui va définir la résolution spatiale du système. En fait, quand on sonde le champ proche à l'aide d'une pointe, le signal détecté n'est pas directement celui de l'objet analysé mais celui de l'objet modifié par la présence de la pointe.

L'utilisation de pointes métalliques permet de mettre à profit trois processus électromagnétiques : les résonances plasmon, la résonance antenne et l'effet paratonnerre. Ces phénomènes décrits plus en détail au chapitre 1, permettent la création d'un champ électrique intense à l'extrémité de la pointe [Novotny et al. 1997], ce

qui induit une exaltation importante du signal détecté [Mehtani et al. 2006]. Ainsi, le champ électrique en extrémité de pointe dépendra du matériau dans lequel est constitué la pointe, de son rayon de courbure et des conditions d'illumination telles que la longueur d'onde, l'angle d'incidence ou la polarisation du faisceau incident. Dans ce dernier cas, il a été montré que pour avoir un maximum d'exaltation en bout de pointe, il est nécessaire d'avoir une polarisation incidente parallèle à l'axe de la pointe [Novotny et al. 1997, Aigouy et al. 1999]. Par ailleurs, la résolution latérale topographique ou optique est directement reliée au rayon de courbure de la pointe. La diffusion localisée de l'exaltation de la pointe varie en  $\zeta^4 \cdot a^2$  ( $a$  est le rayon de courbure de la pointe et  $\zeta$  le facteur d'exaltation de la pointe) et devient dominante pour des petites valeurs de  $a$  par rapport à la diffusion en champ lointain  $\approx \left(\frac{\lambda}{ON}\right)^2$  ( $\lambda$  est la longueur d'onde d'excitation et  $ON$  l'ouverture numérique de l'objectif). Ainsi, la qualité de la pointe est cruciale car deux pointes différentes donnent deux réponses différentes en champ proche optique et en topographie. Il est donc très important d'avoir une très bonne reproductibilité de la fabrication de ces pointes (caractéristiques de surface et forme de pointes similaires). Ce chapitre est une étude sur la fabrication de pointes pour le TERS avec deux objectifs : obtenir un rayon de courbure inférieur à 50 nm et une très bonne reproductibilité. Ce travail a été effectué avec Pietro Gucciardi de l'université de Messine (Italie) qui a été invité à venir travailler 6 mois au LNIO.

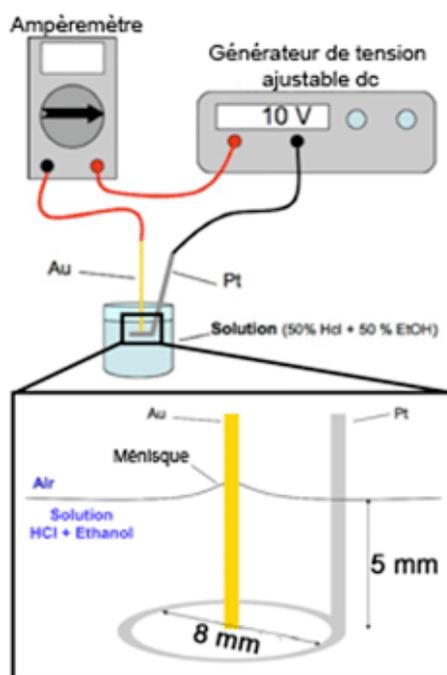


FIG. 4.1 – Schéma du montage expérimental. L'encadré est un zoom de la zone encadrée et montre la région du ménisque avec la disposition des deux électrodes.

#### 4.1 MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET PROTOCOLE

Notre production de pointes TERS est basée sur l'attaque électrochimique d'un fil d'or plongé dans une solution d'acide chlorhydrique. Comme montré sur la figure 4.1, le montage nécessaire à la production de pointes est très simple. Il suffit d'un générateur de tension ajustable, d'un multimètre et de 2 supports afin de fixer et de déplacer l'anneau de platine et le fil d'or dans la solution.

Dans ce montage, le fil d'or (haute pureté de 99,99%, fournisseur : GOODFELLOW(UK)) de  $250\ \mu\text{m}$  de diamètre joue le rôle de l'anode et l'anneau de platine sert de cathode. L'anneau, réalisé à partir d'un fil de  $500\ \mu\text{m}$  de diamètre, a un diamètre d'environ  $8\ \text{mm}$ . Pour la fabrication de pointes, on commence par positionner les 2 électrodes, l'anode et la cathode, en les plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique et d'éthanol à  $5\ \text{mm}$  de profondeur par rapport à la surface de la solution. On place le fil d'or au centre de l'anneau, comme indiqué dans l'encadré de la figure 4.1. La solution acide est un mélange à 50% en volume d'une solution d'acide chlorhydrique (pureté  $> 35\%$ ) et à 50% en volume d'éthanol absolu (pureté  $> 98\%$ ). Le générateur de tension est relié d'une part à un ampèremètre pour le contrôle du courant et la borne négative directement à la cathode. Il est nécessaire de mesurer le

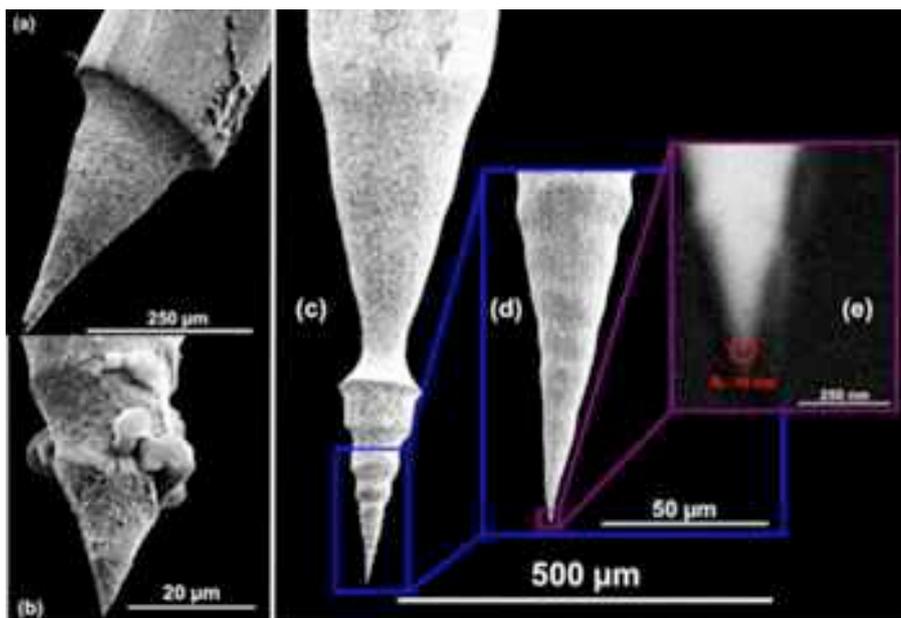


FIG. 4.2 – (a) Pointe produite après la première étape. (b) Pointe après les deux étapes du processus mais sans nettoyage, présence de cristallites. (c) Pointe produite avec un processus complet. (d) Zoom de la pointe montrée en (c). (e) Extrémité de la pointe montrée en (c) avec un rayon de courbure d'environ 15 nm.

courant dont on peut enregistrer l'évolution durant l'expérience avec un ordinateur relié par prise RS232 à l'ampèremètre. Le logiciel d'acquisition a été mis au point par Régis Deturche, ingénieur d'étude au LNIO. Après avoir installé le système, l'attaque électrochimique se déroule en deux étapes.

Pour la première étape, nous appliquons une tension de 10 V entre les électrodes pendant exactement 50 secondes. Cette première étape consiste à attaquer rapidement et brutalement le fil afin de tailler de façon grossière la forme de la pointe. Au cours de cette étape, nous observons la formation de dioxygène avec la présence de nombreuses bulles autour du fil d'or et de l'anneau de platine. De ce fait, l'attaque du fil d'or est très perturbée et nous obtenons des pointes avec un grand rayon de courbure ( $> 1\mu\text{m}$ ) et un état de surface très rugueux (voir Figure 4.2.a).

Cette première étape a pour objectif principal de gagner du temps. Ensuite, sans toucher au système anode/cathode (ceci est très important), nous continuons avec la deuxième étape du processus en appliquant une tension de 2,3 V entre les électrodes. Elle reste appliquée jusqu'à ce que l'attaque électrochimique se termine d'elle-même. En effet, à la fin de la deuxième étape, l'anode n'est plus en contact avec la solution. Avec cette tension de 2,3 V, l'attaque est très douce et lente, la durée de la deuxième étape varie de 2 à une dizaine de minutes. En outre, on n'observe pas de formation

de dioxygène. Ainsi, l'extrémité de la pointe peut être plus affinée et l'on obtient des rayons de courbure inférieurs à 70 nm. L'un des avantages de cette méthode est que l'attaque se termine d'elle-même et il n'est donc pas nécessaire d'arrêter le processus manuellement ce qui permet une plus grande reproductibilité dans la fabrication de nos pointes.

Comme le montre la figure 4.2.c, qui est une image obtenue par MEB<sup>1</sup> d'une de nos pointes, une fois l'attaque terminée nous pouvons observer la présence de deux cônes qui correspondent aux deux étapes du processus. La figure 4.2.e est une image MEB montrant un exemple de l'extrémité d'une pointe avec une rayon de courbure de l'ordre de 15 nm. A la fin de l'attaque électrochimique, nous retirons la pointe qui s'est formée en bout du fil d'or et nous la nettoyons en versant quelques gouttes d'acide chlorhydrique à 6 mol/L (17%). Cette dernière étape est très importante car si les pointes ne sont pas nettoyées, il y aura des cristallites (particules d'or, poussières) à la surface de la pointe comme on peut le voir sur la figure 4.2.b.

## 4.2 PROCESSUS DE RÉACTION : ATTAQUE AU MÉNISQUE

L'attaque électrochimique est un processus d'oxydoréduction de l'or en milieu acide. Cette attaque est une oxydation de l'or en milieu acide gouverné par plusieurs couples d'oxydoréduction (voir ci-après pour les principaux d'entre eux). Dans notre processus d'attaque, il existe deux types de réaction :

- **Attaque en volume** : Elle se déroule le long de la partie du fil d'or immergée dans la solution. Cette attaque se passe en deux temps : il y a d'abord une attaque radiale sur toute la longueur du fil d'or puis au bout de 45 secondes, commence une attaque axiale du fil d'or [Billot et al. 2005].
- **Attaque en surface** : Appelée *attaque au ménisque* car elle se déroule au niveau du ménisque formé par le fil d'or plongé dans la solution.

La vitesse de l'attaque en volume (1<sup>e</sup> réaction) est d'environ  $2\mu\text{m}/\text{s}$  dans la direction radiale tandis que, la vitesse de l'attaque au ménisque (2<sup>e</sup> réaction) est d'environ  $4\mu\text{m}/\text{s}$ . Le processus de dissolution est donc plus rapide au niveau du ménisque que dans la solution. Ainsi, durant l'attaque électrochimique, le fil d'or n'est pas uniformément corrodé sur toute sa longueur et du fait des différences de vitesse d'attaque entre la surface et le volume, l'attaque de volume ne prend pas réellement part à la fabrication de la pointe.

---

<sup>1</sup>microscopie électronique à balayage

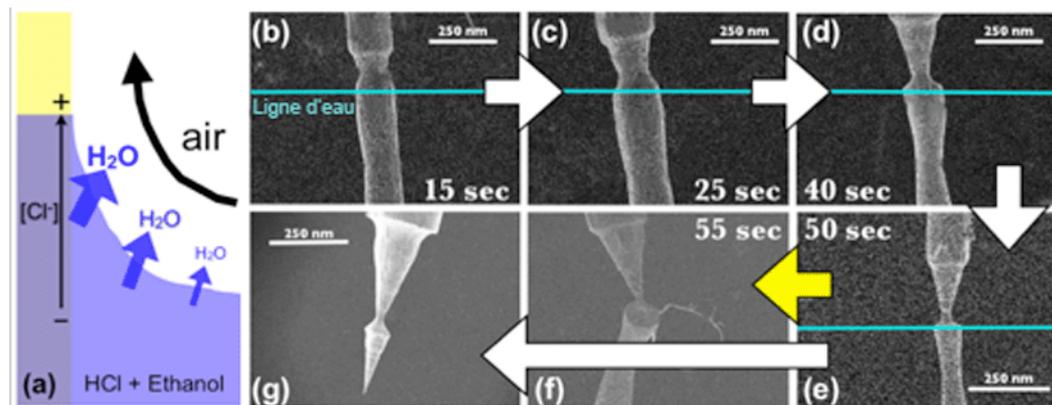


FIG. 4.3 – (a) Schéma du mécanisme de la réaction avec l'évaporation de  $H_2O$  et la présence d'un gradient de concentration en ions chlorures. (b) à (e) images MEB à différents moments du processus de fabrication des pointes, respectivement à 15, 25, 40 et 50 secondes. (f) Image MEB du fil d'or après 55 secondes dans la solution. (g) Image MEB d'un exemple de pointe dont le processus de fabrication est complet. La ligne bleue représente la surface de la solution.

Afin d'expliquer la fabrication de la pointe, je propose un processus d'attaque dont l'origine est l'apparition d'un gradient de concentration des ions chlorures au niveau du ménisque. En effet, le fait que l'attaque au ménisque soit plus rapide, est due indirectement à l'aération de la solution qui est plus importante à l'interface solution / milieu (air) que dans la solution. L'origine de ce gradient de concentration est l'aération plus importante là où l'épaisseur d'eau est la plus mince, comme indiqué sur le schéma 4.3.a. Comme le rapport (surface/volume) augmente quand on remonte le long du ménisque, le taux d'évaporation de l'eau est plus important en haut qu'au pied du ménisque. Par voie de conséquence, la concentration en ions chlorures dans la solution augmente en se déplaçant vers le haut du ménisque. Les ions chlorures baissent le *potentiel apparent*<sup>2</sup> des couples de l'or en stabilisant  $Au^+$  et  $Au^{3+}$  en  $AuCl_4^-$  et  $AuCl_2^-$ , on a donc un *potentiel redox* de l'or plus faible qui conduit à une réaction plus rapide en haut du ménisque.

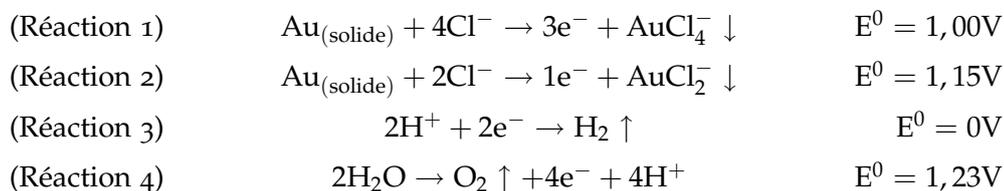
Par ailleurs, la taille (et donc la hauteur) du ménisque dépend directement du diamètre du fil [Bonaccorso et al. 2007]. En conséquence, le diamètre du fil d'or diminuant avec l'attaque, la taille du ménisque diminue aussi et il s'en suit que le gradient de concentration des ions chlorures se déplace petit à petit vers le bas. Ceci va donc aussi déplacer l'attaque vers le bas et va entraîner la formation d'un cône.

<sup>2</sup>Cela correspond au potentiel standard (pression 1 atm, température 298°K, pH=0) corrigé de l'effet de pH.

Ce processus est illustré par les images MEB de la figure 4.3. Ces images MEB du fil d'or correspondent à différents moments de la première étape du processus : 15 sec (figure 4.3.b), 25 sec (figure 4.3.c), 40 sec (figure 4.3.d) et 50 sec (figure 4.3.e). Sur l'image MEB 4.3.f on peut voir un cône quasiment formé mais encore attaché par son extrémité au reste du fil plongé dans la solution. Elle montre l'avancement de la réaction au bout de 55 secondes à 10 V. A ce stade, il est déjà trop tard pour avoir une bonne pointe même en procédant à la deuxième étape. En effet, le poids du fil plongé en dessous du cône plus l'agitation dans la solution causée par la formation du dioxygène font que l'extrémité du cône va commencer par se tordre puis les deux parties du fil vont s'arracher au niveau de l'extrémité du cône. Ce qui fait que l'on obtient une pointe souvent tordue avec généralement une surface avec une rugosité importante et un rayon de courbure assez important ( $> 1\mu m$ ). Ainsi, il est vraiment important de mettre fin à la première étape du processus au bon moment, c'est à dire 50 secondes, pour pouvoir correctement effectuer la deuxième étape et ainsi obtenir une bonne pointe, comme indiqué sur l'image MEB 4.3.g où l'on peut voir la présence de deux cônes correspondant aux deux étapes du processus.

L'oxydation de l'or est un processus électrochimique lent, c'est-à-dire qu'il existe une zone autour du potentiel d'équilibre standard où l'intensité du courant est presque nulle. Par contre, en s'éloignant de cette zone, les vitesses de réactions augmentent rapidement en augmentant la tension appliquée aux bornes des électrodes. Ainsi, pour la deuxième étape du processus où l'on désire une attaque du fil d'or lente sans dégagement important de  $O_2$ , il est nécessaire d'appliquer une tension minimale (juste en dehors de la zone d'équilibre) pour éviter une vitesse de réaction trop importante et de perturber la solution par un dégazage de  $O_2$ .

Voici les principales réactions d'oxydo-réduction impliquées dans le processus d'attaque :



Les atomes d'or à la surface du fil s'oxydent en  $Au^+$  et  $Au^{3+}$  en passant en solution en formant un précipité jaune avec les ions chlorures (réactions 1 et 2). Par ailleurs, les ions  $H^+$  dans la solution sont réduits à la surface du fil de platine, c'est-à-dire qu'ils captent les électrons de du platine pour former du dihydrogène ( $H_2$ )

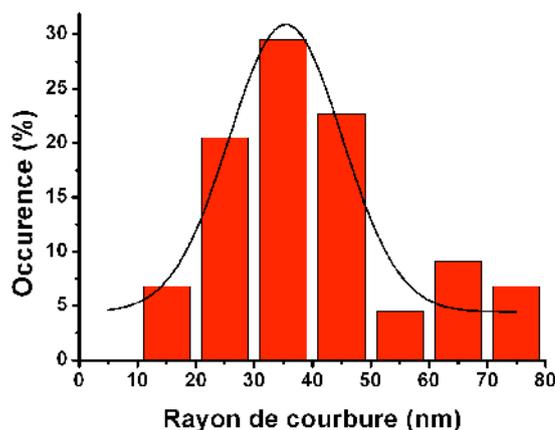


FIG. 4.4 – Etude de la dispersion du rayon de courbure des pointes. La dispersion est proche d'une distribution en cloche avec un rayon de courbure moyen de 36 nm et un écart-type de 19 nm.

comme indiqué à la réaction 3 ci-dessus. La réaction 4 correspond à l'électrolyse de l'eau. Ces réactions sont toutes directement proportionnelles à la tension appliquée et cela apporte de nombreuses difficultés pour obtenir des pointes très fines. En effet, la formation de  $O_2$  produit, dans la solution au niveau du fil d'or, des bulles qui provoquent des remous autour du fil. Lorsque l'extrémité de la pointe commence à être très fine, la partie immergée de l'or casse et l'extrémité ainsi formée est assez importante (figure 4.2.a). Par conséquent, il est très important de procéder à une seconde étape en appliquant une tension assez faible en dessous de 2,4 V pour minimiser au maximum la vitesse de réaction 4 et donc la formation de dioxygène tout en gardant une vitesse des réactions 1 et 2 assez importante pour qu'il y ait attaque du fil d'or. Cette attaque au ménisque du fil d'or s'arrête d'elle-même lorsqu'il n'y a plus d'or en contact avec la solution acide.

### 4.3 DISPERSION ET REPRODUCTIBILITÉ DE LA FABRICATION DE POINTES

Afin de déterminer les performances de notre méthode, j'ai étudié la dispersion sur la production de nos pointes (figure 4.4). Cette étude est basée sur un ensemble de 57 pointes faites avec le même protocole. Nous avons environ 80% de nos pointes avec un rayon de courbure inférieur à 80 nm dont 20% avec un rayon de courbure inférieur ou égal à 25 nm. La figure 4.4 représente la dispersion des rayons de courbure inférieurs à 80 nm. Elle est proche d'une distribution en cloche avec un rayon de courbure moyen d'environ 36 nm et un écart-type de 19 nm.

On pourra noter que 22% de nos pointes ont un rayon de courbure supérieur à 75 nm (voir figure 4.5). Pour réduire au maximum le nombre de ces très *mauvaises* pointes, il suffit de diminuer légèrement le temps de la première phase avec par exemple 40 ou 45 secondes à la place de 50. Dans ces conditions, le temps de production sera rallongé mais l'on pourra augmenter la reproductibilité dans la fabrication des pointes.

Avec un rayon de courbure en dessous de 80 nm, il est possible d'obtenir un confinement important du champ électromagnétique en bout de pointe. Ainsi, nous pouvons faire l'hypothèse que presque 80% de nos pointes seront efficaces lors de leur utilisation dans des expériences SNOM sans ouverture ou TERS. De plus nous avons donc une très bonne reproductibilité dans la production de nos pointes. Cette reproductibilité peut être encore augmentée, en faisant attention à quelques points particuliers du processus, comme changer la solution et nettoyer les électrodes pour chaque pointe, réduire au maximum les vibrations (celles provenant de la sorbonne, par exemple), éviter les tensions mécaniques au niveau du fil d'or et surtout plonger les électrodes dans la solution de la façon la plus reproductible possible avec le fil d'or bien vertical au centre de l'anneau de platine. Par ailleurs, il est aussi possible d'augmenter la cadence de production des pointes en les produisant en parallèle.

#### 4.4 SERS SUR LES POINTES

D'un autre côté, pour déterminer l'efficacité de l'exaltation de nos pointes, j'ai effectué une autre étude de la dispersion de l'efficacité SERS des pointes (figure 4.5). Pour cela, j'ai plongé 21 pointes faites à partir du même protocole (décrit à la section 4.1) dans une solution de BPE<sup>3</sup> à  $10^{-3}$  mol/L durant 1 heure. Dans ces conditions, le signal de la BPE n'est pas détectable sur une surface non active en SERS.

Ensuite, j'ai mesuré le signal Raman sur différentes zones de chacune des pointes. Pour faire ces mesures, je me suis servi d'un spectromètre Labram *Jobin Yvon*. Les pointes étaient disposées sur la platine de translation du spectromètre de telle sorte que la polarisation du laser He/Ne (633 nm) utilisée soit perpendiculaire à l'axe de la pointe. Le schéma de l'expérience est montré à la figure 4.6.

L'excitation laser est focalisée sur la pointe avec un objectif *Olympus* 100X d'ouverture numérique 0,9, qui nous a permis d'avoir un diamètre de spot d'environ  $0,8\mu\text{m}$ . Le signal Raman est collecté par le même objectif en rétro-diffusion. Par

---

<sup>3</sup>BPE : Trans-1,2 bis(4-pyridyl)éthylène

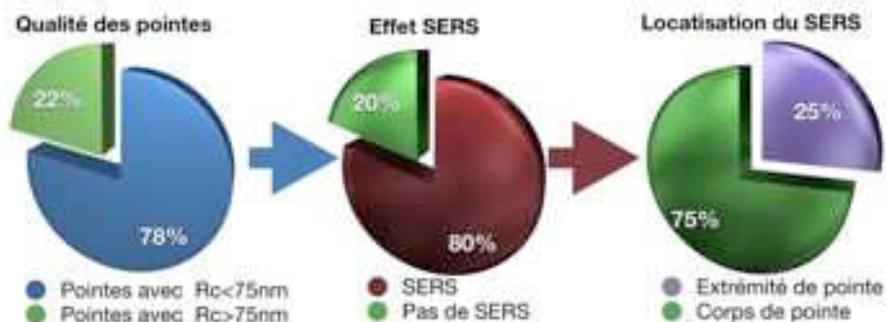


FIG. 4.5 – Dispersion de l'effet SERS sur les pointes qui ont un rayon de courbure inférieur à 75 nm. Environ 1 pointe sur 6 présente les caractéristiques adéquates pour les expériences TERS : faible rayon de courbure et effet SERS en bout de pointe.

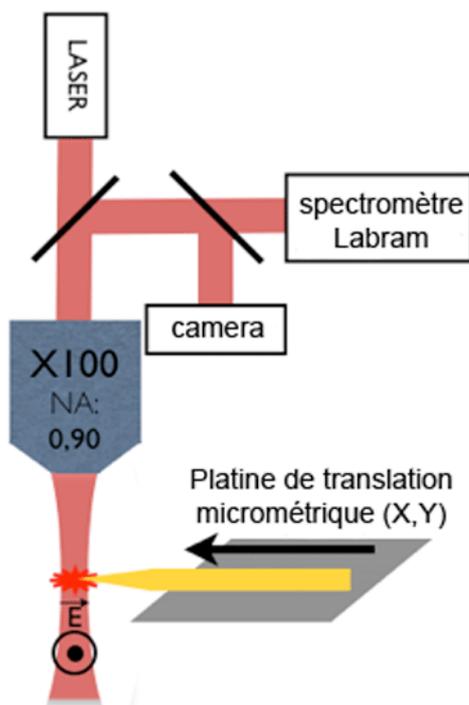


FIG. 4.6 – Schéma du montage expérimental. Un laser He/Ne (633 nm) est focalisé sur l'extrémité ou le corps de la pointe par un objectif Olympus (100X, O.N.=0,90). La pointe est fixée à une platine de translation micrométrique motorisée X,Y qui permet de la déplacer sous le faisceau laser. Un premier spectre est enregistré à l'extrémité de la pointe et un deuxième sur le corps de la pointe.

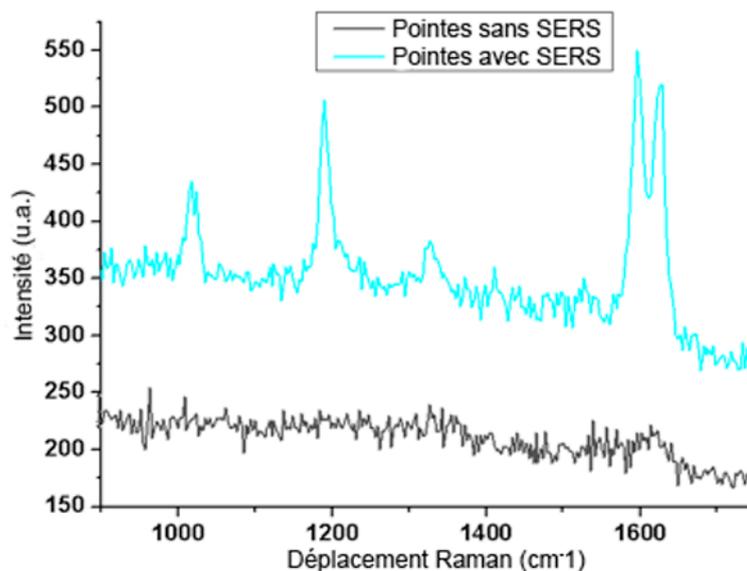


FIG. 4.7 – Spectres Raman à l'extrémité de deux pointes avec un rayon de courbure voisin de 30 nm et une rugosité de surface similaire. Seulement une des deux pointes présente un signal Raman de la BPE à son extrémité.

ailleurs, j'ai choisi une taille adéquate pour le trou confocal afin d'avoir une zone de collection de  $2,8 \mu\text{m}$  de diamètre. Sur chaque pointe, deux spectres Raman ont été effectués, un à l'extrémité de la pointe l'autre sur le corps de la pointe. Un exemple de spectres SERS et non SERS est donné figure 4.7. En ce qui concerne les spectres faits en extrémité de pointe, j'ai toujours suivi la même procédure afin que mes résultats soient le plus reproductibles possible : je déplace la pointe perpendiculairement au faisceau laser à l'aide de la platine micrométrique et en visualisant sur une camera CCD ; le mouvement est arrêté quand la pointe commence à diffuser le laser.

Les résultats montrent qu'il y a un effet SERS au niveau du cône sur 80% des pointes mais seulement 25% d'entre elles (soit 4 pointes) présentent un effet SERS à leur extrémité comme indiqué à la figure 4.5. Il est à noter qu'il n'y a pas de corrélation entre la taille du rayon de courbure de la pointe et l'efficacité SERS enregistrée comme le montre la figure 4.8. Seules les pointes présentant une activité SERS au niveau de leur cône donnent une exaltation SERS en leur extrémité.

A partir de ces deux dernières remarques et en considérant le fait que la polarisation du champ électrique de l'excitation laser est perpendiculaire à l'axe des pointes, on peut supposer que le signal Raman détecté est essentiellement dû à un effet de surface et non à un effet de pointe. On mesure donc ici l'activité SERS de la surface de la pointe. Par ailleurs, on a 1 pointe sur 5 qui présente une activité Raman à son extrémité or les images MEB de l'ensemble des pointes indiquent des caracté-

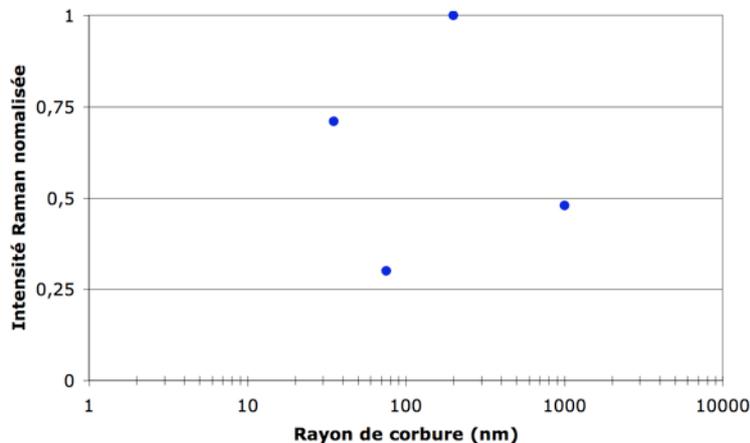


FIG. 4.8 – Intensité de la diffusion Raman normalisée obtenue en extrémité de pointe en fonction du rayon de courbure de la pointe. Les rayons de courbure sont 35, 75, 200 et 1000 nm.

ristiques similaires au niveau de la forme générale de ces pointes. Il y a tout lieu de supposer que l'exaltation Raman en bout de pointe provient en grande partie de la nanostructuration de la surface de la pointe inférieure à la dizaine de nanomètres, c'est à dire en dessous de la résolution du MEB. Ce qui fait que deux pointes qui semblent exactement identiques quand elles sont observées au MEB sans un grandissement permettant de voir les détails nanométriques, peuvent donner une exaltation Raman complètement différente. Finalement, nos expériences SERS indiquent que seulement 20% de nos pointes ont une activité SERS à l'extrémité ce qui est proche de la reproductibilité d'expérience TERS obtenue par d'autres groupes [Hartschuh et al. 2003a].

#### 4.5 TEST DES POINTES : VERS LE TERS

Afin de compléter notre étude sur les pointes fabriquées, nous les avons testées sur l'expérience TERS mise en place au laboratoire (voir chapitre 5). Nous avons monté nos pointes sur une tête *Shear Force* afin de pouvoir les utiliser. Pour cela, nous les avons collées sur un diapason avec de la Glue. Nous avons fait de nombreux essais sur un échantillon de nanotubes de carbone, en procédant comme suit : on éclaire l'échantillon avec un laser He/Ne (633 nm), on enregistre un spectre puis on approche la pointe de l'échantillon jusqu'à ce que son extrémité soit éclairée par le spot du faisceau laser focalisé (la pointe diffuse alors le rayonnement laser). A ce moment, la pointe est à une distance de quelques nanomètres de la surface de l'échantillon. Afin de simplifier les tests, nous avons volontairement choisi un

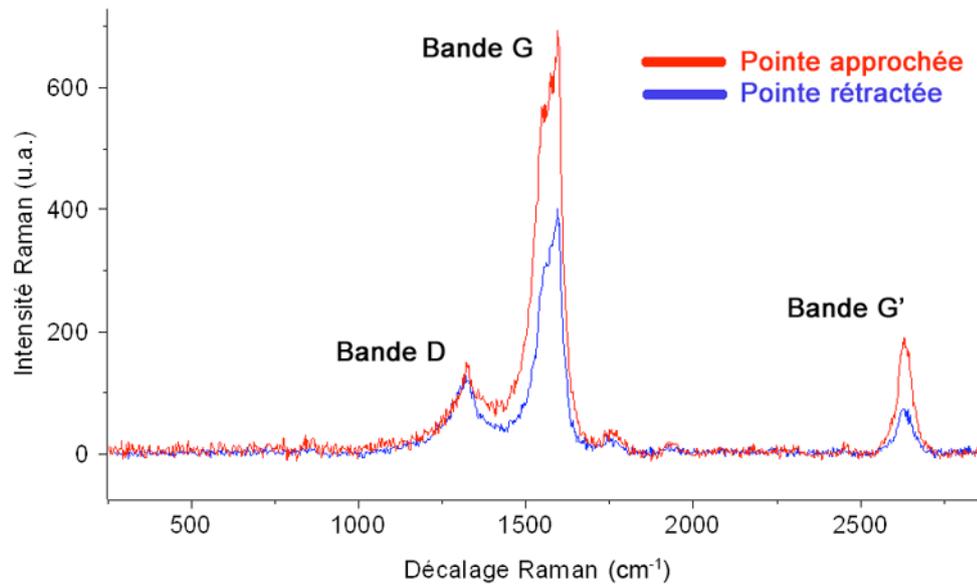


FIG. 4.9 – Spectre de diffusion Raman de nanotubes de carbone déposés aléatoirement sur une lame de verre sans la pointe (spectre bleue) et avec la pointe à la surface de l'échantillon. On remarque une exaltation quand la pointe est proche de la surface mais différente pour chacun des modes.

matériau avec une section efficace de diffusion Raman très grande. L'échantillon est une couche épaisse de nanotubes de carbone disposés aléatoirement sur une lame de verre.

Sur la figure 4.9, je présente un exemple de spectres obtenus avec la pointe à la surface de l'échantillon (spectre rouge) et la pointe rétractée (spectre bleu). On peut voir que le signal de diffusion Raman détecté est plus important quand la pointe est à la surface de l'échantillon que lorsque la pointe est éloignée. Tout d'abord, on pourrait dire qu'il s'agit d'une exaltation du champ électromagnétique par effet de pointe, c'est-à-dire du TERS. Toutefois, si l'on regarde de plus près l'augmentation en intensité des différentes bandes raman, on peut se rendre compte que l'exaltation des bandes (D, G et G') n'est pas la même, comme on peut le voir sur la figure 4.9. En effet, on a une augmentation en intensité de la diffusion Raman d'environ plus importante pour les bandes G et G' que pour la bande D. A partir de cette seule constatation, il est difficile de conclure clairement quand à l'origine des exaltations des pics Raman. En effet, si le signal détecté provient seulement des nanotubes de carbone, alors ce résultat n'est pas dû à un effet de pointe puisque dans le cas d'une exaltation du champ électromagnétique ; tous les modes Raman bénéficient de l'exaltation du champ dans les mêmes proportions pour une gamme de fréquences rapprochées. Effectivement, si on observe les bandes D et G' qui sont très proches

en fréquence, la différence d'exaltation entre ces bandes est trop différente pour que l'exaltation soit due à un effet de pointe. Par contre, si le signal détecté provient en partie de carbone amorphe et en partie de nanotubes de carbone, alors il ne s'agit pas d'un effet de pointe mais plutôt de la présence de deux matériaux différents qui n'ont pas les mêmes conditions de résonance pour la diffusion Raman.

Une autre explication serait qu'il existerait en plus de l'effet de pointe, un autre effet comme par exemple un effet de polarisation. En effet, s'il y a des directions particulières privilégiées, alors certains modes Raman peuvent être plus sensibles au champ électrique. Mais dans mon cas, les nanotubes sont dispersés de manière aléatoire sur le substrat, il n'y a donc pas de direction privilégiée. Finalement, en disposant seulement des spectres avec et sans pointe, on ne peut pas affirmer que l'augmentation en intensité soit due à un effet de pointe. En effet, ne disposant pas d'information pour montrer la décroissance exponentielle de l'intensité de l'exaltation par rapport à la distance à la surface ou pour montrer une résolution spatiale sub-longueur d'onde, je ne peux pas affirmer que l'origine de l'excitation est uniquement l'extrémité de la pointe et donc qu'il s'agit d'un effet de pointe.

## CONCLUSION DU CHAPITRE

Au cours de ce chapitre, j'ai exposé le protocole mis au point au cours de cette thèse pour la fabrication de pointes en or utilisables en SNOM sans ouverture ou en TERS. Cette méthode est facile à mettre en oeuvre et ne nécessite pas de gros investissements. En suivant correctement ce protocole, on peut obtenir jusqu'à 80% des pointes avec un rayon de courbure inférieur à 80 nm dont 25% avec un rayon de courbure inférieur à 30 nm. C'est donc une méthode très reproductible dans la géométrie des pointes, ce qui est extrêmement important lorsque l'on souhaite faire des expériences TERS. Cette reproductibilité peut encore être améliorée en suivant les différents conseils indiqués à la fin de la section 4.3 de ce chapitre. Une étude sur l'activité SERS a aussi été menée, montrant que seule 1 pointe sur 5 fabriquées avec cette méthode présente à la fois un petit rayon de courbure ( $< 30\text{nm}$ ) et une exaltation Raman en bout de pointe. Ces 2 paramètres sont essentiels pour obtenir une sonde locale efficace en TERS. De plus, avec l'étude SERS sur les pointes présentée à la section 4.4, on peut faire l'hypothèse qu'il y a une relation entre exaltation par effet de surface en bout de pointe et exaltation globale obtenue au cours d'une expérience TERS.

Malheureusement, à l'heure où ce manuscrit est écrit, les expériences ne sont pas finies. Il semble important pour pouvoir aller plus loin dans nos conclusions, de faire une étude SERS sur l'extrémité de la pointe avec une polarisation parallèle à l'axe de la pointe et comparer les résultats obtenus dans les deux directions de polarisation. Il faudrait également tester ces différentes pointes dans des expériences TERS suivant un certain protocole et faire l'ensemble de ces tests sur un nombre significatif de pointes ( $\approx 50$ ). Ainsi, on pourrait mener une étude statistique et effectuer des corrélations entre l'exaltation obtenue lors des expériences TERS et l'exaltation obtenue pour chaque pointe. Il sera alors possible de déterminer quels sont les paramètres importants à maîtriser pour l'obtention de pointes efficaces en TERS.

Finalement, nous avons eu l'occasion de tester nos pointes en TERS au laboratoire, sur un échantillon de nanotubes de carbone et même si l'on voit une augmentation du signal Raman quand la pointe est à la surface de l'échantillon, il n'est pas possible de déterminer s'il s'agit réellement d'un effet TERS, à cause du manque de données. Nos pointes ont aussi été utilisées pour notre étude sur les propriétés de dépolarisation des pointes métalliques (voir chapitre suivant).



# DIFFUSION RAMAN EN CHAMP PROCHE : DÉPOLARISATION ET EXALTATION

## SOMMAIRE

5.1	MONTAGE EXPÉRIMENTAL . . . . .	107
5.1.1	Couplage optique . . . . .	107
5.1.2	Les autres éléments . . . . .	111
5.2	ETUDES PRÉLIMINAIRES . . . . .	113
5.2.1	Théorie . . . . .	113
5.2.2	Dépolarisation du système . . . . .	114
5.2.3	Dépolarisation de la sonde locale . . . . .	116
5.3	EVALUATION QUANTITATIVE DU FACTEUR DE DÉPOLARISATION . . . . .	117
5.3.1	Influence de la polarisation incidente . . . . .	117
5.3.2	Influence du matériau et de la géométrie de la pointe . . . . .	119
5.4	DIFFUSION RAMAN POLARISÉE SUR LE SILICIUM CRISTALLIN . . . . .	120
5.4.1	La diffusion Raman polarisée . . . . .	120
5.4.2	Excitation polarisée S . . . . .	121
5.4.3	Excitation polarisée P . . . . .	122
5.5	DÉPOLARISATION ET TERS SUR LE SILICIUM CRISTALLIN . . . . .	123
5.5.1	Principe . . . . .	123
5.5.2	Effet de dépolarisation et effet de pointe . . . . .	125
	CONCLUSION . . . . .	130

DANS ce dernier chapitre, je présente une étude qui a été menée avec P.G. Gucciardi. Le projet initial était de mettre en place une expérience TERS. Toutefois, du fait de différents facteurs, notre expérience a pris une autre orientation avec l'étude de *dépolarisation* induite par les pointes utilisées pour des expériences TERS ou de microscopie optique de champ proche sans ouverture (a-SNOM)<sup>1</sup>. En a-SNOM [Zenhausern et al. 1995, Lahrech et al. 1996] une pointe métallique est utilisée soit pour étudier la réponse optique d'un échantillon, soit pour exalter localement l'interaction optique avec l'échantillon, permettant ainsi d'obtenir et de cartographier les propriétés physico-chimiques d'un échantillon à une échelle de 10 nm. Le a-SNOM a ainsi été utilisé avec succès dans différents domaines comme la fluorescence à l'échelle nanométrique [Ma et al. 2006], la nanolithographie [Bachelot et al. 2003], et la diffusion Raman exaltée par effet de pointe (TERS) [Hartschuh et al. 2003b, Pettinger et al. 2004].

Néanmoins, les objectifs de cette étude en polarisation sont proches de ceux d'une expérience TERS. En effet, le but d'une expérience TERS est d'avoir une information physico-chimique par le biais de la spectroscopie Raman avec une résolution spatiale en dessous de 50 nm. Obtenir un maximum d'exaltation par effet de pointe par exemple ne doit pas être vu comme le but ultime de l'expérience mais comme un moyen de faire ressortir la contribution du signal Raman champ proche sur celui du champ lointain. En effet, en TERS avec une configuration d'illumination en réflexion, où les objectifs à grande ouverture numérique ne peuvent pas être utilisés, des premières expériences suggèrent que l'on peut également réduire le signal de fond en exploitant les effets locaux de polarisation induits par de petites particules [Poborchii et al. 2005] ou par des pointes métalliques [Mehtani et al. 2005, Nguyen et al. 2007]. Le principe physique exploite le fait que la diffusion Raman d'un cristal (silicium, AsGa, etc.) peut être fortement polarisée suivant les polarisations incidentes ou diffusées. Pour isoler sélectivement le signal Raman induit par la pointe, on peut alors exploiter l'éclairage polarisé par la pointe, simplement avec l'analyse du signal de la diffusion Raman polarisée.

C'est à partir de ces premiers travaux, notamment ceux menés par R. Ossikovski et al. [Ossikovski et al. 2007, Nguyen et al. 2007, Picardi et al. 2007], que l'on a modifié l'orientation de notre étude et ainsi commencé nos recherches sur les propriétés de polarisation des pointes métalliques et leurs influences sur les expériences

<sup>1</sup>acronyme de l'anglais : *apertureless scanning near-field microscopy*

TERS. Dans ce contexte, une compréhension détaillée des propriétés de diffusion des sondes a-SNOM utilisées pour exciter les échantillons est très importante [Aigouy et al. 1999].

Après la description du montage effectué au cours de ma thèse avec P.G. Gucciardi, je présenterai une étude sur les propriétés de dépolarisation de pointes métalliques et diélectriques, en apportant une évaluation quantitative de ce facteur. Enfin, je mettrai en évidence l'importance et l'avantage de prendre en compte cet effet de dépolarisation dans les expériences TERS.



## 5.1 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Pour mettre en place une expérience de Raman en champ proche, trois éléments sont indispensables. Le premier est le système permettant l'approche de la sonde locale (pointe) à la surface de l'échantillon. Dans notre cas, nous avons utilisé un AFM commercial, le *CP-research* de *PARK instrument*<sup>2</sup>. Pour pouvoir utiliser les pointes que nous fabriquons (voir le chapitre 4), nous avons aussi utilisé une tête *shear force* qui peut être montée sur l'AFM et qui a été développée au laboratoire par l'ingénieur d'étude Régis DETURCHE. Le second élément est le spectromètre Raman qui permet de faire l'analyse du signal optique. A cet effet, nous avons utilisé un *Labram* de *HORIBA Jobin Yvon*.

Dès lors, la mise en place du système TERS revient à effectuer le couplage optique (3<sup>e</sup> élément) entre les deux premiers éléments : AFM et spectromètre. Je vais donc commencer par présenter le montage optique nécessaire au couplage puis présenter plus en détail le spectromètre et l'AFM. Sur la figure 5.1, on peut voir une photographie et une vue d'ensemble schématisée du montage TERS pour l'illumination et la détection en polarisation. Afin de quantifier le facteur de dépolarisation induit par la pointe du a-SNOM, nous avons utilisé une configuration expérimentale typique de polarisation-modulation SNOM [Gucciardi et Bachelier 2006] dans laquelle la polarisation de la lumière diffusée est analysée à l'aide d'un polariseur tournant (voir figure 5.1).

### 5.1.1 Couplage optique

Le couplage optique est une partie très importante et délicate. En effet, il faut pouvoir amener un maximum de puissance laser sur la pointe avec une extension spatiale la plus petite possible. Le faisceau Gaussien doit être *bien défini*, c'est à dire qu'il doit avoir une largeur spectrale de l'ordre du nm et être dans son mode fondamental. Il faut en plus contrôler la polarisation et avoir une collection confocale adéquate. Le montage mis en place est présenté sur la figure 5.2 où l'on peut voir le trajet optique d'illumination et de collection dans le cas de l'étude sur l'influence de la dépolarisation des pointes en TERS qui sera abordée au paragraphe 5.5.

La source laser utilisée est un laser rouge He/Ne à 633 nm et il est mécaniquement haché par un chopper. Après un agrandissement du diamètre du faisceau pour

<sup>2</sup>Cette société s'appelle désormais *PSIA*

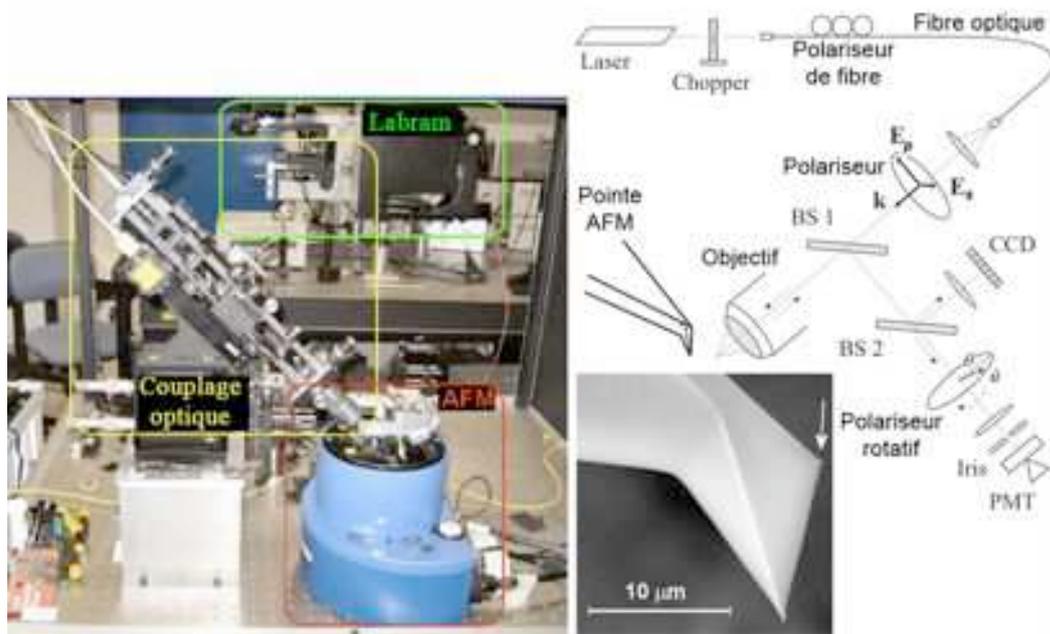


FIG. 5.1 – Photographie (à gauche) et schéma (à droite) du montage expérimental (illumination et détection en lumière polarisée). Insert : image MEB d'une pointe.

une meilleure injection, une fibre monomode à 633 nm de  $4,3 \mu\text{m}$  de diamètre de coeur, à maintien de polarisation, amène le signal laser au système optique.

A l'entrée de la partie optique, sur l'axe d'illumination (axe 1) le faisceau est collimaté par un objectif ( $O_c$ ) de microscope *Melles Griot* (16X, ON :0,32), puis passe par un filtre interférentiel ( $Fi$ ) à 633 nm afin de garder une illumination laser parfaitement monochromatique en supprimant par exemple le Raman de la fibre. Le signal laser traverse ensuite une lame demi-onde ( $\lambda/2$ ) et un polariseur ( $Pol$ ) qui permettent avec le contrôleur de polarisation de fibre qui compense la biréfringence de la fibre, d'avoir une polarisation linéaire et de choisir l'orientation de la polarisation du faisceau excitateur (voir figure 5.1) : soit linéaire le long de l'axe de la pointe (polarisation  $P$ ) ou soit orthogonale à la pointe ( polarisation  $S$ ) (voir figure 115).

Ensuite, comme on peut le suivre sur la figure 5.2, le faisceau lumineux passe par une lentille de focale 20 mm ( $L_1$ ) puis traverse une lame semi-transparente ( $BS_1$ ) 40/60. C'est à dire que seuls 40% en intensité du signal sont transmis par la lame semi-transparente. Le faisceau transmis passe ensuite par une lentille de focale 75 mm ( $L_2$ ) qui, conjuguée à  $L_1$ , va agrandir le faisceau d'un facteur 3,75. Ceci afin de pouvoir éclairer la totalité de la pupille d'entrée de l'objectif de microscope ( $O_p$ ) placé juste après, assurant ainsi une ouverture numérique maximale et une diffraction limitée au niveau de  $O_p$ . Cet objectif *Mitutoyo* est à longue distance de travail

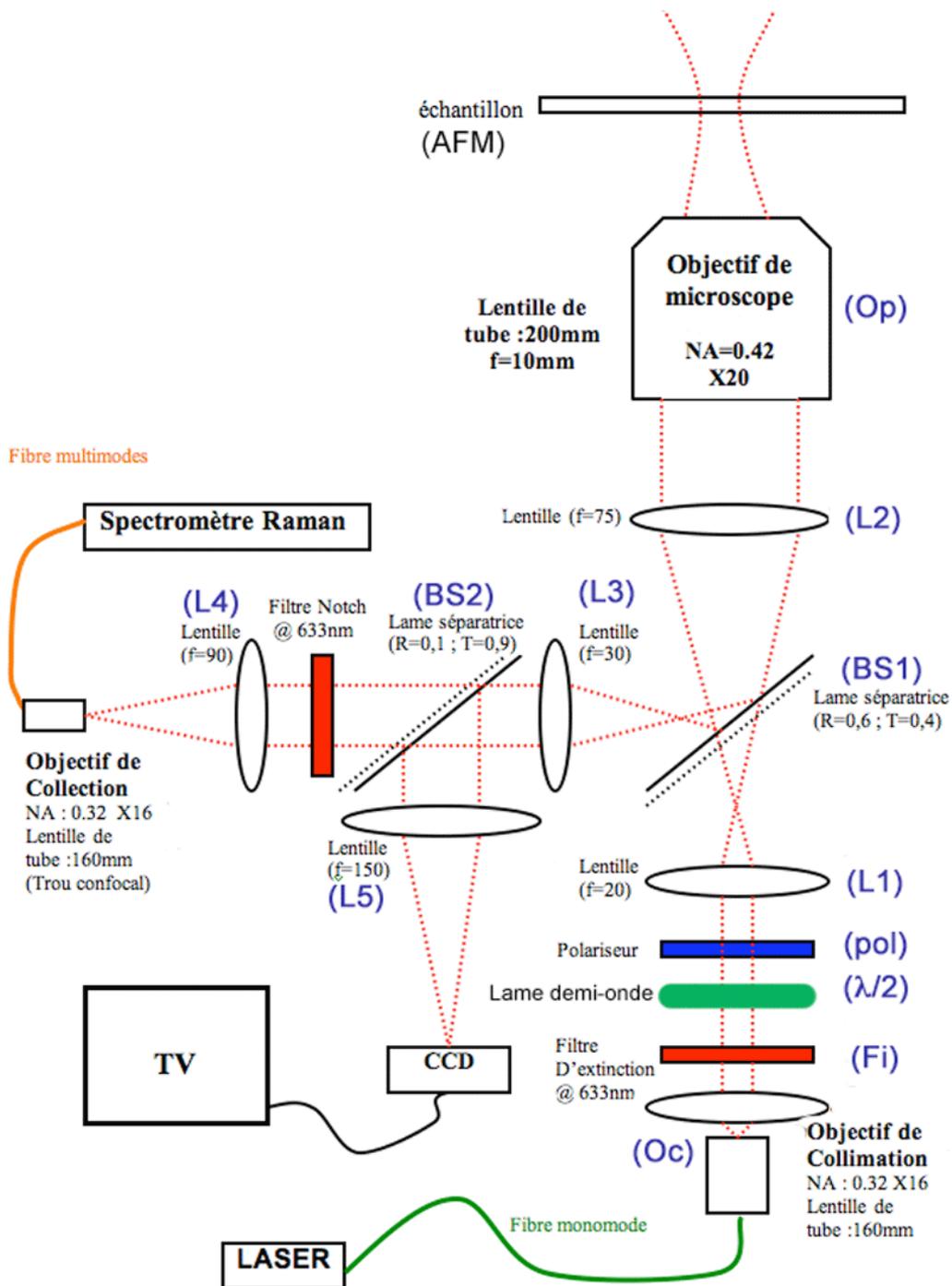


FIG. 5.2 – Montage optique utilisé pour coupler le spectromètre Raman et l'AFM. L'axe optique N°1 est défini entre l'objectif de collimation et l'objectif de microscope. L'axe optique N°2 se situe entre la lame séparatrice 40/60 et l'objectif de collection. L'axe optique N°3 est entre la lame séparatrice 90/10 et la camera CCD.

avec un grandissement 20x et d'ouverture numérique de 0,42 avec une focale de 10 mm et une lentille de tube de 200 mm. Il focalise le faisceau sur le bout de la pointe qui est placée à la surface de l'échantillon (voir figure 5.1). Tout le support étant à 45° par rapport à l'axe de la pointe, la zone d'illumination est une ellipse avec un petit axe de 1,8  $\mu\text{m}$  et un grand axe de 2,6  $\mu\text{m}$ . La collection se fait par ce même objectif (configuration en rétrodiffusion).

Une fois la lumière diffusée collectée par l'objectif, elle est renvoyée par  $BS_1$  qui réfléchit 60% du signal vers l'axe de détection (axe 2). Le faisceau passe ensuite par une lentille de focale 30 mm ( $L_3$ ) pour arriver sur une deuxième lame semi-transparente 90/10 ( $BS_2$ ) où 10% du signal va partir vers l'axe d'observation (axe 3). Dans le cas de l'étude sur la dépolarisation des pointes, les 90% restant sont envoyés sur un polariseur rotatif placé devant un photomultiplicateur qui permet d'avoir une détection en polarisation sur 360°. Dans le cas de l'étude TERS, les 90% restant traversant la lame passent par un filtre Notch qui supprime la composante due à la diffusion signal Rayleigh et sont injectés dans une fibre multimode de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre de coeur par le biais d'une lentille de focale 90mm ( $L_4$ ). C'est cette fibre qui joue le rôle de trou confocal. Le signal est ensuite acheminé soit vers un tube photomultiplicateur (PMT) pour l'étude quantitative de la dépolarisation (paragraphe 5.3), soit vers le spectromètre Raman *Labram* pour l'étude TERS (paragraphe 5.5). La petite partie du signal qui est renvoyée sur l'axe 3 passe par une lentille de focale 150 mm ( $L_5$ ) qui focalise le faisceau sur une caméra CCD (*LCL-211H Watec America*) reliée à un moniteur permettant la visualisation du spot de focalisation sur la pointe. Une détection synchrone, accordée au chopper, est utilisée pour augmenter le rapport signal sur bruit ( $S/N$ ). L'analyse en polarisation est assurée par un film Polaroid monté sur un rotor à vitesse contrôlée  $\sim 2000\text{rpm}$  (période  $T \sim 30\text{ms}$ ). La sortie de la détection synchrone à temps variable (temps d'intégration  $\tau = 1\text{ms} \ll T$ ) est reliée à un oscilloscope digital pour l'acquisition du signal.

Finalement, avec les différentes lentilles présentes et l'objectif on peut calculer un grandissement de 22,5 sur la voie de détection et de 37,5 sur la voie d'observation. On a donc une image du spot d'éclairage sur le trou confocal en forme d'ellipse de  $\approx 2,22\mu\text{m}$  sur le petit axe et de  $\approx 3,14\mu\text{m}$  sur le grand axe. La taille du capteur CCD est de 5,5 mm par 4 mm ce qui donne un champ de vision sur le moniteur de 147  $\mu\text{m}$  par 107  $\mu\text{m}$ .

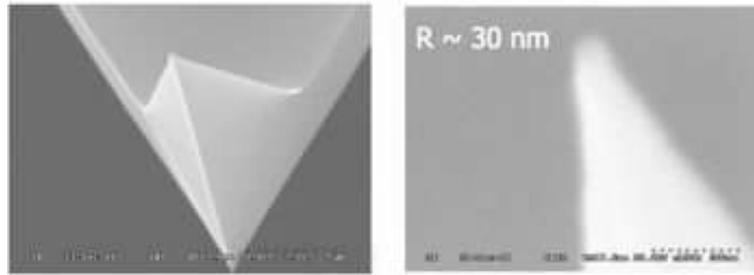


FIG. 5.3 – Deux images MEB montrant une pointe AFM Olympus utilisée pour l'étude quantitative sur la dépolarisation. Les pointes sont recouvertes de 6 nm de Chrome (couche d'accroche) et de 40 nm d'or par évaporation. Le rayon de courbure moyen obtenu est d'environ 30 nm.

### 5.1.2 Les autres éléments

#### L'AFM

L'AFM est un élément très important puisque c'est celui qui contrôle la pointe et permet de l'amener à moins de 10 nm de la surface de l'échantillon. Nous avons utilisé deux modes différents. D'abord, pour l'étude sur les propriétés de polarisation des pointes (paragraphe 5.3), nous avons pris un AFM commercial *CP-research* avec sa propre tête. Nous avons utilisé le mode *tapping*<sup>3</sup> de l'AFM; le but étant simplement d'approcher la pointe très près de la surface sans faire de cartographie. Il est important de préciser que l'on a pas pu faire de courbes d'approche-retrait car il y a trop de dérives au niveau du piézo-électrique. Enfin, pour l'étude sur la dépolarisation et le TERS (paragraphe 5.5), nous avons remplacé la tête AFM par une tête *shear force*. La différence se situe au niveau de la détection des forces permettant l'approche de la pointe à la surface de l'échantillon mais cela ne change rien au niveau de la performance de l'approche de la pointe. Ce mode a été retenu car il nous permet d'utiliser nos propres pointes (voir chapitre 4). En effet, une fois la pointe fabriquée, elle est collée sur un diapason à l'aide d'une colle comme de la cyanoacrylate.

#### Les pointes

Pour notre étude, nous avons utilisé deux types de pointes : les pointes AFM dont on peut voir deux images MEB à la figure 5.3 et les pointes en or que j'ai fabriquées au laboratoire et dont l'étude a été abordée au chapitre 4.

Les pointes AFM sont des *Olympus AC160TS* en silicium recouvertes de 6 nm de Chrome qui sert de couche d'accroche et de 40 nm d'or par évaporation. Les

<sup>3</sup>Appelé aussi *contact intermittent*

sondes sont des pyramides à base triangulaire de hauteur de  $10\ \mu\text{m}$  (voir insert sur figure 5.1), se terminant par une pointe très fine  $\sim 1\ \mu\text{m}$  de long et de rayon de courbure  $\sim 7\ \text{nm}$ . Ces pointes ont la particularité d'être placées en bout de levier, ce qui permet une meilleure visualisation dans notre cas puisque le montage optique est à  $45^\circ$ . Après le dépôt des couches de chrome et d'or, le rayon de courbure moyen obtenu est d'environ  $30\ \text{nm}$ . L'état de surface de ces pointes est à peu près équivalent avec très peu de rugosité en faisant une évaporation à vitesse très lente et toujours dans les mêmes conditions. Ce type de pointe a été utilisé uniquement pour l'étude quantitative de la dépolarisation des pointes (paragraphe 5.3). En effet, avec une forme, une taille et un état de surface similaires, on a pu mener plusieurs séries de mesures de la façon la plus reproductible possible. Les pointes fabriquées par nos soins, même si elles présentent une forme globalement identique, possèdent toutefois des extrémités et un état de surface différents les unes des autres. Nos pointes ont été utilisées pour la partie sur l'étude de la dépolarisation et du TERS (paragraphe 5.5).

### Le spectromètre Raman

Pour l'analyse du signal collecté, on utilise un spectromètre Raman *Labram*. Avec ce spectromètre, le signal peut être collecté par deux entrées différentes et être analysé par deux moyens de détection différents. En effet, le Labram est équipé d'une entrée dite *microscope* et d'une entrée dite *extérieure*. Avec la première entrée, il faut s'arranger pour bloquer la fibre de collection sur un support et focaliser un objectif sur le cœur de la fibre. Avec la seconde entrée, on peut brancher directement une fibre optique au spectromètre. La différence est que lorsque l'on utilise l'entrée du microscope, le signal doit passer par les deux filtres Notch incorporés dans le Labram ce qui diminue le signal. De plus, comme ce spectromètre est utilisé par d'autres personnes, il faut enlever et remettre la fibre en permanence, ce qui n'est pas pratique et risque d'endommager la sortie de fibre. Dans les deux cas, le faisceau est amené par un jeu de miroirs sur un réseau de  $600\ \text{traits/mm}$  qui disperse la lumière. Enfin, le signal est analysé par une caméra CCD de  $1024 \times 256$  pixels qui permet d'enregistrer directement le spectre, ou par un photomultiplicateur (PMT) refroidi par un système à effet pelletier de *Hamamatsu* optimisé pour la détection dans le rouge. Le PMT qui n'a qu'une cellule de mesure, permet de donner l'intensité du signal pour une bande de longueurs d'onde définie en réglant la fente d'entrée du PMT. Il faut donc beaucoup plus de temps pour faire un spectre Raman entier (qui ne sera d'ailleurs pas

très bien résolu spectralement) mais le PMT est 500 fois plus sensible que la camera CCD. Le PMT sera donc privilégié pour faire de l'imagerie Raman en champ proche. Finalement, après détection du signal, le résultat apparaît sous la forme d'un spectre Raman sur l'écran d'ordinateur via le logiciel de contrôle : *Labspec*.

## 5.2 ÉTUDES PRÉLIMINAIRES

### 5.2.1 Théorie

La lumière diffusée par des particules non sphériques est en général partiellement dépolarisée [van de Hulst 1957], c'est à dire qu'il existe une composante non-nulle avec une polarisation orthogonale à la direction de polarisation de la lumière incidente. Expérimentalement, il convient de caractériser l'intensité de la composante croisée de la lumière diffusée  $I_{\perp}$  par le facteur de dépolarisation [Khlebtsov et al. 2006]  $\Delta I = I_{\perp}/I_{\parallel}$  où  $I_{\parallel}$  représente l'intensité de la composante de la lumière diffusée polarisée parallèlement à la direction de polarisation de la lumière incidente. On définit la polarisation  $P$  quand une des composantes du champ électrique exciteur est parallèle à l'axe de la pointe (ou à la normale de l'échantillon) et la polarisation  $S$  quand le champ électrique de l'excitation est perpendiculaire à l'axe de la pointe.

On sait que le champ diffusé par la pointe est  $\vec{E}_{sca} = E_0(\alpha_p \vec{r}_p + \alpha_s \vec{r}_s)$  où  $\alpha_p$  ( $\alpha_s$ ) et  $\vec{r}_p$  ( $\vec{r}_s$ ) sont, respectivement, la polarisabilité effective de la pointe et le vecteur unitaire le long de la direction parallèle (orthogonal) par rapport à l'axe de la pointe. Si on prend  $\hat{u}$  la direction de l'axe du polariseur, connu pour faire un angle  $\theta$  par rapport à  $\vec{r}_s$ , le signal mesuré  $I = \left| \hat{u} \cdot \vec{E}_{sca} \right|^2$  devrait être :

$$I(\theta) \propto \left[ 1 - (1 - \Delta I_{\perp}) \begin{Bmatrix} \cos^2 \theta \\ \sin^2 \theta \end{Bmatrix} \right] \quad (5.1)$$

Cette équation montre que la lumière incidente est polarisée  $P$  ( $I \propto \cos^2 \theta$ ) ou  $S$  ( $I \propto \sin^2 \theta$ ). Le facteur de dépolarisation peut être calculé à l'aide du rapport  $\Delta I_{\perp} = I_{min}/I_{max}$  entre le minimum et le maximum du signal détecté. Par ailleurs, bien que les lames séparatrices utilisées soient non polarisantes, nous avons mesuré une légère augmentation de l'efficacité de la transmission ( $\approx 20\%$ ) pour la lumière polarisée  $S$  par rapport celle polarisée  $P$ . Pour remédier à cela, un facteur de correction  $\eta = T_S/T_P = 1.2$  doit être pris en compte pour le calcul de la dépolarisation effective issue du rapport expérimental  $I_{min}/I_{max}$ . Du fait de la limite du rapport d'extinction du

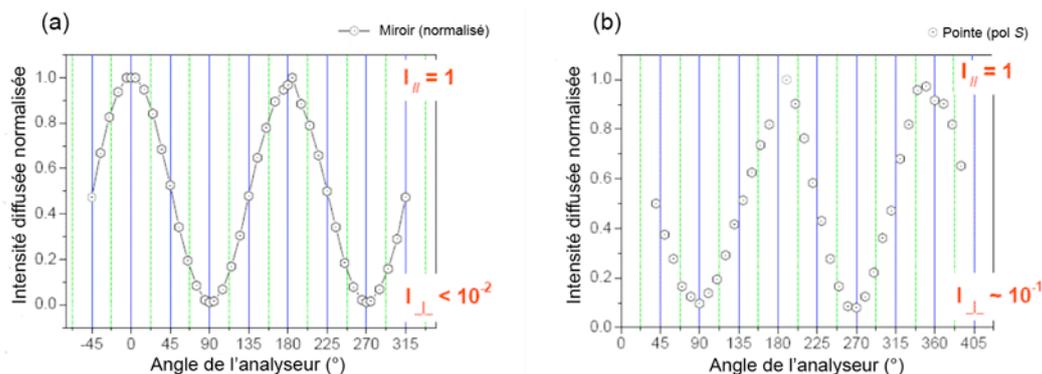


FIG. 5.4 – a) Résultats obtenus pour un miroir placé devant l'objectif qui indique la limite de sensibilité en détection de la dépolarisation de notre système. b) Exemple de résultat obtenu sur une pointe AFM illuminée en polarisation S indiquant un facteur de dépolarisation autour de 10%.

film Polaroid ( $\sim 0,8$ ), nous montrons qu'il doit être nul à chaque fois que  $I_{\min}/I_{\max} \leq 0,01$ .

### 5.2.2 Dépolarisation du système

Avant de commencer les tests sur les pointes AFM, nous avons mesuré la réponse en polarisation de notre système. Pour effectuer cette mesure, nous avons placé un miroir devant notre objectif car un miroir ne dépolarise pas la lumière. Ainsi nous avons pu déterminer la limite de sensibilité de notre système. On peut voir le résultat obtenu sur la figure 5.4.a où l'intensité normalisée de la lumière diffusée est représentée en fonction de l'angle de l'analyseur.

Comme on peut le voir sur la figure 5.4.a, on trouve une puissance lumineuse inférieure à 1% quand l'analyseur à une polarisation à  $90^\circ$  de celle de l'excitation. On trouve donc un facteur de dépolarisation  $\Delta I < 1\%$ . Cette valeur représente la valeur inférieure limite qui peut être détectée par notre système en terme de dépolarisation. En comparaison, nous avons mis un exemple de résultat que l'on peut obtenir sur une pointe AFM (voir paragraphe 5.1.2) avec une excitation polarisée S sur la figure 5.4.b. Dans ce cas, avec une polarisation croisée en détection par rapport à l'excitation, on détecte environ 10% en intensité de la lumière excitatrice. Il y a donc dépolarisation au niveau de la pointe avec un facteur de dépolarisation autour de 10%.

Par ailleurs, pour faciliter la lecture des résultats, on a représenté nos résultats sur des graphiques polaires avec une échelle logarithmique pour l'intensité. Les graphiques polaires sont plus adaptés dans le cadre de notre étude. Sur le graphique

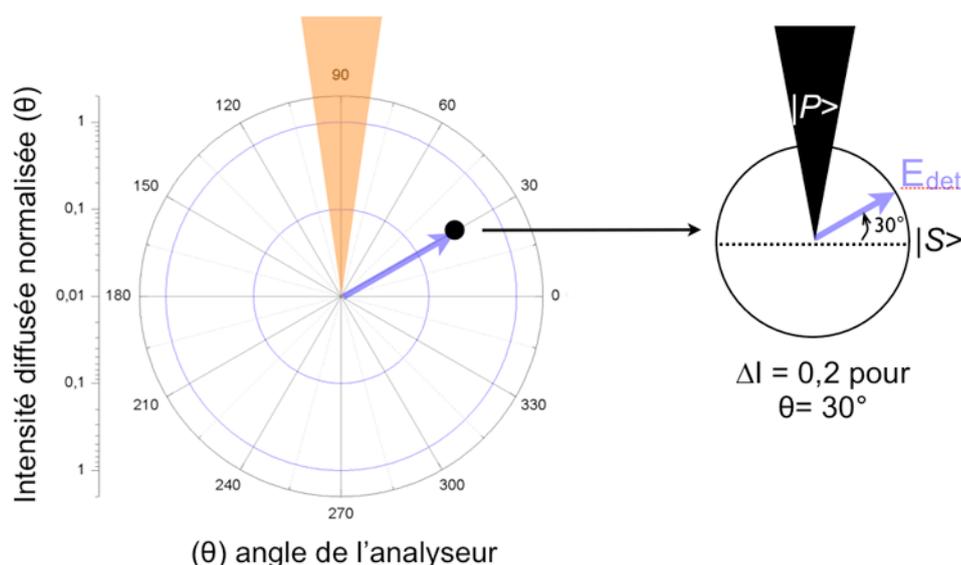


FIG. 5.5 – Graphiques polaires avec une échelle logarithmique pour l'intensité. Position relative de la pointe par rapport à l'angle de détection du graphique polaire, en semi-transparence à gauche et en noire à droite. Le rond noir représente une onde détectée à  $30^\circ$  par rapport au maximum avec une intensité normalisée de 0,2 par rapport au maximum.

polaire, figure 5.5, j'ai représenté, en semi-transparence à gauche et en noire à droite, la position relative de la pointe par rapport à l'angle de détection du graphique polaire. Comme on peut le voir, une onde incidente polarisée  $S$  ou  $P$  est respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe de la pointe. En exemple, le point noir indique que l'on détecte une onde polarisée à  $30^\circ$  par rapport à une polarisation  $S$ , avec une intensité  $\Delta I = 0,2$  normalisée par rapport au maximum détecté à  $0$  ou  $90^\circ$  suivant si la polarisation de l'onde incidente est polarisée  $S$  ou  $P$  respectivement.

Sur la figure 5.6, j'ai représenté les mêmes données que celles des graphiques 5.4 a et b avec les courbes polaires du miroir (ronds noirs) et de la pointe (cercles rouges). Avec un graphique polaire, on peut voir immédiatement s'il y a dépolarisation ou non. En effet, quand le symbole  $\infty$  est *fermé* alors il n'y a pas de dépolarisation. C'est ce que l'on constate dans le cas du miroir. Alors que si le symbole  $\infty$  est *ouvert* comme dans le cas de la pointe, il y a dépolarisation. De plus, la lecture du facteur de dépolarisation est directe puisque le taux de dépolarisation est indiqué directement par les valeurs minimales de la courbe comme indiqué par les cercles verts sur la figure 5.6. Dans le cas de la pointe, on retrouve bien un facteur de dépolarisation aux environs des 10%. Dans la suite de cette étude, les résultats sur la dépolarisation seront donc donnés sous la forme de graphiques polaires.

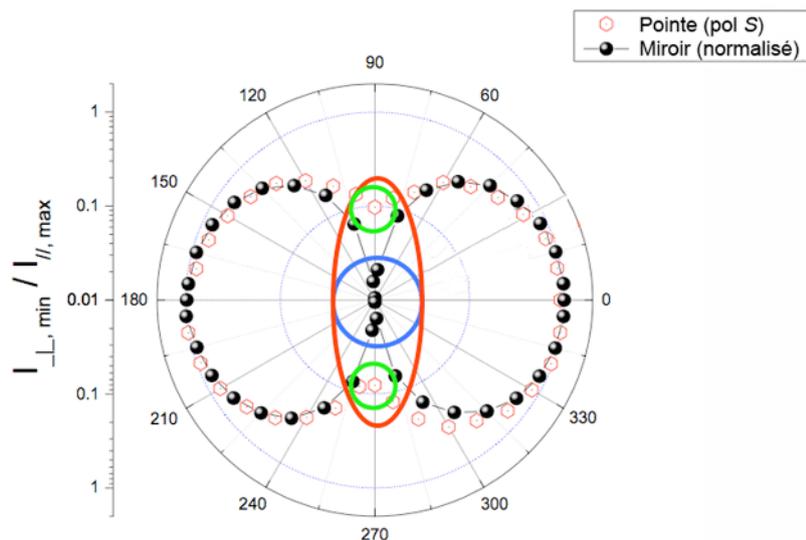


FIG. 5.6 – Représentation des résultats obtenus pour le miroir (ronds noirs) et pour une pointe AFM (cercles rouges) illuminée en polarisation S. Les cercles verts indiquent les valeurs d'intensité minimales obtenues pour la pointe donnant directement le facteur de dépolarisation.

### 5.2.3 Dépolarisation de la sonde locale

Afin de compléter nos études préliminaires, nous avons mesuré le facteur de dépolarisation sur différentes parties des pointes AFM (voir paragraphe 5.1.2). Les résultats obtenus pour une excitation polarisée S sont représentés sur la figure 5.7. Comme on peut le voir sur cette figure, nous avons testé 3 parties différentes sur les pointes AFM : le levier, le corps de la pointe et l'extrémité de la pointe. Pour chacune de ces parties, on peut voir une image optique obtenue à partir de notre système optique (voir paragraphe 5.1.1) où le point rouge représente le spot du laser focalisé et la flèche rouge indique la direction du champ électrique exciteur.

La première partie testée est le levier qui ne présente pas de dépolarisation car comme on peut le voir sur le graphique polaire de la figure 5.7, le symbole  $\infty$  est fermé. Plus précisément on se trouve dans la limite de sensibilité de notre système. La deuxième partie testée est le corps de la pointe qui présente une légère dépolarisation avec  $\Delta I = 2 - 3\%$ . Il est probable que cette légère dépolarisation soit causée par la rugosité de surface suite au recouvrement de la couche d'or par évaporation. Enfin, l'extrémité de la pointe présente un facteur de dépolarisation beaucoup plus important que celui trouvé pour les autres parties. En effet, sur le graphique polaire associé à la figure 5.7, le symbole  $\infty$  est ouvert. On retrouve un facteur de dépolarisation  $\approx 10\%$  pour l'extrémité de la pointe éclairée avec une onde incidente polarisée S.

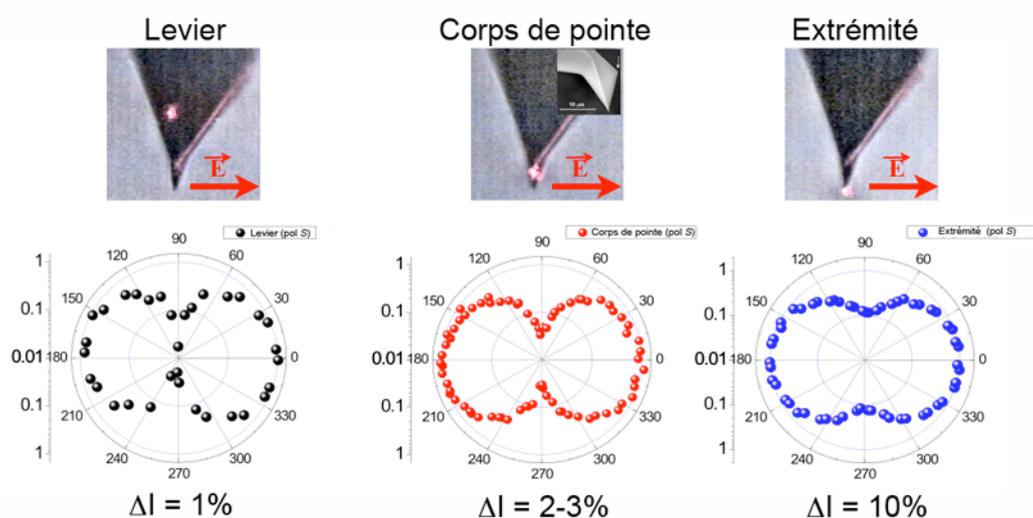


FIG. 5.7 – Images optiques et graphiques polaires associés pour le levier, le corps de pointe et son extrémité. Sur les images optiques, le point rouge représente le spot du laser focalisé et la flèche rouge indique la direction du champ électrique. Le facteur de dépolarisation est clairement plus important au niveau de l'extrémité de la pointe.

Cette étude permet de mettre en évidence l'influence particulière de la géométrie de diffusion sur la dépolarisation. Cette dépolarisation dépend toutefois de plusieurs paramètres comme cela est montré dans le prochain paragraphe.

Finalement, même si le dépôt d'or peut provoquer une légère dépolarisation en augmentant la rugosité de surface, le facteur de dépolarisation est clairement plus marqué en bout de pointe. Par ailleurs, nous avons observé qu'en déplaçant le spot autour de l'extrémité de la pointe, le maximum du signal diffusé ne correspond pas nécessairement à la dépolarisation maximale. Ceci exclut donc la présence d'artefacts instrumentaux comme une dépolarisation due à l'optique, qui dans ce cas dépendrait uniquement de l'amplitude du signal.

## 5.3 ÉVALUATION QUANTITATIVE DU FACTEUR DE DÉPOLARISATION

### 5.3.1 Influence de la polarisation incidente

Nous avons mesuré les propriétés de dépolarisation des pointes commerciales AFM *Olympus AC160TS* recouvertes d'une couche d'or (voir paragraphe 5.1.2). Nous avons observé une forte lumière diffusée par la pointe, mais uniquement quand le spot était focalisé sur le bout de la pointe, quelque soit la polarisation incidente, *P* ou *S*, comme on peut le voir sur les figures 5.8 a et b respectivement. La figure 5.8.c

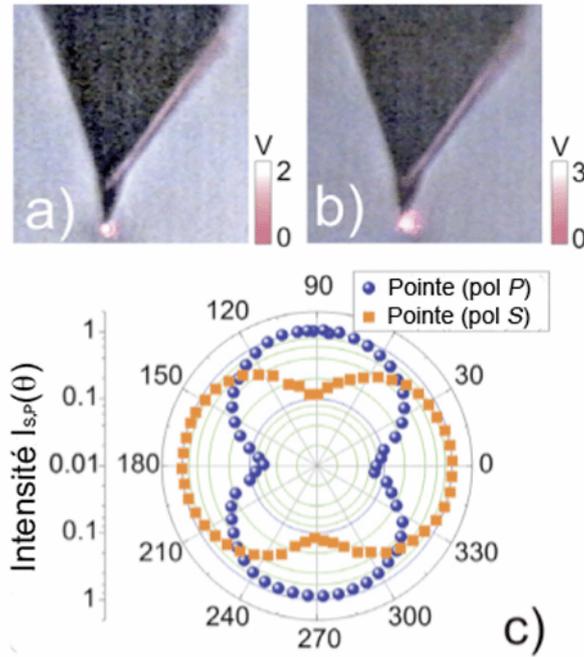


FIG. 5.8 – Images optiques de la diffusion lumineuse provenant d'une pointe recouverte d'or quand la lumière est focalisée à l'extrémité de la pointe pour une polarisation incidente (a) P et (b) S. (c) Graphique polaire de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle  $\theta$  pour une excitation polarisée P (cercles bleus) et S (carrés oranges).

montre sous la forme d'un diagramme polaire l'intensité de la diffusion en bout de pointe en fonction de l'angle de polarisation de l'analyseur pour une polarisation incidente P (ronds bleus) ou S (carrés oranges). Les intensités sont représentées en échelle logarithmique pour mettre en évidence les valeurs de  $I_{min}$ .

Les différents maxima ont été normalisés afin d'avoir une comparaison directe entre les différentes mesures. La normalisation nous a permis de calculer le facteur de dépolarisation à partir des valeurs  $I_{min}$  de la figure 5.8, nommé  $\Delta_{\perp,S} = \frac{I_P}{I_S} = \eta \cdot I_{min}$  et  $\Delta_{\perp,P} = \frac{I_S}{I_P} = (\eta \cdot I_{min})^{-1}$  pour les polarisations incidentes S et P respectivement, où le facteur  $\eta$  représente la fonction de transfert du système optique en polarisation (voir paragraphe 5.2.1). Dépendant des conditions de focalisation et de la pointe étudiée, nous avons effectué plusieurs mesures qui nous ont donné des facteurs moyens de dépolarisation  $\Delta_{\perp,P} = (5 \pm 2)\%$  et  $\Delta_{\perp,S} = (14 \pm 2)\%$ . Finalement, nous avons une dépolarisation induite par la pointe qui est proportionnellement plus importante avec une excitation polarisée S qu'avec une excitation polarisée P. Une première explication à cela peut être la *cassure* de symétrie du système global (pointe-champ électrique incident) qui perd en symétrie en passant d'une polarisation incidente P

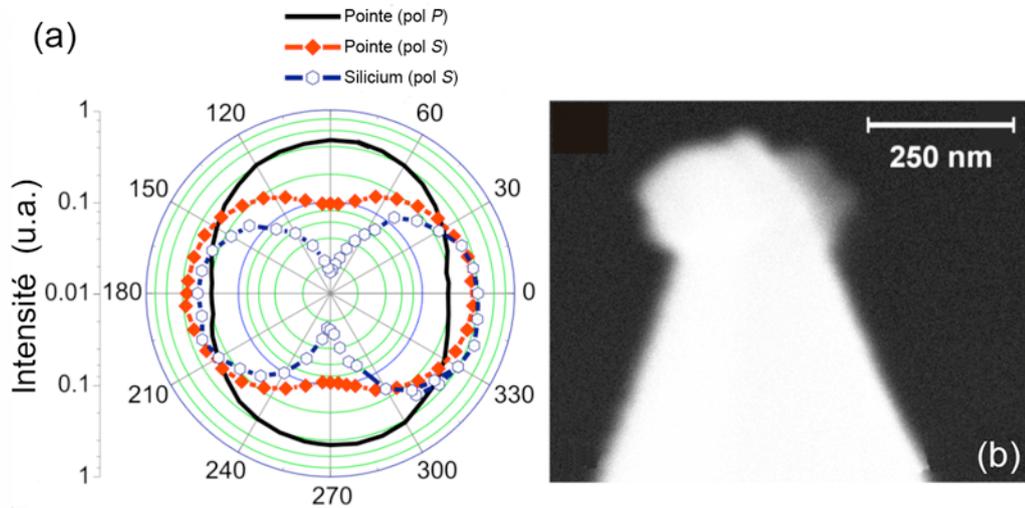


FIG. 5.9 – (a) Graphique polaire de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle d'analyse pour une pointe fine en silicium illuminée en polarisation S (cercles bleus) comparé à la diffusion d'une pointe recouverte d'or (b, image MEB) présentant un défaut à son extrémité (losanges rouges pour une polarisation incidente S et ligne noire pour une polarisation incidente P).

à S; ce qui a pour conséquence une diffraction du champ électromagnétique incident par la pointe plus importante. Au moment où ce manuscrit est écrit et à la lumière de ces premiers résultats, il paraît difficile d'être formel sur l'origine de cette particularité.

### 5.3.2 Influence du matériau et de la géométrie de la pointe

L'influence de la forme plus que celle du matériau sur la dépolarisation est mise en évidence par le fait que les pointes *Olympus AC160TS* non recouvertes d'or donnent une dépolarisation quasi similaire à celles recouvertes d'or avec  $\Delta_{\perp,P} = (6 \pm 1.5)\%$  et  $\Delta_{\perp,S} = (8.5 \pm 1)\%$  (voir figure 5.9.a-cercles bleus). Pourtant la pointe en silicium non recouverte d'or à un rayon de courbure de l'ordre de 7 nm (information du constructeur), donc beaucoup plus petit qu'avec le dépôt d'or (40 nm). On aurait pu alors avoir une dépolarisation plus importante puisqu'elle est favorisée par des structures de petites tailles. On peut donc en conclure que la dépolarisation est légèrement moins efficace avec le silicium qu'avec l'or.

La rugosité métallique en bout de pointe et donc la géométrie de l'extrémité de la pointe, influence également fortement la polarisation de la lumière diffusée. C'est ce que l'on a pu constater en mesurant la dépolarisation sur la pointe dont on peut voir l'image MEB à la figure 5.9.b. Cette pointe présente un défaut de largeur

$\approx 250nm$  aligné orthogonalement par rapport à son axe. Avec cette pointe, le facteur de dépolarisation atteint les 30% pour une polarisation incidente  $P$  (figure 5.9.a, ligne noir) et pratiquement autant pour une polarisation  $S$  (figure 5.9.a, losanges rouges). On pourra noter que la nanoparticule attachée en bout de pointe utilisée par Poborchii et al. [Poborchii et al. 2005] est un cas identique.

Finalement, une légère variation de la forme de l'extrémité de la pointe entraîne une importante variation du taux de dépolarisation de la pointe ; la géométrie de la pointe à son extrémité est donc un facteur très important dans cette étude. C'est une des raisons qui fait que l'on ne pouvait pas utiliser les pointes produites par électrochimie présentées au chapitre 4 pour cette étude quantitative de la dépolarisation. Nous avons effectué quelques mesures sur nos pointes et avons obtenu des facteurs de dépolarisation allant de 10 à 90%. L'état de surface et le paramètre de forme en extrémité de pointe sont donc à prendre en considération quand on désire effectuer une étude en polarisation.

## 5.4 DIFFUSION RAMAN POLARISÉE SUR LE SILICIUM CRISTALLIN

### 5.4.1 La diffusion Raman polarisée

Dans ce paragraphe, je me place dans une configuration où la pointe est très loin de la surface et n'a aucune influence dans le système considéré. L'objectif est d'analyser la réponse Raman du silicium cristallin  $(001)^4$  en fonction de la polarisation du champ exciteur. Le silicium cristallin a une structure cristalline *diamant* avec deux réseaux décalés de type cubique faces centrées, comme on peut le voir sur la figure 5.10. Les atomes de silicium sont liés de façon tétraédrique par des liaisons covalentes.

L'intensité et la polarisation des 3 modes Raman dégénérés du silicium à  $520,5 \text{ cm}^{-1}$  ( $LO_z$ ,  $TO_x$  et  $TO_y$ ) peuvent être calculées à partir de la formule 5.2 :

$$I_{Raman} = \left| \sum_{j=x,y,z} \hat{e}_{det}^T \cdot R_j \cdot \hat{e}_{inc} \right|^2 = f(\theta) \quad (5.2)$$

où  $\hat{e}_{inc}$  est la polarisation du champ incident,  $\hat{e}_{det}$ , la polarisation du champ détecté et  $R_j$ , le tenseur Raman du  $j^{eme}$  mode vibrationnel dans l'espace de référence considéré [Ossikovski et al. 2007, Loudon 2001, Anastassakis et Raptis 1985].  $\theta$  est

<sup>4</sup> noté **Si-c(001)**

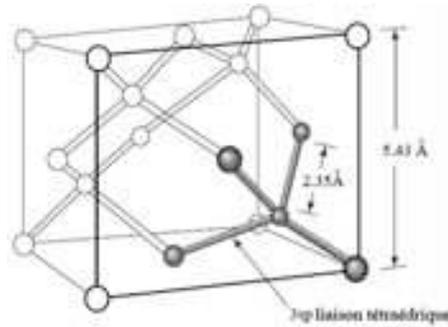


FIG. 5.10 – Structure cristallographique en diamant du silicium cristallin. Les atomes de Si sont disposés de façon tétraédrique.

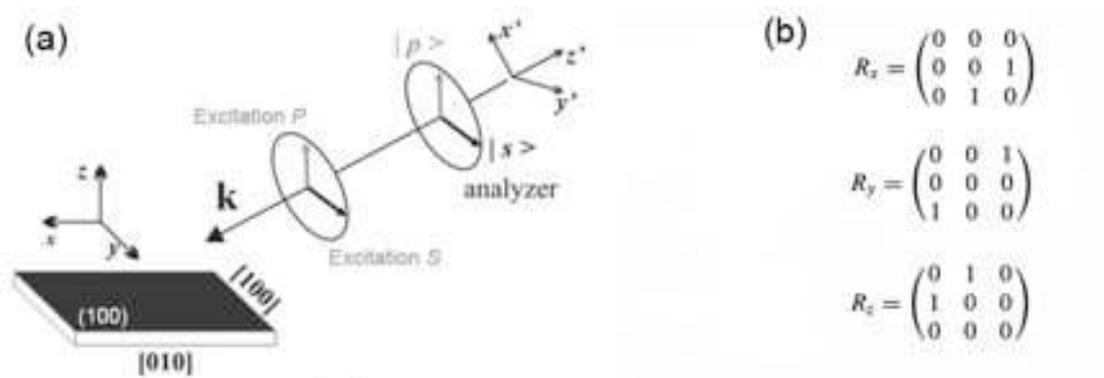


FIG. 5.11 – (a) Schéma de l'expérience de diffusion Raman polarisée. Le champ incident se propage à 45° par rapport à la normale à la surface. L'excitation est polarisée soit P, soit S. La direction de polarisation S est parallèle à l'axe cristallographique [100] du silicium cristallin(001). (b) Tenseurs de polarisation Raman des 3 modes dégénérés du silicium cristallin à 520 cm<sup>-1</sup> calculés dans le système de référence indiqué en (a) à partir de l'équation 5.2.

l'angle formé entre les directions de polarisation du champ incident et du champ détecté. Pour le Silicium cristallin (001), dans le système de référence défini par les directions cristallographiques [100], [010] et [001] (voir la figure 5.11.a), la forme des tenseurs de polarisation Raman est indiquée sur la figure 5.11.b.

La forme de ces tenseurs dépend donc de l'espace de référence dans lequel ils sont calculés. Ils définissent les règles de sélection de l'état de polarisation de la diffusion Raman.

### 5.4.2 Excitation polarisée S

A partir des tenseurs de polarisation Raman, on peut calculer l'évolution de l'intensité Raman du Silicium cristallin pour le mode Raman situé à 520 cm<sup>-1</sup> en fonction

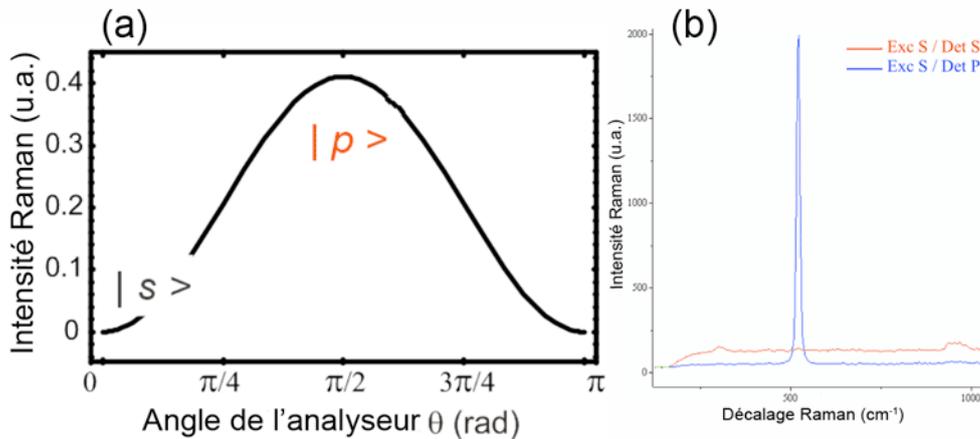


FIG. 5.12 – (a) Tracé théorique de l'intensité Raman en fonction de l'angle de polarisation de l'analyseur  $\theta$  pour une excitation polarisée S. (b) Spectres Raman expérimentaux de la diffusion Raman polarisée en détection P (spectre bleu) et S (spectre rouge). L'émission Raman à  $520 \text{ cm}^{-1}$  est totalement polarisée P.

de l'angle de polarisation de l'analyseur. Pour une excitation polarisée S, on trouve  $I_{\text{Raman}} = \sin^2(\theta)$ , comme cela est tracé sur la figure 5.12.a. Si l'on excite l'échantillon avec une polarisation S et que l'on détecte avec une polarisation P alors le pic à  $520 \text{ cm}^{-1}$  n'apparaît pas (figure 5.12.b). En effet, **dans cette configuration et pour une excitation polarisée S, la diffusion Raman rétro-diffusée est totalement polarisée P.**

Ceci a été vérifié expérimentalement comme on peut le voir sur la figure 5.12.b qui représente l'émission Raman détectée avec une polarisation S (spectre rouge) et avec une polarisation P (spectre bleu). Quand on tourne la polarisation de la détection de S à P, le pic Raman du silicium à  $520 \text{ cm}^{-1}$  apparaît.

### 5.4.3 Excitation polarisée P

Pour une excitation polarisée P, la résolution de l'équation 5.2 donne une évolution de l'intensité Raman en fonction de l'angle de polarisation de l'analyseur telle que  $I_{\text{Raman}} = a + b \cos(2\theta)$  tracée sur la figure 5.13.a. On peut voir que le maximum de l'intensité de la diffusion Raman est attendu pour une détection polarisée S et que le minimum d'intensité de l'émission est obtenu pour une détection polarisée P. Il est important de remarquer que ce minimum n'est pas nul. En effet, si on illumine un échantillon de silicium dans la configuration indiquée à la figure 5.11 avec un faisceau polarisé P, **la diffusion Raman à  $520 \text{ cm}^{-1}$  est partiellement polarisée P et partiellement polarisée S.**

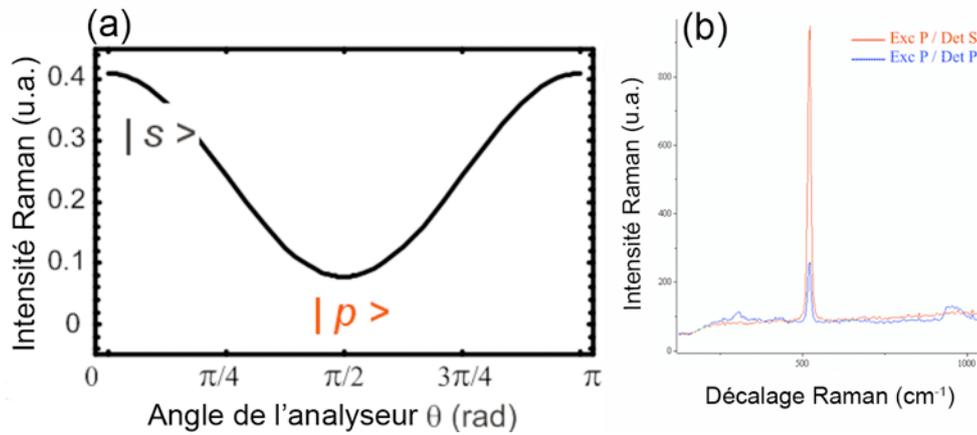


FIG. 5.13 – (a) Graphique théorique de l'intensité Raman en fonction de l'angle de polarisation de l'analyseur  $\theta$  pour une excitation polarisée P. (b) Spectres Raman expérimentaux de la diffusion Raman en polarisation de détection P (spectre bleu) et S (spectre rouge). L'émission Raman à  $520 \text{ cm}^{-1}$  est partiellement polarisée P et partiellement polarisée S. L'intensité du pic Raman à  $520 \text{ cm}^{-1}$  est 5 fois plus importante en détection polarisée S que P.

Le rapport théorique  $\frac{I_{\text{Raman}}|S\rangle}{I_{\text{Raman}}|P\rangle} \approx 5$  a été vérifié expérimentalement comme on peut le voir sur la figure 5.13.b où sont présentés les spectres Raman du silicium obtenus avec une excitation polarisée P et une détection polarisée P (spectre bleu) et S (spectre rouge). Le pic Raman à  $520 \text{ cm}^{-1}$  détecté en polarisation S est environ 5 fois plus intense que celui obtenu avec une polarisation de détection P.

## 5.5 DÉPOLARISATION ET TERS SUR LE SILICIUM CRISTALLIN

Après avoir vu les propriétés de dépolarisation des pointes métalliques dans le paragraphe 5.3 et la réponse de la diffusion Raman en polarisation au paragraphe 5.4, nous allons maintenant répondre à la question : que se passe-t-il quand on approche la pointe métallique de la surface du silicium ? Ou, en d'autres termes, quelles sont les conséquences de la dépolarisation induite par les pointes métalliques a-SNOM sur les expériences TERS ? Dans cette section les pointes utilisées sont celles fabriquées au laboratoire (voir le chapitre 4).

### 5.5.1 Principe

Nous sommes donc dans la configuration décrite à la figure 5.14 notée *configuration SS*. On illumine la pointe qui est approchée à la surface du silicium cristallin avec

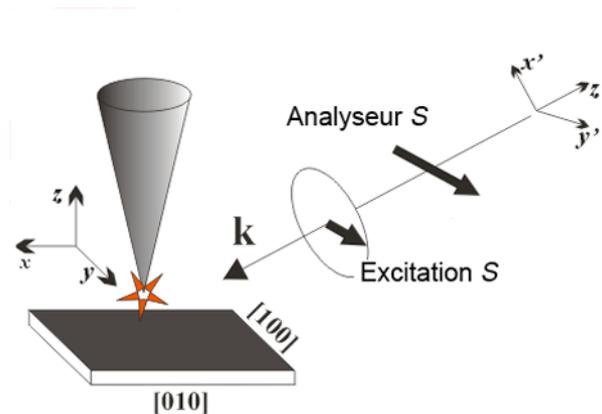


FIG. 5.14 – Schéma de l'expérience TERS avec une excitation polarisée  $S$  et une détection polarisée  $S$ . C'est la configuration notée  $SS$ .

un faisceau polarisé  $S$  et on détecte la diffusion Raman polarisée  $S$ . On notera que le champ électrique exciteur est parallèle à l'axe cristallographique  $[100]$  du silicium.

Dans cette configuration  $SS$ , sans la pointe, il n'y a pas de diffusion Raman à  $520\text{ cm}^{-1}$  comme explicité au paragraphe 5.4.2. Maintenant, si on approche la pointe de la surface du silicium, l'état en polarisation en diffusion Raman est modifié comme indiqué sur la figure 5.15. On focalise donc le faisceau laser avec une polarisation  $S$  sur l'extrémité de la pointe, laquelle dépolarise la lumière (voir la figure 5.8).

Le signal diffusé en bout de pointe a dès lors deux directions de polarisations  $S$  et  $P$  (voir figure 5.15), comme cela a été vu au paragraphe 5.3. Le silicium cristallin est donc excité par ces deux états de polarisation, ce qui implique une diffusion Raman différente de celle obtenue sans la pointe. Comme indiqué au paragraphe 5.4, une excitation polarisée  $S$  induit seulement une diffusion Raman polarisée  $P$  tandis qu'une excitation polarisée  $P$  induit une diffusion Raman polarisée à la fois  $P$  et  $S$  (voir figure 5.15). Ainsi, quand la pointe est proche de la surface, on observe un Raman diffusé différent de celui observé sans la pointe. Finalement, avec une détection en polarisation  $S$ , le signal Raman détecté est uniquement dû à la dépolarisation induite par la pointe. En fait, en dépolarisant, la pointe change les conditions d'illumination et autorise ainsi la diffusion du mode Raman à  $520\text{ cm}^{-1}$ .

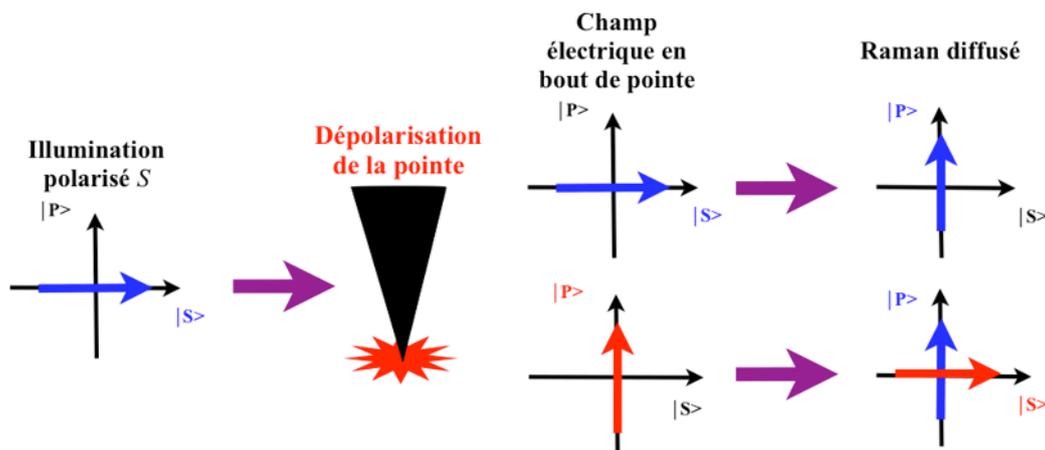


FIG. 5.15 – Schéma du processus de diffusion Raman quand la pointe est à la surface du silicium avec une illumination polarisée S. En configuration SS, la diffusion Raman détectée est uniquement due à la dépolarisation induite par la pointe.

### 5.5.2 Effet de dépolarisation et effet de pointe

#### Configuration SS

Sur la figure 5.16, on peut voir les deux spectres Raman du silicium obtenus en configuration SS avec la pointe loin de la surface (spectre rouge) et la pointe proche de la surface (spectre bleu). Quand la pointe est rétractée, la diffusion Raman à  $520\text{ cm}^{-1}$  est quasiment nulle et lorsque l'on approche la pointe, le mode Raman à  $520\text{ cm}^{-1}$  apparaît avec une augmentation d'amplitude par un facteur 9, c'est à dire quasiment un ordre de grandeur (voir la figure 5.16).

Cette *exaltation* du pic Raman ne peut pas être interprétée comme de la diffusion Raman exaltée par effet de pointe et ceci pour deux raisons. D'une part, pour une polarisation orthogonale à l'axe de la pointe, on ne s'attend pas à une exaltation significative du champ électrique. Et surtout, d'autre part, parce que les bandes Raman à 2-phonons à  $300\text{ cm}^{-1}$  et  $980\text{ cm}^{-1}$  ne sont pas exaltées comme on aurait pu s'y attendre s'il s'agissait d'une exaltation locale du champ excitateur. L'exaltation sélective de l'émission à  $520\text{ cm}^{-1}$  peut être expliquée en prenant en compte la dépolarisation induite par la pointe.

La figure 5.17 présente un autre exemple de résultats obtenus dans la même configuration SS que précédemment. Quand la pointe est rétractée (spectre rouge), l'intensité du pic Raman à  $520\text{ cm}^{-1}$  est presque nulle mais lorsque la pointe s'approche de la surface (spectre bleu), l'intensité du pic est multipliée par 20. Par contre, les bandes Raman à 2-phonons à  $300\text{ cm}^{-1}$  et  $980\text{ cm}^{-1}$  sont aussi exaltées mais d'un

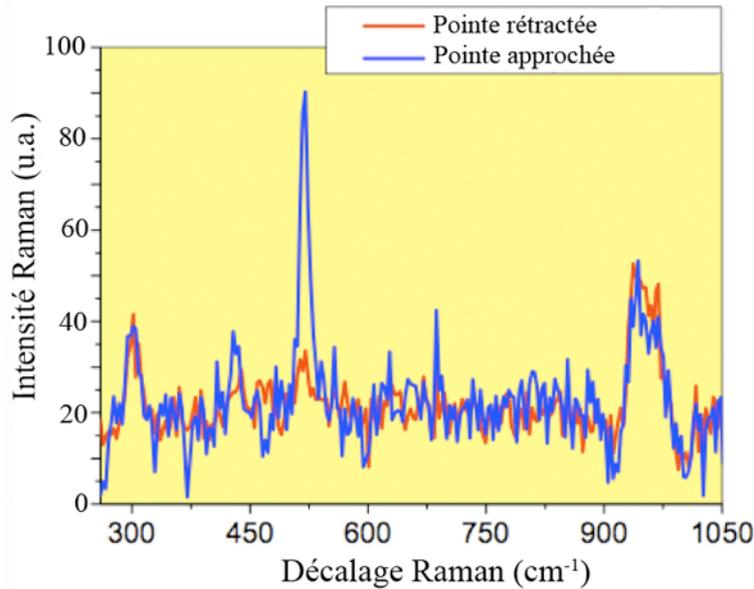


FIG. 5.16 – Spectres Raman en configuration excitation/détection SS, avec la pointe à la surface du silicium (spectre rouge) et avec la pointe loin de la surface (spectre bleu). L'augmentation en intensité du pic à  $520\text{ cm}^{-1}$  est uniquement due à la dépolarisation induite par la pointe. La direction de polarisation S est parallèle à l'axe cristallographique  $[100]$  du silicium cristallin  $(001)$ .

facteur différent (3) de celui trouvé pour le pic à  $520\text{ cm}^{-1}$  (voir figure 5.17). Peut-on dire dans ce cas qu'il s'agit uniquement d'une exaltation du champ électromagnétique par effet de pointe ? Non, car si cela avait été réellement le cas alors l'exaltation aurait été la même pour le pic à  $520\text{ cm}^{-1}$  et pour les bandes à  $300\text{ cm}^{-1}$  et  $980\text{ cm}^{-1}$ . Une explication possible est qu'il y a deux origines à l'augmentation de l'intensité Raman quand la pointe est proche de la surface de l'échantillon : la dépolarisation induite par la pointe **et** une exaltation du champ électromagnétique due à un effet de pointe (voir chapitre 1). On peut supposer que tous les modes Raman bénéficient d'une exaltation du champ électromagnétique du même ordre de grandeur par effet de pointe mais qu'en plus, le mode Raman à  $520\text{ cm}^{-1}$  bénéficie d'un effet de dépolarisation. Malheureusement, les tests effectués au cours de ma thèse ne permettent pas d'être catégorique sur la présence ou non de l'exaltation de champ puisque ni cartographie avec une résolution sub-longueur d'onde, ni courbe d'approche-retrait n'ont été effectuées.

Si l'on considère un volume d'excitation champ lointain  $V_{CL}$  et un volume d'excitation champ proche  $V_{CP}$ , on peut alors calculer l'exaltation du champ électroma-

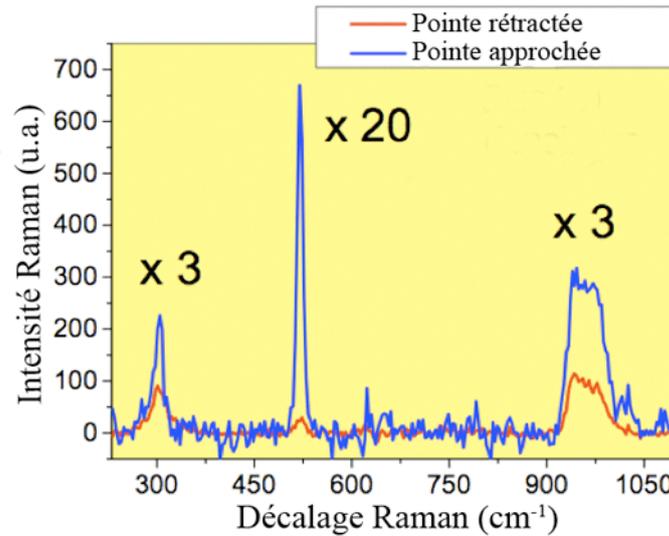


FIG. 5.17 – Spectres Raman obtenus en configuration excitation/détection SS, avec la pointe proche de la surface du silicium (spectre bleu) et avec la pointe loin de la surface (spectre rouge). L'augmentation en intensité du pic à  $520\text{ cm}^{-1}$  n'est pas la même que celle des modes Raman du 2<sup>nd</sup> ordre à  $300$  et  $980\text{ cm}^{-1}$ . Cette augmentation a une double origine : dépolarisation induite par la pointe et exaltation du champ électromagnétique due à un effet de pointe. La direction de polarisation S est parallèle à l'axe cristallographique  $[100]$  du silicium cristallin  $(001)$ .

gnétique ( $\gamma$ ) avec la formule 5.3 :

$$\gamma = \left( \frac{I_{\text{pointe}}}{I_{\text{sanspointe}}} - 1 \right) \cdot \frac{V_{\text{CL}}}{V_{\text{CP}}} \quad (5.3)$$

Quels que soient les volumes  $V_{\text{CL}}$  et  $V_{\text{CP}}$  considérés et d'après l'équation 5.3 on obtient un ordre de grandeur de différence pour le facteur d'exaltation suivant si l'on prend 3 ou 20 comme facteur d'augmentation de l'intensité Raman. Il est donc important de prendre en compte les effets de dépolarisation dans le calcul de l'exaltation de champ et de considérer la dépolarisation dans toutes les expériences TERS effectuées sur des matériaux cristallins.

### Configuration PS et PP

Nous avons testé d'autres configurations en excitation/détection : PS et PP. Les résultats obtenus pour la configuration PS sont illustrés sur la figure 5.18.a. On peut voir que l'intensité Raman augmente de 35% quand la pointe est à la surface de l'échantillon (spectre gris) par rapport à l'intensité champ lointain (spectre noir). Cette augmentation peut être expliquée par une exaltation Raman. En effet, la dépolarisation n'a pas d'effet sur l'augmentation de la diffusion polarisée S puisque

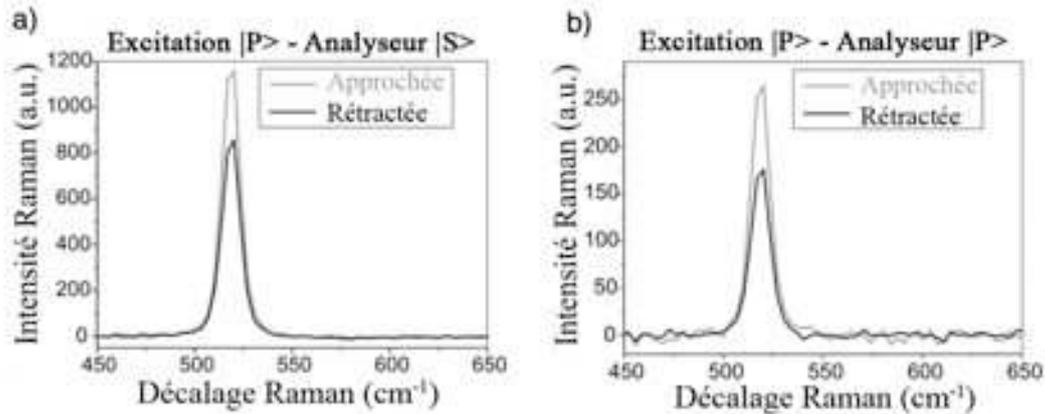


FIG. 5.18 – Spectres Raman obtenus en configuration excitation/détection PS (a) et PP (b), avec la pointe proche de la surface du silicium (spectre gris) et avec la pointe éloignée de la surface (spectre noir).

toute l'excitation polarisée  $S$  due à la dépolarisation de la pointe ne produira aucune diffusion Raman polarisée  $S$ .

Dans la configuration  $PP$ , présentée à la figure 5.18.b, on observe une augmentation de l'intensité du mode Raman à  $520\text{ cm}^{-1}$  d'environ 45% quand la pointe est à la surface de l'échantillon (spectre gris) par rapport au signal champ lointain (spectre noir). Dans ce cas, le résultat obtenu est conforme à celui attendu pour un effet de dépolarisation de la pointe.

### Contraste

Finalement, le meilleur contraste pour le pic de diffusion Raman à  $520\text{ cm}^{-1}$  du silicium a été obtenu dans la configuration  $SS$ . Cette configuration expérimentale est donc la plus favorable, puisque le signal champ lointain (quand la pointe est éloignée de la surface) est minimum, ce qui permet de maximiser le rapport  $I_{\text{pointe}}/I_{\text{sanspointe}}$  quand on approche la pointe de la surface. Avec des pointes en or et une excitation laser à  $633\text{ nm}$ , on trouve des contrastes typiquement entre 3 et 10, semblables à ce qui a été observé dans la littérature [Ossikovski et al. 2007, Lee et al. 2007]. De plus, nous avons remarqué que le contraste est lié à divers paramètres expérimentaux. Premièrement, l'axe cristallographique  $[100]$  de l'échantillon doit être parallèle au champ électrique incident polarisé  $S$  avec une précision angulaire inférieure à  $5^\circ$ . Ceci garantit une bonne suppression du pic Raman à  $520\text{ cm}^{-1}$ , c'est à dire à des valeurs inférieures à celles de l'intensité des bandes à 2-phonons quand la pointe est rétractée. Deuxièmement, un positionnement précis du spot d'illumination sur l'extrémité de la pointe est absolument nécessaire, afin de maximiser la diffusion de

la pointe, et par conséquent de maximiser la quantité de lumière dépolarisée par la pointe qui va exciter l'échantillon. Enfin, la forme effective de la pointe joue un rôle crucial puisque, comme nous l'avons montré, la géométrie de la pointe influence de manière importante le taux de lumière dépolarisée. Ceci peut expliquer par exemple les différents contrastes observés par Lee et al. [2007] en illuminant une pointe pyramidale soit de face, soit de côté.

## CONCLUSION DU CHAPITRE

Pour conclure, nous avons mesuré le taux de dépolarisation pour les pointes en or entre 5 à 15%, taux dépendant de l'état de polarisation à l'excitation. Ce pourcentage peut atteindre les 30% en présence d'une forte rugosité de surface à l'extrémité de la pointe. En effet, il a été montré que le facteur de forme est un paramètre très important pour évaluer le taux de dépolarisation induit par la pointe. Nous avons aussi montré que l'effet de dépolarisation influence les résultats des expériences TERS polarisées modifiant l'état de polarisation à l'excitation et par conséquent peut faire apparaître des pics correspondant normalement à des modes Raman inactifs. La dépolarisation doit être prise en compte dans l'interprétation des spectres TERS de matériaux cristallins et ordonnés, et de manière plus générale dans les résultats d'expériences a-SNOM. Notamment il est important de considérer les effets de dépolarisation lors du calcul du facteur d'exaltation car la dépolarisation peut contribuer à augmenter le signal détecté comme cela a été montré dans la dernière partie de ce chapitre.

Finalement, avec ces premiers résultats, nous pensons que le formalisme de Mueller est plus approprié que le formalisme de Jones pour décrire correctement le modèle des propriétés de diffusion des pointes. En effet, les paramètres de Stokes qui définissent la *matrice de Mueller* peuvent décrire toutes les polarisations possibles et on pourrait ainsi répondre à une question qui est, au moment de l'écriture de ce manuscrit, toujours en suspend : Est-ce que c'est un effet de dépolarisation totale ou un effet de polarisation croisée? Répondre à cette question permettra de nous renseigner sur l'origine exacte de ce phénomène. J'ai présenté dans ce chapitre les premiers résultats que j'ai obtenus avec Pietro Gucciardi durant ma thèse, ils ont donné lieu à deux publications : [Gucciardi et al. 2007] et [Gucciardi et al. 2008].

Actuellement, P.G. Gucciardi continue les recherches sur l'effet de dépolarisation à l'université de Toulon en collaboration avec J.C. Valmalette. Les premiers résultats indiquent une dépendance en puissance de l'excitation et que cet effet de dépolarisation a une faible composante champ proche et une importante composante champ lointain.

# CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était de deux ordres : premièrement, étudier le mécanisme d'exaltation électromagnétique mis en jeu dans le processus SERS au niveau de réseaux lithographiés et deuxièmement étudier les propriétés de polarisation des pointes métalliques utilisées en a-SNOM ou en TERS .

Ainsi, dans le chapitre 3, j'ai présenté les résultats de l'étude que j'ai menée durant ma thèse sur l'exaltation électromagnétique en SERS. Je me suis notamment intéressé à l'influence des plasmons de surface localisés sur l'efficacité SERS. J'ai étudié la diffusion Raman exaltée de surface (ou SERS) de réseaux de nanofils d'or de forme et de taille contrôlées, produits par lithographie électronique. Chaque réseau a été caractérisé par leur réponse plasmon et leur gain SERS. Cela m'a permis de confirmer et de généraliser certains résultats déjà obtenus. En effet, à partir d'une étude en longueur d'onde d'excitation et pour des tailles de nanofils plus importantes (jusqu'à  $1,3\mu\text{m}$  en longueur et  $300\text{ nm}$  en largeur) que dans les précédentes études, j'ai ainsi observé les plasmons de surface d'ordres supérieurs jusqu'à l'ordre 7. J'ai pu alors relier l'exaltation en SERS à la position de la résonance plasmon et déterminer l'efficacité des ordres supérieurs sur le SERS. J'ai également mis en évidence que le maximum d'exaltation est obtenu pour une résonance plasmon située entre les longueurs d'onde d'excitation et de diffusion Raman. Et ceci est valable pour différentes longueurs d'onde d'excitation et pour tous les ordres supérieurs jusqu'à l'ordre 9. Les résultats montrent que la forme et la taille de la particule sont des paramètres cruciaux pour déterminer l'efficacité SERS d'une nanoparticule. L'exaltation du signal Raman et son optimisation sont donc fortement dépendantes des paramètres de la nanoparticule puisqu'il est clair qu'il existe un lien étroit entre l'exaltation en SERS et les plasmons de surface.

Une autre technique pour exalter la diffusion Raman est le TERS. Mais les différents processus physiques qui sont à l'origine de cette exaltation à l'extrémité des

pointes sont encore mal compris. Dans ce type d'expérience, le rôle joué par la sonde locale est primordial. En effet, on ne peut toujours pas dire précisément pourquoi une pointe produira une bonne exaltation de la diffusion Raman ou non. De plus, pour chaque pointe différente, on aura une réponse TERS différente puisque le signal détecté est toujours multiplié par une fonction de transfert de la pointe. Dans ce contexte, il apparaît important d'avoir des pointes métalliques qui présentent les mêmes caractéristiques. C'est dans cette optique, qu'avec la participation de Pietro G. Gucciardi, nous avons mis au point une méthode de fabrication de pointes métalliques que j'ai présentée au chapitre 4. Cette technique permet d'obtenir une très bonne reproductibilité dans la production des pointes avec un rayon de courbure inférieur à 80 nm pour 80% d'entre-elles dont 25% avec un rayon de courbure inférieur à 30 nm. J'ai effectué des tests SERS sur ces pointes qui ont permis de mettre en évidence que peu de pointes présentent une exaltation du champ électromagnétique à leur extrémité qu'elle que soit le rayon de courbure.

Enfin, l'objectif principal de cette thèse était de faire de la spectroscopie Raman en champ proche. Comme je l'ai précisé, la voie choisie pour détecter un signal champ proche n'a pas été l'exaltation par effet de pointe mais l'utilisation de la dépolarisation induite par la pointe. Dans ce but, en collaboration avec Pietro G. Gucciardi, j'ai mis en place un montage a-SNOM en réflexion pour l'étude sur la dépolarisation induite par les pointes. La polarisation est une propriété importante de la lumière quand on désire faire l'étude de cristaux en spectroscopie Raman. La dépolarisation peut donc avoir des effets relativement importants et fausser l'étude du matériau. Dans ce contexte, une compréhension détaillée des propriétés de diffusion des sondes utilisées pour exciter les échantillons est très importante. Au chapitre 5, j'ai donc présenté une étude quantitative des propriétés de dépolarisation des pointes métalliques utilisées en a-SNOM et en TERS. Nos résultats montrent des facteurs de dépolarisation entre 5 et 30% qui varient en fonction de la polarisation de la lumière incidente, de la forme, de la taille et du matériau de la pointe. Les conséquences importantes de ce phénomène de dépolarisation ont été mises en évidence dans des expériences TERS sur du Silicium cristallin. On montre, que si l'on se place dans une configuration particulière, la dépolarisation induite par la proximité de la pointe à la surface du Silicium peut être exploitée pour exalter la contribution champ proche sur celle du champ lointain. La dépolarisation doit donc être prise en compte pour une estimation correcte du facteur d'exaltation en TERS.

Finalement, afin de continuer l'étude du processus SERS, il serait intéressant de bien séparer les différents effets d'exaltation du champ électromagnétique comme par exemple mettre en évidence et quantifier l'effet paratonnerre. De plus, il faudrait affiner les résultats sur l'influence du plasmon de surface sur l'effet SERS, afin d'évaluer dans quelles mesures la reradiation est prédominante dans le processus SERS.

En ce qui concerne la fabrication de pointes, j'ai déjà établi une liste de paramètres pour améliorer la reproductibilité. Par contre, effectuer une étude statistique plus complète sur la relation entre exaltation SERS des pointes et efficacité TERS donnerait des informations complémentaires pour l'étude sur les processus d'exaltation en bout de pointe et permettrait une sélection plus fine des pointes efficace en TERS.

Pour finir, l'étude sur la dépolarisation induite par les pointes métalliques doit être complétée pour répondre à certaines interrogations comme l'origine exacte du phénomène : champ proche ou champ lointain et établir s'il s'agit d'un effet de de polarisation croisée ou de dépolarisation.



# BIBLIOGRAPHIE

- L Aigouy, A Lahrech, S Grésillon, H Cory, A C Boccara, et J C Rivoal. Polarization effects in apertureless scanning near-field optical microscopy : an experimental study. *Optics Letters*, 24(4) :187–189, Oct 1999. (Cité pages 61, 88 et 105.)
- M Albrecht et J Creighton. Anomalously intense raman spectra of pyridine at a silver electrode. *J Am Chem Soc*, 99 :5215, Jan 1977. (Cité pages 48 et 52.)
- M Alvarez, J Khoury, T Schaaff, et M Shafigullin. Optical absorption spectra of nanocrystal gold molecules. *J Phys Chem B*, 101(3706), Jan 1997. (Cité page 9.)
- E Anastassakis et Y Raptis. Angular dispersion of “backward” raman scattering : Weakly absorbing cubic materials (si). *J Appl Phys*, 57(3) :920, Jan 1985. (Cité page 120.)
- Neil Anderson, Achim Hartschuh, et Lukas Novotny. Near-field raman microscopy. *Materialstoday*, may, Apr 2005. (Cité pages xii et 35.)
- JF Arenas, I Lopez-Tocon, SP Castro, MR Lopez-Ramirez, et JC Otero. Resonant charge transfer on the nanoscale : studying doublet states of adsorbates by surface-enhanced raman scattering. *J Raman Spectrosc*, 36 :515–521, Jan 2005. (Cité page 51.)
- E Ash et G Nicholls. Super-resolution aperture scanning microscope. *Nature*, 237 : 510–552, Jan 1972. (Cité page 58.)
- EJ Ayars et HD Hallen. Surface enhancement in near-field raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 76 :3911–3913, Jan 2000. (Cité page 61.)
- EJ Ayars, HD Hallen, et CL Jahncke. Electric field gradient effects in raman spectroscopy. *Physical Review Letters*, 85 :4180–4183, Jan 2000. (Cité pages 61 et 62.)
- EJ Ayars, CL Jahncke, MA Paesler, et HD Hallen. Fundamental differences between micro- and nano-raman spectroscopy. *J Microsc-Oxford*, 202 :142–147, Jan 2001. (Cité page 61.)

- R Bachelot, F H'Dhili, D Barchiesi, G Lerondel, R Fikri, P Royer, N Landraud, J Peretti, F Chaput, G Larnpel, JP Boilot, et K Lahlil. Apertureless near-field optical microscopy : A study of the local tip field enhancement using photosensitive azobenzene-containing films. *J Appl Phys*, 94 :2060–2072, Jan 2003. (Cité page 104.)
- C Balanis. Antenna theory : Analysis and design. 2nd edn., Wiley, New York, Chichester, Jan 1997. (Cité page 26.)
- W Barnes, T Preist, S Kitson, et J Sambles. Physical origin of photonic energy gaps in the propagation of surface plasmons on gratings. *Physical Review B*, 54(6227), Jan 1996. (Cité page 14.)
- WL Barnes, A Dereux, et TW Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424 :824–830, Jan 2003. (Cité page 25.)
- L Billot, L Berguiga, ML de la Chapelle, Y Gilbert, et R Bachelot. Production of gold tips for tip-enhanced near-field optical microscopy and spectroscopy : analysis of the etching parameters. *Eur Phys J-Appl Phys*, 31 :139–145, Jan 2005. (Cité page 91.)
- L Billot, ML de la Chapelle, AS Grimault, A Vial, D Barchiesi, JL Bijeon, PM Adam, et P Royer. Surface enhanced raman scattering on gold nanowire arrays : Evidence of strong multipolar surface plasmon resonance enhancement. *Chem Phys Lett*, 422 :303–307, Jan 2006. Notes sur la feuille. (Cité pages 49, 51, 76, 77 et 81.)
- Laurent Billot. Etude de nanoparticules métalliques par diffusion raman exaltée de surface et champ proche optique. *Thèse*, page 156, Oct 2005. (Cité pages x, xi, xiii, xiv, 20, 21, 22, 24, 57, 67, 70, 72, 73, 74, 75, 76 et 77.)
- G Binnig, C Quate, et C Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, Jan 1986. (Cité page 57.)
- G Binnig et H Rohrer. Scanning tunneling microscope. *US Patent 4,343,993*, Jan 1982. (Cité page 57.)
- AC Boccarda, H Cory, JC Rivoal, et A Lahrech. Electric field intensity variation in the vicinity of a perfectly conducting conical probe : Application to near-field microscopy. *Microw Opt Techn Let*, 18 :120–124, Mar 1998. (Cité page 61.)
- F Bonaccorso, G Calogero, G Di Marco, O. M Marago, P. G Gucciardi, U Giorgianni, K Channon, et G Sabatino. Fabrication of gold tips by chemical etching in aqua regia. *Rev Sci Instrum*, 78(10) :103702, Jan 2007. (Cité page 92.)

- Richard J. C Brown, Jian Wang, et Andmartin J. T Milton. Electromagnetic modelling of raman enhancement from nanoscale structures as a means to predict the efficacy of sers substrates. *Journal Of Nanomaterials*, page 12086, Jan 2007. (Cité page 49.)
- N Calander et M Willander. Theory of surface-plasmon resonance optical-field enhancement at prolate spheroids. *J Appl Phys*, 92 :4878–4884, Jan 2002. (Cité pages xi, 32, 33, 34, 76 et 81.)
- A Champion et P Kambhampati. Surface-enhanced raman scattering. *Chemical Society Reviews*, 27 :241, Jan 1998. (Cité page 49.)
- D Courjon et C Bainier. Le champ proche optique. *Springer*, Jan 2001. (Cité page 58.)
- KB Crozier, A Sundaramurthy, GS Kino, et CF Quate. Optical antennas : Resonators for local field enhancement. *J Appl Phys*, 94 :4632–4642, Jan 2003. (Cité page 25.)
- W Denk et D Pohl. Near-field optics : Microscopy with nanometer-size fields. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics ...*, 9 :510, Jan 1991. (Cité page 61.)
- JA Dieringer, AD McFarland, NC Shah, DA Stuart, AV Whitney, CR Yonzon, MA Young, XY Zhang, et RP Van Duyne. Surface enhanced raman spectroscopy : new materials, concepts, characterization tools, and applications. *Faraday Discuss*, 132 :9–26, Jan 2006. (Cité page 54.)
- SR Emory et SM Nie. Near-field surface-enhanced raman spectroscopy on single silver nanoparticles. *Anal Chem*, 69(14) :2631–2635, Jan 1997. (Cité page 60.)
- JN Farahani, DW Pohl, HJ Eisler, et B Hecht. Single quantum dot coupled to a scanning optical antenna : A tunable superemitter. *Physical Review Letters*, 95 : 017402, Jan 2005. (Cité page 25.)
- N Felidj, J Aubard, G Levi, JR Krenn, A Hohenau, G Schider, A Leitner, et FR Aussenegg. Optimized surface-enhanced raman scattering on gold nanoparticle arrays. *Applied Physics Letters*, 82 :3095–3097, Jan 2003. (Cité page 55.)
- N Felidj, J Aubard, G Levi, JR Krenn, M Salerno, G Schider, B Lamprecht, A Leitner, et FR Aussenegg. Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for surface-enhanced raman scattering. *Phys Rev B*, 65 :075419, Jan 2002. (Cité page 54.)

- N Felidj, SL Truong, J Aubard, G Levi, JR Krenn, A Hohenau, A Leitner, et FR Ausenegg. Gold particle interaction in regular arrays probed by surface enhanced raman scattering. *J Chem Phys*, 120(15) :7141–7146, Jan 2004. (Cité page 38.)
- M Fleischmann, P Hendra, et A McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem Phys Lett*, 26(2) :163–166, May 1974. (Cité page 48.)
- J Gersten et A Nitzan. Electromagnetic theory of enhanced raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 73(7) :3023, Jan 1980. (Cité page 53.)
- J Grand, ML de la Chapelle, JL Bijeon, PM Adam, A Vial, et P Royer. Role of localized surface plasmons in surface-enhanced raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays. *Phys Rev B*, 72 :033407, Jan 2005. Notes sur la feuille. (Cité pages xii, 55, 56 et 57.)
- Johan Grand. Plasmons de surface de nanoparticules : spectroscopie d'extinction en champs proche et lointain, diffusion raman exaltée. *Thèse*, page 168, Sep 2004. (Cité pages x, xiii, 20, 22, 55 et 71.)
- J Grausem, B Humbert, A Burneau, et J Oswald. Subwavelength raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 70(13) :1671–1673, Jan 1997. (Cité page 60.)
- A. S Grimault, A Vial, J Grand, et M. Lamy De la Chapelle. Modelling of the near-field of metallic nanoparticle gratings : localized surface plasmon resonance and sers applications. *Journal of Microscopy*, 229 :428–432, Jan 2008. (Cité page 73.)
- RD Grober, RJ Schoelkopf, et DE Prober. Optical antenna : Towards a unity efficiency near-field optical probe. *Appl Phys Lett*, 70 :1354–1356, Jan 1997. (Cité page 25.)
- P G Gucciardi, F Bonaccorso, Manuel Lopes, L Billot, et M Lamy de La Chapelle. Light depolarization induced by sharp metallic tips and effects on tip-enhanced raman spectroscopy. *Thin Solid Films*, 516(22) :8064–8072, Dec 2008. (Cité page 130.)
- P G Gucciardi, Manuel Lopes, R Deturche, C Julien, D Barchiesi, et M Lamy de la Chapelle. Light depolarization induced by metallic tips in apertureless near-field optical microscopy and tip-enhanced raman spectroscopy. *Nanotechnology*, 19 : 215702, Nov 2007. (Cité pages 60 et 130.)

- PG Gucciardi et G Bachelier. Far-field background suppression in tip-modulated apertureless near-field optical microscopy. *J Appl Phys*, 99 :124309, Jan 2006. (Cité page 107.)
- H Hagemann, W Gudat, et C Kunz. Optical constants from the far infrared to the x-ray region : Mg, al, cu, ag, au, bi, c, and al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Opt. Soc. Am.*, 65 :742, Jan 1975. (Cité page 18.)
- A Hartschuh, N Anderson, et L Novotny. Near-field raman spectroscopy using a sharp metal tip. *Journal of Microscopy*, 210 :234–240, Jan 2003a. (Cité page 98.)
- A Hartschuh, EJ Sanchez, XS Xie, et L Novotny. High-resolution near-field raman microscopy of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 90 :095503, Jan 2003b. (Cité pages 25 et 104.)
- N Hayazawa, Y Inouye, Z Sekkat, et S Kawata. Metallized tip amplification of near-field raman scattering. *Optics Communications*, 183 :333–336, Jan 2000. (Cité page 60.)
- N Hayazawa, Y Inouye, Z Sekkat, et S Kawata. Near-field raman scattering enhanced by a metallized tip. *Chem Phys Lett*, 335 :369–374, Jan 2001. (Cité page 60.)
- CL Haynes et RP Van Duyne. Plasmon-sampled surface-enhanced raman excitation spectroscopy. *J Phys Chem B*, 107 :7426–7433, Jan 2003. (Cité page 54.)
- Bert Hecht, Peter Muehlschlegel, Javad N Farahani, Hans-Juergen Eisler, Dieter W Pohl, Olivier J. F Martin, et Paolo Biagioni. Prospects of resonant optical antennas for nano-analysis. *Chimia*, 60(11) :A765–A769, Jan 2006. (Cité pages xi, 27 et 31.)
- Wen hui Yang, John Hulteen, G C Schatz, et RP VanDuyne. A surface-enhanced hyper-raman and sers study of bpe adsorbed onto silver film over nanosphere electrodes-vibrational assignments-experiment and theory. *J Chem Phys*, 104(11) : 4313, Jun 1996. (Cité page 71.)
- J Jackson. Classical electrodynamics. *Wiley, New York, 2nd ed. edition*, Jan 1975. (Cité page 7.)
- C Jahncke, M Paesler, et H Hallen. Raman imaging with near-field scanning optical microscopy. *Applied Physics Letters*, 67(17) :2483, Jan 1995. (Cité page 60.)

- CL Jahncke, HD Hallen, et MA Paesler. Nano-raman spectroscopy and imaging with the near-field scanning optical microscope. *J Raman Spectrosc*, 27 :579–586, Oct 1996. (Cité page 60.)
- David Jeanmaire et Richard Van Duyne. Surface raman spectroelectrochemistry : Part i. heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. *J Electroanal Chem*, 84(1) :1–20, Nov 1977. (Cité page 48.)
- P Johnson et R Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, Jan 1972. (Cité page 31.)
- N. G Khlebtsov, A. G Mel'nikov, V. A Bogatyrev, A. V Alekseeva, et B. N Khlebtsov. Depolarization of light scattered by gold nanospheres and nanorods. *Opt Spectrosc+*, 100 :448–455, Jan 2006. (Cité page 113.)
- K Kneipp, Y Wang, H Kneipp, LT Perelman, I Itzkan, R Dasari, et MS Feld. Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (sers). *Physical Review Letters*, 78 :1667–1670, Jan 1997. (Cité pages 25 et 49.)
- JP Kottmann et OJF Martin. Plasmon resonant coupling in metallic nanowires. *Optic Express*, 8(12) :655–663, Jan 2001. (Cité page 36.)
- JR Krenn, A Dereux, JC Weeber, E Bourillot, Y Lacroute, JP Goudonnet, G Schider, W Gotschy, A Leitner, FR Aussenegg, et C Girard. Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles. *Physical Review Letters*, 82 :2590–2593, Jan 1999. (Cité page 25.)
- JR Krenn, G Schider, W Rechberger, B Lamprecht, A Leitner, FR Aussenegg, et JC Weeber. Design of multipolar plasmon excitations in silver nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 77(21) :3379–3381, Jan 2000. (Cité pages 22 et 55.)
- A Lahrech, R Bachelot, P Gleyzes, et A Boccara. Infrared-reflection-mode near-field microscopy using an apertureless probe with a resolution of  $\lambda/600$ . *Opt. Lett*, Jan 1996. (Cité page 104.)
- B Lamprecht, G Schider, RT Lechner, H Ditlbacher, JR Krenn, A Leitner, et FR Aussenegg. Metal nanoparticle gratings : Influence of dipolar particle interaction on the plasmon resonance. *Physical Review Letters*, 84 :4721–4724, Jan 2000. (Cité pages xii, 16, 37, 38, 39 et 40.)

- G Laurent, N Felidj, J Aubard, G Levi, JR Krenn, A Hohenau, G Schider, A Leitner, et FR Aussenegg. Evidence of multipolar excitations in surface enhanced raman scattering. *Phys Rev B*, 71 :045430, Jan 2005a. (Cité pages 23 et 55.)
- G Laurent, N Felidj, J Aubard, G Levi, JR Krenn, A Hohenau, G Schider, A Leitner, et FR Aussenegg. Surface enhanced raman scattering arising from multipolar plasmon excitation. *J Chem Phys*, 122(1) :011102, Jan 2005b. (Cité page 55.)
- K Lee. Principles of antenna theory. *Chichester*, Jan 1984. (Cité page 26.)
- N Lee, R. D Hartschuh, D Mehtani, A Kisliuk, J. F Maguire, M Green, M. D Foster, et A. P Sokolov. High contrast scanning nano-raman spectroscopy of silicon. *J Raman Spectrosc*, 38 :789–796, Jan 2007. (Cité pages 128 et 129.)
- P Liao, J Bergman, D Chemla, A Wokaun, J Melngailis, A Hawryluk, et N Economou. Surface-enhanced raman scattering from microlithographic silver particle surfaces. *Chem Phys Lett*, 82(2) :355–359, Sep 1981. (Cité page 53.)
- P Liao et M Stern. Surface-enhanced raman scattering on gold and aluminum particle arrays. *Optics Letters*, 7(10) :483, Jan 1982. (Cité page 53.)
- A Liebsch. Surface plasmon dispersion of ag. *Physical Review Letters*, 71(145), Jan 1993. (Cité page 19.)
- R Loudon. The raman effect in crystals. *Adv Phys*, 50 :813–864, Jan 2001. (Cité page 120.)
- Ziyang Ma, Jordan M Gerton, Lawrence A Wade, et Stephen R Quake. Fluorescence near-field microscopy of dna at sub-10 nm resolution. *Physical Review Letters*, 97 (26) :260801, Jan 2006. (Cité page 104.)
- SA Maier, PG Kik, HA Atwater, S Meltzer, E Harel, BE Koel, et AAG Requicha. Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides. *Nat Mater*, 2(4) :229–232, Jan 2003. (Cité page 25.)
- YC Martin, HF Hamann, et HK Wickramasinghe. Strength of the electric field in apertureless near-field optical microscopy. *J Appl Phys*, 89 :5774–5778, Jan 2001. (Cité pages xi, 23, 27, 29, 33 et 76.)

- AD McFarland, MA Young, JA Dieringer, et RP Van Duyne. Wavelength-scanned surface-enhanced raman excitation spectroscopy. *J Phys Chem B*, 109 :11279–11285, Jan 2005. (Cité page 54.)
- C McLaughlin, D Graham, et WE Smith. Comparison of resonant and non resonant conditions on the concentration dependence of surface enhanced raman scattering from a dye adsorbed on silver colloid. *J Phys Chem B*, 106 :5408–5412, Jan 2002. (Cité page 52.)
- D Mehtani, N Lee, RD Hartschuh, A Kisliuk, M D Foster, AP Sokolov, F Caiko, et I Tsukerman. Optical properties and enhancement factors of the tips for apertureless near-field optics. *J Opt A-Pure Appl Op*, 8 :S183–S190, Jan 2006. (Cité page 88.)
- D Mehtani, N Lee, RD Hartschuh, A Kisliuk, MD Foster, AP Sokolov, et JF Maguire. Nano-raman spectroscopy with side-illumination optics. *J Raman Spectrosc*, 36 :1068–1075, Jan 2005. (Cité pages 60 et 104.)
- M Meier, A Wokaun, et P Liao. Enhanced fields on rough surfaces : dipolar interactions among particles of sizes exceeding the rayleigh limit. *Journal of the Optical Society of America B*, Jan 1985. (Cité pages xii, 38, 39, 40 et 41.)
- M Moskovits. Surface-enhanced spectroscopy. *Reviews of Modern Physics*, 57 :783–826, Jan 1985. (Cité page 49.)
- Masashi Motohashi, Norihiko Hayazawa, Alvarado Tarun, et Satoshi Kawata. Depolarization effect in reflection-mode tip-enhanced raman scattering for raman active crystals. *J Appl Phys*, 103 :034309, Jan 2008. (Cité page 63.)
- P Muhlschlegel, HJ Eisler, OJF Martin, B Hecht, et DW Pohl. Resonant optical antennas. *Science*, 308 :1607–1609, Jan 2005. (Cité pages 25 et 37.)
- Y Narita, T Tadokoro, T Ikeda, T Saiki, S Mononobe, et M Ohtsu. Near-field raman spectral measurement of polydiacetylene. *Appl Spectrosc*, 52(9) :1141–1144, Jan 1998. (Cité page 60.)
- F Neubrech, T Kolb, R Lovrincic, G Fahsold, A Pucci, J Aizpurua, T. W Cornelius, M. E Toimil-Molares, R Neumann, et S Karim. Resonances of individual metal nanowires in the infrared. *Applied Physics Letters*, 89 :253104, Jan 2006. (Cité page 28.)

- Quang Nguyen, Razvigor Ossikovski, et Joachim Schreiber. Contrast enhancement on crystalline silicon in polarized reflection mode tip-enhanced raman spectroscopy. *Opt Commun*, 274 :231–235, Jan 2007. (Cité pages xiii, 60, 62, 63 et 104.)
- SM Nie et SR Emery. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering. *Science*, 275 :1102–1106, Jan 1997. (Cité page 60.)
- L Novotny, RX Bian, et XS Xie. Theory of nanometric optical tweezers. *Physical Review Letters*, 79(4) :645–648, Jan 1997. (Cité pages 61, 87 et 88.)
- Lukas Novotny. Effective wavelength scaling for optical antennas. *Physical Review Letters*, 98 :266802, Jan 2007. (Cité page 28.)
- Phillip Olk, Jan Renger, Thomas Hartling, Marc Tobias Wenzel, et Lukas M Eng. Two particle enhanced nano raman microscopy and spectroscopy. *Nano Lett*, 7 : 1736–1740, Jan 2007. (Cité page 51.)
- Razvigor Ossikovski, Quang Nguyen, et Gennaro Picardi. Simple model for the polarization effects in tip-enhanced raman spectroscopy. *Phys Rev B*, 75(045412) :–, Jan 2007. (Cité pages xiii, 62, 64, 104, 120 et 128.)
- A Otto. Theory of first layer and single molecule surface enhanced raman scattering (sers). *Phys. stat. sol.*, 188(4) :1455–1470, Dec 2001. (Cité pages 49, 51 et 52.)
- A Otto, I Mrozek, H Grabhorn, et W Akemann. Surface-enhanced raman scattering. *J. Phys. Condens. Matter*, 4 :1142, Jan 1992. (Cité pages 49 et 51.)
- B Palpant, B Prevel, J Lerme, E Cottancin, M Pellarin, M Treilleux, A Perez, JL Vialle, et M Broyer. Optical properties of gold clusters in the size range 2-4 nm. *Phys Rev B*, 57(3) :1963–1970, Jan 1998. (Cité page 19.)
- B Pettinger, B Ren, G Picardi, R Schuster, et G Ertl. Nanoscale probing of adsorbed species by tip-enhanced raman spectroscopy. *Physical Review Letters*, 92 :096101, Jan 2004. (Cité page 104.)
- Gennaro Picardi, Quang Nguyen, Razvigor Ossikovski, et Joachim Schreiber. Polarization properties of oblique incidence scanning tunneling microscopy-tip-enhanced raman spectroscopy. *Appl Spectrosc*, 61 :1301–1305, Jan 2007. (Cité page 104.)

- V Poborchii, T Tada, et T Kanayama. Subwavelength-resolution raman microscopy of si structures using metal-particle-topped afm probe. *Jpn J Appl Phys* 2, 44 : L202–L204, Jan 2005. (Cité pages 104 et 120.)
- D Pohl, W Denk, et M Lanz. Optical stethoscopy : Image recording with resolution  $\lambda/20$ . *Applied Physics Letters*, 44 :651–653, Jan 1984. (Cité pages 46, 57 et 58.)
- M Quinten, A Leitner, JR Krenn, et FR Aussenegg. Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles. *Optics Letters*, 23(17) :1331–1333, Jan 1998. (Cité page 37.)
- Heinz Raether. Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings. *Springer-Verlag*, May 1988. (Cité page 13.)
- R Ritchie. Plasma losses by fast electrons in thin films. *Physical Review*, 106 :874, Jan 1957. (Cité page 13.)
- A H La Rosa, B I Yakobson, et H D Hallen. Origins and effects of thermal processes on near-field optical probes. *Applied Physics Letters*, 67(18) :2597, Jan 1995. (Cité page 60.)
- Marcus Sackrow, Catrinel Stanciu, M. Andreas Lieb, et Alfred J Meixner. Imaging nanometre-sized hot spots on smooth au films with high-resolution tip-enhanced luminescence and raman near-field optical microscopy. *Chemphyschem*, 9 :316–320, Jan 2008. (Cité page 51.)
- WL Schaich, G Schider, JR Krenn, A Leitner, FR Aussenegg, I Puscasu, B Monacelli, et G Boreman. Optical resonances in periodic surface arrays of metallic patches. *Appl Optics*, 42(28) :5714–5721, Jan 2003. (Cité page 55.)
- G Schider, JR Krenn, W Gotschy, B Lamprecht, H Ditlbacher, A Leitner, et FR Aussenegg. Optical properties of ag and au nanowire gratings. *J Appl Phys*, 90(3825) : 3825–3830, Jan 2001. (Cité page 55.)
- G Schider, JR Krenn, A Hohenau, H Ditlbacher, A Leitner, FR Aussenegg, WL Schaich, I Puscasu, B Monacelli, et G Boreman. Plasmon dispersion relation of au and ag nanowires. *Phys Rev B*, 68 :155427, Jan 2003. (Cité pages 22 et 55.)
- C Sonnichsen. Plasmons in metal nanostructures. *Thèse*, page 121, Aug 2001. (Cité page 11.)

- Jens Steidtner et Bruno Pettinger. Tip-enhanced raman spectroscopy and microscopy on single dye molecules with 15 nm resolution. *Physical Review Letters*, 100(23) : 236101, Jan 2008. (Cité page 60.)
- RM Stockle, V Deckert, C Fokas, D Zeisel, et R Zenobi. Sub-wavelength raman spectroscopy on isolated silver islands. *Vib Spectrosc*, 22 :39–48, Jan 2000a. (Cité page 59.)
- RM Stockle, YD Suh, V Deckert, et R Zenobi. Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced raman spectroscopy. *Chem Phys Lett*, 318 :131–136, Jan 2000b. (Cité page 59.)
- EH Synge. Suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *Philosophical Magazine*, 6 :356–362, 1928. (Cité page 58.)
- Y Teng et E Stern. Plasma radiation from metal grating surfaces. *Physical Review Letters*, 19(9) :19–511, Jan 1967. (Cité page 14.)
- H C van de Hulst. Light scattering by small particles. *Wiley, New York*, 1975, Jan 1957. (Cité page 113.)
- A Vial, AS Grimault, D Macias, D Barchiesi, et ML de la Chapelle. Improved analytical fit of gold dispersion : Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method. *Physical Review B*, 71(8) :085416, Jan 2005. (Cité page 76.)
- M Vollmer et U Kreibig. Optical properties of metal clusters. *Springer Ser. Mater. Sci, Berlin*, Jan 1995. (Cité pages x, 19, 20 et 35.)
- HK Wickramasinghe et C C Williams. Apertureless near field optical microscope. *U.S. Patent 4 947 034*, 4 947 034(April 28), Jul 1989. (Cité page 59.)
- Alexander Wokaun. Surface enhanced electromagnetic processes. *Solid state Physics*, 38 :223, Jan 1982. (Cité page 55.)
- De-Yin Wu, Xiu-Min Liu, Sai Duan, Xin Xu, Bin Ren, Sheng-Hisen Lin, et Zhong-Qun Tian. Chemical enhancement effects in sers spectra : A quantum chemical study of pyridine interacting with copper, silver, gold and platinum metals. *J Phys Chem C*, 112(11) :4195–4204, Jan 2008. (Cité pages 49 et 52.)
- H Xu et M Käll. Surface-plasmon-enhanced optical forces in silver nanoaggregates. *Physical Review Letters*, 89(246802), Jan 2002. (Cité page 25.)

- ZL Yang, DY Wu, JL Yao, JQ Hu, B Ren, HG Zhou, et ZQ Tian. Sers mechanism of nickel electrode. *Chinese Sci Bull*, 47 :1983–1986, Jan 2002. (Cité page 49.)
- C Yannouleas et R Broglia. Landau damping and wall dissipation in large metal clusters. *Annals of Physics*, 217(1) :105, Jan 1992. (Cité page 16.)
- D Zeisel, V Deckert, R Zenobi, et T Vo-Dinh. Near-field surface-enhanced raman spectroscopy of dye molecules adsorbed on silver island films. *Chem Phys Lett*, 283 :381–385, Jan 1998. (Cité page 60.)
- F Zenhausern, Y Martin, et H Wickramasinghe. Scanning interferometric apertureless microscopy : Optical imaging at 10 angstrom resolution. *Science*, Jan 1995. (Cité page 104.)
- R Zenobi et V Deckert. Scanning near-field optical microscopy and spectroscopy as a tool for chemical analysis. *Angew Chem Int Edit*, 39 :1746–1756, Jan 2000. (Cité page 60.)
- LL Zhao, KL Kelly, et GC Schatz. The extinction spectra of silver nanoparticle arrays : Influence of array structure on plasmon resonance wavelength and width. *J Phys Chem B*, 107 :7343–7350, Jan 2003. (Cité page 37.)

# ANNEXES

# A



## A.1 LITHOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE

Dans cette annexe, nous allons présenter la technique de fabrication que nous avons utilisé pour élaborer nos échantillons de nanoparticules métalliques. La lithographie électronique est un procédé permettant de créer des motifs dans une résine polymère grâce à l'interaction entre la résine et un faisceau d'électrons. L'instrument que nous avons utilisé est un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Lorsque le substrat utilisé est en verre, la gravure par faisceau d'électrons est composée des étapes suivantes :

- **Etape 1** : fabrication et dépôt de la résine après nettoyage du substrat.
- **Etape 2** : dépôt d'une sur-couche d'aluminium.
- **Etape 3** : insolation de la résine par faisceau d'électrons.
- **Etape 4** : suppression de la couche d'aluminium et développement.
- **Etape 5** : dépôt d'une couche de chrome et d'or.
- **Etape 6** : lift-off.

L'ensemble du processus est rappelé schématiquement à la fin de cette annexe sur la figure A.2.

Détaillons à présent chaque étape du processus.

### A.1.1 La fabrication et le dépôt de la résine

Une résine est composée de deux parties :

- Une matrice insensible au rayonnement et assurant les propriétés mécaniques de la résine.
- Un composé actif sensible au rayonnement. Ce composé peut-être un accélérateur ou un ralentisseur de dissolution de la résine dans un solvant. Par conséquent, il existe deux types de résine : les résines positives et les résines négatives. La figure A.1 montre les différences entre ces deux types de résine.

Nous pouvons constater qu'après développement, les zones insolées pour une résine positive sont dissoutes alors que pour une résine négative, les zones insolées sont polymérisées. Enfin, une résine est caractérisée par sa sensibilité et son contraste. La sensibilité caractérise l'intensité du rayonnement utilisé conduisant à des modifications chimiques au niveau de la structure de la résine. L'unité de mesure de la sensibilité s'exprime en coulomb/cm<sup>2</sup>. Ainsi, plus la sensibilité d'une résine est importante et plus la durée d'insolation sera courte. Le contraste d'une résine caractérise la variation de la vitesse de dissolution de la résine dans un déve-

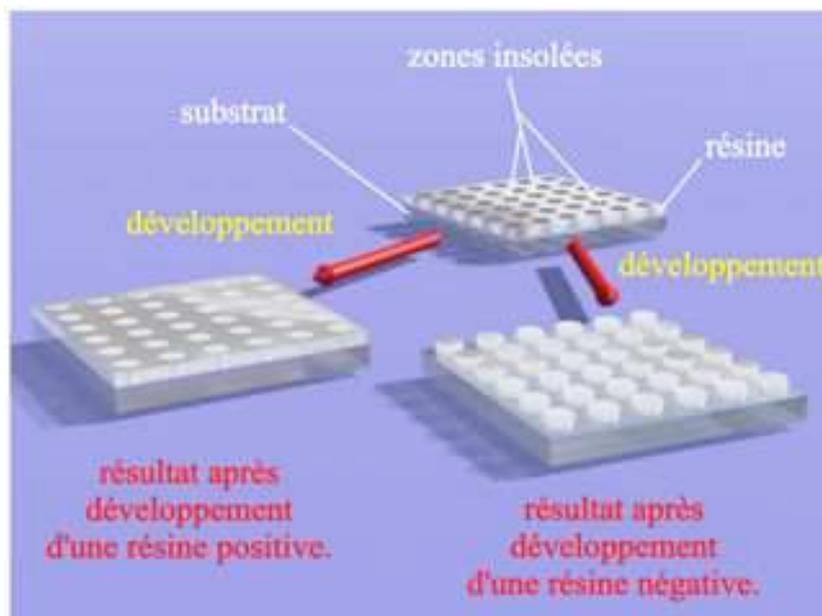


FIG. A.1 – Schéma représentant les différences entre une résine positive et une résine négative après développement.

loppeur en fonction de l'intensité du faisceau d'électrons utilisé lors de l'insolation. Plus une résine aura un contraste important et plus des variations infimes de doses d'insolation seront visibles après développement. Dans notre cas, la résine a été fabriquée en diluant du polyméthylmethacrylate (PMMA, aussi appelé Plexiglas) dans du Methyl-Iso-Butyl Ketone (MIBK) filtré pour diminuer le nombre d'impuretés. La concentration de la solution obtenue est de 30 g.L<sup>-1</sup> et la résine est du type résine positive.

Après avoir nettoyé un substrat de verre, la résine est étalée à la tournette (spin-coating en anglais). En utilisant une résine à 30 g.L<sup>-1</sup> et les paramètres de centrifugation suivant : 4000 tours/mins, 3000 acc/s et durée de 30 s, l'épaisseur de PMMA déposée est de 150 nm environ. En utilisant une concentration et des paramètres de centrifugation différents, l'épaisseur du dépôt peut-être contrôlée. Enfin, l'ensemble substrat de verre + résine est chauffé à 160° pendant deux heures pour homogénéiser le dépôt et évaporer le solvant contenu dans la résine.

### A.1.2 Etapes 2 et étape 3

Le verre étant isolant, les électrons lors de l'insolation du PMMA vont s'accumuler en surface de la résine. Cette accumulation de charges peut avoir une influence sur la direction du faisceau d'électrons au niveau de la surface du PMMA rendant

impossible le processus de gravure. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire de déposer une couche de 10 nm d'aluminium par évaporation sous vide sur le PMMA (vide < à 105 Torr). Cette méthode d'évaporation permet d'avoir un dépôt métallique homogène et de contrôler finement l'épaisseur de métal déposé. Le PMMA étant composé d'un réseau dense de macromolécules enchevêtrées, lors de l'insolation par faisceau d'électrons, les liaisons carbone - carbone de la chaîne principale des macromolécules sont brisées. L'insolation de la résine aboutit alors à un abaissement du poids moléculaire du PMMA au niveau des zones insolées. Le réseau de macromolécules est alors moins dense et l'enchevêtrement des molécules est moins important. Dans notre cas, la tension d'accélération utilisée au MEB est de 30 kV et les structures à lithographier sont faites à l'aide du logiciel *design CAD*. La déflexion du faisceau d'électrons est alors contrôlée en utilisant le motif créé sous design CAD comme masque de gravure.

#### A.1.3 Etape 4

Après avoir insolé la résine, la couche d'aluminium est dissoute en utilisant une solution d'hydroxyde de potassium (KOH). La phase de développement consiste ensuite à plonger l'échantillon dans un solvant adapté à la résine utilisée. Dans notre cas, le solvant le plus adapté que nous avons utilisé est une solution composée de MIBK et d'isopropanol (IPA) avec un rapport (MIBK : ISO = 1 : 3). Cela signifie par exemple que pour 40 ml de développeur, il ya 10 ml de MIBK et 30 ml d'IPA. L'échantillon est ensuite plongé dans une solution d'IPA pour stopper le processus de développement. Finalement, le développement aboutit à la formation de cavités à la place des zones insolées du PMMA.

#### A.1.4 Etape 5 et étape 6

Etant donné que l'or n'a pas des propriétés d'adhésion suffisante sur le verre, il est nécessaire d'évaporer une couche de chrome de 2-3 nm avant d'évaporer l'or. Comme pour l'aluminium, l'évaporation de ces deux métaux s'effectue par évaporation sous vide. Après cette phase d'évaporation, l'échantillon est immergé dans de l'acétone (pour dissoudre le PMMA) et de l'éthanol (pour évacuer les impuretés du substrat et nettoyer l'échantillon). Ce processus peut prendre plusieurs minutes. Enfin, l'échantillon est séché sous un flux d'azote pour éviter la contamination.

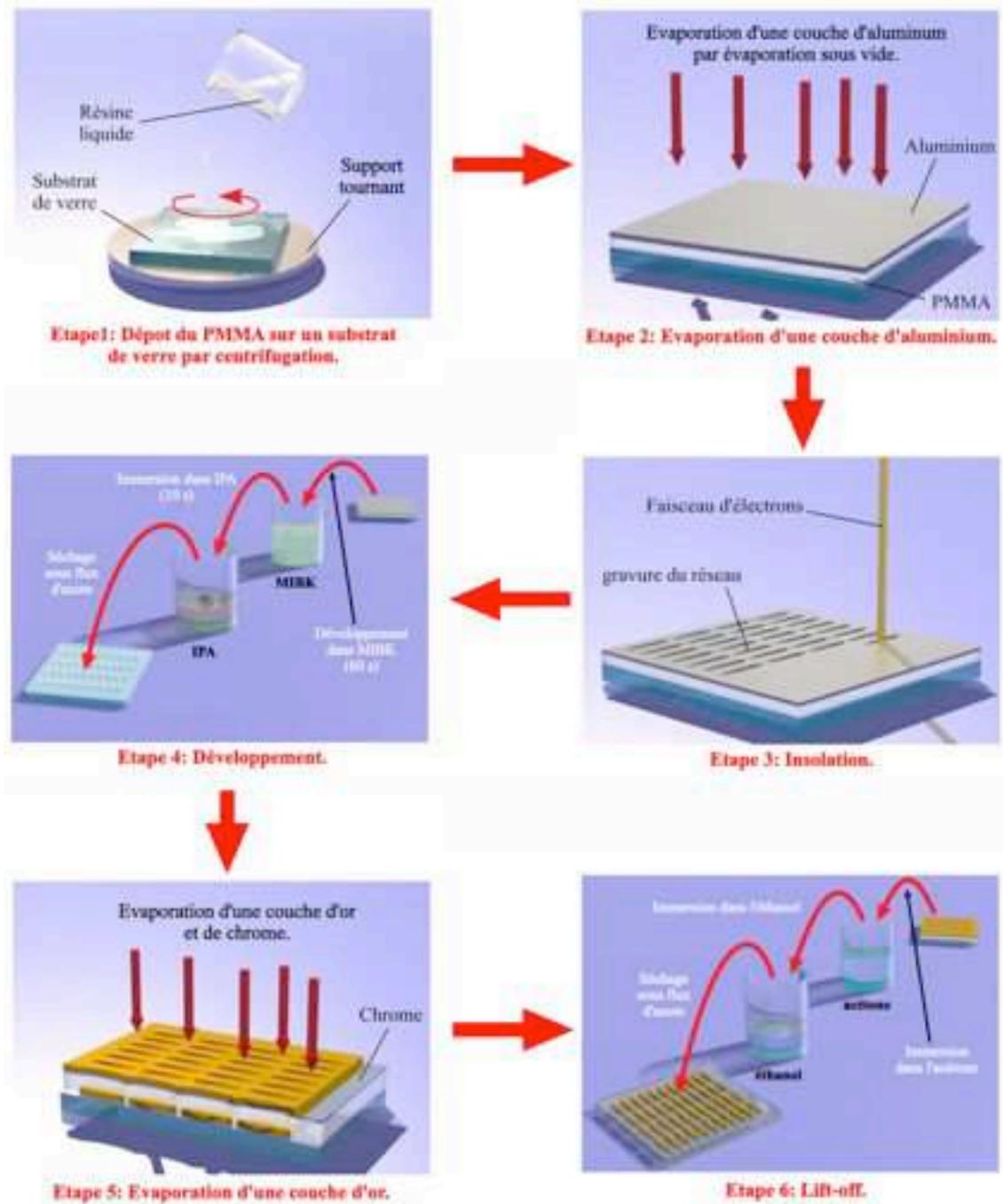


FIG. A.2 – Schéma du processus de lithographie électronique.