



HAL
open science

Surface Plasmon modes revealed by fast electron based spectroscopies : from simple model to complex

Arthur Losquin

► **To cite this version:**

Arthur Losquin. Surface Plasmon modes revealed by fast electron based spectroscopies : from simple model to complex. Other [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. English. NNT : 2013PA112247 . tel-00919765

HAL Id: tel-00919765

<https://theses.hal.science/tel-00919765v1>

Submitted on 17 Dec 2013

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.

Synthèse

Les plasmons de surface (SP) sont des excitations mêlant électrons et photons localisées à la surface d'un matériau ou aux interfaces entre matériaux. On peut les voir classiquement comme les modes électromagnétiques propres d'un ensemble constitué d'un métal et d'un diélectrique. Ceux-ci ont la caractéristique première d'être évanescents des deux côtés de l'interface entre les deux milieux. Dans le cas où le métal prend la forme d'une nanoparticule, les modes SP soutenus par la structure acquièrent des propriétés résonantes, et dictent les propriétés optiques de l'objet. En particulier, les caractéristiques spectrales de ces modes dépendent, pour des nanoobjets uniques à géométrie simple, des dimensions et matériaux constitutifs du système. Ces modes forment en outre des ondes stationnaires localisées à des échelles nanométriques, et permettent, une fois l'objet soumis à une excitation lumineuse, de localiser et amplifier l'énergie électromagnétique à de très petites échelles.

La caractérisation complète et, in fine, la compréhension des modes SP de nanoparticules ne peut donc se faire que via un accès très local à leur réponse spectrale entière, bien souvent inaccessible aux techniques d'optique en champ proche. D'un autre côté, les techniques de spectroscopies se basant sur l'interaction entre un électron rapide et un échantillon se sont révélées être, ces dernières années, un outil précieux pour l'étude des modes SP. En particulier, la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS), qui sonde l'énergie perdue localement par un électron rapide par un phénomène de diffusion inélastique quelconque, et la cathodoluminescence (CL), qui détecte la lumière émise par la désexcitation radiative de ce phénomène de diffusion, ont séparément permis, par l'utilisation d'un microscope électronique à balayage en transmission (STEM), de "cartographier" les modes SP d'objets métalliques simples, avec une résolution spatiale nanométrique et dans une large gamme spectrale.

L'intérêt d'utiliser un STEM réside en effet dans la possibilité d'obtenir, simultanément et en chaque point de l'échantillon, un spectre complet ainsi qu'une information structurale sur le matériau sondé localement, permettant la mise en place d'expériences d'EELS ou CL résolues spatialement. A la fin d'une acquisition, on obtient une image de l'échantillon (une image champ sombre annulaire à grand angle HAADF, dans laquelle un matériau lourd apparaîtra clair) ainsi qu'un jeu complet de données spectroscopiques (un spectre image) incluant la totalité des spectres acquis localement sur toute la surface de l'échantillon. En manipulant un spectre image, on peut non seulement examiner et éventuellement traiter un spectre complet local, mais aussi observer les variations spatiales du signal spectroscopique filtré à une énergie donnée.

Dans la suite, nous allons détailler les résultats principaux de la thèse, qui se décomposent en deux grandes parties. Le but de ces deux parties est d'illustrer la capacité propre aux techniques de spectroscopies à base d'électrons rapides de révéler les modes SP de nanosystèmes composés de métal et de diélectrique. Nous aborderons pour ce faire deux systèmes de complexité croissante. Dans la partie 1, nous aborderons le cas d'un simple nanoprisme d'or, dont les modes SP sont à ce jour relativement bien compris. Par des résultats d'expérience et des éléments de théorie, nous allons clarifier les quantités mesurées lors d'expériences d'EELS et CL résolues spatialement. Dans la partie 2, nous étudierons un système métal-diélectrique désordonnés, dont les modes SP sont au contraire fortement problématiques. Nous allons ensuite montrer quelles informations nouvelles

concernant les modes de tels systèmes peuvent être obtenues grâce à l'utilisation de ces techniques de spectroscopies à base d'électrons rapides (dans notre cas, de l'EELS uniquement) résolues spatialement. Nous nous concentrons ici sur l'essentiel des résultats, les bases théoriques et expérimentales ainsi que l'essentiel de la bibliographie pouvant être trouvées dans le manuscrit en lui-même.

1 EELS et CL, équivalents nanométriques d'extinction et diffusion

1.1 Introduction

Aujourd'hui, il est bien établi d'un point de vue expérimental que des expériences d'EELS et CL résolues spatialement permettent d'obtenir des "cartographies de plasmons". De plus, les nombreuses observations rapportées sur des nanoobjets métalliques de formes et tailles diverses sont étayées par des travaux théoriques à la portée plus ou moins générale. D'un autre côté, les spectroscopies à base d'électrons rapides sont couramment comparées à des techniques de spectroscopie optique. De façon tout à fait intuitive, on peut tout à fait voir l'EELS et la CL comme des équivalents nanométriques respectifs de spectroscopies d'extinction et de diffusion de la lumière. Le but de cette partie sera de valider et d'établir, tant d'un point de vue expérimental que théorique, un lien entre ces deux approches. Le point de départ de cette démonstration consiste en une expérience combinée d'EELS et CL résolues spatialement sur un objet modèle, dans notre cas, un nanoprisme d'or de faibles dimensions.

1.2 Expériences

La figure 1.1a montre l'image HAADF du nanoprisme d'or, obtenue avant les expériences d'EELS et CL effectuées successivement. A gauche de la figure 1.1b, nous présentons des spectres EEL obtenus pour une sonde électronique localisée à la pointe (spectre T EELS) et dans le vide (spectre V EELS). Une franche résonance apparaît dans le spectre T EELS à l'énergie de résonance de 2.27 eV. En comparaison, le spectre V EELS ne montre aucune caractéristique particulière. La carte filtrée montrée à droite de la figure 1.1b représente les variations spatiales du signal EELS filtré à l'énergie de résonance apparaissant dans le spectre T EELS. Cette carte montre des maxima locaux situés sur les pointes du nanoprisme, indiquant que les électrons rapides sont plus largement susceptibles de perdre une énergie de 2.27 eV lorsqu'ils sont dirigés sur les pointes du nanoprisme. Une telle carte est aujourd'hui familière pour la communauté. La figure 1.1c (gauche) montre les spectres CL obtenus pour une sonde électronique localisée à la pointe (spectre T CL) et dans le vide (spectre V CL). A nouveau, une résonance apparaît dans le spectre T CL, mais à une énergie très légèrement inférieure à l'énergie de résonance du spectre T EELS, très précisément de 2.22 eV. Cette légère variation spectrale mise de côté, la carte filtrée à l'énergie de résonance de T CL, donnée en figure 1.1c (droite), montre elle-aussi des maxima locaux situés sur les pointes du nanoprisme, indiquant que des photons d'énergie 2.22 eV sont plus largement susceptibles d'être émis lorsque les électrons rapides sont dirigés sur les pointes du nanoprisme. De nouveau, ces observations sont en accord avec des travaux précédemment publiés.

Ces observations ont été confirmées par des simulations numériques. Dans la suite, nous allons donner une justification théorique à de tels résultats.

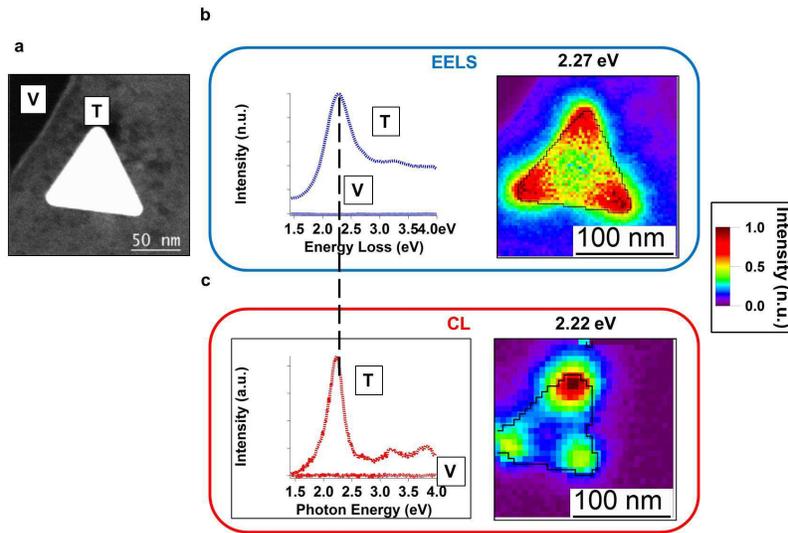


Figure 1.1: Expériences combinées d'EELS et CL résolues spatialement sur un nanorésonateur modèle. a) Image HAADF du nanoprisme d'or étudié. b) et c) A gauche: spectres EEL (b) et CL (c) obtenus pour une sonde électronique incidente focalisée à la pointe du nanoprisme (position T) et dans le vide (position V). A droite: variations spatiales du signal EELS (b) et CL (c) filtrés à l'énergie de résonance apparaissant dans le spectre à la position T correspondant.

1.3 Interprétation

Dans une approche heuristique basée sur les principes de l'électrodynamique classique, les mécanismes de base de perte d'énergie d'un électron rapide interagissant avec un système composé de milieux diélectriques, ainsi que d'émission de photons en résultant, sont relativement bien compris. Un électron rapide voyageant dans le vide peut en effet être vu, soit dans l'espace réel comme une source de champ électromagnétique évanescents, soit dans l'espace de Fourier comme une source lumineuse blanche. A l'approche d'un milieu diélectrique, ce champ extérieur crée une polarisation, elle-même associée à un champ électromagnétique induit, ou diffusé. La composante parallèle à la trajectoire de l'électron du champ électrique associé à ce champ électromagnétique induit est susceptible d'agir contre l'électron en le freinant. En parallèle, cette polarisation peut rayonner en champ lointain via les composantes transverses du champ électrique associé. L'énergie perdue par un électron rapide peut donc être décrite par la somme des travaux élémentaires dû aux champs électriques associés aux champs électromagnétiques induits tout le long de sa trajectoire, tandis que l'énergie des photons émis est donnée par l'énergie électromagnétique elle-même associée à ces champs électromagnétiques induits. Il va donc sans dire que l'énergie perdue par les électrons d'une part, l'énergie des photons émis d'autre part, sont reliées à la fréquence du processus de polarisation, et que la probabilité pour l'électron de perdre (ou d'induire des photons) d'une certaine énergie est directement reliée à l'intensité du champ électrique induit par cette polarisation.

Cette approche heuristique peut être très bien formalisée mathématiquement dans l'approximation quasistatique à partir de la théorie des éléments finis de frontière (BEM, Boundary Element Method). On peut en effet montrer que les probabilités qu'ont un électron de perdre une certaine

quantité d'énergie (probabilité EEL) et d'émettre un photon d'une certaine énergie (probabilité CL) peuvent s'écrire, pour un électron se déplaçant à une vitesse v selon une trajectoire en ligne droite dirigée suivant z située à une distance \vec{R} de l'origine choisie non pénétrante¹ :

$$\Gamma_{EEL}(\vec{R}, \omega) = \frac{e^2}{\pi \hbar \omega^2} \sum_i \Im \{f_i(\omega)\} \left| E_i^z(\vec{R}, \frac{\omega}{v}) \right|^2 \quad (1.1)$$

$$\Gamma_{CL}(\vec{R}, \omega) = \frac{e^2 \omega}{64 \pi^4 \hbar c^2} \sum_{i=d} |f_i(\omega)|^2 \left| \int \vec{p}_{i\perp} d\Omega_{\vec{e}_r} \right|^2 \left| E_i^z(\vec{R}, \frac{\omega}{v}) \right|^2 \quad (1.2)$$

où \Im désigne la partie imaginaire d'un complexe et $d\Omega_{\vec{e}_r}$ l'angle solide correspondant à une sphère de rayon $|\vec{r}|$ dirigée selon une direction \vec{e}_r . Dans les expressions ci-dessus, les sommes font intervenir les modes de surface du système i . La somme apparaissant dans la première expression comprend tous les modes, tandis que la somme apparaissant dans la deuxième expression n'inclut que les modes dipolaires (c'est à dire de moment dipolaire transverse non nul) du système. Pour chaque mode, $f_i(\omega)$ est une polarisabilité généralisée faisant intervenir les fonctions diélectriques des milieux composant le système, $\vec{p}_{i\perp}$ est le moment dipolaire transverse du mode et $E_i^z(\vec{R}, \frac{\omega}{v})$ est la transformée de Fourier suivant z $E_i^z(\vec{R}, q_z)$ de la composante suivant z du champ électrique du mode évaluée en $q_z = \frac{\omega}{v}$.

Dans ces expressions, qui découpent les probabilités EEL et CL en modes de surface uniques, les variations spatiales et spectrales sont découplées les une des autres. Ces variations spectrales sont respectivement dictées, pour les probabilités EEL et CL, par les dépendances en énergie de la partie imaginaire et du module au carré d'une même fonction de réponse: $f_i(\omega)$. Le pôle de cette fonction de réponse donne la condition d'existence, autrement dit l'énergie propre, du mode de surface i . D'un autre côté, les variations spatiales sont données par la même quantité: la norme au carré de la transformée de Fourier suivant z du champ électrique du mode de surface i .

Considérons pour commencer un cas très simple: celui d'un système composé de deux milieux non-dissipatifs. Dans ce cas, on peut montrer que tout mode de surface a une énergie propre réelle ω_i , et que $\Im \{f_i(\omega)\} = |f_i(\omega)|^2 = \delta(\omega - \omega_i)$. Les probabilités EEL et CL piquent aux mêmes énergies: les énergies propres des modes de surface. Cependant, si l'on considère le caractère dissipatif des matériaux, tout mode de surface à une énergie propre complexe. Dans ce cas, les parties imaginaires et modules au carré de $f_i(\omega)$, bien que toujours résonants, ne sont pas forcément maximaux à la même énergie. Ceci est dû à des formes fonctionnelles légèrement différentes autour du pôle de $f_i(\omega)$. Si l'on considère un système composé de vide et d'un milieu diélectrique décrit par un modèle de Drude non-dissipatif, on peut par exemple montrer que les énergies de résonance de la probabilité EEL sont légèrement inférieures aux énergies de résonance de la probabilité CL. La figure 1.2a montre la dépendance en énergie des préfacteurs $\frac{1}{\omega^2} \Im \{f_i(\omega)\}$ et $\omega |f_i(\omega)|^2$ calculés pour un système composé d'or et de vide et un mode de surface à quelconque impliquant des résonances autour de 2.2 eV. Il est à noter que ce comportement est l'extrême inverse que celui prédit pour un oscillateur harmonique classique, pour lequel l'absorption maximale (l'EELS) a lieu à une énergie plus faible que l'amplitude d'oscillation maximale (la CL). Ceci démontre le caractère singulier des modes plasmons de surface de nanoparticules d'or résonants dans le domaine du visible.

¹La première formule a été dérivée par Boudarham et Kociak dans Phys. Rev. B **85**, 245447 (2012).

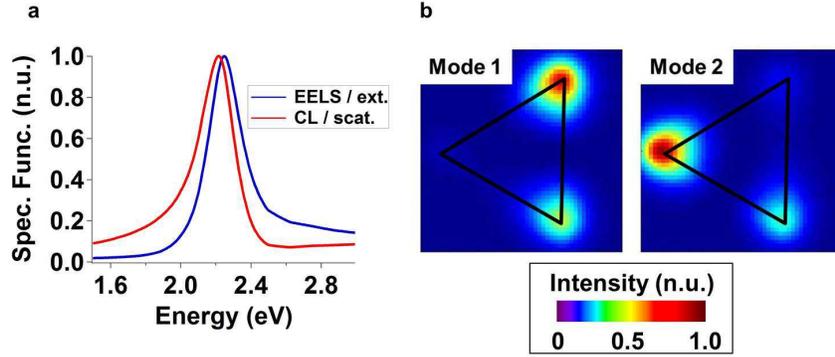


Figure 1.2: EELS et CL: théorie quasistatique. a) Dépendance spectrale quantités $\frac{1}{\omega^2} \Im \{f_i(\omega)\}$ (en bleu) et $\omega |f_i(\omega)|^2$ (en rouge), calculées pour un système composé d’or et de vide et un mode de surface i impliquant des résonances autour de 2.2 eV. b) Carré de la composante suivant z des champs électrique associés à deux modes de surface dégénérés d’un nanoprisma de dimensions similaires au nanoprisma étudié expérimentalement, et résonants autour de 2.2 eV dans le cas d’un nanoprisma d’or entouré de vide.

Dans les deux cas, si l’on se place à la résonance d’un mode i , dans le cas particulier où les énergies propres des autres modes sont suffisamment éloignées de sa propre énergie propre, on observe donc le carré de la transformée de Fourier suivant z de la composante suivant z du champ électrique associé. Dans le cas d’une structure plane, cette dernière grandeur est très proche du carré de la composante suivant z du champ électrique associé évalué à distance finie de l’échantillon. De façon plus générale, on observe une somme incohérente de modes. Dans notre cas, le motif obtenu dans chaque carte filtrée est la somme de deux modes dégénérés en énergie, dont le carré de la composante suivant z du champ électrique associé est montré en figure 1.2b . Ces cartes montrent que les champs électriques associés à ces modes sont confinés localement autour des pointes du nanoprisma, ce qui était effectivement observé expérimentalement.

Ces deux expressions analytiques expliquent donc bien les résultats expérimentaux obtenus, et valident donc l’interprétation de telles cartes comme étant des “cartographies de plasmon”, à condition de garder en tête le fait que seule la grandeur à laquelle l’électron est sensible est le carré de la transformée de Fourier suivant z de la composante suivant z des champs électriques des modes, et que l’on observe en général une somme incohérente de modes.

1.4 Spectroscopies à bases d’électrons rapides et spectroscopies optiques

Des simulations ont montré que des spectres EELS et CL obtenus pour une sonde électronique localisée à la pointe du nanoprisma correspondaient parfaitement à des spectres d’extinction et de diffusion de la lumière obtenus sur le même objet. En particulier, le léger décalage en énergie entre EELS et CL se retrouve entre spectroscopies d’extinction et de diffusion. Ceci conforte le lien intuitif entre EELS et spectroscopie d’extinction d’une part, CL et spectroscopie de diffusion d’autre part.

Pour aller plus loin, on peut montrer, toujours dans la même approche que celle exposée ci-dessus, que les sections efficaces d’extinction et de diffusion de la lumière, s’écrivent:

$$C_{ext}(\omega) \propto \sum_{i=d} A_{i,ext} \Im \{f_i(\omega)\} \quad (1.3)$$

$$C_{sca}(\omega) \propto \sum_{i=d} A_{i,sca} |f_i(\omega)|^2 \quad (1.4)$$

où $A_{i,ext}$ et $A_{i,sca}$ sont des préfacteurs indépendants de l'énergie et les sommes ne comprennent que les modes de surface dipolaires de la structure. Par conséquent, les variations spectrales des sections efficaces d'extinction et de diffusion de la lumière correspondent aux variations spectrales des probabilités EEL et CL. Précisément, pour un même mode dipolaire, on trouve que les probabilités EEL et CL sont respectivement des sections efficaces d'extinction et de diffusion de la lumière convoluées par la norme au carré de la transformée de Fourier suivant z du champ électrique du mode.

1.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons donc lié les interprétations des résultats d'EELS et CL résolues spatialement basées d'une part sur les modes électromagnétiques propres de la structure (des modes SP dans le cas d'une structure métal-diélectrique), d'autre part sur les propriétés optiques. Ces résultats imposent l'EELS et la CL comme des équivalents nanométriques respectifs des spectroscopies d'extinction et de diffusion de la lumière, à la nuance près que l'EELS, contrairement à l'extinction, est sensible à tous les modes, y compris les modes "sombres" ou "non-radiatifs". Comme nous l'avons vu, il est difficile de définir une caractéristique spectrale propre réelle unique pour un mode SP, dû au caractère dissipatif d'une structure composée de métal et de diélectrique. Malgré cela, nous assumerons pour simplifier que pour un mode SP i , l'énergie de résonance et la demi-largeur à mi-hauteur de $\Im \{f_i(\omega)\}$ ou $|f_i(\omega)|^2$ donnent respectivement une énergie propre et un taux de relaxation du mode. Les expressions proposées ci-dessus ont été dérivées en utilisant une approximation quasistatique, et doivent donc être généralisées avec prudence. Cependant, on peut intuitivement penser que, dans le cas le plus général incluant des effets relativistes, l'EELS et la CL devraient être reliées à des phénomènes d'extinction et de diffusion, et que les variations spatiales des signaux EELS et CL donneraient les variations spatiales des composantes projetées suivant l'axe de l'électron des champs électriques associés aux modes électromagnétiques propres de la structure. Nous assumerons par la suite une telle généralisation.

2 Application à un système complexe: un milieu désordonné

2.1 Introduction

Dans la partie précédente, nous avons posé les bases, tant expérimentales que théoriques, permettant d'interpréter des résultats EELS et CL obtenus sur des systèmes composés de métaux et diélectriques sur la base de modes SP. Nous allons à présent montrer quel type d'informations nouvelles ces techniques permettent d'obtenir sur les modes SP, lorsqu'elles sont appliquées à des systèmes complexes. Précisément, nous allons nous intéresser à un cas typique de milieu métal-diélectrique désordonné, appelé film métallique semicontinu. Un film semicontinu consiste en une assemblée de nanoparticules de tailles, formes et positions aléatoires, obtenu par dépôt de métal sur un milieu diélectrique. Un tel système a attiré une forte attention de la part de la communauté de l'optique,

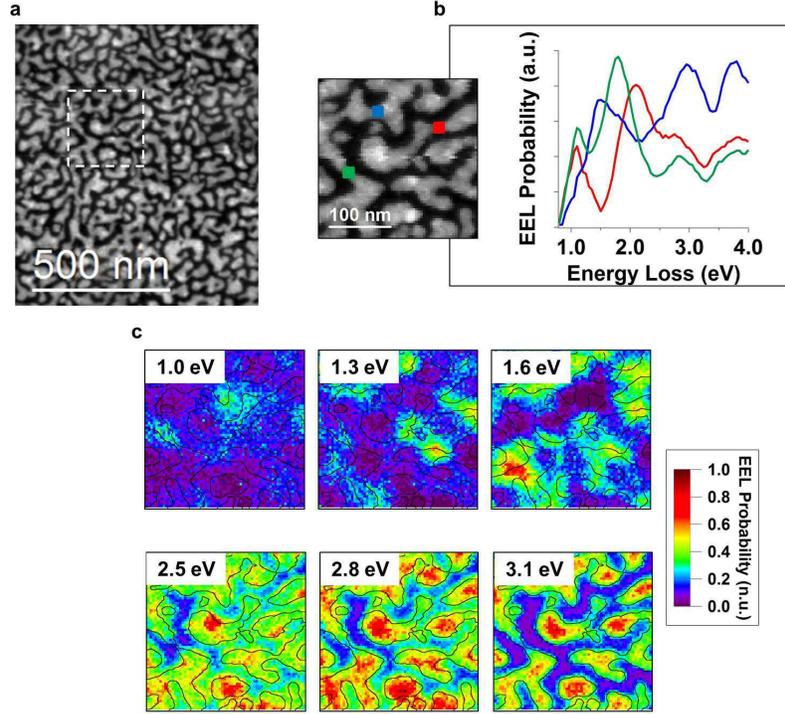


Figure 2.1: Expériences d’EELS résolues spatialement sur un film semicontinuu situé autour du seuil de percolation. a) Images HAADF du système considéré à différentes magnifications. b) Spectres EEL obtenus pour une sonde électronique incidente focalisée sur des positions aléatoires séparées de 100 nm. c) Variations spatiales du signal EELS à six valeurs d’énergie différentes.

liée à de fortes propriétés d’absorption large bande autour du seuil de percolation. Des modèles théoriques simples ont relié ces propriétés optiques inhabituelles à l’existence de nombreux renforcements locaux de champ électromagnétique appelés “Hot Spots” (HS). Entre autres particularités, il a été prédit que les HS auraient des dimensions réellement nanométriques, une position sur le substrat aléatoire et fortement dépendante de l’énergie d’excitation, et qu’ils se manifesteraient tout particulièrement dans l’IR. Ces caractéristiques, malgré un nombre d’études conséquent, n’ont à l’heure actuel pas été démontrées. De plus, un tel comportement électromagnétique suggère l’existence de modes SP complexes. Cependant, le caractère exceptionnel de ces modes n’a jamais été directement identifié expérimentalement. Dans la suite, nous allons démontrer, par des résultats d’EELS résolus spatialement, que ces HS sont la conséquence de modes SP de type aléatoire, que nous avons pu entièrement caractériser grâce à notre technique. Les échantillons que nous considérerons seront des films semicontinuu d’argent encapsulés dans une couche de nitrure de silicium.

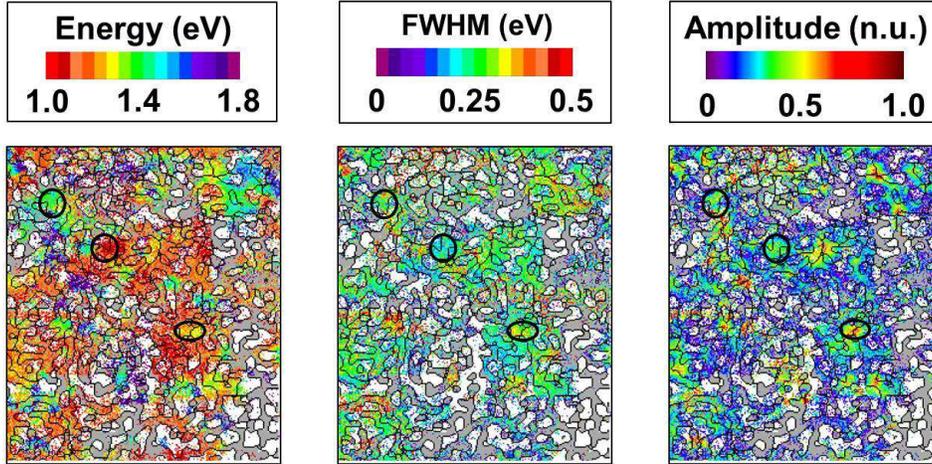


Figure 2.2: Cartographie des modes SP d'un milieu semicontinu autour du seuil de percolation. De gauche à droite: cartes d'énergie, FWHM et amplitude des pics trouvés à basse énergie dans chaque spectre acquis dans la zone introduite précédemment. Les cercles noirs soulignent trois modes SP différents. Dans le cas où aucun pic n'a été trouvé dans cette gamme d'énergie dans un spectre, son pixel correspondant est colorié soit en blanc si le matériau sondé localement est métallique, soit en gris si le matériau sondé localement est diélectrique.

2.2 Expériences d'EELS résolue spatialement sur un film semicontinu autour de la percolation

La figure 2.1b montre des spectres EEL obtenus sur un film semicontinu situé autour de la percolation, dont les images HAADF sont données en figure 2.1a. Chaque spectre se compose d'un nombre important de résonances, indiquant la présence de nombreux modes SP. De plus, un léger déplacement de la sonde électronique induit des modifications radicales dans la structure des pics. Cette complexité spectrale se retrouve lorsque l'on observe les variations du signal EELS à une énergie quelconque, comme le montrent les cartes filtrées données en figure 2.1c. Nous avons sélectionné six valeurs d'énergie, les trois premières étant plutôt situées à basse énergie, les dernières se rapprochant des hautes énergies. A basse énergie, on aperçoit de nombreux maxima locaux situés de façon aléatoire à des positions très dépendantes de l'énergie. Ce comportement singulier à basse énergie rappelle les prédictions théoriques concernant les HS. Cependant, à haute énergie, tous les maxima locaux sont localisés sur les particules métalliques quelle que soit l'énergie à laquelle on les observe. Ceci démontre que les HS, tels que prédits initialement, n'existeraient qu'à basse énergie. Nous allons par la suite nous attacher à décrire les modes SP responsables de telles observations.

2.3 Modes SP de type aléatoire à basse énergie

Avant de discuter les modes SP à proprement parler, il faut souligner qu'une interprétation en terme de modes nécessite une procédure de fits multiples propres à démêler les modes les uns les autres s'ajoutant de façon incohérente sur une carte filtrée à énergie fixée. Si l'on étend la théorie donnée dans la partie précédente à une structure quelconque, on peut voir l'énergie centrale, la demi

largeur à mi hauteur (FWHM) et l’amplitude de chaque pic apparaissant dans un spectre EEL donné comme une énergie propre, un taux de relaxation (convolué par la résolution spectrale finie de la technique) et une intensité associée à la composante du champ électrique parallèle à la trajectoire des électrons d’un mode SP excité localement à la position de sonde correspondante. La figure 2.2 montre des cartes d’énergie, FWHM et amplitude des pics trouvés dans chaque spectre à basse énergie, obtenues en réassignant chaque valeur correspondant à un pic à sa position de sonde correspondante. De nombreux maxima locaux sont visibles sur la carte d’amplitude (par exemple, ceux soulignés par des cercles noirs). Si l’on compare les trois cartes, on peut voir que chacun de ces maxima locaux peut s’associer à une énergie et FWHM de pic constante sur les cartes d’énergie et FWHM. Cette observation valide bien l’interprétation proposée ci-dessus: chaque maximal local peut être vu comme l’intensité du champ électrique projeté d’un mode SP, d’énergie propre et de taux de relaxation (élargi) donnés par les énergies et FWHM de pic constantes. En distinguant ces modes les uns les autres selon cette énergie propre, on en conclut donc (voir par exemple les trois modes mis en évidence sur la figure) que le spectre d’excitations se compose d’un fort nombre de modes ayant la particularité d’avoir des énergies propres très proches, d’être fortement confinés spatialement et de ne montrer aucune corrélation triviale avec la géométrie du milieu. La coexistence de ces nombreux modes induirait non seulement la présence de HS, une fois le milieu soumis à une onde lumineuse, mais également des propriétés d’absorption de lumière large bande dans l’IR.

Des études supplémentaires menées avec un STEM monochromaté offrant une résolution spectrale supérieure ont permis de conclure que les modes étaient localement confinés sur des aires typiques inférieures à 100 nm^2 , ce qui les font s’éloigner des modes SP classiques de nanoparticules métalliques. Cependant, une étude de leur taux de relaxation a permis de montrer que leur temps de vie était relativement court, comme on le retrouve également pour des nanoparticules uniques de formes simples. Hormis cette similarité et vu leur caractère autrement singulier, nous nous référerons à eux en tant que “modes de type aléatoire”. Nous allons dans la suite démontrer que ces modes de type aléatoire sont en réalité liés à la géométrie fractale du milieu.

2.4 Modes SP de type aléatoire et géométrie du milieu

Nous présentons ici le résultat principal d’une étude systématique de l’effet de la géométrie du système sur les modes SP de basse énergie. La figure 2.3 montre les images HAADF (en haut) de plusieurs films semicontinus de fraction métallique croissante, ainsi que les cartes d’énergie et amplitude des pics trouvés à basse énergie dans chaque spectre enregistré durant des expériences d’EELS résolue spatialement effectuées au sein de chaque zone. Il est bien connu (et a dans notre cas été vérifié) que les trois systèmes considérés se distinguent par une progressive complexité géométrique le premier système étant composé d’un ensemble de nanoparticules isolées Euclidiennes, le dernier consistant en un cluster de type percolant fractal. Les cartes issus des expériences d’EELS résolues spatialement démontrent une complexité du spectre d’excitations croissante, synonyme d’apparition progressive de modes SP de type aléatoire. Non seulement les modes s’étendent dans l’IR, mais leurs champs électriques associés ont des intensités locales de plus en plus fortes. Nous en déduisons donc que les modes SP de type aléatoire sont liés à la géométrie fractale du milieu qui les soutient, comme initialement proposé lors de la prédiction théorique des HS.

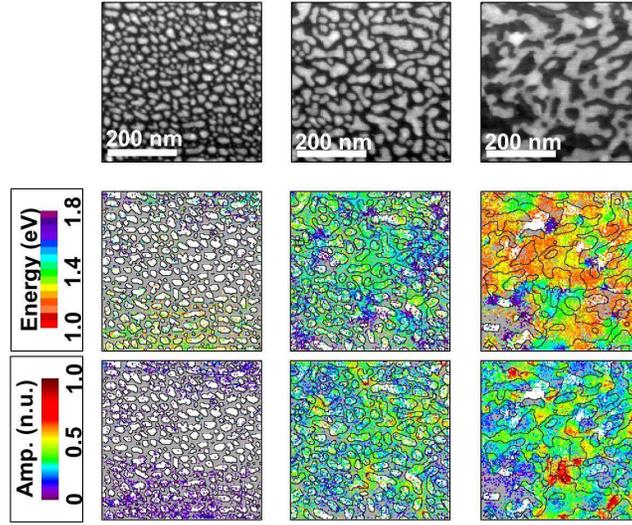


Figure 2.3: Cartographie des modes SP de films semicontinus de fraction métallique croissante vers le seuil de percolation. En haut: images HAADF des trois systèmes considérés. En bas: cartes d'énergie et amplitude des pics trouvés à basse énergie dans chaque spectre acquis dans chaque zone. Dans le cas où aucun pic n'a été trouvé dans cette gamme d'énergie dans un spectre, son pixel correspondant est colorié soit en blanc si le matériau sondé localement est métallique, soit en gris si le matériau sondé localement est diélectrique.

2.5 Conclusion

Grâce à des expériences d'EELS résolues spatialement, nous avons observé de fortes variations spatiales et spectrales du signal EELS, à basse énergie et autour du seuil de percolation. Nous avons relié ce comportement singulier à un spectre d'excitations complexe composé de nombreux modes SP fortement confinés, d'énergies propres très proches et ne montrant aucune apparente corrélation avec la géométrie du substrat. Contrairement à un temps de vie très court, ces caractéristiques les font différer par nature des modes SP soutenus par des nanoobjets métalliques de forme simple. La comparaison de différents systèmes a permis de conclure que ces modes de type aléatoire étaient en outre induits par le caractère fractal d'un film semicontinu autour du seuil de percolation.

En conclusion, nous avons tout d'abord adressé la problématique de l'interprétation d'un signal EELS ou CL obtenu lors d'une expérience de spectroscopie d'électrons rapides résolue spatialement. Une fois celle-ci établie, aussi bien de façon expérimentale que théorique, nous avons fait appel à elle pour interpréter des résultats expérimentaux obtenus sur des systèmes célèbres dans la communauté de la nanooptique de par leur complexité. Nous avons donc pu obtenir de nouvelles connaissances sur les modes SP des systèmes en eux-mêmes inaccessibles aux techniques d'optique en champ proche usuelles. Il est clair que les techniques de spectroscopie d'électrons rapides résolues

spatialement constituent un atout pour l'étude des modes SP de nanosystèmes composé de métal et de diélectrique. D'autres exemples, ainsi que les références adéquates, peuvent être trouvées dans le manuscrit.