



HAL
open science

Nanostructures métalliques et effets de composition des verres silicatés pour les capteurs à fibres optiques

Simon Degioanni

► **To cite this version:**

Simon Degioanni. Nanostructures métalliques et effets de composition des verres silicatés pour les capteurs à fibres optiques. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10101 . tel-01214093

HAL Id: tel-01214093

<https://theses.hal.science/tel-01214093>

Submitted on 9 Oct 2015

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 Claude Bernard Lyon 1, **Institut Lumière Matière**

Ecole Doctorale Matériaux de Lyon

Direction Générale de l'Armement

Nanostructures métalliques et effets de composition des verres silicatés pour les capteurs à fibres optiques

Pour obtenir le grade de

Docteur en Science des Matériaux

Par

Simon Degioanni

Soutenance le 6 Juillet 2015 devant le jury composé de :

M. Mohamed Bouazaoui	Professeur	Rapporteur
M. Patrick Simon	Directeur de Recherche	Rapporteur
Mme Dominique Vouagner	Maître de conférences	Directrice
Mme Anne-Marie Jurdyc	Directrice de recherche	Co-directrice
M. François Bessueille	Maître de conférences	Co-encadrant
Mme Rose-Marie Sauvage	Docteur DGA/DS-MRIS	Examineur
M. Alexandre Merlen	Maître de conférences	Examineur
M. Didier Léonard	Professeur	Examineur
M. Bernard Champagnon	Professeur	Invité

Année 2015

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration

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

Vice-président du Conseil Scientifique

Directeur Général des Services

M. François-Noël GILLY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Philippe LALLE

M. le Professeur Germain GILLET

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles
Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie
Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Directeur : Mme Caroline FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur Jean-Claude PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. P. FOURNIER

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Je souhaite remercier vivement l'ensemble de l'équipe SOPRANO qui m'a très bien accueilli, intégré et guidé tout au long de ces trois années de thèse. Tout d'abord je remercie chaleureusement mes directrices de thèse Dominique Vouagner et Anne-Marie Jurdyc qui ont toujours été disponibles et m'ont donné les bons conseils pour surmonter les nombreuses difficultés du travail de thèse. Chacune à votre manière, vous m'avez permis de progresser et de murir pour que l'étudiant que j'étais devienne un véritable ingénieur-chercheur. Merci beaucoup également à Bernard Champagnon pour toutes les réponses apportées à mes questions, d'avoir participé à l'ensemble de nos réunions de thèse et d'avoir contribué d'aussi près au bon déroulement de notre recherche.

Je remercie Marie-France Joubert, directrice de l'Institut Lumière Matière pour m'avoir permis de réaliser ce travail de thèse et Rose-Marie Sauvage, responsable du pôle Nanotechnologie de la DGA, pour le suivi annuel qui a toujours eu lieu dans de bonnes conditions et pour le financement.

Merci à tous les autres membres de l'équipe SOPRANO: Valérie Martinez, Jérémie Margueritat, Christine Martinet, Alain Mermet, Gérard Panczer, Jacques Le Brusq, pour votre aide précieuse sur l'utilisation des spectromètres, les discussions scientifiques sur les verres, les diffusions inélastiques de la lumière, vos recommandations plus générales sur la vie dans un organisme de recherche, et aussi pour la bonne ambiance de travail qui est présente au laboratoire. Un grand merci à Françoise Champion pour être à l'écoute et donner des conseils rassurants et positifs. Je la remercie aussi pour avoir facilité l'accomplissement de mes tâches administratives au sein de l'ILM, tout comme Dominique Farjot.

Je souhaite bonne chance aux non-permanents qui m'auront accompagné au cours de la thèse et je les remercie chaleureusement pour leur bonne humeur et leur gentillesse : Antoine Cornet (cher co-bureau !), Manon Heili (bon courage pour ton post-doc aux Etats-Unis), Elodie Coillet, Emmanuel Guillaud, Adrien Girard, Nora Abdellaoui, Hamed Bouchouicha (bon courage à vous pour la thèse), Hélène Gehan (puisse ton job te satisfaire). Les apéros au King-Kong resteront d'excellents souvenirs ! Je n'oublie pas les anciens doctorants avec qui j'ai eu grand plaisir à partager une partie de mon temps en début de thèse : Camille Sonnevile, Eric Nardou, Assia Kassir-Bodon, Xiao-Chun Wang, merci à vous, vous m'avez montré la voie !

Ce travail de thèse a été amplement facilité par l'aide des stagiaires ou doctorants en cotutelle qui sont venus travailler en lien avec mon sujet de thèse : un grand merci à Alice Cheap (certains résultats ont été obtenus grâce à toi !), Chouaib Daoudi, Rivanord Mathurin et Milos Karupovic.

Merci beaucoup François Bessueille et Jérémie Coulm pour tout le travail réalisé à mon profit : les images AFM, les dépôts d'or pulvérisés et toutes les discussions qui nous

auront permis d'interpréter au mieux ces expériences. Merci à tous les autres collaborateurs de m'avoir permis de profiter de vos compétences : Laurence Bois pour tous ces sols de silice élaborés, Fernand Chassagneux pour les images TEM, Laurent Bigot pour m'avoir fourni des échantillons de silice dopée par des nanoparticules d'or, Dominique de Ligny et Vera Pukhkaya pour les différentes compositions de verres alumino-sodo-silicatés, Laurent Pinard pour les dépôts de silice pulvérisée.

Merci à Jean Lermé, Emmanuel Cottancin, Julien Laverdant, Cécile Le Luyer et Anne Pillonnet pour m'avoir permis de me familiariser avec la physique des résonances plasmon ou la chimie sol-gel et pour l'aide apportée par l'intermédiaire de calculs, de matériels ou de littérature. Je remercie aussi Laurent Grosvalet et Elodie Roméo, pour leur disponibilité et tous les arrangements concernant la salle de polissage et le spectromètre d'absorption.

Je souhaite remercier les personnes de l'ILM qui m'auront ponctuellement apporté leur aide pour faire avancer mes travaux : les services mécaniques et électroniques avec Jean François, Yann et Jean Marc et le service informatique de l'ILM.

Enfin, je remercie mes parents, ma sœur et mes amis pour leur soutien et pour tous les week-ends, soirées et vacances passés ensemble m'ayant permis de trouver les ressources pour mener à bien ce travail de thèse.

Introduction

La silice est un matériau abondant sur terre et c'est le constituant majoritaire du manteau et de la croûte terrestre. Les verres silicates, à base de silice, ont permis notamment l'élaboration des fibres optiques à partir des années 1970 grâce à leurs propriétés de transparence à la lumière visible et proche infrarouge. La fibre optique est aujourd'hui encore en plein essor pour ses applications en télécommunications et tend à remplacer progressivement les câbles coaxiaux pour les distances de plusieurs kilomètres. En effet, la fibre optique est plus performante que ces derniers car elle permet de guider des signaux qui voyagent à la vitesse de la lumière et d'obtenir de très hauts débits de transfert de l'information. Cependant la fibre optique est moins connue par le public pour ses applications capteurs. Elle s'avère pourtant présenter toutes les caractéristiques nécessaires au contrôle de sécurité de nos ouvrages d'art, ces édifices géants alliant prouesses techniques et ingéniosité. Ces constructions nécessitent des travaux et des investissements de grande envergure en termes d'environnement, de main d'œuvre, de coûts et d'entretien. Ils ont vu leurs nombres grandement augmenter au cours de l'industrialisation des pays occidentaux permis notamment par les progrès techniques depuis la fin du XVIIIème siècle, stimulé par la demande croissante de biens de consommation et la nécessité d'améliorer les moyens de communication entre les hommes.

De nos jours, les ouvrages d'art sont de plus en plus sophistiqués et intègrent des technologies toujours plus complexes. Lorsque nous traversons un pont, passons sous un tunnel, séjournons à l'intérieur d'un gratte-ciel, prenons l'avion ou utilisons l'énergie produite par des réacteurs ou des barrages, nous souhaitons avoir confiance dans l'état de ces structures et être averti au plus vite en cas de danger. Avec les décennies, ces structures vieillissent et leurs grandes dimensions font de leur surveillance une opération faillible. Il est possible de les inspecter depuis l'extérieur mais cela peut être insuffisant pour juger de l'état d'une structure. Contrôler l'état interne de contrainte, de déformation, de température reste difficile à mettre en place par des méthodes de mesures ponctuelles. Pour remplir ce rôle de sécurité, les capteurs à fibres optiques (CFO) semblent être la méthode idéale car ils permettent de quadriller de capteurs tout le volume d'un ouvrage d'art avec de simples fibres optiques pour par exemple détecter des fissures internes pouvant conduire à la rupture, prévenir le déclenchement d'incendies ou de fuite.

Les CFO répartis permettent de réaliser des mesures tout au long du parcours d'une fibre optique, avec un pas d'espace entre deux mesures (résolution spatiale) de l'ordre du mètre sur une distance maximale (excursion) de plusieurs kilomètres. Les avantages liés aux caractéristiques de la fibre optique (légèreté, flexibilité, diamètre submillimétrique...) permettent de l'intégrer facilement au cœur des structures les plus complexes et de contrôler leurs états internes. Pour réaliser des capteurs à partir de fibres optiques, les

phénomènes de rétrodiffusions inélastiques de la lumière dans la fibre elle-même sont exploités. Ces rétrodiffusions ont naturellement lieu lorsque la lumière interagit avec les vibrations microscopiques ayant lieu dans les verres silicates constituant le cœur des fibres optiques. Selon le type de vibration mis en jeu, on distingue la diffusion Brillouin et la diffusion Raman, deux mécanismes d'interaction lumière-matière devant leur nom à leur découvreur, respectivement Léon Brillouin en 1914 et Sir C.V Raman en 1928. La proportion de lumière rétrodiffusée par ces mécanismes est faible, de l'ordre de 1 photon sur 10^6 seulement. Cela est tout de même suffisant, parfois moyennant des effets de stimulation, pour réaliser des capteurs répartis de température et de déformation, la lumière rétrodiffusée portant l'information nécessaire à l'obtention de la mesure.

Dans ce travail est proposée une étude matériaux sur les verres silicatés avec pour objectif des améliorations de performances qui pourraient aboutir ou tout du moins inspirer les futurs CFO. Pour cela, des échantillons modèles de verre de silice sont élaborés par différents procédés et analysés en diffusions Brillouin et Raman. Le sol-gel est par exemple utilisé pour réaliser des films minces de SiO_2 amorphes qui sont mis en contact avec des nanostructures d'or pour exploiter la diffusion Raman exaltée de surface (SERS). Ce phénomène d'exaltation de la diffusion Raman a lieu à l'interface entre un métal et un diélectrique par l'intermédiaire de la résonance plasmon de surface (SPR) et pourrait être exploité dans les CFO Raman pour intensifier le signal rétrodiffusé dans les fibres. D'autres verres silicates, composés d'un mélange de trois oxydes $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$, sont structurellement modifiés lorsque la proportion de ces oxydes varie. Ces modifications structurales peuvent être exploitées pour ajuster la sensibilité des CFO Brillouin aux paramètres extérieurs « pression » et « température » (P et T) et réaliser des capteurs plus fiables. L'ensemble des expériences réalisées au cours de cette thèse constitue au final une étude amont des spectroscopies vibrationnelles Raman et Brillouin sur des échantillons massifs modèles, dont les résultats concernent directement le domaine des CFO Raman et Brillouin.

Table des matières

Nanostructures métalliques et effets de composition des verres silicatés pour les capteurs à fibres optiques	1
Remerciements	2
Introduction	4
Chapitre 1 : Spectroscopies vibrationnelles dans les verres silicates et résonance plasmon de surface dans les nanoparticules métalliques	9
1) La diffusion de la lumière	9
2) Vibrations dans un solide : phonons optiques et phonons acoustiques	11
3) La diffusion Raman	12
a) Stokes et anti-Stokes.....	12
b) Polarisabilité.....	13
c) Règle de sélection.....	14
d) Décalage Raman.....	14
e) Intensité Raman et température	15
4) La diffusion Brillouin.....	16
a) Principe physique.....	16
b) Stokes et anti-Stokes.....	18
c) Fréquence de décalage Brillouin et modules élastiques.....	18
5) Les verres silicates	19
a) Définition.....	19
b) Structure du verre et du cristal de silice pur	19
c) Oxydes modificateurs et intermédiaires	22
d) Effets de la pression et de la température sur la structure de la silice amorphe : l'anomalie élastique	24
6) Propriétés optiques des nanoparticules métalliques	25
a) Structure en bandes dans les métaux.....	25
b) Résonance plasmon de surface localisée dans les nanoparticules métalliques....	28
c) Résonance plasmon de surface dans les films continus métalliques (surface plasmon polariton ou plasmon propagatifs)	31
7) Diffusion Raman exaltée de surface (SERS)	34
a) Effet électromagnétique	36

b)	Effet chimique	37
c)	Portée de l'effet SERS	38
d)	Règle de sélection de surface	39
e)	Fond continu	39
8)	Les capteurs à fibres optiques.....	40
a)	Capteurs Raman.....	41
b)	Capteurs Brillouin.....	42
	Conclusion	44
Chapitre 2 :	Elaboration et caractérisation des échantillons.....	45
1)	Spectroscopie Raman.....	45
a)	Spectromètre Thermo-Fisher DXR.....	46
b)	Spectromètre Horiba Jobin-Yvon Aramis.....	48
2)	Spectroscopie Brillouin.....	49
a)	Double interféromètre Fabry-Perot.....	49
b)	Micro et Macro Brillouin	51
3)	Accessoires de mesures aux spectroscopies Raman-Brillouin.....	53
a)	Dispositif haute température : cellule Linkam.....	53
b)	Dispositif haute pression : cellule à enclumes de diamants (CED)	53
4)	Spectromètre Perkin-Elmer UV-Vis.....	54
5)	Autres équipements utilisés.....	56
a)	Spectromètre de réflectivité.....	56
b)	Microscopies	57
6)	Méthodes d'élaboration des échantillons SERS.....	59
a)	Pulvérisation cathodique (sputtering)	59
b)	Procédé dip-coating de sol-gel.....	60
7)	Caractérisation des substrats SERS	66
a)	Films nanométriques d'or pulvérisés sur lame de verre (substrat S1).....	66
b)	Films d'or microstructurés en pyramides inversées (substrat S2)	67
8)	Caractérisation des verres de compositions variables.....	69
a)	Monolithes et bâtonnets de silice sol-gel dopés par des nanoparticules d'or.....	69
b)	Verres alumino-sodo-silicatés.....	71
	Conclusion	74

Chapitre 3 : Spectroscopie SERS d'oxydes amorphes TiO₂ et SiO₂	75
1) Choix de la longueur d'onde de travail pour l'étude SERS.....	75
a) Excitation à 532 nm.....	76
b) Excitation à 633 nm.....	77
2) SERS de TiO ₂ amorphe à 780 nm.....	78
a) SERS par des substrats constitués de films d'or nanométriques pulvérisés sur lames de verre (S1).....	78
b) SERS par le substrat d'or microstructuré en pyramides inversées (S2)	80
3) SERS de SiO ₂ amorphe à 780 nm	85
a) Influence de la dilution du sol de SiO ₂ sur le SERS.....	85
b) SERS par des substrats constitués de films d'or nanométriques pulvérisés sur lames de verre (S1).....	86
c) SERS par le substrat d'or microstructuré en pyramides inversées (S2)	92
4) SERS de SiO ₂ massif dopé par des nanoparticules	97
a) Mesures d'intensité Raman	97
b) Comparaison structurale de la silice du bâtonnet et du monolithe. Influence de la présence de nanoparticules d'or.....	99
Conclusion	100
Chapitre 4 : Effets de composition des verres silicatés sur la sensibilité des capteurs à fibres optiques Brillouin.	103
1) Silice massive dopée par des nanoparticules d'or	104
2) Verres alumino-sodo-silicatés de composition variable	105
a) Calcul de C _T lors de variations de température	105
b) Calcul de C _p lors de variations de pression	108
c) Synthèse des résultats des mesures de C _T et C _p	110
Conclusion	114
Conclusion générale	116
Bibliographie	118
Annexes	124
A) Phonons optiques et acoustiques	124
B) Réalisation d'un substrat d'alumine amorphe microstructuré par moulage et micro-transfert.....	129

Chapitre 1 : Spectroscopies vibrationnelles dans les verres silicates et résonance plasmon de surface dans les nanoparticules métalliques

Ce chapitre a pour but de donner au lecteur les bases théoriques nécessaires à la compréhension des résultats de ces travaux. Des notions de physique concernant la diffusion de la lumière, les spectroscopies vibrationnelles, la résonance plasmon de surface, les nanostructures métalliques, la science des matériaux amorphes et des verres sont présentées. Le principe de fonctionnement des capteurs à fibres optiques (CFO) répartis est aussi expliqué, car ces capteurs constituent l'application principale ayant guidée l'orientation des expériences de cette thèse.

1) La diffusion de la lumière

La lumière est une onde électromagnétique (EM) qui peut présenter un comportement corpusculaire sous la forme du photon, tout comme certaines particules de petites tailles peuvent présenter un comportement ondulatoire (exemple : les électrons). La physique quantique nous apprend en effet qu'aux petites échelles, la matière présente à la fois des caractéristiques propres aux ondes et aux particules, et que toutes deux sont nécessaires pour expliquer correctement son comportement, c'est la dualité onde-particule. De plus, on observe que les échanges d'énergie entre la lumière et la matière sont quantifiés et ne peuvent avoir lieu que par « paquet » ou quantité élémentaire. La quantité élémentaire d'énergie électromagnétique est le photon et peut être vue comme un grain de lumière de masse nulle. La propagation de la lumière dans un milieu diélectrique (dépourvu de charges électriques libres et de courants libres), est régie par les équations de Maxwell établies vers 1865. Elles font intervenir les grandeurs suivantes : le champ d'induction électrique \vec{D} (C.m⁻²) lié au champ électrique \vec{E} (V.m⁻¹) par la relation $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, avec ϵ_0 (F.m⁻¹) la permittivité du vide (constante) et \vec{P} (C.m⁻²) la polarisation électrique, le champ d'induction magnétique \vec{B} (T) et la perméabilité magnétique du vide (constante) μ_0 (H.m⁻¹).

Elles se déclinent en quatre équations différentielles :

L'équation de Maxwell-Gauss : $div(\vec{D}) = 0$

L'équation de Maxwell-Faraday : $\overrightarrow{rot}(\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$

L'équation de Maxwell-Thomson : $div(\vec{B}) = 0$

L'équation de Maxwell-Ampère : $\overrightarrow{rot}(\vec{B}) = (\mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t})$

Dans un diélectrique linéaire, homogène et uniforme, la réponse du matériau au passage de l'onde électromagnétique induit un champ de polarisation \vec{P} , dont l'amplitude est proportionnelle à χ (sans dimension) la susceptibilité électrique du milieu et ε_0 .

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$$

La diffusion de la lumière est induite par différents phénomènes physiques (vibrations, fluctuations de densité...) résultant en l'apparition d'une polarisation supplémentaire¹ \vec{P}_d . Cette polarisation supplémentaire est reliée au champ électrique \vec{E} par le tenseur diélectrique $\Delta\varepsilon$.

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} + \vec{P}_d \quad \text{et} \quad \vec{P}_d = \Delta\varepsilon \vec{E}$$

Le tenseur diélectrique $\Delta\varepsilon$ contient toute l'information sur les fluctuations temporelles et spatiales de grandeurs thermodynamiques (densité, pression, température, entropie) responsables de la diffusion de la lumière telle que :

- la diffusion Rayleigh, provenant des centres de diffusions introduits par des fluctuations de densité du milieu. Ces centres de diffusions sont statiques et de ce fait cette forme de diffusion ne provoque pas de modification de fréquence (diffusion élastique).
- la diffusion Rayleigh d'ailes, liée au fait que les molécules asymétriques ont tendance à s'orienter le long de la direction du champ électrique. Le temps caractéristique d'orientation associé à cette diffusion est très court (environ 12 ps pour la silice) ; ceci explique que son spectre s'étende sur une large bande de fréquences.
- la diffusion Brillouin, générée par la présence d'ondes acoustiques hypersonores (associées à des variations de pression) dans le milieu. Le décalage de fréquence induit lors de la diffusion Brillouin est directement lié à la vitesse de propagation des ondes acoustiques (diffusion inélastique).
- la diffusion Raman, issue des fluctuations de polarisabilité optique du milieu liées aux vibrations intramoléculaires. Le décalage de fréquence induit lors de la diffusion Raman est directement lié à la fréquence des modes de vibrations des molécules (diffusion inélastique).

Toutes ces diffusions peuvent permettre de réaliser des CFO répartis, mais seules les diffusions Brillouin et Raman dans les verres silicatés sont étudiées au cours de cette thèse car elles permettent de réaliser des capteurs dont la portée de plusieurs kilomètres dépasse celle des capteurs basés sur la diffusion Rayleigh qui n'est que de quelques dizaines de mètres². Les capteurs Raman et Brillouin sont ainsi particulièrement bien adaptés à la surveillance de structures et d'ouvrages de grandes dimensions.

2) Vibrations dans un solide : phonons optiques et phonons acoustiques

Dans un solide, les atomes effectuent de petits mouvements de rotation et de vibration autour de leur position d'équilibre sous l'effet de l'agitation thermique. Ces déplacements d'atomes sont responsables de la propagation du son et de la chaleur dans les matériaux et sont regroupés sous le concept de phonon en mécanique quantique. Ces phonons peuvent également interagir avec des ondes électromagnétiques et produire les diffusions inélastiques de la lumière Raman et Brillouin.

Dans le cas simple d'un cristal à une dimension ayant deux atomes par maille élémentaire, chaque atome étant représenté par sa masse et couplé à ses plus proches voisins par une constante de rappel K (Figure 1), on obtient en appliquant le principe fondamental de la dynamique les équations de dispersion des vibrations (le calcul est détaillé en annexe). Une fois tracées dans la zone de Brillouin, définie comme la maille primitive dans l'espace réciproque, ces équations laissent apparaître deux branches. La branche inférieure correspond aux modes de vibrations acoustiques qui résultent du couplage entre maille et correspond aux ondes sonores dans le réseau ; on retrouve cette branche dans le cas d'un seul atome par maille. La branche supérieure correspond au mode de vibration optique qui caractérise la structure interne de la maille ; elle apparaît dès que l'on introduit plusieurs atomes par maille. Les modes de vibrations dits « optiques » sont appelés ainsi en raison de leur grande facilité à être excités par des ondes lumineuses.

La diffusion inélastique de la lumière par les phonons acoustiques est la diffusion Brillouin dont la gamme de fréquences vibratoires sondées est de l'ordre de 1 à 100 GHz (basses fréquences, de 0,03 à 3 cm^{-1}). La diffusion inélastique de la lumière par les phonons optiques est la diffusion Raman dont le domaine de fréquences vibratoires sondées s'étend de 3 à 120 THz (hautes fréquences, de 100 à 4000 cm^{-1}).

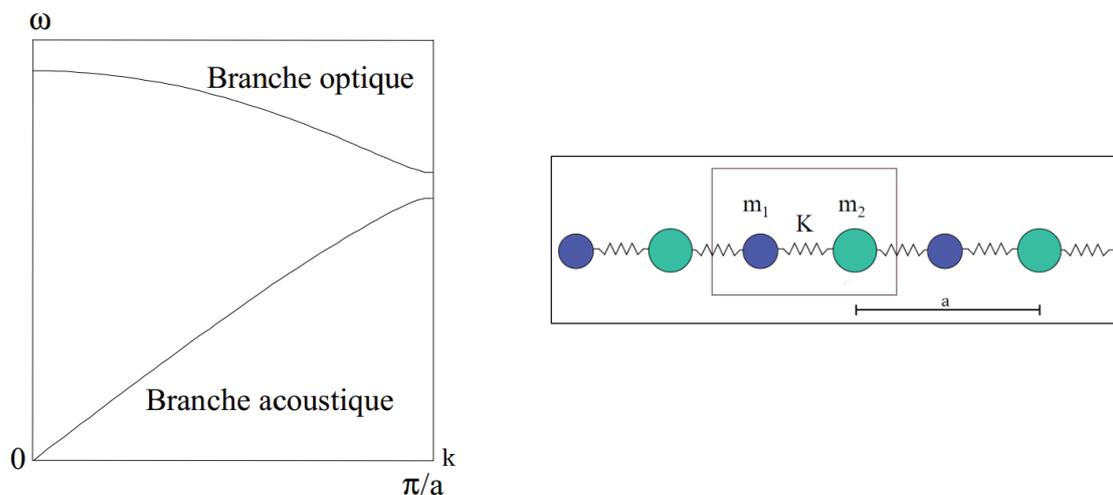


Figure 1 : Représentation schématique du diagramme de dispersion dans une demi-zone de Brillouin (gauche) pour un cristal linéaire de paramètre de maille a , constitué de deux atomes par maille de masses m_1 et m_2 couplés par une constante de rappel K (droite).

La vitesse de propagation d'un phonon dans le réseau est donnée par la pente $\partial\omega/\partial k$ correspondant à la vitesse de propagation du son dans le solide. Aux faibles valeurs de k , on remarque que la pente de la branche acoustique est linéaire et que celle de la branche optique est proche de zéro (Figure 1). Par conséquent, les modes de vibrations acoustiques et optiques correspondants, respectivement sondés en diffusion Brillouin et Raman, sont propagatifs dans le premier cas et localisés à l'échelle moléculaire dans le second. La diffusion Brillouin permet donc de sonder les propriétés élastiques du matériau à l'échelle microscopique, tandis que la diffusion Raman permet de sonder la structure de la matière à l'échelle intramoléculaire.

Dans les solides amorphes qui ne présentent pas d'ordre à longue distance, la zone de Brillouin perd de son sens. En conséquence, la relation de dispersion ne peut pas être clairement représentée à l'aide de la Figure 1, mais aux petites valeurs de k on retrouve la distinction phonon optique - phonon acoustique pour les amorphes.

3) La diffusion Raman

a) Stokes et anti-Stokes

La diffusion Raman est le produit d'une interaction entre une onde électromagnétique incidente et un quantum d'énergie de vibration (phonon optique) dans un milieu matériel. L'onde électromagnétique incidente est diffusée par la matière avec changement de longueur d'onde dans toutes les directions de l'espace (diffusion inélastique). On distingue deux processus selon que la longueur d'onde du rayonnement incident augmente ou diminue lors de la diffusion Raman. Lorsqu'un photon incident cède de l'énergie pour créer un phonon dans la matière, l'onde diffusée résultante se nomme onde Stokes et est caractérisée par une longueur d'onde supérieure à celle de l'onde incidente. Si à l'inverse, un photon incident gagne de l'énergie en annihilant un phonon dans la matière, l'onde diffusée résultante se nomme onde anti-Stokes et sa longueur d'onde est inférieure à celle de l'onde incidente. Les diffusions Raman Stokes et anti-Stokes peuvent être représentées simplement dans un schéma en niveaux d'énergie tel que celui de la Figure 2.

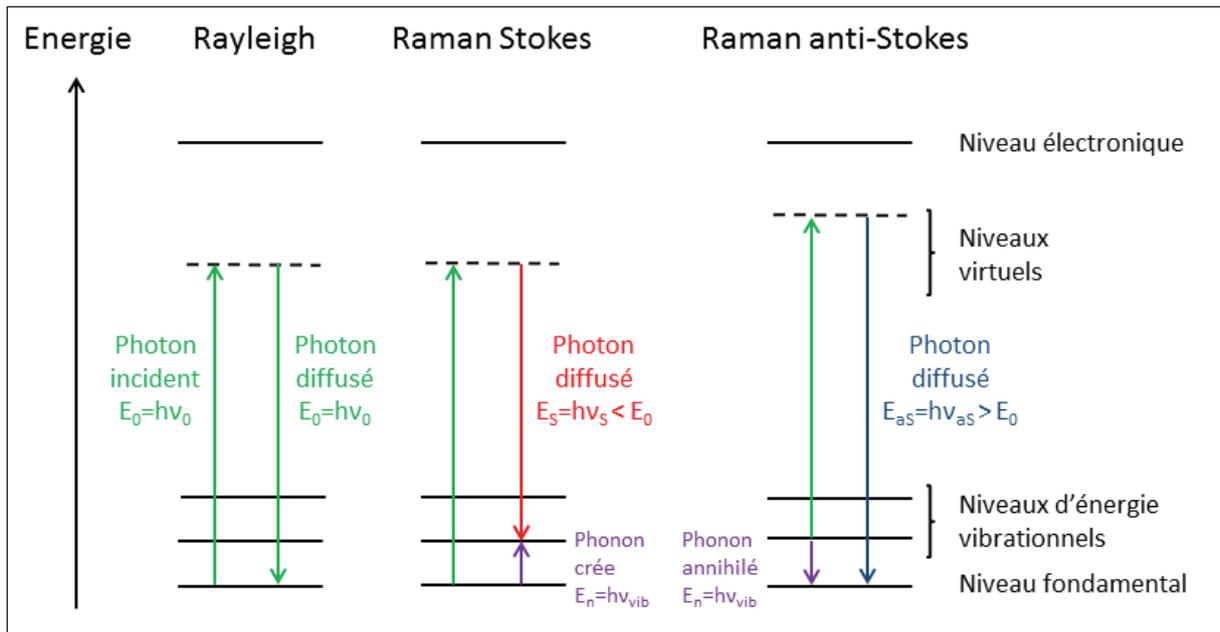


Figure 2 : Diagramme représentant les échanges d'énergies mis en jeu lors des diffusions Rayleigh et Raman.

b) Polarisation

Une approche élémentaire fréquemment rencontrée³ permet de mieux comprendre le phénomène physique responsable de la diffusion Raman : un champ électrique \vec{E} ($V.m^{-1}$) d'une radiation monochromatique incidente de fréquence ν_0 induit dans une molécule étudiée un moment dipolaire \vec{p} oscillant à la fréquence ν_0 . Le moment dipolaire induit \vec{p} (C.m) est dû à la séparation des charges sous l'effet du champ électrique (les électrons se déplacent dans le sens du champ et les noyaux dans le sens opposé) et peut être exprimé en première approximation par la relation :

$$\vec{p} = [\alpha]\vec{E}$$

Avec $[\alpha]$ le tenseur de polarisabilité ($C^2.m^2.J^{-1}$), qui quantifie l'aptitude du champ électrique à séparer les électrons des noyaux dans le référentiel de la molécule concernée.

Si l'on prend en compte le caractère oscillant du champ électrique à la fréquence ν_0 , on obtient une expression du moment dipolaire oscillant :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

$$\vec{p} = [\alpha]\vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

La vibration de fréquence ν_{vib} de la molécule impliquée dans la diffusion Raman fait varier dans le temps le tenseur de polarisabilité suivant une fonction sinusoïdale :

$$[\alpha] = [\alpha]_0 + [\alpha'] \cos(2\pi\nu_{vib} t)$$

Avec $[\alpha]_0$ la polarisabilité de la molécule au repos et $[\alpha']$ l'amplitude de la partie variable de la polarisabilité. Au final, la modulation du moment dipolaire induit donne l'expression suivante :

$$\vec{p} = [\alpha]\vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) = \vec{E}_0([\alpha]_0 + [\alpha'] \cos(2\pi\nu_{vib} t)) \cos(2\pi\nu_0 t)$$

$$\vec{p} = \vec{E}_0 \left([\alpha]_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} [\alpha'] \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t + \frac{1}{2} [\alpha'] \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t \right)$$

On retrouve dans cette expression les trois composantes de la lumière diffusée par une molécule ayant une transition vibrationnelle ν_{vib} . Les termes en $\cos(2\pi\nu_0 t)$, $\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t$, $\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t$, représentent respectivement la diffusion Rayleigh, Raman anti-Stokes et Raman Stokes.

c) Règle de sélection

Tous les modes de vibration ne sont pas actifs en diffusion Raman. Pour que les termes correspondant aux diffusions Stokes et anti-Stokes ne s'annulent pas dans l'équation finale du paragraphe précédent, on doit avoir, en notant Q les coordonnées normales du mode de vibration :

$$[\alpha'] = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \neq 0$$

Une condition nécessaire est donc que le mode de vibration de la molécule doit entraîner une variation de la polarisabilité de la molécule. Certaines vibrations sont inactives en Raman et actives en absorption infrarouge et vice-versa, c'est pourquoi la spectroscopie d'absorption infra-rouge est complémentaire de la spectroscopie Raman.

d) Décalage Raman

Dans un spectre Raman, on représente sur l'axe des abscisses le décalage exprimé en nombre d'onde (cm^{-1}) des composantes Stokes et/ou anti-Stokes par rapport au zéro correspondant à la diffusion élastique (Rayleigh), et sur l'axe des ordonnées, l'intensité Raman diffusée. Les longueurs d'ondes des photons Stokes et anti-Stokes peuvent se calculer à partir du décalage Raman d'après les formules suivantes :

$$\frac{10^7}{\lambda_0} = \frac{10^7}{\lambda_s} + \sigma_{vib} \qquad \frac{10^7}{\lambda_0} = \frac{10^7}{\lambda_{As}} - \sigma_{vib} \qquad [1]$$

λ_0 : longueur d'onde incidente (nm)

λ_s : longueur d'onde Stokes (nm) λ_{As} : longueur d'onde anti-Stokes (nm)

σ_{vib} : décalage Raman (cm^{-1}) correspondant au mode de vibration considéré

e) Intensité Raman et température

Les intensités des rayonnements diffusés Raman Stokes et anti-Stokes sont directement liées à la probabilité qu'une transition vibrationnelle (i.e. création/annihilation d'un phonon) ait lieu. L'intensité de diffusion Raman est proportionnelle à l'intensité laser incidente I_L , au carré du tenseur de polarisabilité α et à la fréquence d'excitation ω à la puissance quatre⁴.

$$I_{Raman} \propto I_L \omega^4 \alpha^2 \quad [2]$$

Le processus anti-Stokes est d'autant plus probable que la population de phonons optiques au niveau d'énergie correspondant est grande dans le matériau étudié. Les phonons sont des bosons et suivent une statistique de Bose-Einstein qui tend vers une statistique de Maxwell-Boltzmann lorsque la température est suffisamment élevée pour s'affranchir des effets quantiques. Les niveaux d'énergies supérieurs à l'énergie du niveau fondamental sont d'autant plus peuplés que la température est élevée. Il en résulte que l'intensité de la diffusion anti-Stokes, qui fait intervenir ces niveaux d'énergie supérieurs, est fortement dépendante de la température et augmente avec celle-ci, contrairement à celle de la diffusion Stokes. Cependant, l'intensité de la raie Stokes est toujours supérieure à celle de la raie anti-Stokes à température ambiante. Expérimentalement, il est donc plus commode de travailler avec la diffusion Raman Stokes lorsque les deux composantes ne sont pas nécessaires. Le rapport des intensités Stokes/anti-Stokes s'exprime à l'aide du facteur de Boltzmann :

$$\frac{I_{As}}{I_S} = \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_{as}} \right)^4 \exp \left[- \frac{hc\sigma_{vib}}{kT} \right] \quad [3]$$

L'équation (3) peut conduire à une mesure de la température absolue^{5,6} ; le fonctionnement des capteurs à fibres optiques Raman répartis de température repose sur ce principe.

4) La diffusion Brillouin

a) Principe physique

L'agitation thermique dans un réseau d'atomes est responsable de la présence, dans des conditions normales de température et de pression, d'un grand nombre de phonons acoustiques de quelques nanomètres de longueur d'onde et se déplaçant sur quelques microns de distance¹. Ces ondes acoustiques génèrent localement des fluctuations de densité et de pression qui entraînent une variation périodique de l'indice de réfraction du milieu donnant naissance à un réseau de diffraction qui se déplace (puisque l'onde acoustique qui l'a engendré se propage). A température ambiante, le nombre de phonons occupant un niveau d'énergie donné est grand devant 1 et une approche classique de la diffusion Brillouin est justifiée. La diffusion Brillouin peut alors être vue comme une diffraction de Bragg d'une onde électromagnétique incidente par une onde acoustique se propageant à la vitesse du son dans un matériau considéré, entraînant un décalage en fréquence par effet Doppler de l'onde électromagnétique diffractée⁷. Cette représentation de la diffusion Brillouin est schématisée Figure 3.

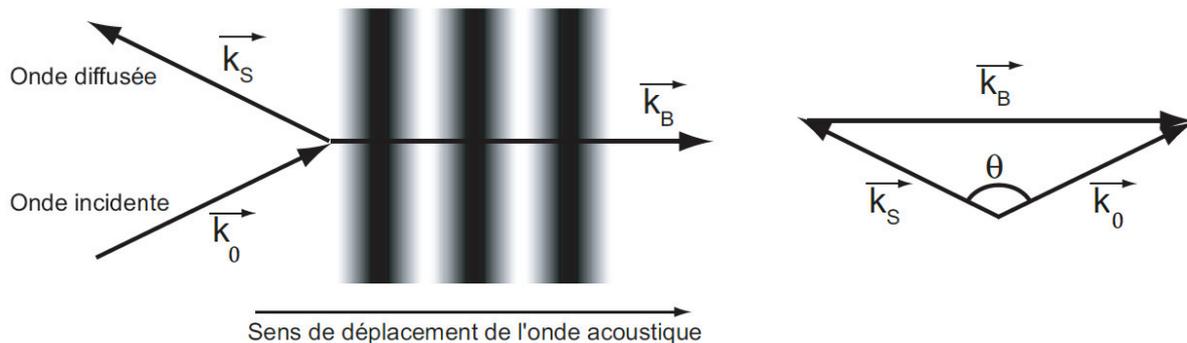


Figure 3 : Représentation schématique de la diffusion Brillouin, une onde lumineuse incidente de vecteur d'onde \vec{k}_0 est diffusée par une onde acoustique de vecteur d'onde \vec{k}_B avec un angle de diffusion θ .⁷

La conservation de la quantité de mouvement est illustrée sur la partie droite de la Figure 3, et impose :

$$\vec{k}_0 = \vec{k}_S + \vec{k}_B$$

$$\|\vec{k}_0\| = \frac{2\pi n}{\lambda_p}; \|\vec{k}_S\| = \frac{2\pi n}{\lambda_s}; \|\vec{k}_B\| = \frac{2\pi}{\lambda_B} = \frac{\Omega}{V_A}$$

Avec Ω la pulsation de l'onde acoustique ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$), et V_A la vitesse de l'onde acoustique ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), k_0 , k_s , k_B , les vecteurs d'ondes incidents, diffusé et de l'onde acoustique (m^{-1})

$$\|\vec{k}_0\|^2 = \|\vec{k}_S + \vec{k}_B\|^2$$

$$\begin{aligned}\|\vec{k}_0\|^2 &= \|\vec{k}_S\|^2 + \|\vec{k}_B\|^2 + 2\vec{k}_S \cdot \vec{k}_B \\ k_0^2 &= k_S^2 + k_B^2 + 2k_S k_B \cos(k_S; k_B)\end{aligned}$$

En utilisant l'approximation $k_S \approx k_0$ ou $\lambda_S \approx \lambda_0$ (i.e. la fréquence des ondes acoustiques est petite devant la fréquence des ondes optiques) et en respectant l'orientation des angles :

$$k_B^2 = -2k_0 k_B \cos(k_S; k_B)$$

$$k_B = -2k_0 \cos\left(-\frac{\theta}{2} - 90\right)$$

$$\Omega = 2k_0 V_A \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

En nommant ν_B la fréquence de décalage Brillouin ($\Omega = 2\pi\nu_B$), on obtient au final son expression :

$$\nu_B = \frac{2nV_A}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

On remarque que la fréquence de décalage Brillouin est fonction de l'angle de diffusion θ et qu'elle est maximale pour $\theta=180^\circ$ et nulle pour $\theta=0^\circ$. Le cas $\theta=180^\circ$ correspond à des vecteurs \vec{k}_0 et \vec{k}_S de même direction et de sens opposés : il s'agit du cas de la rétrodiffusion qui se produit dans les CFO et de la géométrie la plus simple à mettre en œuvre lors d'expériences de spectroscopies. Le cas $\theta=0^\circ$ correspond à des vecteurs \vec{k}_0 et \vec{k}_S de même direction et de même sens : la fréquence de décalage Brillouin est nulle et cela signifie qu'il n'y a pas de diffusion Brillouin vers l'avant. Dans le cas de la rétrodiffusion Brillouin dans un verre de silice pur pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, on obtient :

$$\begin{aligned}\nu_B &= \frac{2nV_A}{\lambda_0} \quad [4] \\ &= \frac{2 \times 1,46 \times 5900}{532 \times 10^{-9}} = 32,4 \text{ GHz}\end{aligned}$$

Cette valeur de fréquence Brillouin est valable pour des conditions normales de pression et de température et varie avec ces deux derniers paramètres. Le fonctionnement des CFO Brillouin répartis de température et de pression/déformation repose sur ces dépendances en pression et en température.

b) Stokes et anti-Stokes

Toujours dans l'approche classique, les processus Stokes et anti-Stokes peuvent être représentés de la façon suivante : l'onde acoustique se propage dans la même direction que l'onde optique incidente (composante Stokes) ou l'onde acoustique et l'onde optique se déplacent en contre-propagation (composante anti-Stokes). Lors de la rétrodiffusion Brillouin, l'onde Stokes aura une fréquence inférieure $\nu_0 - \nu_B$ et l'onde anti-Stokes une fréquence supérieure $\nu_0 + \nu_B$. Ces composantes sont schématisées Figure 4.

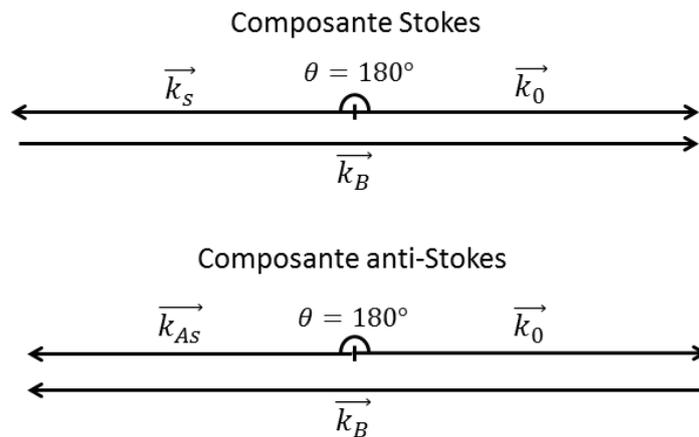


Figure 4 : Conservation de la quantité de mouvement lors de la rétrodiffusion Brillouin Stokes et anti-Stokes.

Les CFO Brillouin ne fonctionnent qu'à partir de la composante Stokes qui est stimulée par un processus non-linéaire permettant d'augmenter grandement le rendement de diffusion Brillouin dans les fibres optiques. Au cours de ce processus de diffusion Brillouin stimulée, la composante anti-Stokes disparaît entièrement au profit de la composante Stokes.

c) Fréquence de décalage Brillouin et modules élastiques

La fréquence de décalage Brillouin ν_B est proportionnelle à la vitesse longitudinale V_L ou transverse V_T du son dans le matériau selon la géométrie de diffusion. Ces vitesses, associées aux valeurs de densité du matériau permettent de remonter au calcul des modules élastiques caractérisant les propriétés élastiques de ce dernier. Les équations suivantes⁸ permettent ainsi, par l'intermédiaire des coefficients du tenseur de rigidité C_{11} et C_{44} , de calculer le module d'Young E (GPa), le module d'incompressibilité volumique B (GPa), le module de cisaillement G (GPa), et le coefficient de poisson ν (sans unité) :

$$\begin{aligned}
 C_{11} &= \rho V_L^2 & C_{44} &= \rho V_T^2 & G &= C_{44} \\
 E &= C_{44} \frac{3C_{11} - 4C_{44}}{C_{11} - C_{44}} & B &= \frac{3C_{11} - 4C_{44}}{3} & \nu &= \frac{E}{2G} - 1
 \end{aligned}$$

5) Les verres silicates

a) Définition

Une définition bien connue du verre pour les spécialistes du domaine est celle donnée par Zarzycky : « un verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ». ⁹ Les verres sont donc des solides non-cristallins, refroidis à partir de la phase liquide suffisamment rapidement pour figer et éviter la cristallisation. Le passage de l'état liquide (caoutchouteux) à l'état solide amorphe (vitreux) a lieu autour d'un intervalle de température centré autour de la température de transition vitreuse T_g inférieure à la température de fusion T_m , si la vitesse de refroidissement est suffisante. Dans le cas contraire, le liquide peut commencer de cristalliser dès que T_m est atteinte (Figure 5.a) et la température reste alors constante pendant une certaine durée, le refroidissement extérieur étant compensé par la chaleur latente de fusion. Dans un second cas (Figure 5.b), le liquide peut se trouver pendant un court intervalle de temps à une température inférieure à la température de fusion, dans un état métastable dit de surfusion, puis soudainement cristalliser. Le cas de la transition vitreuse (Figure 5.c) se présente lorsque le liquide passe directement de l'état surfondu à l'état solide, piégé par sa viscosité qui ne cesse d'augmenter au cours du refroidissement et figeant le désordre structural du liquide.

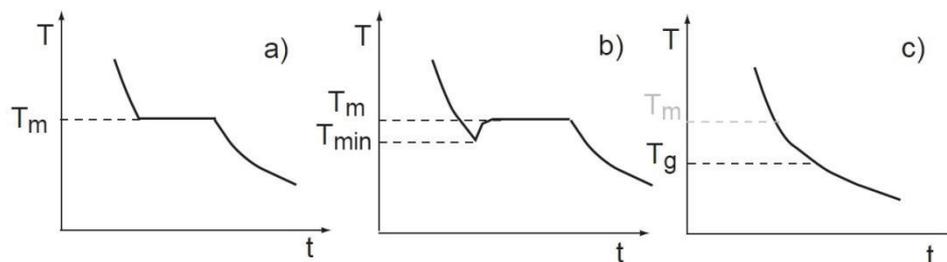


Figure 5 : Trois situations types de solidification à vitesse de refroidissement constante : a) Cristallisation immédiate, b) Cristallisation après surfusion du liquide et c) pas de cristallisation¹⁰

b) Structure du verre et du cristal de silice pur

Dans un cristal, les atomes occupent des positions bien définies dans l'espace pour former un réseau où l'ordre peut être caractérisé à plusieurs échelles. A courte distance (< 1 nm) les atomes constituent un motif qui se répète dans le réseau : les premiers voisins d'un atome donné peuvent donc toujours être connus. A moyenne distance (< 5 nm), le motif après une ou plusieurs opérations de symétrie, forme une maille permettant de reconstituer tout le cristal par translations dans les trois directions de l'espace. A longue distance (> 5 nm), il est au final possible de déterminer les positions relatives de tous les atomes contenus dans un cristal parfait. Les conditions de température et de pression déterminent la phase

qui se forme et l'on recense les différentes phases existantes dans un diagramme de phase. Les phases cristallines de la silice sont recensées¹⁰ dans le diagramme de la Figure 6 :

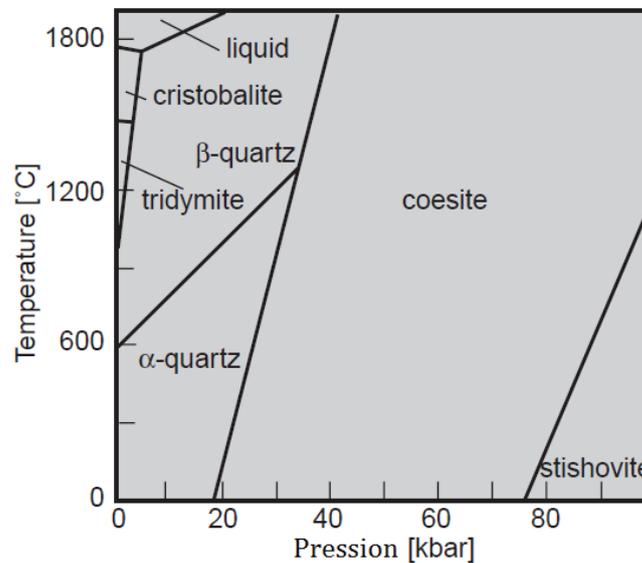


Figure 6 : Diagramme Pression-Température des zones de stabilités des polymorphes de la silice cristalline¹⁰.

Dans les solides amorphes comme les verres, on retrouve un ordre à courte et moyenne distance mais pas d'ordre à longue distance. La structure de la silice amorphe est aujourd'hui bien connue et constitue une référence pour l'étude des verres. De surcroît, la silice amorphe est le constituant majoritaire de la plupart des verres et est utilisée dans de nombreuses applications, notamment le guidage de la lumière par fibres optiques.

Le constituant élémentaire du verre de silice et de la silice cristalline qui se répète à l'infini pour former la structure est le tétraèdre SiO_4 . Les atomes de silicium ayant pour configuration électronique $[\text{Ne}]3s^23p^2$ forment en présence d'atomes d'oxygène de degré d'oxydation -2 une hybridation sp^3 conduisant à des orbitales en forme de tétraèdre.

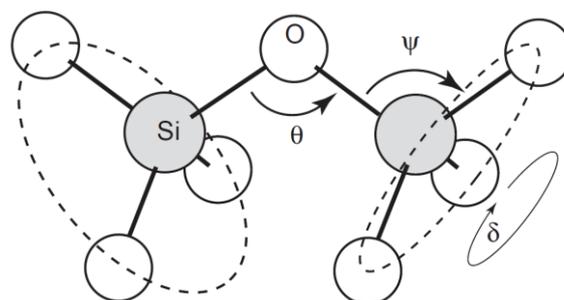


Figure 7 : Schéma de deux tétraèdres SiO_4 reliés par un atome d'oxygène pontant¹⁰.

Ces tétraèdres SiO_4 sont reliés les uns aux autres par les atomes d'oxygène et forment à eux tous une structure organisée ou non selon que le matériau est cristallin ou amorphe. Dans le cas de la silice amorphe pure, le modèle de Zachariasen-Warren¹¹ aboutit à des distributions de valeurs d'angles et de longueurs suivantes :

- Une distribution étroite de longueurs de liaison Si-O centrée en $d_{\text{Si-O}}=0,161$ nm
- Une distribution étroite des angles O-Si-O centrée en $\Psi=109,5^\circ$
- Une large distribution des angles Si-O-Si comprise entre 120 et 180° et centrée en $\theta=144^\circ$
- Une distribution équiprobable des angles diédraux δ

Dans ce modèle de la silice amorphe, tous les atomes de silicium sont tétra-coordonnés et chaque atome d'oxygène est lié aux deux atomes de silicium (oxygène pontant ou bridging oxygen BO). Pour se représenter le réseau amorphe étendu sur un volume plus important, une visualisation en coupe dans un plan quelconque est un bon repère : on y retrouve des cycles de différentes tailles faisant intervenir de 3 à 12 tétraèdres. Cette représentation en cycles a été observée expérimentalement¹² sur des bicouches de silice. Cependant, il faut garder à l'esprit que, pour un échantillon volumique, les cycles ne sont pas alignés selon un plan mais peuvent présenter un angle entre eux. La Figure 8 illustre cette description dans un plan de la structure de la silice amorphe et la compare avec celle de la cristoballite, un des polymorphes de la silice cristalline dont le domaine de stabilité est obtenu pour des températures élevées (Figure 6).

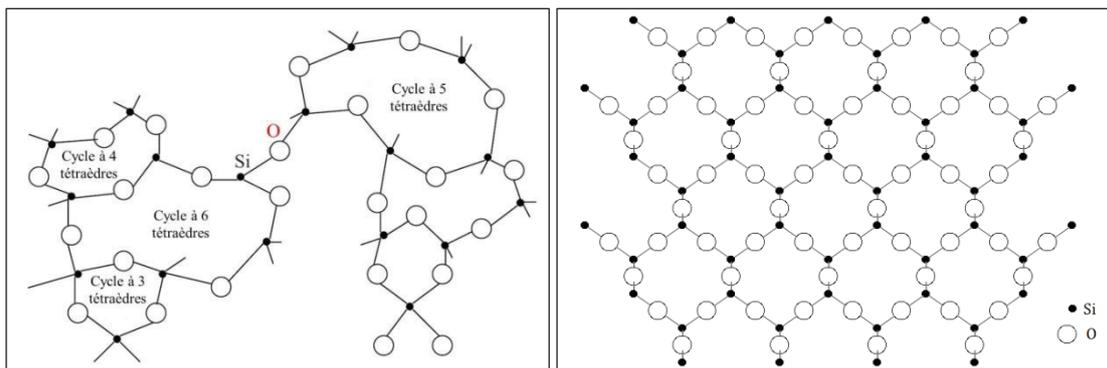


Figure 8 : A gauche : Représentation schématique des cycles dans le verre de silice (modèle de Zachariasen). A droite : structure de la cristoballite.

Le degré de polymérisation caractérisant la connectivité tridimensionnelle du verre de silice, fonction de la proportion d'oxygènes pontants et de cations tétra-coordonnés dans le verre, est maximal dans la silice pure et vaut 100%. La statistique des cycles dans le verre de silice pur est caractérisée par un maximum de population des cycles à 5 et 6 tétraèdres.

c) Oxydes modificateurs et intermédiaires

Il est possible de contrôler le degré de polymérisation des verres silicatés, et ce contrôle permet de modifier leurs propriétés physiques ou mécaniques, comme leur température de transition vitreuse ou de fusion, leur dureté, leur coefficient d'expansion thermique, leur module de compressibilité... Pour cela, on a recours à des oxydes modificateurs ou des oxydes intermédiaires qui modifient localement la structure interne du réseau de silice, et ce proportionnellement à leur concentration. Par exemple, les oxydes à base d'alcalins et d'alcalino-terreux tels que CaO ou Na₂O sont modificateurs car, incorporés dans une matrice de silice, ils tendent à dépolymériser le réseau. Dans le cas de Na₂O, la proximité de cations Na⁺ aux atomes d'oxygène du réseau de silice engendre la formation de liaisons Si-O⁻; ces atomes d'oxygène n'assurent alors plus la liaison entre deux tétraèdres SiO₄ et sont qualifiés de « non-pontants » (NBO pour non-bridging oxygen). La répartition de ces oxydes modificateurs dans le réseau de silice a déjà été discutée dans la littérature, et tandis que certains modèles¹³ supposent une répartition aléatoire des cations Na⁺ dans le réseau, d'autres modèles¹⁴ se basant sur des observations expérimentales suggèrent que les cations Na⁺ se répartissent en clusters de manière à former des tunnels, appelés canaux de Greaves (Figure 9). Il est par conséquent possible d'observer, sous l'effet d'une trop grande élévation de température, de la démixtion dans les verres contenant du sodium. L'homogénéité des propriétés mécaniques et physiques locales d'un verre au sodium est dépendante de la répartition des ions sodium dans le réseau de silice.

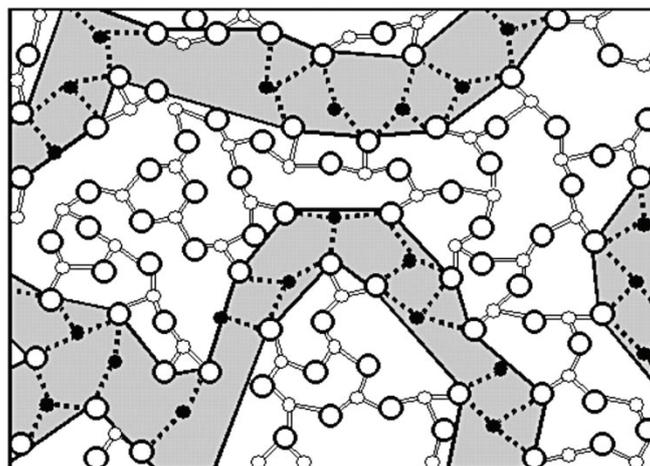


Figure 9 : Modèle des canaux de Greaves¹⁴ dans un verre de silice dépolymérisé par l'ajout de sodium. La partie grisée représente le regroupement des atomes de sodium formant les canaux.

D'autres oxydes comme Al₂O₃ ou TiO₂ sont dits intermédiaires car ils peuvent jouer le rôle de formateurs ou de modificateurs de réseau selon la composition du verre. Dans un verre sodium-silice où le réseau est partiellement dépolymérisé l'ajout d'Al₂O₃ va provoquer la repolymérisation du réseau : les cations Al³⁺ seront tétra-coordonnés à des atomes d'oxygènes non-pontants, avec au voisinage immédiat un cation Na⁺ pour

compenser la charge négative excédentaire. Les mécanismes responsables de ces changements de structures sont illustrés dans la Figure 10.

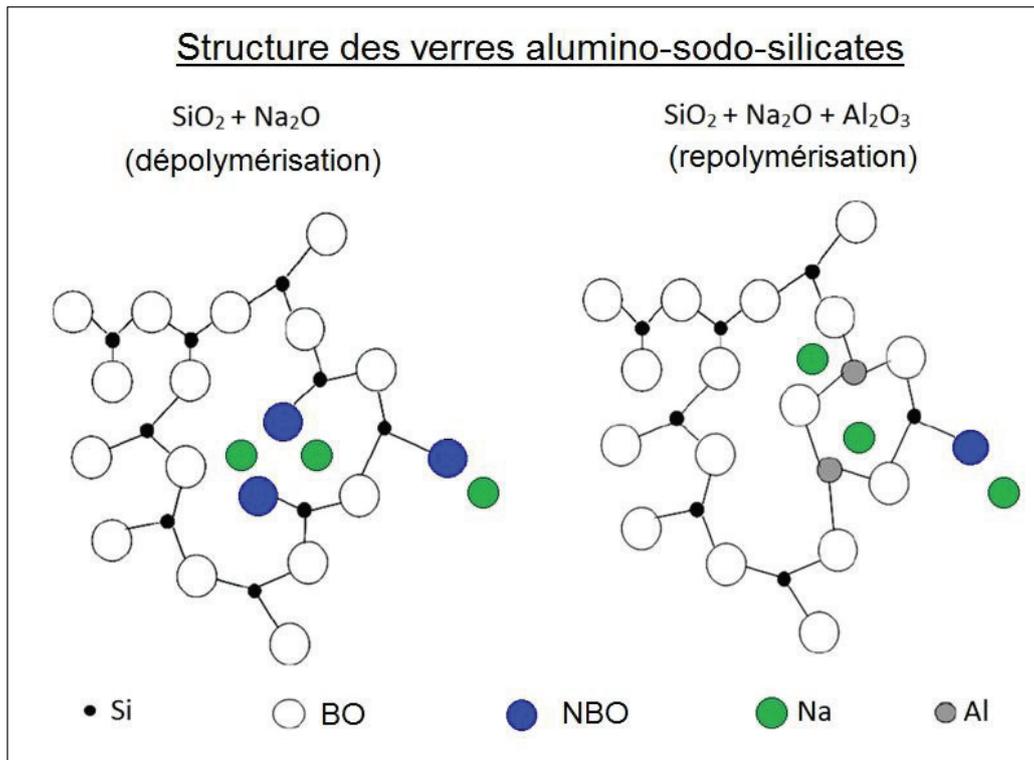


Figure 10 : Représentation dans le plan des modifications structurales induites dans un verre de silice par l'ajout de Na_2O (gauche) puis de Al_2O_3 (droite).

L'ajout d'aluminium aux verres sodium-silice a pour conséquence d'améliorer leurs propriétés mécaniques et leur durabilité chimique. Le cas de l'introduction d' Al_2O_3 en excès par rapport à Na_2O ($\% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{Na}_2\text{O} > 1$) forme la catégorie des verres péralumineux, et l'interprétation de la structure de tels verres est plus délicate. Des résultats de dynamiques moléculaires¹⁵ indiquent que l'ajout d'oxyde Al_2O_3 en excès ($1 < \% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{Na}_2\text{O} < 1,5$) induit en majorité la formation d'espèce AlO_4 avec des cations aluminium tétra-coordonnés, et l'augmentation du nombre de « triclusters » qui sont des atomes d'oxygènes connectés à 3 ions formateurs de réseau. Il est également souligné que la concentration en cations aluminium adoptant la coordinence 6, c'est-à-dire jouant le rôle de modificateur de réseau et dépolymérisant le réseau, est négligeable. Le degré de polymérisation des verres SiO_2 - Na_2O - Al_2O_3 est croissant avec l'addition d'oxydes Al_2O_3 et cela est toujours vrai au-delà du point d'équivalence ($\text{Al}/\text{Na}=1$) si la population de NBO n'a pas complètement disparu dans la région des verres péralumineux.

d) Effets de la pression et de la température sur la structure de la silice amorphe : l'anomalie élastique

Lorsqu'il est soumis à des faibles variations de pression ou de température entraînant de petites déformations élastiques, le verre de silice pur présente un comportement anormal : il devient plus compressible lors d'une augmentation de pression et il se rigidifie lorsque la température augmente. Ces comportements anormaux, illustrés par l'évolution des modules élastiques de la silice avec la pression et la température dans la Figure 11, sont regroupés sous le terme générique d'anomalie élastique de la silice.

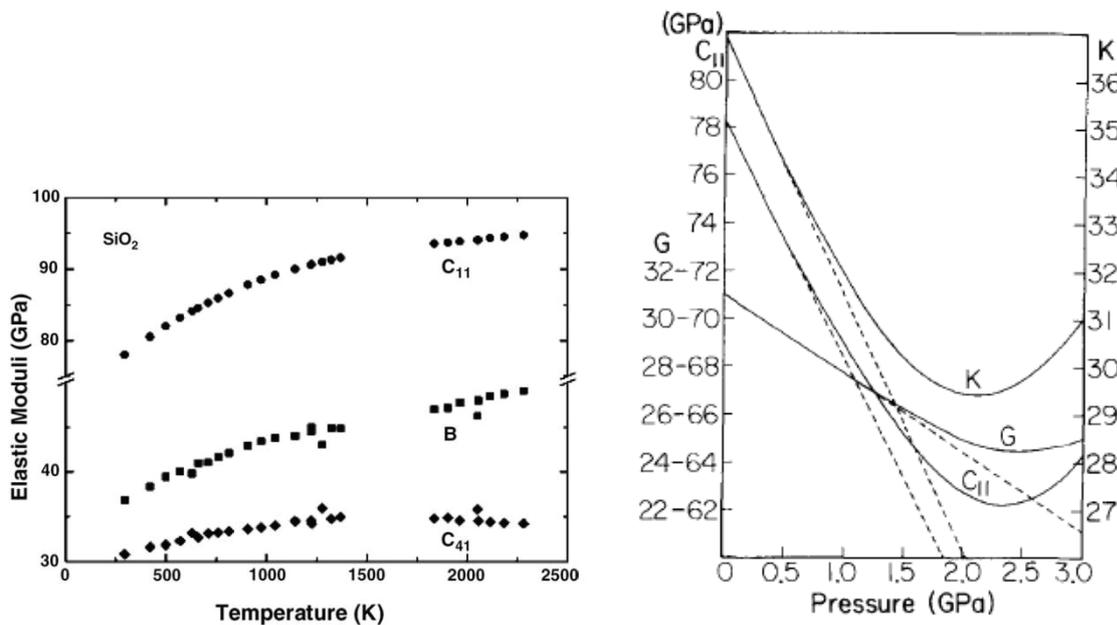


Figure 11 : Evolution des modules élastiques du verre de silice avec une élévation de température (gauche) d'après expériences¹⁶ et une augmentation de la pression¹⁷ (droite).

Cette anomalie s'explique au niveau structural, en partie par le changement de conformation des cycles à 6 tétraèdres, existant sous deux formes, α et β , tels qu'observés dans la cristobalite. Des simulations par dynamique moléculaire ont montré que les cycles à 6 tétraèdres sont majoritairement présents dans le verre de silice pur pour des conditions normales de pression et de température¹⁸. Dans la cristobalite, les cycles α sont caractérisés par une densité plus élevée que celle des cycles β mais par des modules élastiques plus faibles. Dans le cas du verre de silice, ce raisonnement basé sur un mécanisme de changement de conformation d'une structure plus rigide vers une structure moins rigide est conservé, bien qu'il ait été à l'origine observé dans la cristobalite. Ainsi lors d'une compression du verre de silice, il a été suggéré¹⁶ que la diminution des angles Si-O-Si pouvait mener à une rotation abrupte des cycles à 6 tétraèdres de la conformation β vers la conformation α (Figure 12), induisant une diminution des modules élastiques jusqu'à environ 2,5 GPa.

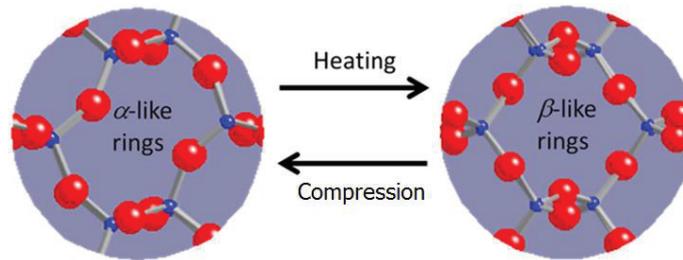


Figure 12 : Conformation α et β des cycles à 6 tétraèdres dans le verre de silice, d'après référence⁸.

La conformation α présente effectivement moins de symétrie dans l'orientation des liaisons que la conformation β permettant une compression plus facile et l'obtention d'une structure plus souple. Inversement, lors d'une augmentation de température, la structure deviendrait plus rigide par un mécanisme analogue au changement de conformation $\alpha \rightarrow \beta$, qui augmentent la rigidité de la structure et surcompensent les effets anharmoniques responsable du ramollissement de la structure⁸.

6) Propriétés optiques des nanoparticules métalliques

a) Structure en bandes dans les métaux

i) Niveau de Fermi

Un métal massif aux dimensions macroscopiques rassemble des milliards d'atomes tandis qu'une nanoparticule métallique de quelques dizaines de nanomètres n'en compte plus que quelques milliers¹⁹. Dans le cas d'un atome de métal isolé, la structure électronique présente des états d'énergie discrets mais en présence de nanoparticules métalliques de taille suffisante ($>2\text{nm}$), le recouvrement des orbitales atomiques résulte en un élargissement des niveaux électroniques discrets formant alors des bandes d'énergies avec une densité continue d'état. Les électrons sont des fermions et la répartition des niveaux d'énergie électronique suit la statistique de Fermi-Dirac fonction de la température. Lorsque la température d'un métal tend vers 0K, on distingue la plus haute bande d'énergie, dite de conduction, qui est partiellement occupée par des électrons provenant des orbitales atomiques périphériques. Ces électrons sont délocalisés et peuvent être considérés comme des particules quasi-libres baignant dans un réseau d'ions positifs. Ils participent aux phénomènes de conduction électrique et thermique du métal. Le plus haut niveau d'énergie occupé par des électrons, situé dans la bande de conduction pour les métaux, est le niveau de Fermi E_F où les électrons se déplacent à la vitesse de Fermi v_F . La première bande entièrement remplie située sous la bande de conduction se nomme bande de valence, et ces bandes sont séparées par une bande d'énergie interdite où aucun électron ne peut se

trouver. Dans le cas de l'or, la bande de valence provient des orbitales atomiques 5d et la bande de conduction de l'hybridation des orbitales 6s et 6p, Figure 13.

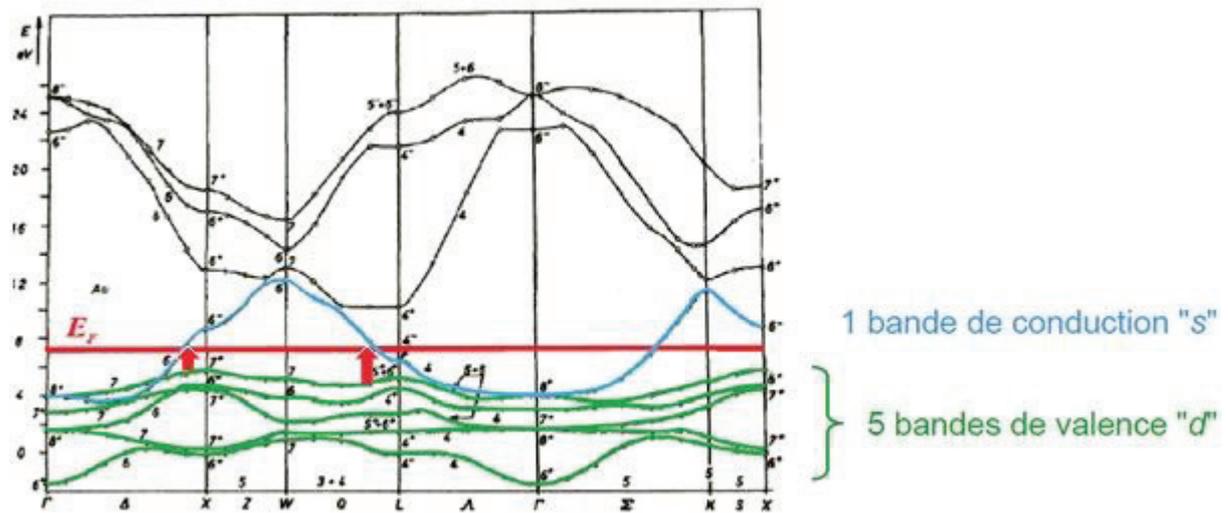


Figure 13 Diagramme de dispersion représentant les bandes 5d et 6sp de l'or.²⁰

Il est à remarquer que contrairement aux métaux, le niveau de Fermi des matériaux semi-conducteurs et isolants se situe dans la bande d'énergie interdite (gap), donc à 0K la bande de conduction est vide et la bande de valence est remplie.

ii) Transitions inter et intrabandes

Quand un métal interagit avec la lumière, un photon d'énergie $h\nu$ peut être absorbé et permettre à un électron de transiter vers un niveau d'énergie supérieur vacant, c'est-à-dire situé dans la bande de conduction. Ces transitions électroniques peuvent avoir lieu au sein de la bande de conduction, il s'agit alors de transitions intrabandes qui correspondent aux énergies du visible ou de l'infrarouge. Ces transitions peuvent aussi se produire entre une bande de valence et la bande de conduction : il s'agit alors de transitions interbandes (Figure 14).

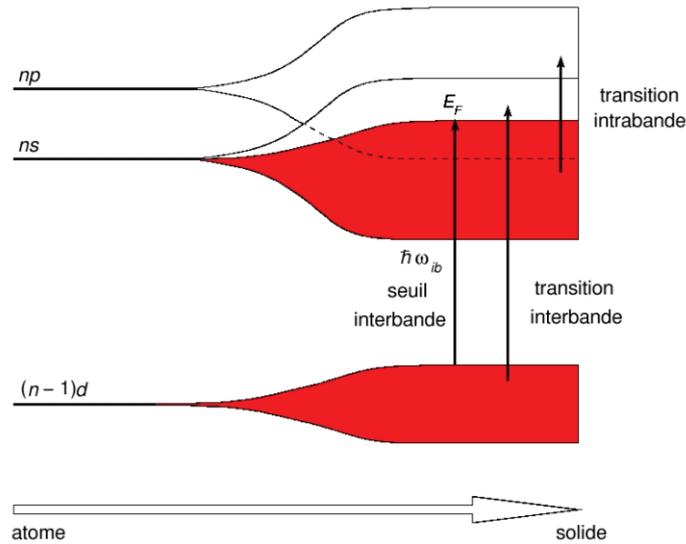


Figure 14 : Schéma représentant l'évolution des niveaux électroniques $(n-1)d$, ns et np caractéristiques des atomes de métaux nobles, vers les bandes d'énergie de valence et de conduction du solide massif. Les deux types de transitions reportés (intrabande et interbande) peuvent correspondre à des énergies de photons appartenant au domaine du visible ou du proche UV. $\hbar\omega_{ib}$ désigne l'énergie du seuil des transitions interbandes²¹.

L'énergie seuil des transitions interbandes, définie comme l'intervalle d'énergie entre le plus haut niveau occupé dans la bande de valence et le niveau de Fermi²², est situé dans l'UV pour l'argent ($\hbar\omega_{ib}\approx 4$ eV, $\lambda_{ib}\approx 310$ nm) et dans le domaine du visible pour l'or ($\hbar\omega_{ib}\approx 1,9$ eV, $\lambda_{ib}\approx 650$ nm)²³. La réponse optique des métaux peut-être entièrement décrite par leur fonction diélectrique relative $\epsilon(\omega)$, quantité adimensionnelle caractéristique du métal traduisant sa structure électronique. Lorsqu'un métal est soumis à un champ électromagnétique externe $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$, il se polarise sous l'effet de celui-ci. Sa polarisation macroscopique (C/m^2) correspondant à la densité de dipôles électriques présents dans le métal est donnée par $\vec{P} = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}$, avec ϵ_0 la permittivité du vide et $\chi(\omega)$ la susceptibilité électrique du métal. La fonction diélectrique des métaux est reliée à la susceptibilité électrique par la relation $\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$. La fonction diélectrique définie sous forme complexe $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, permet de tenir compte des pertes liées aux phénomènes d'absorption du métal par l'intermédiaire de la partie imaginaire. Elle est directement reliée à l'indice complexe de réfraction par la relation $n = \eta + i\kappa = \sqrt{\epsilon}$, avec η l'indice de réfraction et κ le coefficient d'extinction.

iii) *Modèle de Drude*

Le modèle de Drude datant de 1900 a permis de décrire correctement les propriétés du métal comme la conductivité électrique, la conductivité thermique, l'effet Hall. Il convient également pour décrire les propriétés optiques des métaux simples. Dans ce modèle, on fait l'hypothèse que les électrons de conduction sont des particules indépendantes et quasi-libres. Ces électrons oscillent à une fréquence caractéristique appelée fréquence plasma et

donnée par la relation suivante $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}}$ où n est la densité d'électrons, e et m la charge et la masse de l'électron respectivement. Il résulte de la quantification de ces « ondes plasma » une quasi-particule nommée plasmon. Lorsque le métal est soumis à un champ électromagnétique extérieur, les électrons de conduction oscillent suivant ce champ et des collisions peuvent se produire avec d'autres électrons, des ions fixes du réseau hôte ou des défauts, à une fréquence caractéristique. Une onde EM dont la fréquence est inférieure à la fréquence plasma sera fortement réfléchiée par le métal et seules les ondes de fréquences supérieures à ω_p pourront pénétrer dans celui-ci. La fonction diélectrique de Drude $\epsilon^D(\omega)$ peut être déduite du calcul de la polarisation du métal et correspond à la contribution des électrons de conduction à la fonction diélectrique totale du métal.

Dans le cas des métaux nobles, il est nécessaire d'ajouter un terme à la fonction diélectrique de Drude pour décrire correctement les propriétés optiques du métal, afin de prendre en compte la polarisation des électrons de cœur. La fonction diélectrique totale s'écrit alors $\epsilon = \epsilon^D + \epsilon^{IB} - 1$ avec ϵ^{IB} la contribution des électrons de cœur (majoritairement ceux de la bande d) à la polarisabilité du métal par l'intermédiaire des transitions interbandes.

b) Résonance plasmon de surface localisée dans les nanoparticules métalliques

i) Sections efficaces

La lumière est absorbée et diffusée par les particules métalliques de petites tailles devant la longueur d'onde incidente. L'absorption correspond à une dissipation de l'énergie par dégagement de chaleur tandis que la diffusion correspond à une réémission du rayonnement sans changement de longueur d'onde dans toutes les directions de l'espace. Dans le cas d'une particule sphérique plongée dans un milieu homogène transparent de fonction diélectrique ϵ_m et d'une onde EM plane incidente $\vec{E}_i = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$ d'intensité $I_0 = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \sqrt{\epsilon_m} E_0^2$ (W.m^{-2}), les sections efficaces d'absorption σ_{abs} et de diffusion σ_{diff} (m^2) sont définies comme le rapport entre la puissance absorbée P_{abs} , respectivement diffusée P_{diff} (W), et l'intensité de l'onde incidente :

$$\sigma_{abs} = \frac{P_{abs}}{I_0} \quad \sigma_{diff} = \frac{P_{diff}}{I_0}$$

La section efficace d'extinction peut alors être définie comme la somme des sections efficaces d'absorption et de diffusion et caractérise la puissance totale perdue en champ lointain après le passage de l'onde sur la particule.

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}$$

La réflexion est négligeable dans le cas des nanoparticules mais redevient significative dans le cas de couches métalliques formées d'une agrégation de nanoparticules telles qu'étudiées dans ce travail.

ii) Fréquence de résonance plasmon

Dans une nanoparticule, le confinement diélectrique engendre la résonance plasmon de surface localisée (LSPR) à des fréquences situées dans le domaine de l'UV-Visible pour les métaux nobles, due à des oscillations collectives des électrons de conduction du métal. Lorsque la taille des particules métalliques est petite devant la longueur d'onde du rayonnement EM incident, on peut considérer que le champ électrique créé à l'intérieur de la particule est spatialement uniforme et vaut $\vec{E}_{int} = \frac{3\varepsilon_m}{(\varepsilon + 2\varepsilon_m)} \vec{E}_i(t)$. Le champ électrique externe est la somme du champ incident et de celui créé par un dipôle fictif qui s'exprime de la manière suivante :

$$\vec{p}(\omega, t) = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m R^3 \frac{(\varepsilon - \varepsilon_m)}{(\varepsilon + 2\varepsilon_m)} \vec{E}_i(t) = \alpha(\omega) \vec{E}_i(t)$$

α est la polarisabilité du métal

Cette approximation valable dans le cas des petites particules est appelée approximation dipolaire. Dans le cadre de cette approximation, les sections efficaces d'absorption et de diffusion sont fonctions des grandeurs suivantes :

$$\sigma_{abs}(\omega) \propto \frac{1}{\lambda} \times \frac{4}{3} \pi R^3 \times \frac{1}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m}$$

$$\sigma_{diff}(\omega) \propto \frac{1}{\lambda^4} \times \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)^2 \frac{1}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m}$$

A la fréquence de résonance plasmon, l'équation $\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m = 0$ est satisfaite. Des valeurs négatives $\varepsilon_1(\omega) < 0$ sont requises pour cela, et cette condition est remplie par les métaux nobles dans le domaine UV-visible. Les sections efficaces d'absorption et de diffusion σ_{abs} et σ_{diff} sont exaltées (Figure 15) mais dans l'approximation dipolaire ($R \ll \lambda$), σ_{diff} est négligeable devant σ_{abs} et l'extinction est alors complètement dominée par l'absorption.

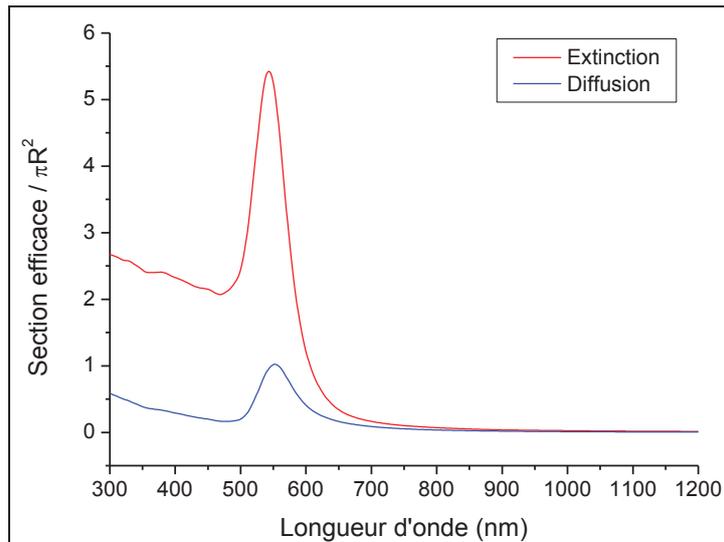


Figure 15 : Solution de Gustav Mie des équations de Maxwell d'une nanoparticule d'or sphérique de rayon $R = 25$ nm plongée dans un milieu extérieur d'indice 1,46. A la fréquence de résonance plasmon, la section efficace d'extinction est exaltée.²⁴

Pour des particules plus grosses ne permettant pas de se placer dans le cadre de l'approximation dipolaire, les variations spatiales du champ électrique à l'intérieur de la particule doivent être prises en compte et induisent une distribution plus complexe des charges à la surface de la particule, conduisant à des modes de résonances multipolaires.

La fréquence de résonance plasmon est fonction de l'indice du milieu extérieur relié à la fonction diélectrique ϵ_m . Lorsque l'indice du milieu extérieur augmente, la fréquence de résonance plasmon est décalée vers le rouge, et inversement, elle est décalée vers le bleu lorsque l'indice du milieu extérieur diminue.

iii) Effets de forme et taille sur la fréquence de résonance plasmon

La forme des nanoparticules a une importante influence sur les fréquences de résonances plasmon et l'allure de la bande plasmon. La Figure 16 met en évidence l'évolution des fréquences de résonance plasmon longitudinales et transverses de nano-bâtonnets d'or en fonction du facteur de forme, se définissant comme le rapport entre les longueurs du grand et petit axe du bâtonnet. On peut voir que la fréquence de résonance longitudinale diminue (la longueur d'onde augmente) avec l'augmentation du facteur de forme, c'est-à-dire pour des bâtonnets de forme plus allongés.

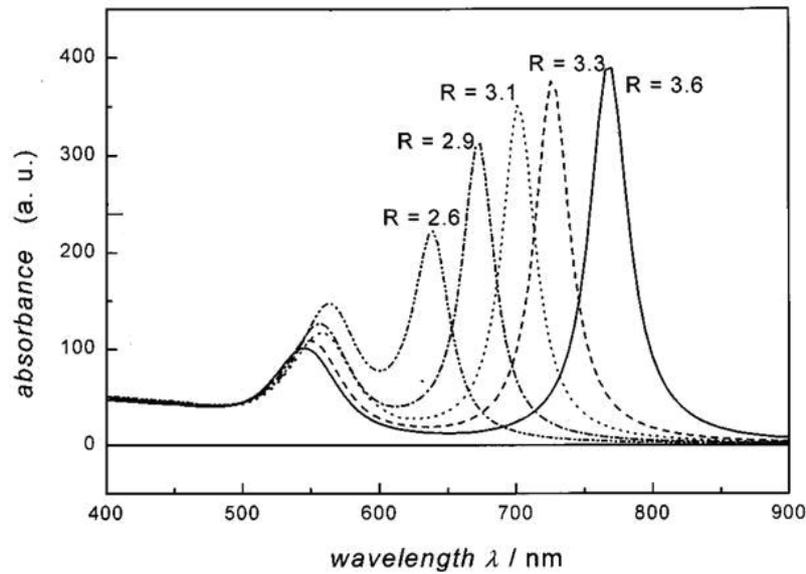


Figure 16 : Evolution de la fréquence de résonance plasmon de nanoparticules d'or avec leur facteur de forme, calculs d'après référence²⁵.

La taille des nanoparticules a également un impact sur la fréquence de résonance plasmon : les petites nanoparticules (<5nm) font intervenir des effets quantiques liés à leur taille tandis que la dépendance de la fonction diélectrique des grosses nanoparticules (plusieurs centaines de nanomètres) avec la taille est négligeable. Pour les nanoparticules de taille intermédiaire, la fréquence de résonance plasmon du mode dipolaire diminue peu avec la taille alors que les modes multipolaires apparaissent à plus basses fréquences. Par exemple, le mode quadrupolaire d'une sphère d'argent plongée dans le vide est mesurable pour un rayon de 60 nm²⁶.

c) Résonance plasmon de surface dans les films continus métalliques (surface plasmon polariton ou plasmon propagatifs)

La première observation documentée de plasmon de surface remonte à l'année 1902, lorsque Wood illumina un réseau de diffraction métallique avec de la lumière polychromatique et remarqua de fines bandes noires dans le spectre de la lumière diffractée, mises alors sur le compte d'anomalies. Les travaux de Fano ont permis par la suite d'expliquer ces anomalies par l'excitation d'ondes EM de surface du réseau métallique. Il a fallu attendre 1968, pour que Otto, puis Kretschmann et Raether introduisent le concept de plasmon de surface et initient leur étude dans le cadre de l'optique moderne²⁷.

Pour mieux comprendre le phénomène de plasmon de surface propagatif ou délocalisé, ou encore surface plasmon polariton (SPP), prenons le cas d'une simple interface métal-diélectrique, plane et infinie dans deux directions de l'espace. La fonction diélectrique complexe du métal est donnée par $\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$ et celle du diélectrique est donnée par ϵ_d . La partie imaginaire de la fonction diélectrique du métal caractérise l'absorption par ce dernier.

La résolution des équations de Maxwell pour un tel système conduit à l'obtention d'un mode propre de propagation transverse magnétique (TM), c'est-à-dire tel que le champ magnétique est orthogonal à la direction de propagation. Cette onde de surface se déplaçant le long de l'interface métal-diélectrique est un plasmon de surface issu du couplage entre une onde électromagnétique se propageant dans le diélectrique et l'oscillation collective des charges libres à la surface du métal.

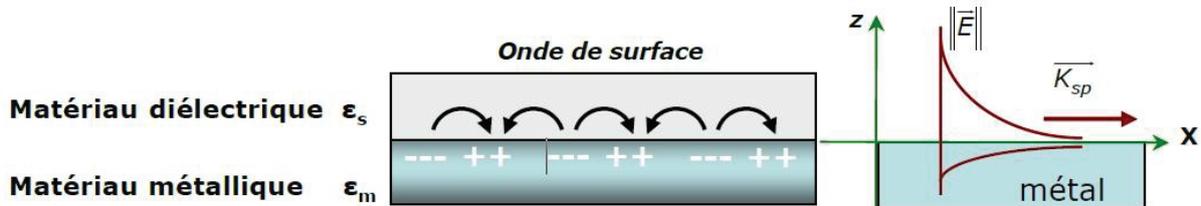


Figure 17 : Représentation schématique de plasmon polariton de surface (SPP) se propageant à l'interface entre un métal et un diélectrique avec pour vecteur d'onde K_{sp} , le champ électrique subi une décroissance exponentielle de part et d'autre de l'interface, d'après référence²⁸.

Ce plasmon de surface est caractérisé par une longueur de propagation L , définie par la distance parcourue par le plasmon avant que son énergie ne soit atténuée d'un facteur $1/e$. Cette longueur L dépend intrinsèquement de la nature du métal et de la longueur d'onde de résonance plasmon, et prend typiquement des valeurs comprises entre 0,6 et 50 μm pour l'or dans la gamme 550-1000 nm ²⁷.

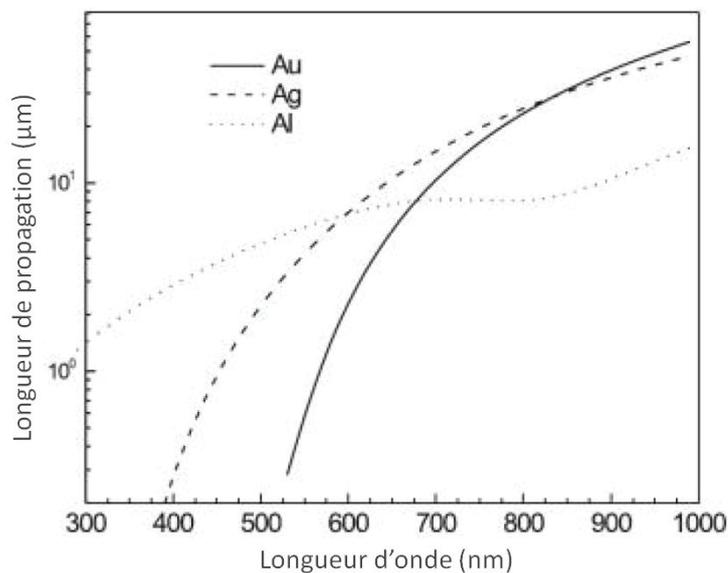


Figure 18 : Evolution de la longueur de propagation des SPP avec la longueur d'onde à l'interface entre l'or (trait plein), l'argent (pointillés épais) et l'aluminium (pointillés fins) et un milieu diélectrique d'indice 1,32 d'après référence²⁷.

Le champ électromagnétique généré par le plasmon de surface atteint sa valeur maximale à l'interface métal-diélectrique et décroît perpendiculairement de chaque côté de l'interface, dans chacun des deux milieux. Ce champ est donc caractérisé par une profondeur de pénétration dans chacun des deux milieux, défini comme la distance à l'interface où l'amplitude du champ est atténuée d'un facteur $1/e$. La Figure 19 donne l'exemple d'une

interface entre de l'or et un diélectrique d'indice 1,32, le champ pouvant pénétrer dans le milieu diélectrique à une profondeur de plusieurs centaines de nanomètres.

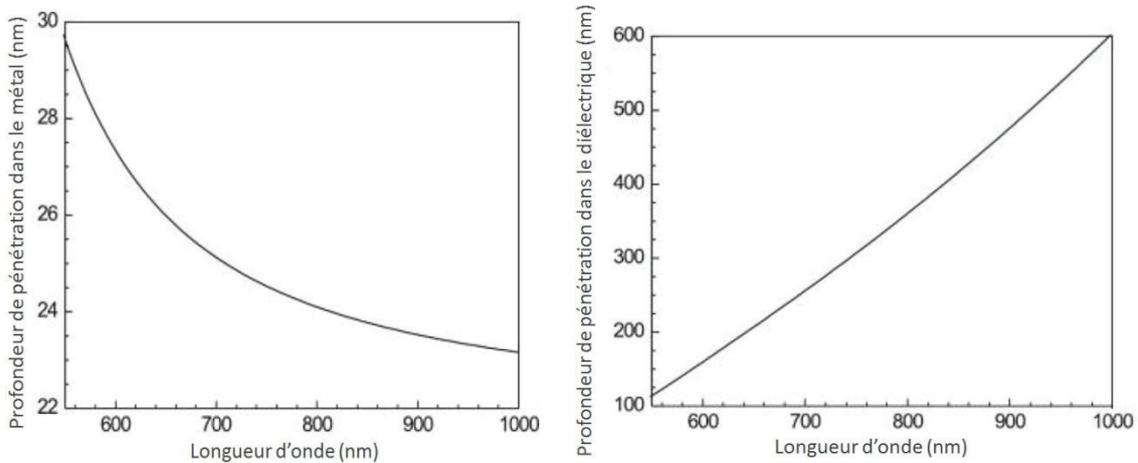


Figure 19 : Evolution de la profondeur de pénétration du champ électrique généré par le passage d'un SPP à l'interface entre l'or et un milieu diélectrique d'indice 1,32, avec la longueur d'onde, côté métal (gauche) et côté diélectrique (droite). D'après référence²⁷

Pour permettre l'excitation de plasmons de surface propagatifs à l'interface métal diélectrique dans le cas décrit ci-dessus, il faut qu'il y ait accord de phase entre les vecteurs d'onde de l'onde électromagnétique se propageant librement dans le milieu diélectrique incident et le vecteur d'onde du plasmon de surface. Ces conditions s'obtiennent par la résolution des équations de Maxwell appliquées aux ondes de surface à l'interface plane entre un milieu métallique et un milieu diélectrique. Les relations de dispersion obtenues $\omega=f(k)$ permettent de prédire les valeurs de k autorisant le couplage de la lumière avec le plasmon de surface.

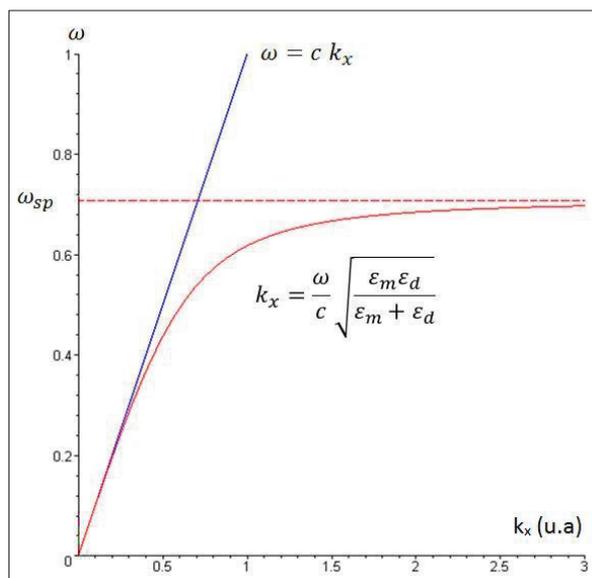


Figure 20 : Relation de dispersion des plasmons de surface (rouge) et de la lumière incidente au travers du milieu diélectrique (bleu).

Dans le cas d'une onde EM incidente qui atteindrait une surface métallique parfaitement plane, l'accord de phase et le couplage est impossible comme en témoigne l'absence d'intersection entre le cône de lumière (courbe bleue Figure 20) et la relation de dispersion des plasmons de surface, il ne peut donc pas y avoir excitation de plasmon de surface.

Néanmoins, le couplage des photons avec les plasmons propagatifs de surface peut être réalisé au moyen de milieux de couplage comme des prismes (configuration Otto et Kretschmann) ou des réseaux permettant de modifier respectivement les composantes des vecteurs d'onde des photons ou des plasmons de surface. De simples défauts de surface isolés comme des rainures, des fentes, des protubérances ou de la rugosité de surface peuvent également permettre le couplage entre un photon et un plasmon de surface. De plus, lorsqu'un plasmon de surface se propage le long d'une surface rugueuse, il peut devenir radiatif à cause de la diffusion alors que ce n'est pas le cas le long d'une interface plane. Ces deux dernières considérations sont particulièrement intéressantes pour l'interprétation des résultats obtenus au cours de ce travail.

7) Diffusion Raman exaltée de surface (SERS)

Le SERS a été découvert en 1974 par Fleischmann lors d'une expérience sur une électrode rugueuse d'argent avec de la pyridine adsorbée en surface. Les expérimentateurs observent alors une augmentation considérable de l'intensité des pics du spectre Raman de la pyridine. Depuis cette date, la recherche a été très active sur le sujet et continue de l'être. Progressivement, les mécanismes responsables de cette exaltation ont été élucidés ; on comprit d'abord l'importance des propriétés du substrat métallique et les premiers modèles faisant intervenir la résonance plasmon de surface (SPR) émergent vers 1977 (Albrecht, Creighton, Van Maire, Otto, Moskovits). Dans les années 1990, les premières expériences sur des molécules isolées sont menées sur des effets de résonances avec des molécules (cristal violet, Rhodamine 6G) introduites dans une solution colloïdale (Kneipp).

Les spectres SERS observés sont fonction d'une multitude de variables qui rendent l'interprétation complexe et il faut rarement s'attendre à obtenir seulement et aisément une augmentation de l'intensité de la diffusion Raman spontanée des molécules étudiées. Pour produire du SERS, trois éléments sont indispensables ; une molécule ou un matériau centre de la diffusion Raman, une nanostructure métallique siège de la résonance plasmon de surface et une radiation électromagnétique. Le processus d'exaltation peut se produire à l'interface entre la nanostructure métallique (Au, Ag, Cu) et les molécules adsorbées à sa surface, avec une certaine portée (distance à l'interface côté diélectrique où l'exaltation a lieu).

Lors de fortes interactions entre les molécules et le métal, des liaisons chimiques peuvent être formées (covalentes, ioniques, métalliques), tandis que dans le cas de plus faibles interactions, seules des forces de types van der Waals de faibles énergies assurent la liaison²⁹.

Les photons incidents peuvent induire à l'interface métallique plusieurs excitations qui interviennent dans le processus d'exaltation comme la résonance plasmon de surface et la création de paires électron-trou. La première est responsable d'une forte absorption de la lumière et de l'apparition d'intenses champs électriques locaux autour de la nanostructure métallique, tandis que la seconde induit un important fond continu inélastique qui accompagne systématiquement les spectres SERS³⁰.

L'intensité SERS³¹ dépend de l'intensité du faisceau laser incident I_L , du nombre N de molécules sondées, de la section efficace de diffusion Raman des molécules adsorbées à la surface du métal σ_{ads}^R , et de deux facteurs d'amplification du champ électrique respectivement à la fréquence laser incidente et à la fréquence Stokes, $A(\nu_L) = \frac{E_{SP}(\nu_L)}{E_0}$ et $A(\nu_S) = \frac{E_{SP}(\nu_S)}{E_0}$, avec E_{SP} le champ extérieur local induit par la SPR et E_0 le champ électrique incident

$$I_{SERS} \propto N \cdot I_L \cdot |A(\nu_L)|^2 \cdot |A(\nu_S)|^2 \cdot \sigma_{ads}^R \quad [6]$$

D'après cette formule, l'intensité SERS est proportionnelle au champ électrique local à la puissance 4. L'amplification du champ électrique incident E_0 par la SPR dépend de la fonction diélectrique complexe du métal dont les parties réelles ε_1 et imaginaires ε_2 sont fonction de la longueur d'onde d'excitation. Pour que la résonance plasmon puisse avoir lieu, la partie réelle doit prendre des valeurs négatives et cette résonance est d'autant plus prononcée que le rapport $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$ est grand³², signifiant que l'amplification local du champ électrique par la SPR est importante et que les phénomènes d'atténuation sont petits (faibles valeurs de ε_2). Pour comparaison, la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'argent est plus petite que celle de l'or et c'est pourquoi en général de meilleurs facteurs d'exaltation sont obtenus avec l'argent, mais ce dernier s'oxyde facilement d'où son utilisation plus compliquée. Le facteur d'exaltation de l'effet SERS se calcule par la relation suivante³³ :

$$EF = \frac{I_{SERS}/N_{surf}}{I_{NRS}/N_{vol}} \quad [7]$$

Avec I_{SERS} l'intensité SERS mesurée, N_{surf} le nombre de molécules sondées en SERS, I_{NRS} l'intensité mesurée en diffusion Raman normale (ou spontanée), N_{vol} le nombre de molécules sondées en diffusion Raman normale.

L'exaltation dépend des formes et tailles des nanostructures métalliques et d'éventuels phénomènes de couplages entre ces dernières, ces paramètres fixant l'intervalle

de longueur d'onde où peut se produire la résonance plasmon ainsi que l'intensité des champs locaux extérieurs résultants²⁶. Les mécanismes intrinsèques responsables de la diffusion Raman exaltée de surface se distinguent en deux contributions concomitantes; l'effet électromagnétique et l'effet chimique. Une explication poussée du phénomène requiert de considérer le système métal-molécule comme un nouveau système unique et non comme l'adjonction de deux systèmes isolés dont les propriétés se juxtaposeraient seulement⁴.

a) Effet électromagnétique

Le SERS est premièrement un phénomène associé avec l'amplification d'un champ électromagnétique aux alentours d'une nanostructure métallique optiquement excitée à proximité d'une intense résonance dipolaire comme la résonance plasmon de surface (SPR). Le champ local résultant situé à la surface métallique additionné au champ incident excite fortement les molécules adsorbées à cette surface, qui diffusent alors un champ Raman à la fréquence Stokes associé à un mode de vibration de la molécule. Si ce champ Raman n'est que peu décalé en fréquence par rapport à la résonance de la nanostructure métallique, il pourra être alors diffusé par cette dernière une seconde fois, sans changement de longueur d'onde. Il s'agit donc d'un mécanisme « en deux temps ».

Les meilleures structures exaltantes en SERS ne sont pas les nanoparticules sphériques isolées (cas le plus simple à résoudre analytiquement) mais bien plutôt les agrégats de particules de différentes formes, tailles, les structures fractales et structurées³⁴. Ces structures peuvent résonner sur une plage de longueur d'onde à l'intérieur d'un large intervalle, tandis qu'une sphère parfaite ne résonne qu'à une seule fréquence. Ces structures rugueuses constituant des substrats SERS-actifs comportent des ensembles de centres de couplage entre le champ incident et les plasmons de surface. Il a été observé expérimentalement que, sur une surface « SERS-active », seul un nombre limité de sites situés dans la zone illuminée, nommés hot spots, génèrent une amplification suffisamment importante. Modifier les conditions d'illumination modifie également le nombre, la distribution ainsi que les intensités de ces "hot spots". L'amplification SERS s'effectue donc principalement par ces "hot spots", le reste de la surface SERS illuminée étant inactive ou ne contribuant que très peu. Pour avoir un effet SERS efficace, il s'agit dans la pratique d'augmenter le nombre de "hot spots". Ces points particuliers ont des dimensions nanométriques et offrent une géométrie favorable à l'exaltation. Ils présentent souvent des rayons de courbures faibles (rugosités nanométriques, protubérances, pointes) et les charges électriques peuvent s'y accumuler lors d'une excitation par un rayonnement incident. Cela induit un effet d'antenne ou « lightning rod effect » où le champ électrique local est le plus fortement amplifié. Les molécules adsorbées à la surface du métal dans ces points chauds sont sujettes à l'exaltation électromagnétique, contribution principale du SERS, et on trouve dans la littérature des facteurs d'exaltation SERS de l'ordre de 10^6 pour ce

seul effet électromagnétique³⁵. Le niveau de l'exaltation électromagnétique est aussi proportionnel à l'intensité de la résonance plasmon de surface³⁶. Cette dernière étant dépendante de la géométrie et de l'arrangement des nanostructures métalliques, il en va de même de l'effet SERS final.

En pratique, pour optimiser cette exaltation, il faut que la fréquence du plasmon de surface (λ_{SPR}) soit comprise entre la fréquence de l'onde incidente (λ_0) et la fréquence Stokes du photon Raman diffusé par la molécule étudiée (λ_{Stokes}), et dans l'idéal la bande plasmon observable en spectroscopie d'extinction est encadrée par ces deux fréquences³³, Figure 21.

$$\lambda_{SPR} = \frac{\lambda_0 + \lambda_{Stokes}}{2} \quad [8]$$

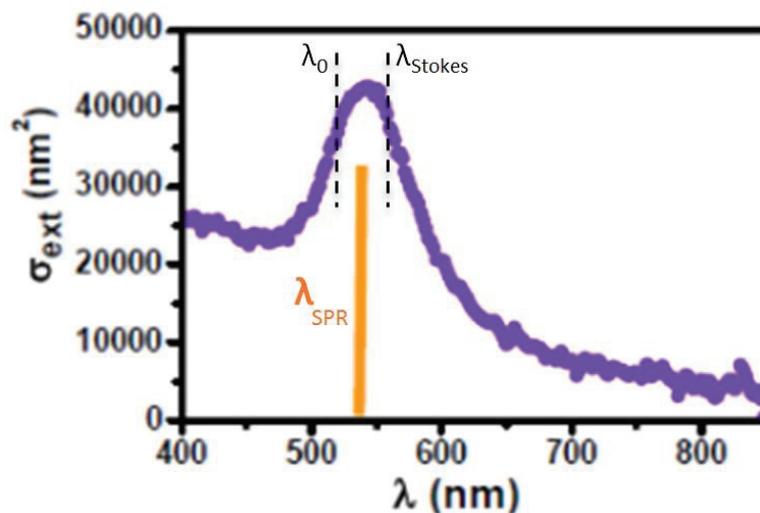


Figure 21 : Illustration de l'exaltation de la section efficace d'extinction à la SPR, et des conditions idéales sur les longueurs d'onde λ_0 et λ_{Stokes} pour générer de l'effet SERS.

b) Effet chimique

L'effet chimique concerne la nouvelle configuration des niveaux électroniques du système métal-molécule et bien que l'effet électromagnétique soit indispensable pour obtenir du SERS, l'effet chimique détermine quelles raies Raman vont constituer le spectre SERS³⁷. En effet, lors de la formation d'une liaison (chimisorption ou physisorption) entre les nanostructures métalliques et les molécules, il se produit une distorsion des nuages électroniques des molécules, de manière d'autant plus importante que l'énergie de liaison est élevée. Dans certains cas et cela est toujours vrai dans les cas de chimisorption, les propriétés chimiques du système métal-molécules sont complètement différentes de celles de la molécule isolée ; le système est caractérisé par un nouveau tenseur de polarisabilité, de nouveaux niveaux électroniques, un groupe ponctuel de symétrie différent et donc au final un spectre vibrationnel différent.

Les molécules directement adsorbées sur la surface métallique produisent le maximum d'exaltation du signal Raman dans le cadre de l'effet chimique. Dans ce cas précis le mécanisme responsable de l'exaltation est alors qualifié de « first layer effect ». Des transferts de charges entre les molécules adsorbées et le métal peuvent avoir lieu sous l'effet du rayonnement incident, ou encore des transitions électroniques au sein des molécules adsorbées représentant un cas particulier de diffusion Raman résonante. Plus précisément, si l'énergie apportée par les photons incidents est suffisante, il peut se produire un transfert d'électrons à partir du niveau de Fermi du métal vers une orbitale moléculaire non occupée de la molécule sondée ou vice versa (Figure 22). Ces transferts de charges entraînent des changements de position des noyaux des atomes des molécules et laisseront d'une manière générale les molécules dans un état vibrationnel excité. La polarisabilité du métal est ainsi modulée par les vibrations des molécules adsorbées³⁸.

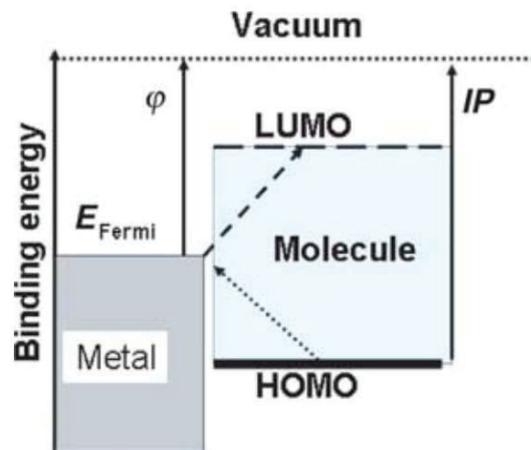


Figure 22 : Schéma des niveaux d'énergie à une interface métal-molécule et exemples de transfert d'électrons possibles de l'un vers l'autre.²⁹

L'intensité supplémentaire apportée par cet effet chimique est de l'ordre de 10^2 . L'effet chimique peut s'avérer très compliqué à interpréter dès lors que des phénomènes de photodissociation interviennent entraînant la désorption des molécules sur la surface métallique conduisant potentiellement à l'extinction de l'effet SERS.

c) Portée de l'effet SERS

La portée est une caractéristique de l'effet SERS qui a surtout de l'intérêt dans le cadre de l'effet électromagnétique du mécanisme d'exaltation. Les mécanismes chimiques requièrent un contact direct pour qu'un transfert de charge temporaire³⁹ puisse avoir lieu entre le métal et les orbitales des molécules adsorbées, et sont donc nécessairement de courte portée, certainement de l'ordre de la distance interatomique. Si l'on s'en tient à l'effet électromagnétique, aucun contact entre le métal et les molécules n'est requis pour obtenir de l'exaltation et selon la géométrie du système, l'effet peut être de relativement longue portée, plusieurs dizaines de nanomètres par exemple dans cet article avec des

nanofils d'or et de nickel obtenus par lithographie⁴⁰. Expérimentalement, il est possible de déterminer cette portée en quantifiant l'évolution du facteur d'exaltation en fonction de la distance molécules-métal. En théorie, pour une sphère métallique nanométrique, le champ électrique produit décroît en $\frac{1}{r^3}$, donc à partir de l'approximation en E^4 , la portée de l'effet électromagnétique du SERS suit une décroissance en $\frac{1}{r^{12}}$. Ce facteur théorique est estimé à $\frac{1}{r^{10}}$ une fois pris en compte la surface des molécules et de la particule métallique⁴¹. Ce résultat reste cependant fortement dépendant de la taille et de la forme de la particule considérée. Expérimentalement, des résultats SERS obtenus à partir de films élaborés par dépôts de couches atomiques (atomic layer deposition ou ALD)^{42,43} pour lesquels l'espacement métal-molécules est contrôlé avec une grande précision concluent aussi que la portée de l'effet SERS décroît en $\frac{1}{r^{10}}$. Dans la plupart des cas, la portée du SERS reste inférieure à 10 nm.

d) Règle de sélection de surface

Les règles de sélection de surface induisent des modifications d'intensité des bandes d'un spectre SERS dues à la proximité du métal porteur de charges avec les molécules générant la diffusion Raman. Des molécules polyatomiques fortement adsorbées à la surface métallique (chimisorption) peuvent présenter une orientation préférentielle, certaines liaisons métal-molécules étant privilégiées selon leurs affinités chimiques respectives. Sachant que la surface métallique polarise fortement la lumière, le champ local peut être vu comme la somme d'une composante normale à la surface métallique de forte intensité et d'une composante tangentielle de plus faible intensité⁴⁴. L'amplification de l'intensité Raman n'est donc pas la même pour tous les modes de vibrations Raman et dépendra de leur orientation par rapport à la surface métallique. Lorsque les transferts de charges sont considérés, la prédiction des intensités Raman se complique et des calculs quantiques permettent une décomposition de l'intensité en différentes contributions. En plus des variations des intensités relatives des différentes raies du spectre Raman, le passage des règles « classiques » de sélection Raman aux règles de sélection de surface peut engendrer l'apparition de « bandes interdites »⁴⁵ ainsi que la disparition de bandes classiques à cause des restrictions de symétrie induites par l'adsorption des molécules sur la surface métallique.

e) Fond continu

Les spectres SERS s'accompagnent toujours d'un large fond continu appelé « background », parfaitement symétrique côté Stokes et anti-Stokes, sur lequel reposent les raies Raman exaltées. Les intensités de certaines de ces raies Raman exaltées sont même directement liées à l'intensité du fond continu et varient en relation avec ce dernier.

D'autres raies Raman subissent un décalage en fréquence à cause de l'émission du fond continu⁴⁶. Plusieurs hypothèses ont été formulées sur l'origine de ce fond continu. Il est aujourd'hui communément admis qu'il s'agit de diffusion inélastique de la lumière par des excitations de paires électrons-trous⁴⁷. Ces dernières sont générées quelques femtosecondes suite à l'excitation optique, après la décohérence puis l'amortissement des modes plasmon favorisés par la présence de rugosités nanométriques à la surface métallique³⁰. Le background ainsi produit est donc un phénomène de surface.

8) Les capteurs à fibres optiques

Les rétrodiffusions Rayleigh, Brillouin et Raman dans les fibres optiques peuvent être mises à profit pour réaliser des capteurs, grâce à la sensibilité de ces diffusions à des paramètres extérieurs. Pour cela, de la lumière laser est injectée dans une fibre optique dont le cœur, constitué majoritairement de silice amorphe, mesure quelques microns de diamètre. Dans les fibres télécoms standards, ce cœur est faiblement dopé avec par exemple du GeO_2 pour augmenter l'indice de réfraction et assurer la propagation de la lumière par réflexion totale interne dans la fibre. La silice faiblement dopée constitue alors le matériau transducteur du capteur où les grandeurs physiques (mesurandes) telles que température, pression, déformations, contraintes, modulant l'interaction lumière-matière peuvent être mesurées après détection et traitement numérique du signal. L'intérêt de ces capteurs est la possibilité d'obtenir une série de mesures tout au long du parcours de la fibre optique. Ces capteurs sont alors qualifiés de répartis ou distribués (Figure 23).

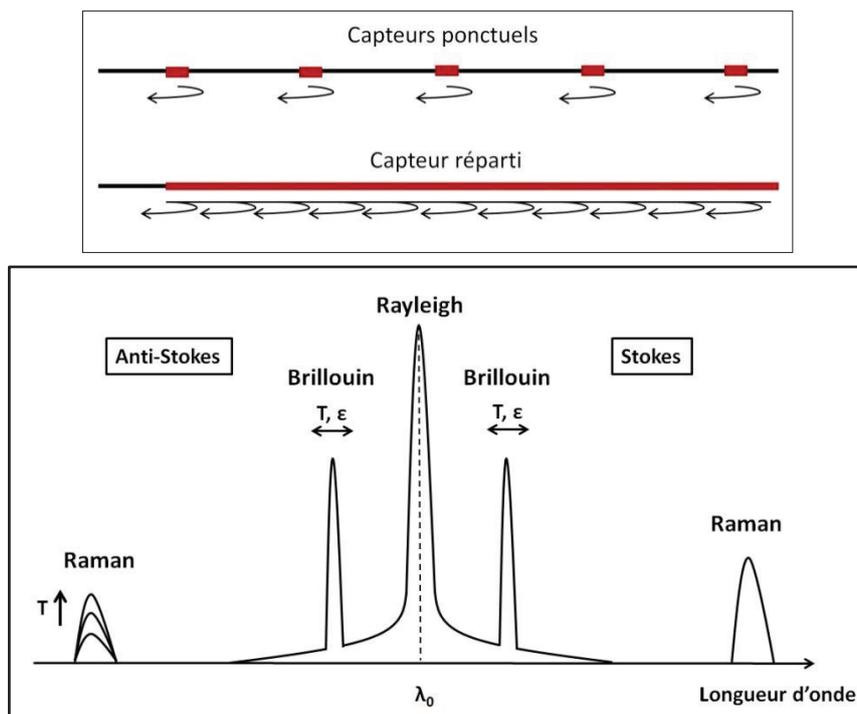


Figure 23 : Haut : Schéma de principe des mesures ponctuelles et réparties par CFO. Bas : Illustration des sensibilités à la température et aux déformations des diffusions Brillouin et Raman.

Il est ainsi possible d'établir par exemple un profil de température ou de contrainte, avec des résolutions spatiales (i.e la précision de la localisation) variant grossièrement du centimètre au mètre et une portée de mesure allant de quelques dizaines de mètres à plusieurs dizaines de kilomètres⁵. Les capteurs à fibre optique permettent en effet de situer le lieu des mesures par des techniques de réflectométrie dans le domaine temporel ou fréquentiel. Par exemple, si la lumière injectée dans la fibre est un pulse laser de largeur τ (ns), la localisation du signal rétrodiffusé (Rayleigh, Raman, Brillouin) pourra se faire par la mesure du temps de propagation aller-retour du pulse. La résolution spatiale sera alors directement liée à la largeur du pulse. Dans le domaine fréquentiel, une possibilité est d'injecter un laser continu modulé en intensité à une fréquence variable et de déterminer la fonction de transfert de modulation sur toute la longueur de la fibre⁴⁸ par transformée de Fourier inverse, permettant au final d'établir également un profil.

a) Capteurs Raman

La rétrodiffusion Raman dans les fibres optiques a lieu suite à l'interaction entre les photons incidents et des phonons optiques dans le cœur de la fibre de silice. Le signal rétrodiffusé est donc composé de photons aux longueurs d'onde Stokes et anti-Stokes, résultats des processus décrits dans la partie 3.e). D'après l'équation (3), on peut remonter à une mesure de la température absolue à partir des intensités Raman Stokes et anti-Stokes. Les mesures distribuées de température réalisées dans les capteurs à fibre optique Raman reposent sur ce principe qui est illustré dans la Figure 24 :

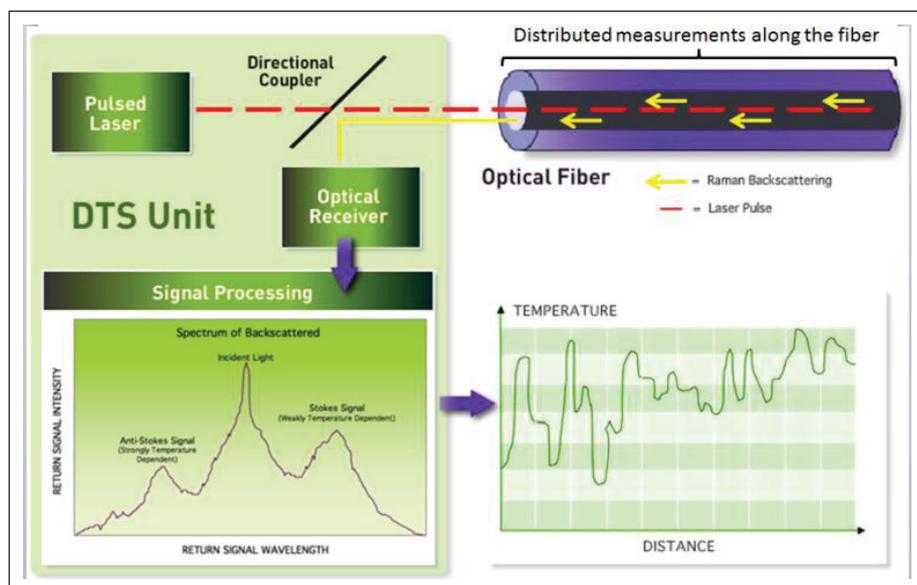


Figure 24 : Schéma du principe de fonctionnement des CFO répartis de température basé sur la rétrodiffusion Raman d'après l'entreprise Sensortran.

Les capteurs Raman (Distributed Temperature Sensors ou DTS) peuvent être employés en chirurgie⁴⁹, pour suivre l'évolution de différents processus hydrologiques⁵⁰, pour réaliser de la surveillance d'incendie (le tunnel du Mont-Blanc en est par exemple équipé⁵¹ depuis un grave incendie ayant eu lieu en 1999), pour détecter des fuites d'eau le long des digues...

La précision de la mesure de température des CFO Raman est avant tout limitée par le nombre total de photons collectés. Par conséquent la précision de la mesure est d'autant meilleure que le temps d'intégration est grand, tant que les dérives liées aux appareils de mesures restent négligeables⁵⁰. Par exemple, il est possible d'obtenir un CFO Raman avec une répétabilité de 0,1°C entre 0 et 50°C, sur 4 km de distance après 1h de moyennage⁵¹. Dans le but d'améliorer les performances des capteurs répartis de température basés sur l'effet Raman, toute technique reposant sur l'injection d'une plus grande intensité dans la fibre est limitée par l'apparition d'effets non-linéaires, comme la diffusion Raman stimulée, soit un maximum de puissance injectée d'environ 3-4 Watts⁵². La faible intensité de la rétrodiffusion Raman spontanée dans les fibres optiques limite le rapport signal/bruit obtenu et ne permet pas d'atteindre une très haute résolution spatiale avec des courts temps d'acquisition⁵³. Ceci s'explique par la très faible section efficace de diffusion Raman de SiO₂ comparée à celle d'autres oxydes comme le verre de GeO₂, environ 10 fois supérieures⁵⁴. Dans le but de pallier à cette limitation intrinsèque au matériau silice constitutif du cœur des fibres optiques, les expériences réalisées au cours de ce travail de thèse sur des échantillons modèles, ont pour fil conducteur la faisabilité de l'augmentation de la rétrodiffusion Raman de la silice dans les fibres optiques par l'usage de l'effet SERS. A ce jour, il existe plusieurs configurations permettant de déposer des films métalliques dans les fibres optiques, pour réaliser des CFO basés sur les propriétés de la SPR : forme en D, gaine localement remplacée par de l'or, pointe de fibre recouverte d'or, fibres à cristaux photoniques microstructurées^{55,56}. Certains d'entre eux exploitent aussi l'effet SERS pour réaliser de la détection d'espèces chimiques⁵⁷.

b) Capteurs Brillouin

La diffusion Brillouin dans les fibres optiques est dépendante de l'indice effectif du mode optique et de la vitesse acoustique effective du mode acoustique considéré, qui sont eux-mêmes fonctions de la température et des contraintes présentes dans la fibre optique. Des capteurs de température et de déformation sont donc réalisés sur le principe de la rétrodiffusion Brillouin dans les fibres optiques, dont les variations de fréquence sont données par la relation suivante :

$$\Delta\nu_B = C_\varepsilon\Delta\varepsilon + C_T\Delta T \quad [9]$$

Les coefficients de sensibilité à la température C_T (MHz/°C) et aux déformations C_ϵ (en MHz/ $\mu\epsilon$ avec $1 \mu\epsilon = 1 \mu\text{m}/\text{m}$ de déformation) peuvent varier avec la composition du verre constituant la fibre optique. Par exemple², pour une fibre standard SMF (Single-Mode Fiber) ces coefficients valent $C_T = 1 \text{ MHz}/^\circ\text{C}$ et $C_\epsilon = 0,05 \text{ MHz}/\mu\epsilon$ pour une longueur d'onde pompe de 1550 nm. La double sensibilité que présente la diffusion Brillouin, à la température et aux déformations, peut-être à l'origine d'erreurs d'interprétation des mesures données par le capteur. Effectivement, rien ne permet a priori de distinguer les variations de la fréquence de décalage Brillouin $\Delta\nu_B$ dues aux variations de température et celles dues aux déformations subies par la fibre. Pour discriminer ces deux variables, plusieurs solutions capteurs sont proposées : utiliser deux fibres optiques dont l'une n'est pas solidaire de la structure et n'est pas sensible à ses déformations (donc seulement aux variations de température), réaliser simultanément des mesures de rétrodiffusion Brillouin et Raman ou Rayleigh dans une même fibre et résoudre un système de deux équations à deux inconnues², utiliser la biréfringence dans des fibres à maintien de polarisation⁵⁸... De nombreuses méthodes sont proposées pour contourner cette difficulté mais une seule repose intrinsèquement sur le choix des matériaux : faire varier la composition du cœur de la fibre optique pour rendre cette dernière insensible à l'une des deux variables.

Pour obtenir un meilleur rendement du processus de diffusion Brillouin dans les fibres optiques, on utilise en pratique deux ondes en contre-propagation, l'une à la fréquence pompe (laser pulsé) et l'autre à la fréquence Brillouin Stokes (laser continu), qui vont interférer et créer par électrostriction un grand nombre de phonons acoustiques. L'onde pompe est alors plus diffusée, et induit un renforcement de l'onde Stokes permettant une réitération du processus et ainsi de suite jusqu'à une amplification exponentielle de l'onde Stokes. Ces processus requièrent l'injection de fortes intensités dans les fibres et la polarisation du milieu diélectrique ne dépend alors plus linéairement du champ électrique mais des termes quadratiques ou cubiques deviennent prépondérants et le régime non-linéaire est atteint. Tant que l'on considère des processus non-linéaires, on peut considérer simplement qu'une fibre optique télécom standard type SMF se comporte comme un échantillon massif¹⁰.

Les applications des CFO répartis sont nombreuses et se retrouvent principalement dans la surveillance d'ouvrages d'art et le contrôle du vieillissement de structures. Les fibres optiques sont peu intrusives et s'intègrent facilement dans les constructions du génie civil. Une fois conditionnée avec un gainage appropriée, elles peuvent être placées au contact de structures constituées de divers matériaux : béton (ex : cheminée de centrale nucléaire, tunnel...), terre (ex : digues, barrages...), armatures métalliques (ex : ponts, réservoirs, ...)... De plus, étant exclusivement élaborées à partir de matériaux diélectriques, elles assurent une parfaite immunité aux perturbations électromagnétiques, au bruit électronique⁵⁹ et peuvent être employées en milieu hostiles (environnements explosifs ou sujets aux irradiations). Les capteurs à fibre optique trouvent également leur place dans le domaine de l'aéronautique et de l'aérospatiale. Une fois en place, ces capteurs vont permettre à son

utilisateur de contrôler l'état interne d'une structure (contraintes, déformations, température) tout en restant à l'extérieur et de prévenir les risques d'effondrements, de fissurations, le déclenchement d'incendie, les fuites... permettant une intervention ciblée pour effectuer les réparations ou renforcements nécessaires.

Conclusion

Ce chapitre définit les quatre grandes thématiques autour desquelles s'articule ce manuscrit : la diffusion inélastique de la lumière, les verres silicatés, la résonance plasmon de surface dans les nanostructures métalliques et les CFO répartis. Nous avons vu comment les phonons présents dans les verres étaient responsables des diffusions Raman et Brillouin, et que ces diffusions étaient sensibles aux variations de température et de déformation. Ces propriétés de diffusions permettent de réaliser des CFO dont les performances sont liées au choix du verre constituant le cœur des fibres optiques. En faisant varier la composition du verre à base de silice, la sensibilité de la diffusion Brillouin avec la température où la déformation va pouvoir être modifiée. En utilisant des nanoparticules ou des nanostructures métalliques en contact avec le verre, l'intensité de la diffusion Raman va pouvoir être augmentée par le phénomène physico-chimique du SERS.

Le prochain chapitre détaillera les différents dispositifs expérimentaux employés pour élaborer des échantillons modèles. Ces échantillons permettront de prédire d'éventuelles améliorations de performances des CFO qu'il est possible d'obtenir.

Chapitre 2 : Elaboration et caractérisation des échantillons

Dans ce chapitre sont d'abord présentés les appareils de mesures utilisés au cours de cette thèse et les méthodes d'élaboration des différents échantillons. Les échantillons obtenus sont ensuite présentés avec les résultats de leur caractérisation. Les équipements et l'origine des échantillons sont diverses et l'on recense six principaux acteurs ayant permis la progression de ce travail:

- L'Institut Lumière Matière (ILM Lyon) pour les spectromètres optiques Raman regroupés au sein du CeCOMO (Centre Commun de Microspectrométrie Optique), le spectromètre Brillouin, le spectromètre d'extinction et l'élaboration du TiO₂ sol-gel.
- L'institut des Sciences Analytiques (ISA Lyon, collaboration avec François Bessueille) pour la pulvérisation cathodique magnétron (sputtering) permettant l'élaboration de films minces d'or et le microscope à force atomique.
- Le Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI Lyon, collaboration avec Laurence Bois et Fernand Chassagneux) pour l'élaboration de la silice sol-gel, et l'utilisation du microscope électronique à transmission.
- Le Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM Lille, collaboration avec Laurent Bigot) pour les échantillons de silice sol-gel dopés par des nanoparticules d'or.
- L'entreprise Saint-Gobain et l'Université de Erlangen (Allemagne, collaboration avec Dominique de Ligny) pour l'élaboration des verres alumino-sodo-silicatés.
- L'Institut National des Sciences Appliquées (INSA, collaboration avec Aurélien Griffart) pour la spectrométrie de réflectivité.

1) Spectroscopie Raman

La diffusion Raman a une faible probabilité de se produire, environ 1 photon pour 10⁶ est diffusé inélastiquement sous l'effet d'une transition vibrationnelle. Depuis les années 1960, l'apparition du LASER a permis de travailler avec une source intense de lumière facilitant le développement des techniques de spectroscopies Raman. Un spectromètre Raman est aujourd'hui principalement constitué d'une source laser, d'un filtre, d'un réseau de diffraction et d'un dispositif d'acquisition CCD (charge-coupled device). Le laser permet d'irradier un échantillon au travers d'un objectif de microscope produisant de la lumière rétrodiffusée qui est collectée par ce même objectif. La lumière rétrodiffusée traverse ensuite un filtre dont le rôle est d'éliminer la diffusion élastique (Rayleigh). Dans le cas d'un filtre « edge », toutes les longueurs d'onde inférieures ou égales (resp. supérieures ou

égales) à la longueur d'onde de diffusion élastique sont coupées et la diffusion Raman Stokes (resp. anti-Stokes) est transmise. Dans le cas d'un filtre « notch », seul un intervalle de fréquences centré autour de la fréquence de diffusion élastique est coupé. Les filtres « notch » permettent de réaliser des spectres Stokes/anti-Stokes. Une fois filtrée, le reste de la lumière diffusée est décomposé à l'aide du réseau de diffraction et collecté par le dispositif CCD pour constituer, après traitement numérique et affichage par ordinateur, le spectre Raman final.

Parmi les quatre spectromètres Raman disponibles dans l'équipe SOPRANO de l'ILM : Thermo-Fisher DXR, Horiba Jobin-Yvon Aramis et LabRAM, Renishaw, cinq longueurs d'onde de travail sont à disposition : 325 nm, 473 nm, 532 nm, 633 nm et 780 nm. Dans le visible, le laser 473 nm est le plus puissant à disposition et permet d'obtenir des spectres Raman avec un excellent rapport signal sur bruit (SNR pour signal to noise ratio), le processus de diffusion Raman ayant une dépendance en $\frac{1}{\lambda^4}$. Les courtes longueurs d'onde sont à privilégier lorsqu'il s'agit de réaliser des spectres de diffusion Raman spontanée comme pour étudier la structure des verres. Le SNR est critique pour déterminer avec précision les intensités relatives des raies Raman et leurs largeurs à mi-hauteurs donnant des informations sur la structure des verres. Les spectromètres Thermo-Fisher DXR et Aramis ont été les plus utilisés dans ce travail. Les principales caractéristiques de ces deux spectromètres Raman sont présentées dans les paragraphes suivants.

a) Spectromètre Thermo-Fisher DXR

Les différents modules composant le spectromètre Thermo-Fisher DXR sont présentés Figure 25. L'ensemble des mesures SERS ont été réalisées à 780 nm avec ce spectromètre. Il est également possible de travailler à 532 nm et les caractéristiques sont répertoriées pour chaque longueur d'onde dans le Tableau 1.

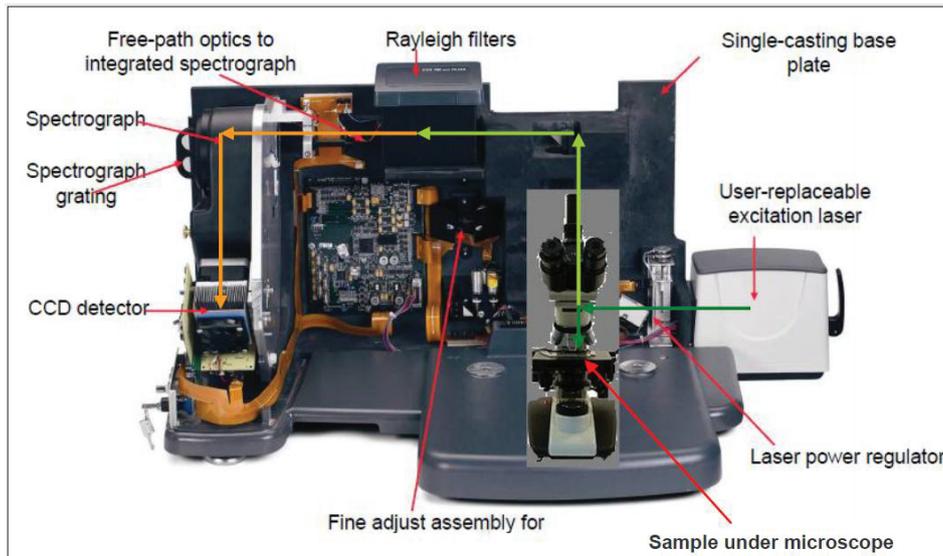


Figure 25 : Photomontage du spectromètre Thermo-Fisher DXR avec ses modules et son microscope, le trajet du laser en cours de fonctionnement est représenté par les flèches vertes et oranges. Les blocs LASER, filtre et réseau sont interchangeables pour travailler à 532 ou 780 nm.

Spectromètre	DXR ThermoScientific							
Longueur d'onde	532nm				780nm			
Type de Laser	Diode-pumped, solid-state (DPSS)				Frequency-stabilized single mode diode laser			
Puissance maximale théorique en sortie de laser	10 mW				14 mW			
Réseau (résolution spectrale) Gamme de fréquence associée	Full-Range (5,0cm ⁻¹) 50-3500cm ⁻¹ High-Resolution (3,0cm ⁻¹) 50-1800cm ⁻¹				Full-Range (5,0cm ⁻¹) 50-3300cm ⁻¹ High-Resolution (3,0cm ⁻¹) 50-1800cm ⁻¹			
Refroidissement photodétecteur CCD	Effet Peltier (-30°C)							
Diamètre de spot estimé par le logiciel (objectif, ouverture numérique)	2,1µm (x10, 0,25)	1,3µm (x20, 0,40)	1,1µm (x50, 0,50)	0,6µm (x100, 0,95)	3,1µm (x10, 0,25)	1,9µm (x20, 0,40)	1,6µm (x50, 0,50)	0,8µm (x100, 0,95)

Tableau 1 : Principales caractéristiques du spectromètre Raman Thermo-Fisher DXR à 532 et 780 nm.

La résolution spatiale (épaisseur sondée par le laser sous la surface) est de l'ordre de un à plusieurs microns et varie en fonction de la nature du matériau sondée, de la longueur d'onde incidente (λ), de l'ouverture numérique (NA) et du diamètre du trou confocal (pinhole). En faisant l'hypothèse que l'observation s'effectue dans un seul milieu d'indice (n), on peut calculer la profondeur de champ (Δz) par la relation :

$$\Delta z = \lambda \frac{(n^2 - NA^2)^{1/2}}{NA^2}$$

Pour un échantillon de silice d'indice 1,46 et un objectif X20 d'ouverture numérique 0,40, $\Delta z = 4,7 \mu m$ à 532 nm et $\Delta z = 6,8 \mu m$ à 780 nm, tandis que le constructeur de DXR ThermoFisher annonce une résolution spatiale avoisinant les 2 μm avec le mode confocal (pinhole 25 à 50 μm) pour un échantillon transparent. La résolution spatiale est meilleure pour les faibles longueurs d'onde.

b) Spectromètre Horiba Jobin-Yvon Aramis

Le spectromètre Aramis, schématisé Figure 26, fonctionne sur le même principe que le spectromètre ThermoFisher Raman DXR. Trois longueurs d'onde de travail sont disponibles à l'Aramis : 325 nm, 473 nm, 633 nm et ses principales caractéristiques sont données Tableau 2.

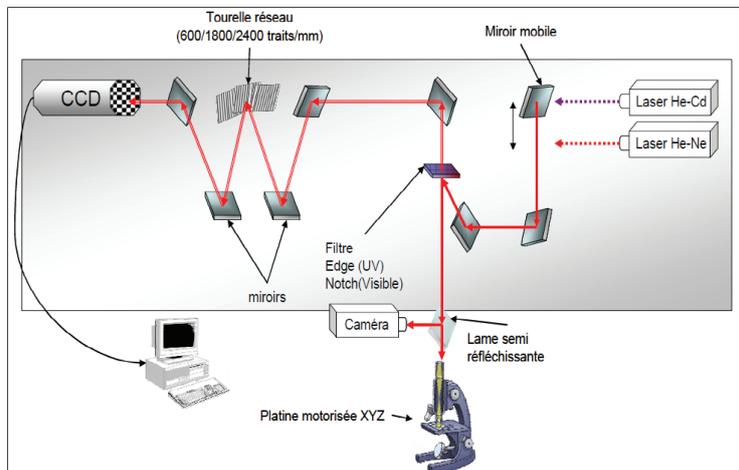


Figure 26 : Schéma de fonctionnement du spectromètre Raman Aramis Horiba Jobin-Yvon

Spectromètre	LabRAM Aramis					
Longueur d'onde	325 nm UV		473 nm		633 nm	
Type de Laser	Helium-Cadmium		Diode		Helium-Néon	
Puissance maximale théorique en sortie de laser	200 mW		50 mW		17 mW	
Réseaux (traits/mm)	2400		600	1800	600	1800
Résolution spectrale (cm^{-1})	1,78		1,08	3,35	1,91	0,52
Diamètre de spot pour un objectif donné (loi d'Abbe $1.22\lambda/NA$)	X40 UV (0,50) 0,8 μm		X10 (0,25) 2,3 μm	X50 (0,55) 1 μm	X10 (0,25) 3,1 μm	X50 (0,55) 1,4 μm
Refroidissement photodétecteur CCD	Effet Peltier (-70°C)					

Tableau 2 : Principales caractéristiques du spectromètre Aramis à 325, 473 et 633 nm.

Les principaux spectromètres Raman et leurs caractéristiques ont été passé en revue. La deuxième grande catégorie de spectroscopie vibrationnelle étudiée au laboratoire, la spectroscopie Brillouin, fonctionne à l'aide d'équipements décrits dans la prochaine partie.

2) Spectroscopie Brillouin

La spectroscopie Brillouin est réalisée à l'aide d'un laser d'excitation de 200 mW (en sortie de laser) à la longueur d'onde de 532 nm (Nd :YAG), d'un jeu de miroirs, de lentilles, et de périscoptes montés sur table optique pour guider le faisceau laser sur l'échantillon au travers d'un objectif et récupérer la lumière rétrodiffusée par ce même objectif. Les différentes composantes spectrales sont alors séparées grâce à un double interféromètre Fabry-Perot, qui permet d'obtenir un très grand pouvoir de résolution (0,1 GHz soit $0,003 \text{ cm}^{-1}$).

a) Double interféromètre Fabry-Perot

Un interféromètre Fabry-Perot est constitué de deux miroirs plans parallèles espacés d'une distance L_1 . Pour une valeur donnée de L_1 , l'interféromètre ne transmet que certaines longueurs d'onde (λ) données par la formule suivante :

$$T = \frac{\tau_0}{1 + (4F^2/\pi^2)\sin^2(2\pi L_1/\lambda)}$$

Avec $\tau_0 (< 1)$ la transmission maximale possible, et F la finesse de l'interféromètre qui dépend de la planéité des miroirs et de leur réflectance. Les longueurs d'ondes qui vérifient l'équation $L_1 = 0,5 \times p \times \lambda$ sont transmises pour des valeurs entières de p telles qu'illustré Figure 27.

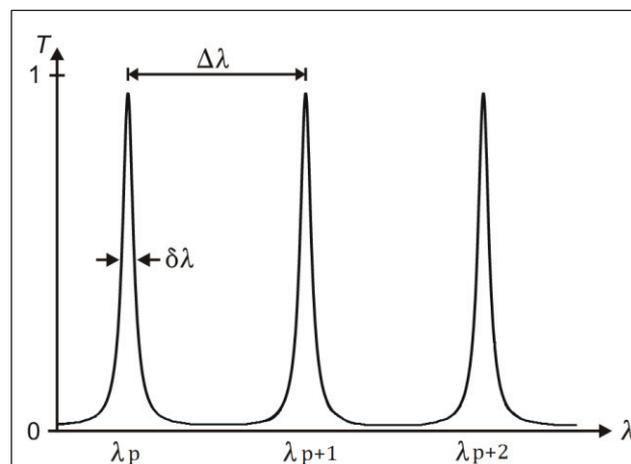


Figure 27 : Peigne de longueurs d'onde transmis par un interféromètre Fabry-Perot, d'après le manuel destiné à l'opérateur (JRS Scientific Instruments).

La finesse est le facteur de qualité de l'interféromètre et est défini comme le rapport entre l'intervalle spectral libre (ISL) $\Delta\lambda$ et la largeur d'un pic de transmission (la résolution) $\delta\lambda$.

$$F = \frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda}$$

L'interféromètre Fabry-Perot est utilisé en spectroscopie Brillouin en faisant varier la valeur de l'espacement entre miroirs L_1 , afin de pouvoir scanner l'intensité lumineuse transmise pour différentes longueurs d'ondes. Cependant, l'intensité mesurée en sortie de Fabry-Perot pour un espacement entre miroirs donné, est la somme de toutes les longueurs d'ondes transmises qui remplissent la condition sur L_1 (Figure 27). Pour séparer correctement les différentes longueurs d'onde de la lumière incidente, il faut que celles-ci soient comprises dans un intervalle inférieur à l'ISL, $\Delta\lambda$. Or, puisque $\Delta\lambda = \lambda^2/2L_1$, une solution est de réduire L_1 pour obtenir une valeur élevée de $\Delta\lambda$. Cependant la finesse de l'interféromètre étant fixe, cela entraînerait une diminution de $\delta\lambda$ et donc de la résolution du spectromètre. En pratique, il est difficile d'obtenir une finesse supérieure à 100 à cause de la qualité des miroirs et des revêtements. Il existe un moyen d'augmenter l'ISL sans diminuer la résolution par l'utilisation de deux Fabry-Pérot en série (Tandem). Le réglage consiste à obtenir un espacement entre miroirs L_2 du second interféromètre Fabry-Perot (FP2) légèrement différent de celui du premier interféromètre Fabry-Perot (FP1). Les longueurs d'ondes transmises doivent alors remplir simultanément les conditions suivantes :

$$L_1 = 0,5 \times p \times \lambda \quad \text{et} \quad L_2 = 0,5 \times q \times \lambda$$

Pour des valeurs entières de p et de q.

Ainsi, les pics voisins de transmission des deux interféromètres Fabry-Perot centrés sur une même longueur d'onde préalablement choisie, ne coïncident pas tel qu'illustré sur la Figure 28, et la transmission du Tandem a lieu pour un intervalle spectral qui est à la fois multiple de l'ISL du FP1 et de celui du FP2. L'ISL du Tandem est fortement augmenté par rapport à un simple Fabry-Perot, sans modifier la résolution $\delta\lambda$.

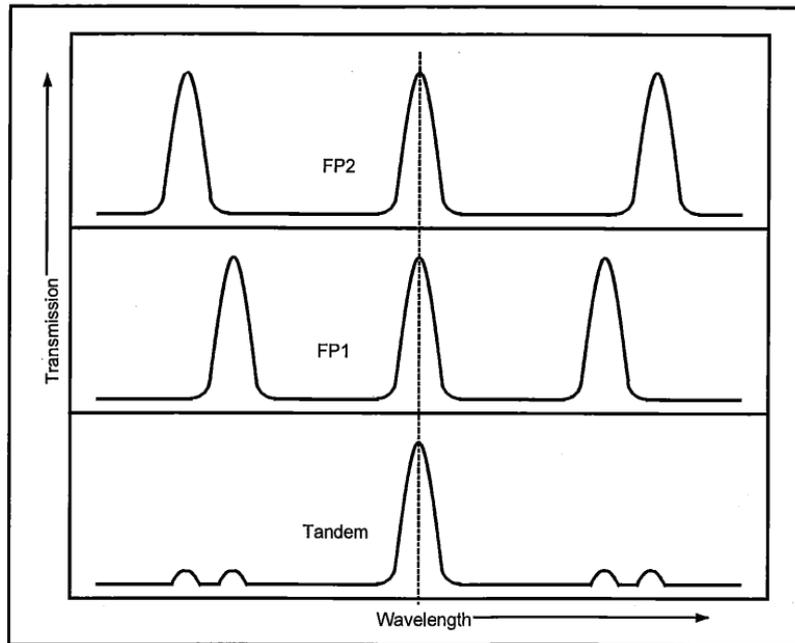


Figure 28 : Illustration de l'augmentation de l'ISL lors de la mise en série de deux interféromètres Fabry-Perrot (Tandem) d'espacements entre miroirs différents, d'après le manuel destiné à l'opérateur (JRS Scientific Instruments).

La position des miroirs du tandem est pilotée par des piézoélectriques contrôlés par un boîtier et pouvant être asservis grâce à un faisceau de référence provenant directement de la source LASER par l'intermédiaire d'un beam-splitter (BS). Un réglage manuel de la position des miroirs et de l'espacement entre miroirs est nécessaire avant de déclencher l'asservissement qui stabilise le dispositif par rapport aux dérives thermiques et aux vibrations. L'intervalle de fréquence sur lequel les spectres Brillouin sont réalisés est lié à la valeur de l'espacement entre miroirs ainsi que la taille du « scan », c'est-à-dire la distance balayée par les miroirs mobiles des interféromètres. Par exemple, les valeurs très souvent utilisées dans ce travail d'espacement entre miroirs et de taille de scan sont respectivement égales à 3 mm et 490 nm : ceci permet d'obtenir un spectre qui s'étend à +/- 46 GHz de part et d'autre de la raie Rayleigh.

b) Micro et Macro Brillouin

Deux configurations Brillouin, micro et macro, peuvent être utilisées pour réaliser des expériences ; en micro-Brillouin, on focalise la lumière sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope, avec le choix entre un grossissement X20 (N.A 0,25) ou X50 (N.A 0,45), à longue distance de travail (plusieurs centimètres). On peut approximer que grâce à l'objectif, le vecteur d'onde du faisceau incident est exclusivement orienté verticalement au niveau du plan de focalisation. Le diamètre du spot en surface de l'échantillon peut être estimé à environ 2-3 μm . En macro-Brillouin, on focalise la lumière avec un objectif d'appareil photographique de distance focale 50 mm et d'ouverture 1:2, donc une taille de pupille

d'entrée de 25 mm, permettant de sonder un volume beaucoup plus important et réduisant amplement les temps d'acquisition.

Pour les expériences hautes pressions, le spectromètre Brillouin peut-être couplé à un spectromètre Ocean Optics portable permettant de détecter la fluorescence du rubis vers 694 nm. Pour passer d'un spectromètre à l'autre, un miroir à bascule (MB) est positionné le long du trajet du faisceau diffusé avant l'entrée du spectromètre Brillouin et permet de le diriger à l'entrée du spectromètre Ocean Optics.

L'ensemble du dispositif est schématisé sur la Figure 29.

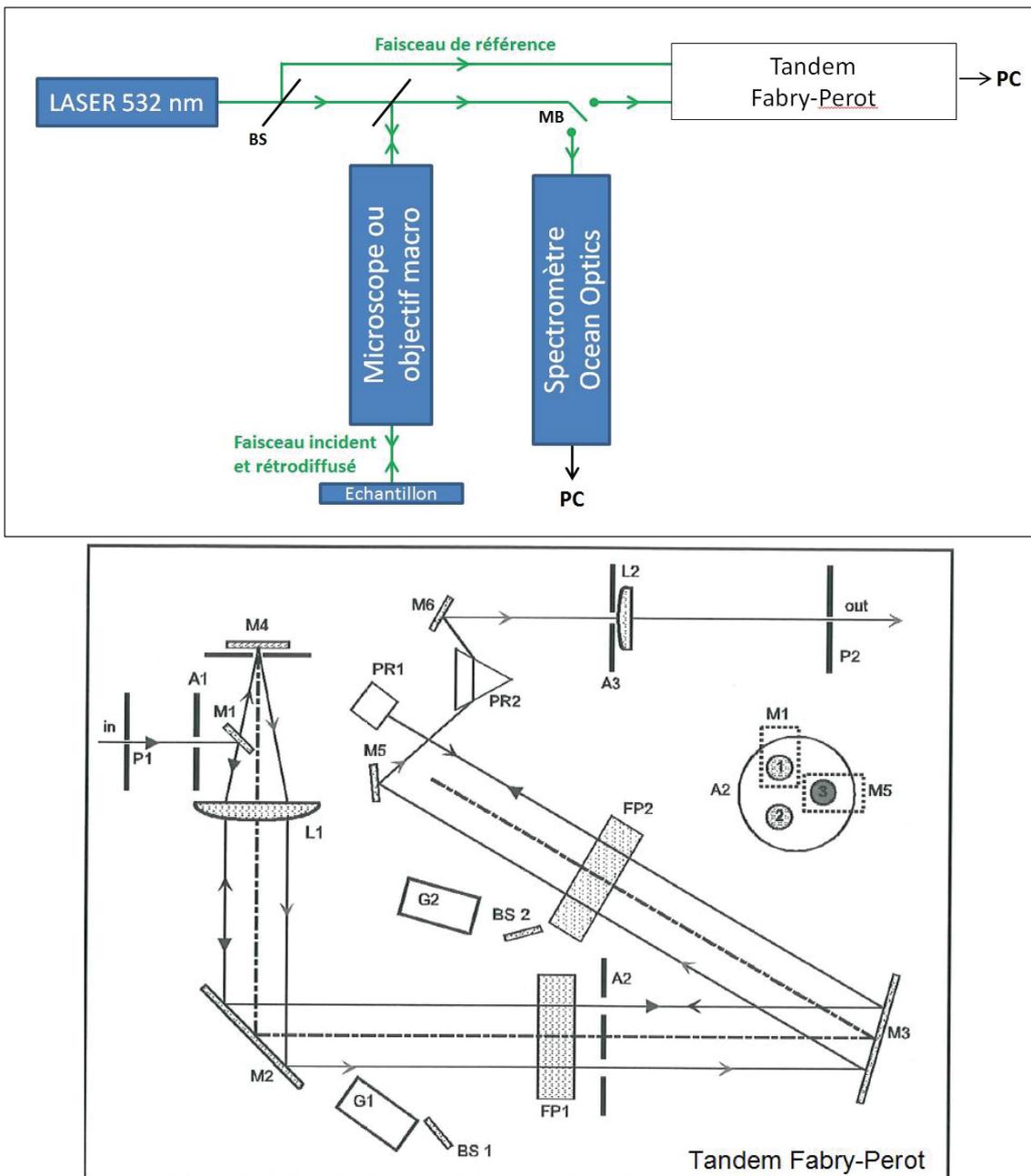


Figure 29 : Haut : Principe de fonctionnement du spectromètre Brillouin couplé au spectromètre OceanOptics, de l'excitation LASER à l'acquisition des données par PC. Bas : Schéma de l'intérieur de l'enceinte contenant le Tandem Fabry-Perot.

3) Accessoires de mesures aux spectroscopies Raman-Brillouin

a) Dispositif haute température : cellule Linkam

La cellule Linkam 1500 (Figure 30) est utilisée pour chauffer des échantillons jusqu'à 1500°C en contrôlant la vitesse de montée et de descente en température. Elle est reliée à un circuit de refroidissement d'eau et à un dispositif électronique de commande permettant de programmer les consignes de chauffage et qui mesure la température de la cellule à l'aide d'un thermocouple. Le chauffage à l'intérieur de la cellule est assuré par une plaque en céramique sur laquelle il est possible de placer les échantillons à l'intérieur d'un creuset en platine pour éviter d'endommager la cellule dans le cas où il se produirait une fusion de l'échantillon avec l'élévation de température.

Des mesures de rétrodiffusion Raman ou Brillouin in-situ peuvent être réalisées au travers du hublot en quartz. Le temps requis pour atteindre une température homogène dans tout le volume de l'échantillon dépend de ses dimensions et de la surface de contact avec le creuset et la plaque chauffante.

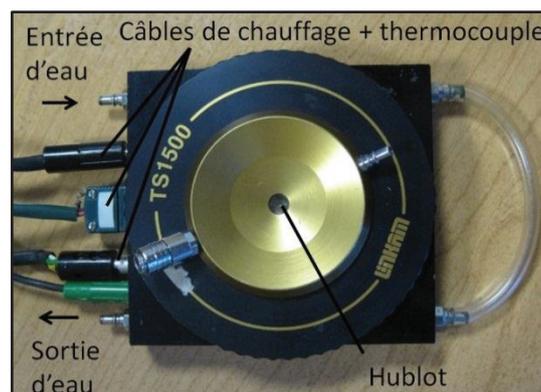


Figure 30 : Photographie vue de dessus de la cellule chauffante Linkam 1500.

b) Dispositif haute pression : cellule à enclumes de diamants (CED)

La cellule à enclume de diamants (CED) est un dispositif permettant de réaliser des expériences sous des hautes pressions pouvant atteindre 30 GPa. La cellule est composée de deux diamants identiques et transparents dont les surfaces circulaires planes se font face. Entre ces deux surfaces est placé un joint en acier inoxydable préalablement écroui par indentation et percé par électroérosion. Le trou circulaire au centre du joint a un diamètre final compris entre 100 et 200 μm selon la taille de la pointe choisie pour l'électroérosion, pour une épaisseur d'environ 70 μm . Ce trou constitue le volume expérimental.

Le chargement de la cellule consiste à placer un échantillon de quelques μm^3 au sein du volume expérimental ainsi qu'un petit rubis sphérique de diamètre micrométrique.

L'échantillon est obtenu par broyage d'un matériau massif puis un éclat est récupéré à l'aide d'une binoculaire et d'une pointe en tungstène qui va permettre de déplacer l'échantillon par des forces électrostatiques. Le rubis, forme dopée au chrome du corindon ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$) est utilisé comme jauge de pression. La fluorescence du rubis est composée de deux raies très intenses dont la position est liée à la pression par une relation empirique non-linéaire. Une fois le rubis et l'échantillon en place, on introduit un milieu transmetteur de pression, du méthanol ou un mélange méthanol-éthanol-eau, permettant de réaliser une compression hydrostatique⁶⁰ sur l'échantillon lorsque les deux diamants se resserrent et compriment uniaxialement le volume expérimental. A l'aide d'une membrane et d'un piston qui appuient sur le diamant supérieur, on contrôle la pression dans la cellule en remplissant ou vidant la membrane d'hélium. Pour s'assurer que des contraintes hydrostatiques pures sont appliquées sur l'échantillon, le milieu transmetteur doit se trouver sous forme liquide. Il est donc important de choisir un liquide dont la solidification apparaît à des pressions élevées. Le mélange méthanol-éthanol-eau utilisé dans cette étude solidifie à des pressions supérieures à 10 GPa.

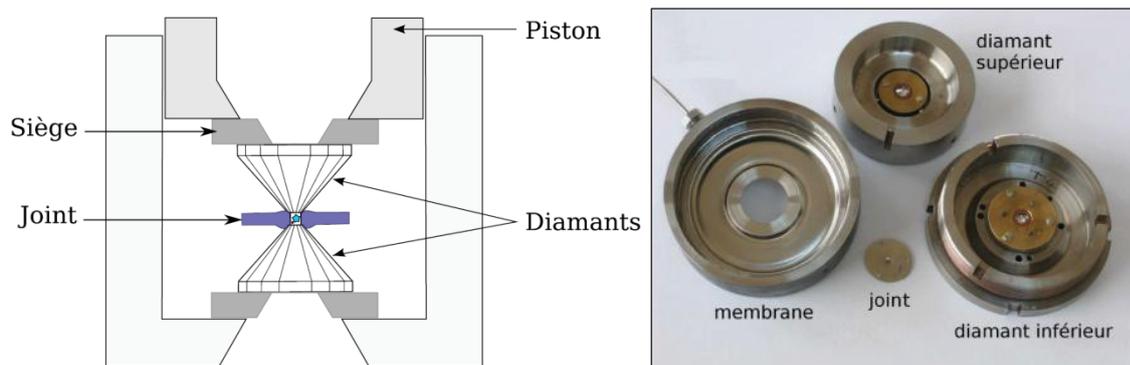


Figure 31 : Gauche : Schéma d'une vue d'ensemble de la cellule à enclumes de diamants. Droite : Photographie des parties inférieures et supérieures de la CED (un diamant est scellé au milieu de chaque partie), du joint circulaire en acier inoxydable et de la membrane transmettrice de pression dans laquelle se visse la CED fermée.

Les mesures de rétrodiffusion Raman ou Brillouin in-situ peuvent être réalisées au travers du diamant supérieur, tout comme le relevé de la pression dans la cellule par mesure de fluorescence du rubis. La durée requise pour atteindre une pression stable dans la cellule dépend de l'étape de chargement (taille et position de l'échantillon et du rubis dans le volume expérimental, frottements au niveau du piston).

4) Spectromètre Perkin-Elmer UV-Vis

La caractérisation optique des différents films minces semi-transparents élaborés au cours de ce travail a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 900 à double faisceau dont le principe de fonctionnement est schématisé Figure 32. L'échantillon est traversé par un faisceau de lumière monochromatique dont la longueur d'onde varie et sa réponse est comparée à celle obtenue en l'absence d'échantillon (faisceau de référence).

Pour cela, deux lampes permettent de couvrir un intervalle allant de 175 à 3300nm, une au deutérium pour le spectre ultraviolet et une au tungstène-halogène pour le spectre visible et proche infrarouge avec un changement de lampe s'effectuant à 861nm qui donne lieu à une discontinuité sur les spectres. La détection est assurée par un photomultiplicateur pour la gamme UV-visible ou par un détecteur au sulfure de plomb pour le proche IR.

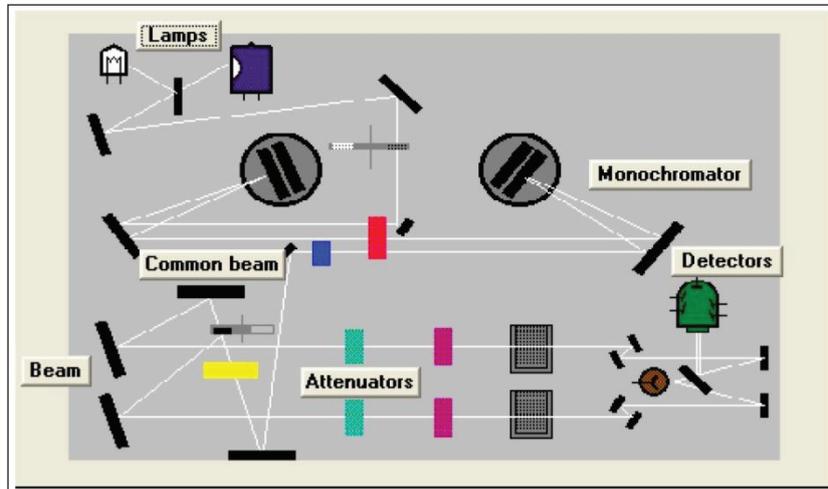


Figure 32 : Principe de fonctionnement du spectromètre d'extinction

La loi de Beer-Lambert renseigne sur l'évolution de l'intensité d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ traversant un milieu transparent.

$$I(\lambda, X) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha X}$$

$$D(\lambda) = -\log \frac{I}{I_0} = \alpha X$$

I_0 l'intensité de la lumière incidente

I l'intensité de la lumière transmise

$T = \frac{I}{I_0}$ la transmittance

$D(\lambda)$ la densité optique à la longueur d'onde λ

α le coefficient d'absorbance (en m^{-1})

X le trajet optique parcouru (en m)

La transmittance T est mesurée par détection de la lumière transmise, et la densité optique finale affichée à l'écran est le résultat conjoint des phénomènes d'absorption A , de réflexion R et de diffusion d par l'échantillon. Les spectres obtenus représentent donc l'extinction de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident. Par exemple, une densité optique de 3 signifie que l'intensité du faisceau incident a été réduite d'un facteur 1000 après traversée de l'échantillon.

Cette méthode de caractérisation optique UV-Vis permet de situer la résonance plasmon localisée des films d'or nanométriques. Celle-ci se traduit par la présence d'un maximum local sur les spectres d'extinction que l'on nomme bande plasmon. Les spectres d'extinction permettent donc de savoir si un échantillon possède une nanostructure adéquate (tailles et formes des grains) pour supporter une résonance plasmon localisée et à quelle fréquence se situe cette résonance le cas échéant. En l'absence de maximum local dans un intervalle de longueur d'onde où une LSPR est théoriquement attendue d'après la nature du matériau (le visible pour l'or et l'argent), on peut supposer que la nanostructure du film nanométrique est plutôt propice à engendrer des SPP. Le film est alors composé de grains dont la taille n'est plus très petite devant la longueur d'onde et il tend vers une structure continue.

Pour des échantillons orientés présentant une anisotropie, par exemple constituée de bâtonnets, la fréquence de résonance plasmon est différente selon la dimension considérée de l'ellipsoïde (petit ou grand axe). Il devient donc intéressant de faire tourner la polarisation et d'observer son influence sur le spectre d'extinction. Pour cela il est possible de placer un polariseur dans le spectromètre en amont de l'échantillon.

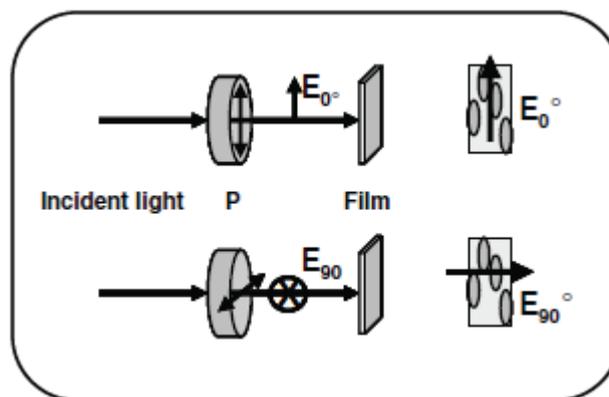


Figure 33 : Schéma de la spectroscopie d'extinction polarisée. Haut : le champ électrique incident est orienté verticalement. Bas : Le champ électrique incident est orienté horizontalement.

5) Autres équipements utilisés

a) Spectromètre de réflectivité

Un spectromètre de réflectivité Avaspec a été utilisée pour observer la SPR d'un substrat recouvert d'une couche d'or opaque. L'échantillon est positionné à plat sur un support à l'air libre, puis il est irradié par un faisceau de lumière blanche non polarisée, en incidence normale, par l'intermédiaire d'une fibre optique qui assure également la collection de la lumière réfléchie. La lumière collectée est analysée à l'aide d'un spectromètre Avaspec et normalisée par rapport à celle réfléchie par un miroir d'argent (réflecteur parfait). Les spectres ont été réalisés entre 400 et 1100 nm avec une résolution spectrale de 3 nm. La

présence de SPR se traduisant par une augmentation des sections efficaces d'absorption et de diffusion, s'observe par la présence d'un minimum local sur un spectre de réflectivité.

b) Microscopies

i) Microscopie à force atomique (AFM)

Un microscope à force atomique (AFM) 5500 PicoPlus Agilent/Scientec a été utilisé pour imager des zones de dimensions caractéristiques de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres à quelques dizaines de microns. L'AFM est capable de mesurer des forces de l'ordre du nanonewton. Pour cela, on utilise une pointe très fine positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique et on balaye la surface de l'échantillon analysé. Les interactions entre les atomes de la pointe (rayon de courbure de quelques nanomètres) et ceux de la surface de l'échantillon vont influencer le parcours de la pointe que l'on enregistre pour en déduire la topographie de surface.

La microscopie à force atomique se décline sous trois modes principaux :

- Le mode contact : il consiste à utiliser les forces répulsives. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.
- Le mode Tapping : c'est le plus utilisé, il consiste à faire vibrer le levier proche de sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît car la fréquence de résonance change et la rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.
- Le mode non-contact : il utilise les forces attractives de Van der Waals. L'appareil repère la surface en fonction de l'attraction de la pointe par celle-ci. Ce mode est plus difficile à mettre en place car il nécessite un environnement sans bruit et souvent une mesure sous vide.

Les différents types de forces mesurées dépendent de la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée. C'est pourquoi différents types de mesures et différentes applications découlent de ces trois modes.

Les images présentées dans ce manuscrit ont été réalisées en mode Tapping avec des pointes en silicium à la fréquence de résonance d'environ 300 KHz. Elles fournissent des informations sur la topographie de surface des échantillons à l'échelle du nanomètre. Les dimensions de l'image, longueur et largeur, correspondent à la taille du scan choisie par l'expérimentateur et une échelle de couleur (ou de niveaux de gris) permet de rendre compte du relief de l'image.

ii) Microscopie électronique en transmission (MET)

Des images de microscopie électronique en transmission (MET) ont été effectuées à l'aide d'un TOPCON EM002B. Le principe du MET est le suivant : un faisceau d'électrons est extrait d'un filament par chauffage ou effet de champ puis accéléré par une haute tension comprise entre 5 et 300 kV en direction d'un échantillon aminci et déposé sur une grille de cuivre recouverte de carbone. Le faisceau est guidé sous vide à l'intérieur d'une colonne vers l'échantillon par un système de lentille puis le traverse avant d'être focalisé sur un écran fluorescent grâce à une lentille-objectif placée juste derrière l'échantillon assurant le premier grandissement de l'image et fixant sa résolution. Des pièces polaires ont pu parfois être utilisées pour améliorer la résolution. Alors que le pouvoir de résolution des microscopes optiques est limité par la longueur d'onde des photons visibles (de 400 à 700 nm) celui des microscopes électroniques l'est par la longueur d'onde des électrons accélérés. Par exemple, à des électrons accélérés par une tension de 200 kV est associée une longueur d'onde de 2,5 pm. Cependant les meilleures résolutions qu'il est possible d'obtenir en MET sont de l'ordre de 0,1 nm, et de 0,18 nm pour les images présentées dans ce manuscrit, à cause des aberrations de la lentille-objectif. Les plus forts grandissements accessibles sont de l'ordre de $X1,5 \cdot 10^6$ et il est alors possible d'observer les plans atomiques.

Plusieurs interactions électrons-matières ont lieu au niveau de l'échantillon et les interactions élastiques permettent d'obtenir des informations structurales locales soit par diffraction, soit par imagerie. En mode diffraction on exploite la diffraction des électrons incidents par les plans atomiques de l'échantillon selon la loi de Bragg qui produit des interférences constructives seulement dans un ensemble discret de direction pour la matière cristalline. En MET il est donc possible d'observer un diagramme de diffraction dans l'espace réciproque au niveau du plan focal de la lentille-objectif, caractéristique de la périodicité de la structure cristalline sondée. En mode imagerie, les électrons non diffractés sont utilisés pour réaliser une image de l'échantillon dans l'espace direct, au niveau du plan image de la lentille-objectif. Un contraste est obtenu car la probabilité qu'un électron soit dévié par les atomes de l'échantillon augmente avec le numéro atomique Z, les éléments légers apparaissent donc plus clairs à l'écran et les éléments lourds plus sombres.

Les interactions inélastiques permettent entre autre de réaliser une analyse dispersive en énergie en analysant les rayons X émis par l'échantillon (EDS ou EDX en anglais pour Energy Dispersive X-Ray Spectrometry). Des ionisations ont lieu au niveau de l'échantillon lorsqu'il est irradié par le faisceau d'électrons, laissant des niveaux électroniques vacants au sein des atomes. Lors de leurs relaxations, des rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon sont émis, permettant de faire une analyse chimique. Cette analyse peut permettre d'obtenir une bonne estimation de la composition chimique locale de l'échantillon à l'aide de modèle corrigeant les effets de

matrice pour chaque élément, prenant en compte le numéro atomique, l'absorption et l'exaltation de l'émission des rayons X de l'environnement (correction ZAF).

6) Méthodes d'élaboration des échantillons SERS

a) Pulvérisation cathodique (sputtering)

La pulvérisation cathodique est un procédé d'élaboration de films minces au cours duquel les atomes d'un matériau cible sont pulvérisés par un plasma pour constituer un film mince déposé sur un substrat. L'appareil de pulvérisation cathodique magnétron employé au cours de ce travail est le Quorum150RS avec de l'or pour cible. Il est constitué d'une enceinte hermétique dans laquelle se trouve une cible d'or circulaire, d'un support pour poser le substrat et d'une microbalance à quartz permettant de contrôler avec une grande précision (0,1 nm) l'épaisseur du dépôt réalisé. L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée d'argon permet la création d'un plasma froid, composé d'électrons, d'ions, de photons et de particules neutres dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les ions Ar^+ du plasma se trouvent attirés par la cathode (cible) polarisée négativement et entrent en collision avec cette dernière. Ils communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes d'or sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat. La formation du film s'effectue et sa morphologie dépend de l'état de surface du substrat, des forces d'interactions entre le substrat et le film (affinité chimique), du flux d'atomes déposé sur le substrat et des phénomènes de coalescence des particules.

Suite aux collisions des ions Ar^+ avec la cible d'or, des électrons secondaires sont émis puis accélérés par le champ électrique et peuvent alors ioniser d'autres atomes d'argon (Ar), entretenant ainsi le plasma créé. De plus, les ions Ar^+ peuvent se recombinaison avec des électrons libres de plus basse énergie pour reformer de nouveau des atomes neutres Ar. Ce phénomène radiatif, adjoint aux relaxations des espèces excités présentes dans le plasma, sont responsables de la lueur violette que l'on observe lors de la création du plasma froid.

Le dispositif magnétron est constitué d'aimants de polarités différentes placés sous la cible, ayant pour rôle d'intensifier la densité ionique au voisinage de cette dernière et ainsi accélérer le processus de dépôt d'or sur le substrat. Les aimants créent un champ magnétique parallèle à la surface de la cible d'or et orthogonal au champ électrique ; les électrons sont ainsi piégés dans des lignes de champs magnétiques et le plasma est confiné autour de la cible d'or. La probabilité de collision entre les ions Ar^+ et la cible d'or est augmentée, tout comme le flux d'or arraché de la cible et au final la vitesse de dépôt. Accroître la vitesse du dépôt présente d'autres avantages que le seul gain de temps, comme de minimiser la présence d'impuretés dans le film mince d'or déposé ou encore d'augmenter la distance entre le plasma et le substrat, évitant ainsi les dommages sur le film d'or causés par les électrons libres et les atomes d'Ar en mouvement.

Expérimentalement, l'utilisateur a accès à deux paramètres : l'intensité de pulvérisation (en mA), liée à la différence de potentiel appliquée entre l'anode et la cathode et fonction de la pression de travail, elle permet de contrôler la vitesse de croissance du film, et l'épaisseur de dépôt (en nm) obtenue en maintenant le plasma pendant une durée déterminée. La gamme d'intensité disponible s'étend de 10 mA à 80 mA. Il serait intéressant de pouvoir dépasser cette limite haute de 80 mA pour étudier l'influence de plus fortes intensités de pulvérisation sur la structure du dépôt d'or (forme des grains, rugosité de surface...) et sur le SERS. Dans un premier temps, une solution pour obtenir des intensités de pulvérisation supérieures à 80 mA consisterait en une diminution de la pression résiduelle dans l'enceinte lors du dépôt.

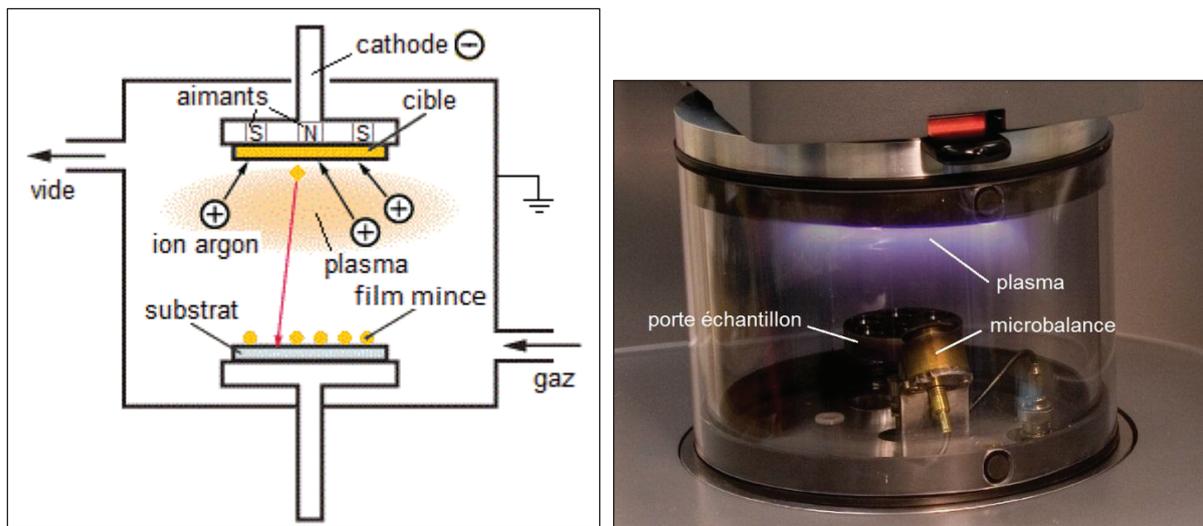


Figure 34 : Schéma de principe du dispositif de pulvérisation cathodique magnétron (gauche) et photo du dispositif utilisé dans ce travail.

b) Procédé dip-coating de sol-gel

L'appellation « sol-gel » signifie « solution-gélification ». C'est un procédé d'élaboration de matériaux vitreux à partir de précurseurs en solution, à basse température sans passer par une étape de fusion. Il a été découvert vers 1845 par Ebelmen puis repris par l'industrie verrière à partir des années 1930 pour la fabrication de rétroviseurs. Le sol-gel a été employé dans ce travail pour réaliser des dépôts de films minces sur substrats, processus couramment nommé dip-coating ou méthode de trempage-retrait. En trempant verticalement le substrat à vitesse constante (40mm/min) dans une solution de précurseurs (sol) puis en le retirant à l'aide d'une machine de tirage, on obtient un film vitreux d'épaisseur nanométrique déposé à la surface du substrat. L'évaporation de solvants et la condensation nécessitent une étape de séchage de 30 minutes à environ 200-250°C, et entraînent la gélification du sol sur le substrat. L'épaisseur de la couche déposée est fonction de la vitesse de tirage et de la composition du sol. Il est ainsi possible de réaliser des films minces de différents polymères inorganiques. Pour nos expériences SERS orientées

capteurs à fibres optiques, la silice sol-gel SiO_2 a été évidemment choisie comme matériau d'étude, cette dernière pouvant être utilisée pour élaborer des fibres optiques. Le dioxyde de titane TiO_2 , dont l'exaltation Raman est facile à obtenir, a également été choisi pour caractériser dans un premier temps la réponse Raman du système substrat SERS / matrice sol-gel.

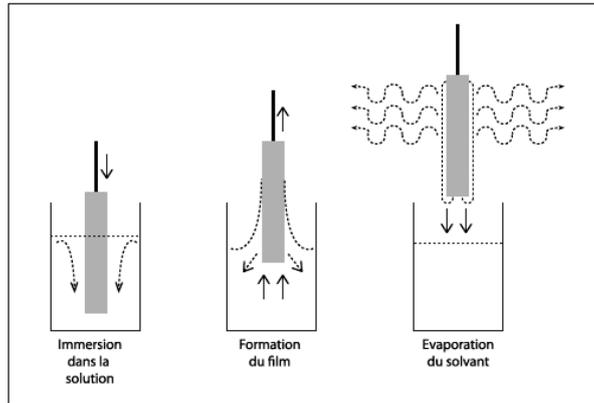
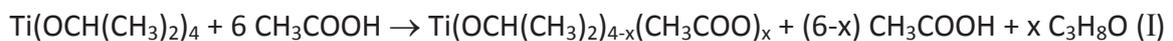


Figure 35 : Trois étapes du dépôt de film mince par dip-coating dans une solution de précurseurs : trempage, retrait, évaporation de solvants. Source : site internet du Laboratoire de Physiques des Surfaces et Interfaces (Belgique, 2014).

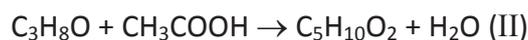
Faire varier la viscosité du sol via la dilution permet d'ajuster l'épaisseur d'un film mince obtenu par dip-coating mais modifie aussi dans le même temps la densité de ce film. Plus le sol est fluide et plus il s'écoule facilement lors de la phase de retrait, entraînant la formation d'un film peu épais et peu dense à cause de la forte dilution des précurseurs. Au contraire, un sol plus visqueux s'écoulera plus difficilement lors de la phase de retrait entraînant la formation d'un film plus épais et plus dense, les précurseurs étant initialement plus concentrés.

i) Elaboration du gel de TiO_2

Le sol de TiO_2 est obtenu à partir d'un mélange d'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_3)_2)_4$, d'isopropanol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, et d'acide acétique CH_3COOH dans le rapport molaire $x_{\text{CH}_3\text{COOH}}/x_{\text{Ti}} = 6$ %mol. Les réactions suivantes⁶¹ ont lieu :



D'autre part, il se produit une réaction d'estérification :



Le précurseur modifié lors de la réaction (I) est hydrolysé selon l'équation qui suit par l'eau produite lors de la réaction (II) et il n'y a pas lieu d'effectuer un ajout d'eau supplémentaire.



Le mélange obtenu constitue un sol clair dont la viscosité est ajustée par dilution dans du méthanol CH_4O . Ce sol est ensuite filtré pour éliminer d'éventuelles particules résiduelles. L'ensemble de ces opérations est effectué à température ambiante et si aucune précipitation n'est observée après 48 heures de conservation au réfrigérateur, le sol est prêt à l'emploi pour le dip-coating. Dans ces conditions d'élaboration et de conservation, la gélification naturelle du sol n'est pas observée avant plusieurs semaines.

La spectroscopie Raman est une technique bien adaptée pour caractériser la structure du gel de TiO_2 obtenu à partir de cette méthode d'élaboration. Cependant, les films minces obtenus par dip-coating sont d'épaisseur inférieure à 100 nm et il y a donc trop peu de matière pour obtenir une réponse en diffusion Raman spontanée. Il est possible de réaliser des monolithes à partir de la solution de précurseurs, en laissant naturellement s'évaporer les solvants à température ambiante sur plusieurs jours. Le monolithe de TiO_2 ainsi obtenu est de couleur blanchâtre et très friable. Un recuit à 200°C avec un faible gradient thermique lors du chauffage et du refroidissement (pour éviter un effondrement lié aux contraintes) permet d'obtenir un monolithe plus compact, dont le spectre Raman nous renseigne sur la structure du matériau final.

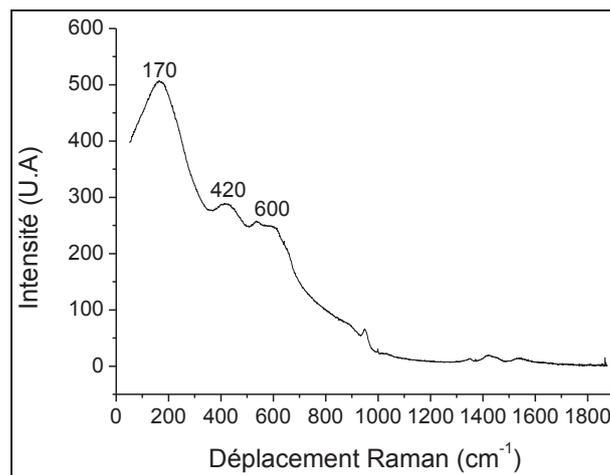


Figure 36 : Spectre Raman d'un monolithe de TiO_2 sol-gel recuit à 200°C pendant 30 minutes.

Le spectre Raman du gel de TiO_2 amorphe présente trois larges bandes caractéristiques des amorphes : 170, 420 et 600 cm^{-1} . Dans la littérature⁶², les bandes à 420 et 600 cm^{-1} sont attribuées à des modes de vibrations dérivant de l'ordre à courte distance dans la structure du TiO_2 amorphe où un atome de titane est en coordinence 6 pour former un octaèdre TiO_6 . Ces bandes sont présentes en l'absence d'ordre à longue distance caractérisant les deux phases cristallines du TiO_2 les plus courantes : le rutile et l'anatase.

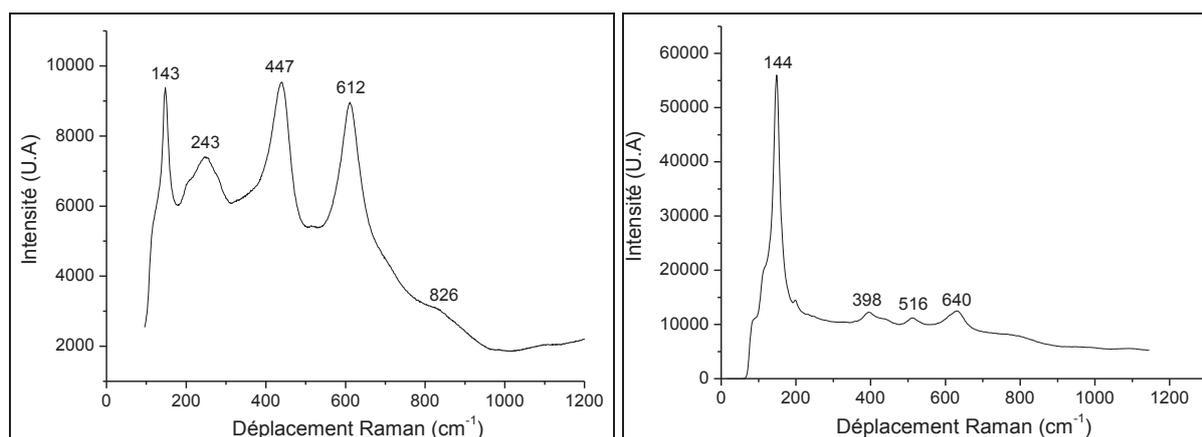


Figure 37 : Spectres Raman des phases cristallines rutile (gauche) et anatase (droite) du TiO₂

Les modes de vibrations caractéristiques du TiO₂ rutile sont situés^{63,64} à 143 cm⁻¹ (B_{1g}), 243 cm⁻¹ (provenant de plusieurs phonons), 447 cm⁻¹ (E_g), 612 cm⁻¹ (A_{1g}), 826 cm⁻¹ (B_{2g}) et ceux du TiO₂ anatase à 144 cm⁻¹ (E_g), 398 cm⁻¹ (B_{1g}), 516 cm⁻¹ (A_{1g}) et 640 cm⁻¹ (E_g) (Figure 37). Le TiO₂ amorphe élaboré par voie sol-gel cristallise facilement en phase anatase et rutile sous l'effet d'une augmentation modérée de température^{65,66}, éventuellement induite par irradiation laser, à partir de 400-600°C.

Pour estimer l'épaisseur de TiO₂ déposée par dip-coating à la surface des substrats, pour les expériences SERS, un dépôt d'une couche a été réalisé sur substrat plan de silicium monocristallin pour en mesurer l'épaisseur à l'AFM après réalisation d'une « marche » par dissolution partielle de la couche à l'aide d'acide fluorhydrique (HF) et de vernis protecteur. Pour une solution de précurseurs préalablement diluée au 1/20, les images AFM ont permis d'estimer l'épaisseur d'une couche sol-gel de TiO₂ amorphe déposée sur silicium à environ 10 nm, cette épaisseur a été retenue pour les mesures SERS.

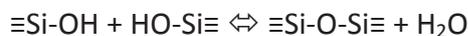
ii) Elaboration du gel de SiO₂

La silice sol-gel étudiée lors de ce travail a été réalisée à partir du précurseur tétraéthoxysilane Si(OC₂H₅)₄ ou TEOS, mélangée à de l'éthanol CH₂CH₃OH, de l'eau distillée H₂O et de l'acide chlorhydrique HCl. Les alcoxydes de silicium réagissent très lentement avec l'eau, c'est pourquoi l'acide chlorhydrique est utilisé comme catalyseur de réaction. L'éthanol permet au TEOS de rester en solution car il est non miscible dans l'eau. Une réaction d'hydrolyse suivie d'une réaction de condensation conduit à la formation d'un gel de silice à température ambiante.

La réaction d'hydrolyse est la suivante⁶⁷ :



La réaction de condensation se décline en deux sous-réactions qui contribuent à former un réseau polymérisé de silice, une réaction de condensation avec production d'alcool et une avec production d'eau qui sont respectivement :



Le gel de silice formé a pour brique de base le tétraèdre SiO_4 comme dans le cas des verres obtenus par fusion. Sa viscosité augmente avec l'avancement des réactions et une fois le liquide entièrement figé, le gel présente une rigidité et une élasticité de type solide. Ce solide contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. Les réactions qui ont entraîné la gélification se poursuivent ensuite lentement dans le temps, le gel peut alors encore évoluer et subir certaines modifications au cours de son vieillissement ; poursuite de la polymérisation (renforcement du réseau), transformations de phases, réticulation conduisant au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant, dissolution-reprécipitation... sont susceptibles de se produire. Pour pallier à des variations imprévues de la structure du réseau gel de silice, on procède à une étape de séchage à 250°C sous air permettant l'évaporation des solvants restants contenus dans les pores, ainsi qu'une densification du réseau. Le réseau final obtenu après densification présente une porosité résiduelle, et éventuellement des contraintes, l'évaporation des solvants s'accompagnant de forces capillaires plus ou moins importantes selon le gradient de température imposé. Les films de silice sol-gel poreuse ont un indice de réfraction plus faible que celui du verre de silice densifié⁶⁷.

Si les réactions d'hydrolyse et la condensation ne sont pas totales après la formation du gel, des groupements silanols réactifs peuvent être présent dans le réseau. Le recuit à 250°C est censé permettre à ces réactions de s'achever et former l'ensemble des liaisons covalentes Si-O-Si, mais à des températures inférieures à 450°C de nombreuses liaisons Si-O-Si ne sont toujours pas stables. Le vieillissement du gel à température ambiante peut donc induire de lentes modifications dans le réseau de silice⁶⁸. Une densification du gel de silice conduisant à une structure équivalente à celle du verre de silice est obtenue⁶⁹ pour une température de 800°C mais il n'est pas possible d'atteindre de si hautes température lors de nos expériences SERS faisant intervenir des films nanométriques d'or, ces derniers ne résistant pas à une telle élévation de température.

De la même manière que pour le TiO_2 , on peut élaborer un monolithe de SiO_2 pour obtenir des informations sur la structure du gel de silice par spectroscopie Raman. Le monolithe est obtenu à partir du sol de TEOS en laissant s'évaporer les solvants et en le recuisant à 250°C .

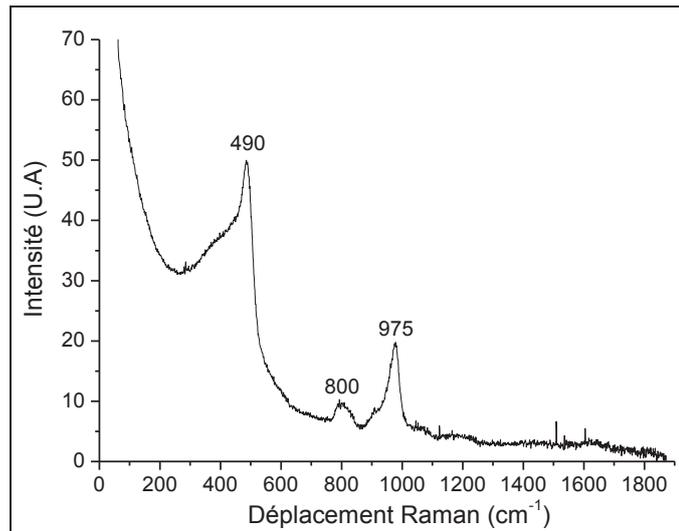


Figure 38 : Spectre Raman d'un monolithe de SiO₂ sol-gel recuit à 250°C pendant 30 minutes.

Le spectre Raman de la silice sol-gel recuite à 250°C pendant 30 minutes présente 3 bandes caractéristiques : 490 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ et 975 cm⁻¹. La bande étroite et intense à 490 cm⁻¹ (D₀) est polarisée et correspond à l'étirement (stretch) symétrique de trois atomes d'oxygène liés à un atome de silicium découplé du réseau par un groupement hydroxyle⁷⁰ – OH. La bande à 800 cm⁻¹ est dépolarisée et correspond à une vibration de flexion (bending) des liaisons Si-O-Si impliquant le mouvement des atomes de silicium et d'oxygène. La bande à 975 cm⁻¹ est caractéristique de l'étirement symétrique des groupements silanols ≡Si-OH. L'intensité des bandes D₀ et 975 cm⁻¹ sont liées et croient simultanément⁷¹.

Une quatrième bande à 605 cm⁻¹ (D₂) correspondant au mode respiratoire des anneaux à 3 tétraèdres est susceptible d'être observée pour des températures comprises entre 400 et 700°C. A ces températures, une réaction de déshydratation du gel peut se produire entraînant la formation de petits cycles à 3 tétraèdres⁷². Cette bande D₂ est absente dans le spectre de la Figure 38, mais il est arrivé de l'observer au cours des expériences SERS suite à l'irradiation laser et l'échauffement produit au contact du métal siège de la SPR.

Deux faibles bandes, dépolarisées, à 1050 et 1200 cm⁻¹ sont aussi parfois présentes dans les spectres Raman du gel de SiO₂ et correspondent aux étirements antisymétriques des oxygènes pontants par rapport aux atomes de silicium, les deux étant impliqués dans le mode de vibration.

Pour déterminer l'épaisseur de silice déposée par dip-coating à la surface des substrats pour les expériences SERS, un dépôt d'une couche a été réalisé sur substrat plan de silicium et dont l'épaisseur a été mesurée à l'AFM après réalisation d'une marche par dissolution partielle de la couche à l'aide d'acide fluorhydrique (HF) et de vernis, de la même manière que pour le dip-coating de TiO₂. Pour une solution de précurseurs non diluée et préalablement diluée au 1/20, les images AFM ont permis d'estimer l'épaisseur de la couche

sol-gel de SiO₂ amorphe déposée sur silicium à respectivement environ 200 nm et 20 nm. Ces deux épaisseurs de SiO₂ ont été utilisées pour les mesures SERS.

7) Caractérisation des substrats SERS

a) Films nanométriques d'or pulvérisés sur lame de verre (substrat S1)

Le premier type de substrat (S1) élaboré en vue d'exalter la diffusion Raman de couches d'oxydes est constitué d'un dépôt d'or pulvérisé de 5 à 40 nanomètres d'épaisseur sur lame de verre préalablement nettoyée à l'isopropanol ou à la solution piranha (2/3 H₂SO₄ + 1/3 H₂O₂) rincée à l'eau puis séchée à l'azote. Pour certaines expériences, les lames de verres ont éventuellement pu être ensuite silanisées à l'aide de (3-Mercaptopropyl) triméthoxysilane utilisé comme promoteur d'adhérence. Ces dépôts d'or sont caractérisés par une nanostructure constituée d'un amoncellement de grains d'or de forme plus ou moins circulaire (Figure 39). En conséquence, ils présentent une bande plasmon sur leur spectre d'extinction caractéristique de la résonance plasmon de surface localisée au niveau des grains d'or (Figure 39). Lors du dépôt, le substrat de verre est soumis à un flux d'atomes d'or qui diffusent à sa surface et engendre un mécanisme de germination-croissance-coalescence responsable de la formation des grains d'or constituant un film. L'intensité de pulvérisation étant directement liée au flux d'atomes bombardant la surface, on peut imaginer qu'un flux important d'atomes déposé en surface résulte en une petite taille de grain et inversement ; plus les atomes arrivent lentement sur le substrat et plus ils ont le temps de diffuser et de former des gros grains. L'épaisseur de dépôt choisie est directement liée à la quantité de matière constituant le dépôt et peut alors limiter la coalescence responsable du grossissement des grains, surtout pour des très petites valeurs d'épaisseurs (5-10 nm).

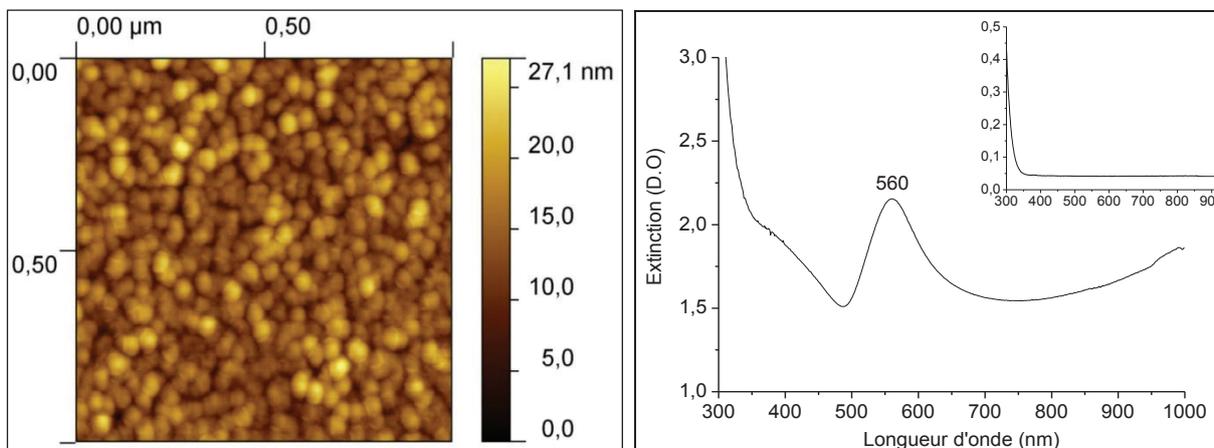


Figure 39 : Gauche : Image AFM d'un film brut de 25 nm d'or pulvérisé sur substrat de verre pour une intensité de pulvérisation de 80 mA. Les grains mesurent 54±5 nm de diamètre. Droite : Spectre d'extinction du film d'or nanométrique sur lame de verre correspondant à l'image AFM. Insert : Spectre d'extinction de la lame de verre

Ces dépôts d'or utilisés comme substrat SERS et recouverts d'une couche mince de gel de TiO_2 ou de SiO_2 sont recuits à basse température (200-250°C). Cette étape de recuit est indispensable pour l'élimination des solvants et conduit à un processus de densification du gel.

L'effet de la température sur la structure des films d'or nanométriques a été étudié en effectuant un recuit à 250°C pendant 30 minutes sous air avant dépôt du gel (échantillons bruts). L'image AFM correspondante est présentée Figure 40.

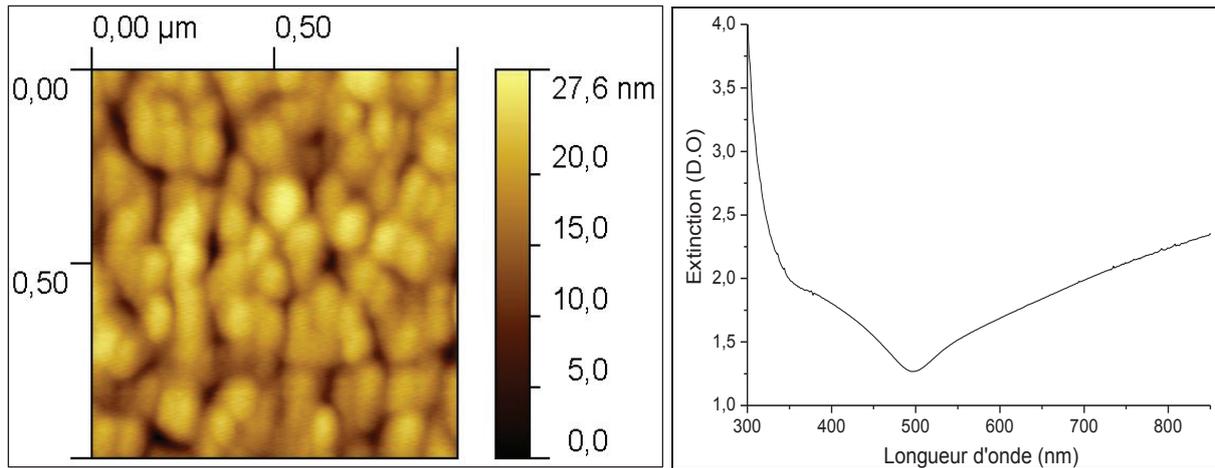


Figure 40 : Gauche : Image AFM de 25 nm d'or pulvérisé sur substrat de verre pour une intensité de pulvérisation de 80 mA recuit à 250°C pendant 30 minutes. Les grains mesurent 202 ± 32 nm. Droite : Spectre d'extinction du film d'or nanométrique correspondant à l'image AFM

Le recuit induit de la coalescence entraînant un grossissement des grains (la taille caractéristique moyenne des grains augmente de 54 à 202 nm) et une nanostructure moins uniforme ; les petites sphères se sont agrégées en grappes de formes aléatoires plus ou moins allongées induisant une plus grande dispersion en taille. En conséquence, la bande plasmon s'atténue voire disparaît comme dans le cas de la Figure 40, selon l'épaisseur d'or déposée, l'adhérence sur le substrat (silanisation ou simple nettoyage des lames de verres). Ce comportement de la bande plasmon avec le recuit semble également dépendre de la méthode d'élaboration du film mince d'or⁷³ (sputtering, évaporation). Des spectres d'extinction polarisée ont été réalisés et ne témoignent d'aucune orientation privilégiée des grains ainsi formés, i.e la direction du champ électrique incident n'a aucun impact sur le spectre d'extinction (Figure 40).

b) Films d'or microstructurés en pyramides inversées (substrat S2)

Un second type de substrat (S2) employé pour réaliser des expériences SERS est le substrat commercial Klarite. Il est fabriqué à partir d'un petit bloc de silicium monocristallin de quelques mm^3 sur lequel on réalise, au travers d'un masque, une gravure chimique anisotrope le long des plans (111) à l'aide d'une solution de KOH. Le résultat obtenu est un

réseau carré de pyramides inversées (creuses) à base carrée de dimensions micrométriques. Une couche d'or d'environ 300-400 nm est ensuite déposée par évaporation à incidence oblique, permettant d'obtenir une rugosité nanométrique en surface. Ce substrat se compose aussi d'une partie lisse non structurée entourant le réseau de pyramides inversées, qui ne produit pas de SERS et qui peut servir de référence pour mesurer la diffusion Raman normale de molécules déposées à sa surface. Pour simplifier, la zone structurée et rugueuse est nommée « zone active » et mesure environ $4 \times 4 \text{ mm}^2$, tandis que la zone périphérique lisse est nommée « zone inactive ». L'ensemble est monté sur une lame de verre pour faciliter la manipulation de l'échantillon. Ce substrat avec ces deux zones est photographié Figure 41.

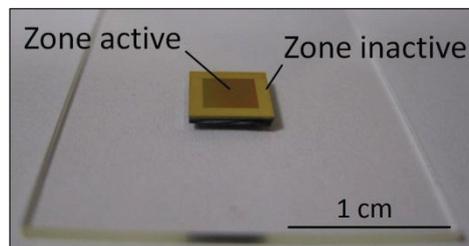


Figure 41 : Photographie du substrat SERS d'or microstructuré en pyramides inversées.

Une caractérisation AFM de la surface de la zone active de ce substrat SERS a permis d'estimer les dimensions finales des pyramides d'or soit environ $1,4 \mu\text{m}$ de côté et $1 \mu\text{m}$ de profondeur avec un pas de réseau d'environ $2 \mu\text{m}$. La taille et la forme des grains constituant la nanostructure du film d'or déposé en surface ont également pu être imagées (Figure 42). Les grains d'or sont de formes allongées et semblent constitués d'un agglomérat de petites sphères imbriquées les unes dans les autres, un peu comme dans le cas du film nanométrique recuit. La taille caractéristique de ces grains a été évaluée à $128 \pm 39 \text{ nm}$.

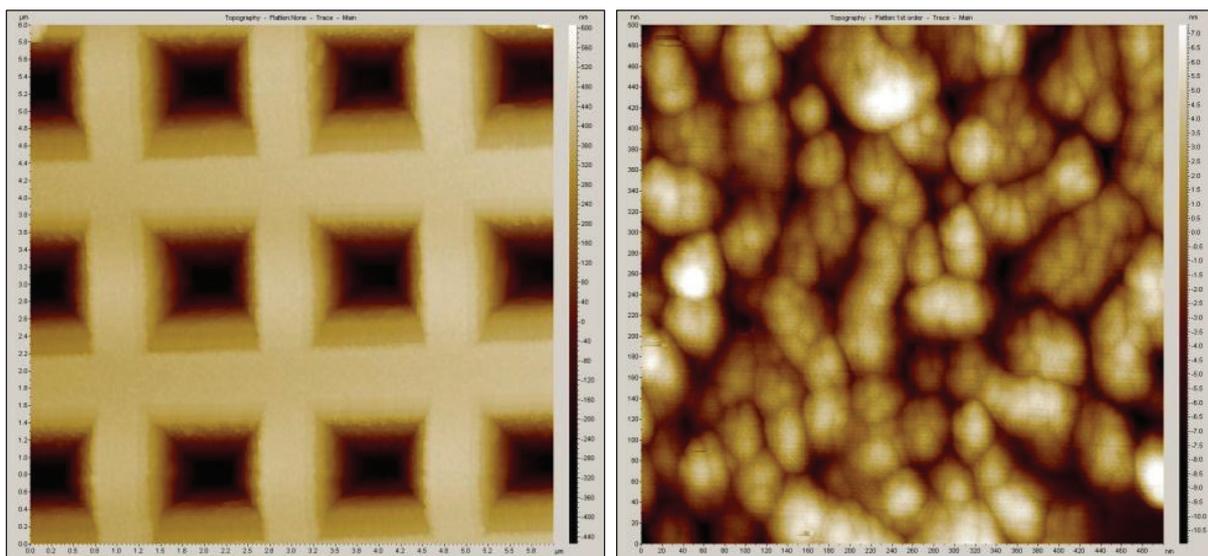


Figure 42 : Images AFM du substrat SERS d'or microstructuré (image du haut : réseau de pyramides inversées, taille de l'image $6 \times 6 \mu\text{m}$, image du bas : microstructure de l'or en surface, taille de l'image $500 \times 500 \text{ nm}$, les grains font $128 \pm 39 \text{ nm}$)

D'après les données constructeur (Renishaw), ce substrat est optimisé pour les longueurs d'onde de travail 633 et 780 nm. Le substrat étant opaque dans le domaine de longueurs d'onde où la réponse plasmonique apparaît, nous avons utilisé la spectrométrie de réflectivité pour tenter d'identifier et situer la contribution de la résonance plasmon du film d'or microstructuré, indispensable à l'obtention du SERS.

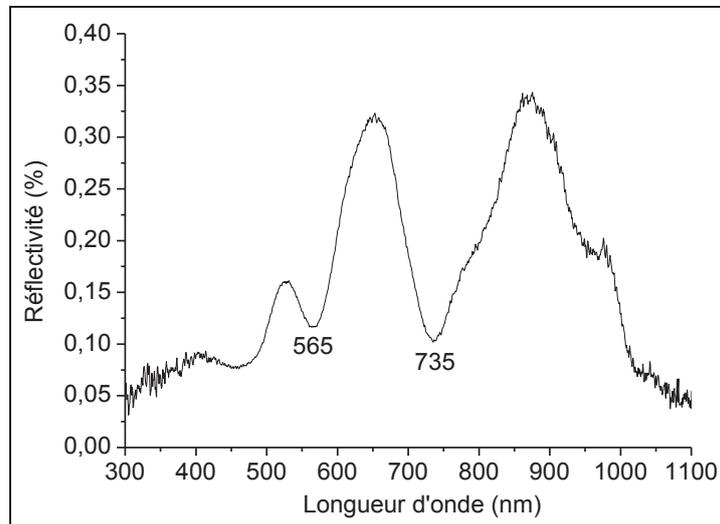


Figure 43 : Spectre de réflectivité, normalisé par rapport à un miroir d'argent, du substrat d'or microstructuré.

D'après la Figure 43 deux minima locaux situés vers 565 et 735 nm, le second étant plus prononcé, sont la manifestation d'une résonance plasmon de surface. Cette observation a déjà été faite dans la littérature⁷⁴. Le film d'or de 300 nm est parfaitement continu et il est fort probable que les modes de résonance plasmon de surface soient de nature propagative (SPP), le couplage entre la lumière et le plasmon de surface étant permis par la rugosité de surface ou les bords des cavités. Ces SPP seraient également confinés à l'intérieur de la cavité le long des parois de la cavité pyramidale⁷⁵.

8) Caractérisation des verres de compositions variables

a) Monolithes et bâtonnets de silice sol-gel dopés par des nanoparticules d'or

Des bâtonnets et des monolithes de silice sol-gel dopés par des nanoparticules d'or ont été élaborés pour l'étude de l'influence des nanoparticules d'or sur les réponses optique et vibrationnelle de la silice. Pour ces deux types de silice dopée par des nanoparticules d'or, une référence sans nanoparticule d'or a été élaborée dans les mêmes conditions.

Les monolithes sont des cylindres de diamètre environ 6 mm de couleur rouge (insert Figure 45). Ils sont composés de nanoparticules d'or dans une matrice vitreuse de silice. Ils ont été élaborés à partir d'un monolithe de silice sol-gel (TEOS) trempé dans une solution de

HAuCl_4 à 10^{-4} mol.L⁻¹, pendant une durée supérieure à celle fixée pour l'imprégnation des nanoparticules d'or dans les bâtonnets. Ils ont été ensuite séchés plusieurs heures à l'air pour évacuer les solvants, puis densifiés à 1200°C. Les monolithes sont localement plus dopés que les bâtonnets du fait de cette durée d'imprégnation plus longue. De plus, la phase d'étirage à 2000°C a été abandonnée car la concentration en or était trop importante, entraînant une dégradation des échantillons. Au final, la concentration en nanoparticules d'or est fortement hétérogène et ces dernières se trouvent principalement situées à la périphérie de l'échantillon. Les mesures de TEM (avec pièces polaires hautes résolution) ont été effectuées sur le monolithe, au bord de l'échantillon après broyage, où la concentration en nanoparticules d'or est la plus importante. Des nanoparticules plus ou moins sphéroïdales ont pu être observées avec une taille caractéristique de l'ordre de 20 nm (Figure 44). Les interférences ont été mesurées à 0,158 nm (image de gauche) et 0,262 nm (image de droite). Le plan (111) de l'or cubique face centrée correspond à des valeurs d'interfranges de 0,236 nm, et le plan (220) à des valeurs d'interfranges de 0,144 nm.

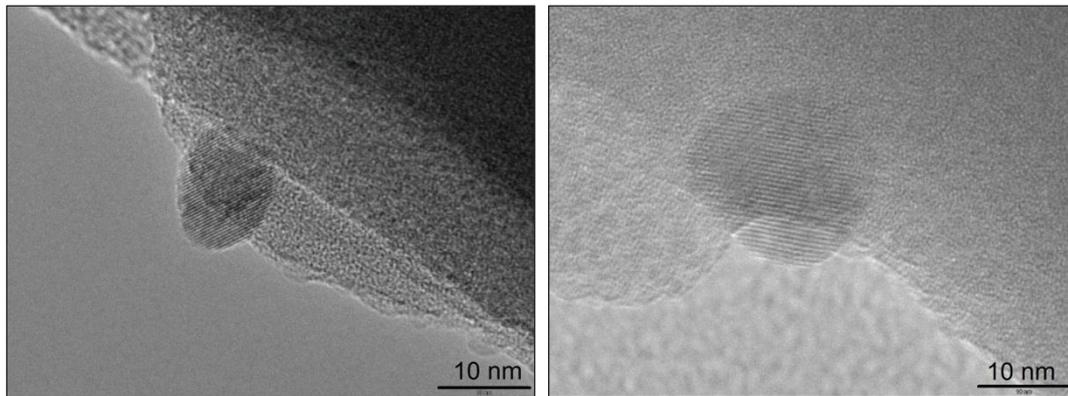


Figure 44 : Images TEM des monolithes de silice dopés par des nanoparticules d'or. Des particules sphéroïdales d'or sont visibles.

Les mesures d'extinction des monolithes présentent une bande d'extinction vers 573 nm (Figure 45). La SPR pour une sphère d'or de 10 nm de rayon plongée dans un milieu d'indice 1,33 est située vers 521 nm⁷⁶, et le décalage observé (573 nm) dans le cas des monolithes et bâtonnets est à mettre sur le compte du facteur de forme des nanoparticules d'or et de l'indice de réfraction de la silice qui vaut 1,46.

Les bâtonnets sont des cylindres d'épaisseurs variables de $1 \pm 0,3$ mm, de couleur rose (insert Figure 45). Ils sont composés de nanoparticules d'or dans une matrice vitreuse de silice. Ils ont été élaborés à partir d'un monolithe de silice sol-gel (TEOS) trempé dans une solution de HAuCl_4 à 10^{-4} mol.L⁻¹, puis séché plusieurs heures à l'air à température ambiante pour évacuer les solvants, densifié à 1200°C et enfin étiré à 2000°C⁷⁷. Les bâtonnets présentent une concentration homogène en nanoparticules d'or et une bande plasmon centrée à 575 nm sur le spectre d'extinction (Figure 45).

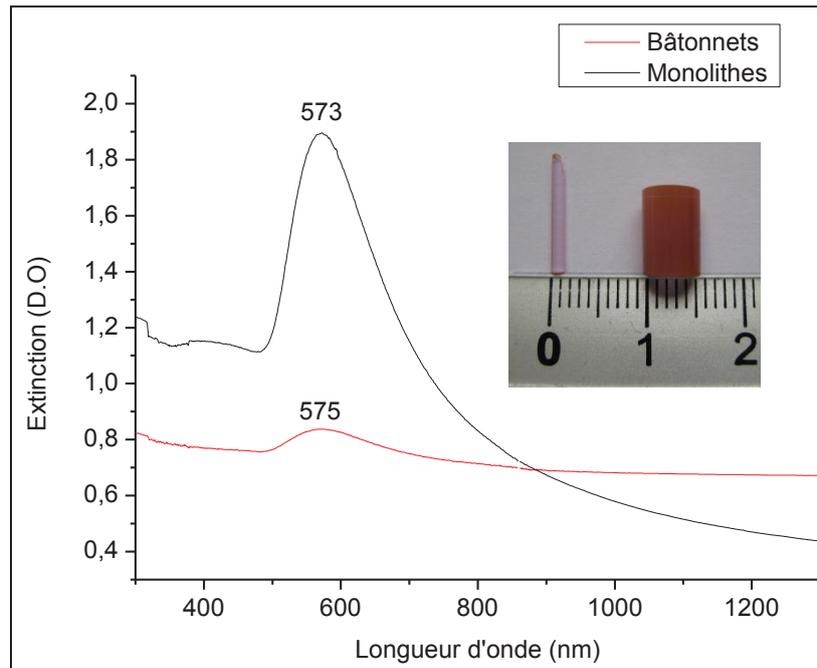


Figure 45 : Spectres d'extinction des bâtonnets et monolithes de silice dopés par nanoparticules d'or, réalisés perpendiculairement à l'axe des cylindres.

Les spectres d'extinction confirment que les monolithes sont plus fortement dopés que les bâtonnets, la bande plasmon étant beaucoup plus intense pour ces premiers. Cependant, les bandes plasmons sont à peu près centrées sur la même fréquence de résonance : ceci indique que des nanoparticules d'or sensiblement de même taille et forme sont retrouvées à l'issue de la phase d'étirage à 2000°C.

b) Verres alumino-sodo-silicatés

Les verres alumino-sodo-silicatés utilisés dans cette étude sont composés de 75% molaire de SiO₂ et d'une proportion variable de Na₂O et Al₂O₃ tel que %_{mol} Na₂O + %_{mol} Al₂O₃ = 25%. Les résultats d'expériences obtenus pour ces verres sont comparés à ceux obtenus pour la silice pure, dont les propriétés sont aujourd'hui bien connues et référencées dans la littérature. Les différentes compositions de verres silicatés étudiées, et leur température de transition vitreuse T_g déterminée dans la littérature⁷⁸ à partir de mesures de viscosité, sont reportées dans le Tableau 3.

Verres	%SiO ₂	%Na ₂ O	%Al ₂ O ₃	T _g (°C)
Silice pure	100	0	0	≈1450
7500 (NS3)	75	25	0	≈735
7502	75	23	2	≈745
7504	75	21	4	
7506	75	19	6	≈800
7509	75	16	9	≈850

7511	75	14	11	≈1085
7516	75	9	16	≈1102

Tableau 3 : Compositions en pourcentage molaire des verres silicatés étudiés et température de transition vitreuse Tg.

La structure à courte et moyenne distance de ces différents verres peut être analysée par spectroscopie Raman. Les spectres Raman sont présentés Figure 46 en trois graphiques ; le cas du verre de silice est le mieux connu et le plus facile à interpréter. Les spectres des échantillons 7500-7502-7506-7509-7516 sont regroupés ensemble car ils ont tous été élaborés par l'entreprise Saint-Gobain. Enfin les deux derniers échantillons 7504 et 7511 sont regroupés car ils ont été élaborés à l'université d'Erlangen (Allemagne). La précision finale de la composition des verres étant dépendante de l'élaboration réalisée, il est préférable de traiter ces verres séparément dans le cas de l'analyse Raman.

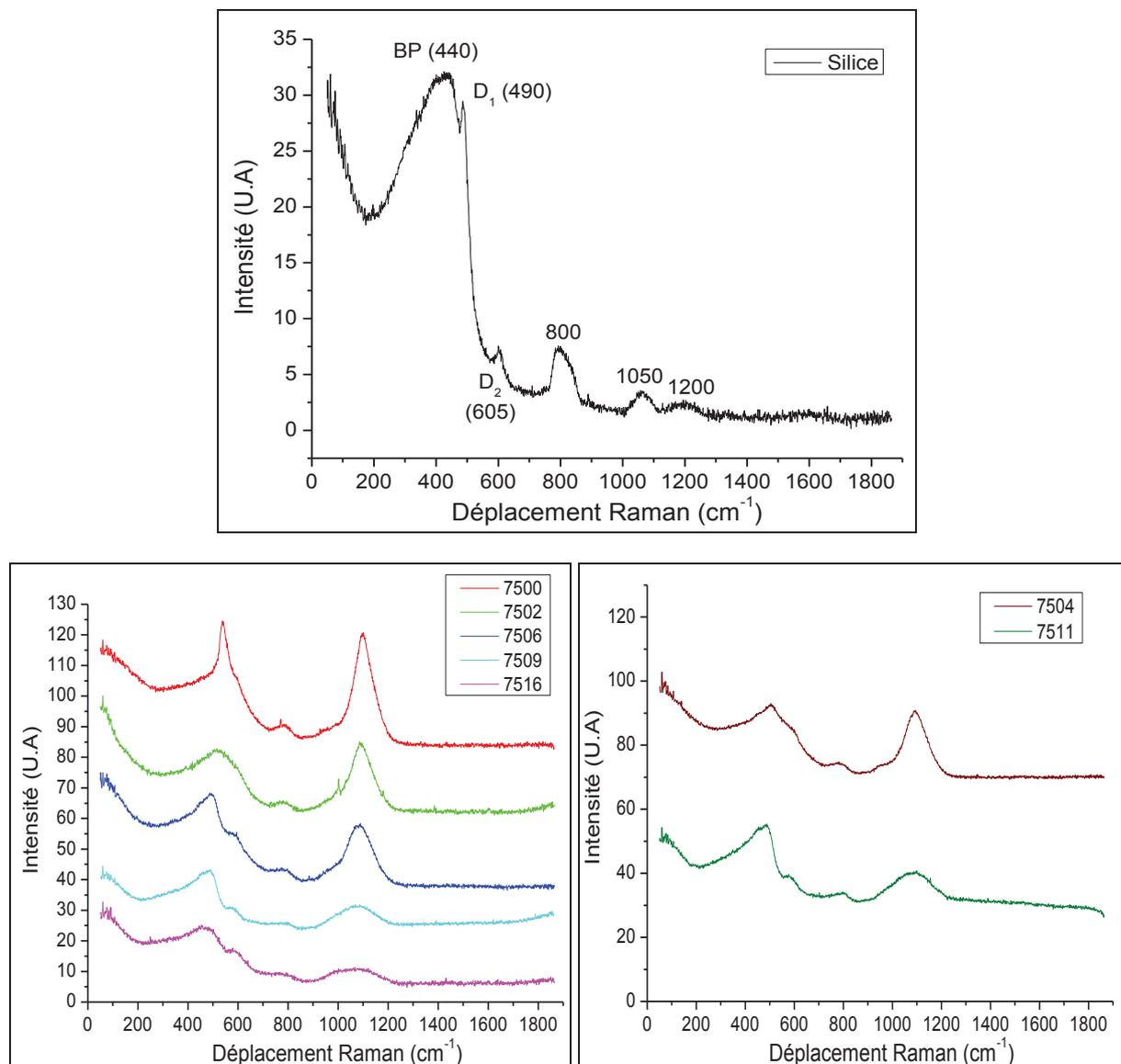


Figure 46 Spectres Raman du verre de silice pur (haut), des verres aluminosilicatés 7500 7502 7506 7509 7516 (bas-gauche) et 7504, 7511 (bas-droite), les septres ont été tradés verticalement pour plus de clarté.

Le spectre Raman de la silice pure présente six bandes caractéristiques. Une large bande asymétrique située vers 440 cm^{-1} nommée bande principale correspond à des modes de vibration perpendiculaires aux plans Si-O-Si. Cette bande est centrée autour d'une fréquence caractérisant la valeur moyenne des angles Si-O-Si. En effet ce mode de vibrations des liaisons Si-O-Si a lieu à d'autant plus haute fréquence que l'angle Si-O-Si est petit. Sa demi largeur à mi-hauteur (coté basse fréquence) caractérise la distribution des valeurs des angles Si-O-Si. Une bande principale large indique donc une grande distribution d'angles Si-O-Si. Une seconde bande à 490 cm^{-1} , située à proximité de la bande principale, se nomme D_1 (D pour « defect bands ») et correspond aux modes de respiration des cycles à 4 tétraèdres. La bande suivante à 605 cm^{-1} est la bande D_2 provient du mode de respiration des anneaux à 3 tétraèdres. Il faut remarquer que jusqu'ici, les modes de vibrations considérés de basses fréquences (bande principale) correspondent aux vibrations ayant lieu dans les grands cycles (5 tétraèdres et plus) tandis que les modes à plus haute fréquence (D_1 et D_2) correspondent aux vibrations des petits cycles (respectivement 4 et 3 tétraèdres).

La bande à 800 cm^{-1} correspond probablement au mode « bending » mettant en jeu le mouvement des atomes d'oxygène des liaisons Si-O-Si perpendiculairement à la direction Si-Si.⁷⁹ Enfin les deux bandes à hautes fréquences à 1060 et 1200 cm^{-1} correspondent au mode d'étirement antisymétrique de la liaison Si-O-Si.⁸⁰

Les spectres Raman des verres alumino-sodo-silicatés présentent de fortes différences par rapport à celui du verre de silice pur mais ils peuvent être interprétés par analogie avec ce dernier en tenant compte des modifications structurales induites par l'ajout des oxydes Na_2O et Al_2O_3 expliquées au chapitre 1.

Les bandes comprises entre 400 et 500 cm^{-1} correspondent à des modes de vibrations perpendiculaires aux plans T-O-T dans les grands cycles, avec $T = \text{Si}$ ou Al , un cation tétracoordonné. La position de cette bande est liée à la valeur moyenne des angles intertétraèdre T-O-T. Lorsqu'un épaulement est visible vers 600 cm^{-1} , on peut considérer qu'il s'agit de l'équivalent de la bande D_2 de la silice et qu'il est lié à la population des cycles à 3 tétraèdres. Les différences par rapport au spectre Raman de la silice sont expliquées par la présence d'atomes d'aluminium et de sodium qui modifient l'angle inter-tétraèdre, les forces de liaisons et les distances inter-atomiques.^{81,82}

La position de la bande autour de $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ diminue lorsque le % d' Al_2O_3 augmente. En augmentant le % d' Al_2O_3 on diminue la présence d'oxygène non-pontants, le réseau est ainsi plus rigide, avec une augmentation de la valeur des angles T-O-T. Le mode à 800 cm^{-1} ne fournit à priori pas d'information supplémentaire sur l'évolution structurale des verres alumino-sodo-silicatés et implique le mouvement d'atomes d'oxygène dans le plan Si-O-Si, ou le mouvement de l'atome de silicium dans sa cage d'oxygène.⁸³ Les bandes de la région $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations d'étirement de la liaison T-O⁸⁴, faisant intervenir des cations Si ou Al liés à des oxygènes non-pontants, appelés aussi espèce Q^n

avec n le nombre d'oxygènes pontants. L'intensité de cette bande diminue fortement avec le % d' Al_2O_3 témoignant de la repolymérisation du réseau induite par l'ajout d'aluminium.

Conclusion

Les différents équipements utilisés dans le cadre de ce travail ont été décrits dans la première moitié de ce chapitre. Les mesures de spectroscopie vibrationnelle sont réalisées à l'aide de spectromètres Raman et Brillouin dont le fonctionnement est présenté suivi des dispositifs permettant de faire varier la pression et la température lors de ces mesures. Le principe des spectromètres d'extinction et de réflectivité permettant de caractériser optiquement les échantillons est expliqué ainsi que le fonctionnement des microscopes AFM et TEM qui ont servi lors de cette thèse. La méthode de pulvérisation cathodique (sputtering) utilisée pour élaborer des substrats SERS, et le principe du dip-coating de sol-gel pour y déposer des matrices amorphes d'oxydes de TiO_2 et SiO_2 , sont introduits. Les nanostructures d'or et la SPR associée sont caractérisées pour deux substrats SERS : le film d'or nanométrique pulvérisé sur verre et les pyramides inversées d'or de dimensions micrométriques. Enfin, les verres de silice dopés par des nanoparticules d'or sont analysés par imagerie TEM et spectroscopie d'extinction et les verres alumino-sodo-silicatés de composition variable sont caractérisés structurellement par spectroscopie Raman.

Chapitre 3 : Spectroscopie SERS d'oxydes amorphes TiO₂ et SiO₂

Ce chapitre est consacré à l'étude de la diffusion Raman exaltée de surface d'oxydes amorphes sol-gel par des nanostructures d'or. Le dioxyde de titane TiO₂ est le premier matériau à avoir été étudié pour tester la réponse de substrats SERS en contact avec une matrice amorphe solide. Le TiO₂ est en effet connu pour avoir une bonne affinité chimique avec l'or et est particulièrement utilisé en photocatalyse⁸⁵⁻⁸⁷. De plus, l'intérêt d'utiliser le TiO₂ amorphe comme échantillon modèle pour cette étude sur l'exaltation de matrices solides est que le titane possède une plus grande polarisabilité que le silicium⁸⁸, en conséquence la diffusion Raman a un meilleur rendement pour TiO₂ amorphe que pour SiO₂ amorphe, bien que sous forme amorphe ces deux oxydes soient caractérisés par une faible section efficace de diffusion Raman⁸⁹.

Au cours de cette étude, les molécules dont l'exaltation Raman a été recherchée se trouvent sous forme de matrices amorphes solides et les cas de désorptions ou de ruptures de liaisons sont peu probables, les spectres SERS obtenus sont donc généralement stables. Il a été cependant possible d'observer occasionnellement, une intensification sous faisceau laser à l'objectif X100 de la bande à 600 cm⁻¹ avec le gel de SiO₂. Il s'agit alors très probablement d'une réaction de déshydratation conduisant à la formation de petits cycles à 3 tétraèdres liée à l'élévation de la température⁷² sous laser à la fréquence plasmon. Le choix d'un objectif à plus faible grossissement ou d'une intensité laser incidente moins forte permet d'éviter cette restructuration le cas échéant.

Dans le cadre des CFO répartis, le SERS de SiO₂ présente un plus grand intérêt que le SERS de TiO₂. Un CFO Raman de température pourrait exploiter l'exaltation de surface par des nanostructures métalliques pour augmenter l'intensité de rétrodiffusion Raman dans la fibre constituée majoritairement de SiO₂. Pour cela une première approche consisterait à intégrer des nanoparticules métalliques dans le cœur de la fibre optique. Une seconde approche reposerait sur l'utilisation de fibres structurées faisant intervenir des parties métalliques, ponctuellement ou réparties sur la longueur, mais ces solutions techniques au niveau du capteur dépasse le cadre de cette thèse qui se concentre sur l'étude amont d'échantillons SERS modèles.

1) Choix de la longueur d'onde de travail pour l'étude SERS

L'étude SERS décrite dans ce manuscrit a été réalisée en utilisant des nanostructures d'or obtenues par pulvérisation cathodique d'une cible d'or massive. La résonance plasmon des substrats SERS S1 et S2 (décrits au Chapitre 2-7-a et 2-7-b) est située dans la gamme de longueur d'onde 550-750 nm selon le type de substrat et l'épaisseur d'or considérée. Il est

donc à priori possible d'obtenir de l'exaltation à partir des trois longueurs d'excitation 532, 633 et 780 nm. Les premiers résultats obtenus pour ces trois longueurs d'onde ont permis de choisir celle adaptée aux deux types de substrats et aux deux matrices d'oxydes amorphes TiO₂ et SiO₂, conduisant à l'obtention de spectres SERS facilement identifiables et reproductibles.

Les conditions idéales sur les longueurs d'onde d'excitation et plasmon pour obtenir de l'exaltation sont exprimées par l'expression :

$$\lambda_{SPR} = \frac{\lambda_0 + \lambda_{Stokes}}{2}$$

Expérimentalement, il faut donc choisir une longueur d'onde de travail la plus proche possible de la longueur d'onde plasmon, si possible légèrement inférieure à cette dernière (Figure 21).

a) Excitation à 532 nm

A première vue, la longueur d'onde d'excitation à 532 nm peut sembler adaptée pour induire un phénomène d'exaltation avec les substrats S1 dont la bande plasmon est centrée à 560 nm comme le montre le spectre d'extinction du film d'or (Figure 39). En réalité, le dépôt des couches d'oxydes TiO₂ et SiO₂ en surface de ce substrat SERS entraîne un décalage de la bande plasmon vers le rouge ; ce décalage sera caractérisé plus en détail dans les paragraphes 2 et 3 suivants. Pour le substrat S2, la bande plasmon la plus intense visible sur le spectre de réflectivité du substrat microstructuré à 735 nm est assez éloignée de 532 nm (Figure 43). De plus, les différentes mesures SERS qui ont pu être réalisées à 532 nm sont, pour les deux types de substrats, fortement marquées par l'émission d'un large fond continu noyant complètement le signal Raman des modes de vibrations du matériau étudié comme on peut le voir ci-dessous (Figure 47). Ce fond continu est produit par la luminescence de l'or qui semble occulter entièrement l'effet SERS.

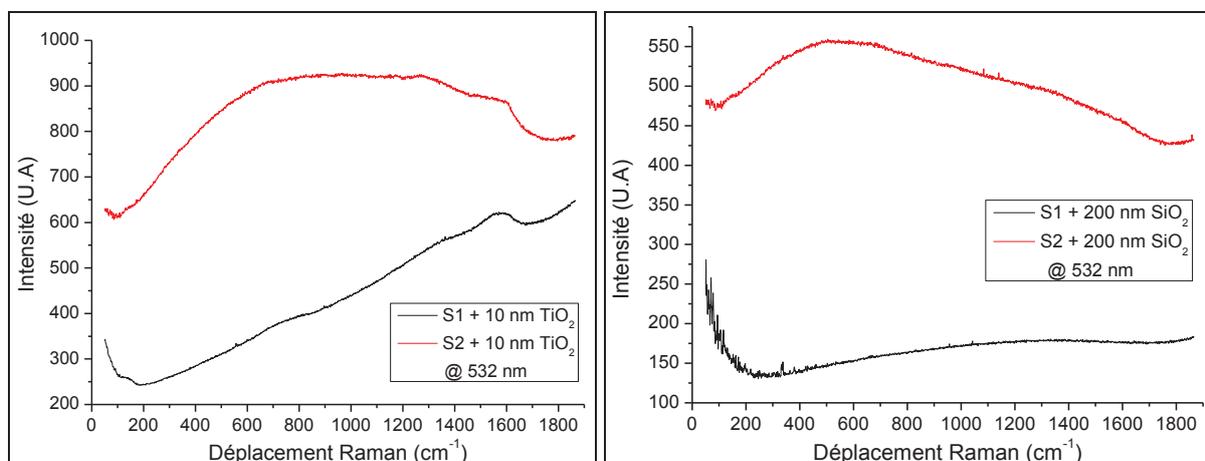


Figure 47 : Spectres Raman à 532 nm des substrats SERS S1 et S2 recouverts d'une couche de 10 nm de TiO₂ ou d'une couche de 200 nm de SiO₂.

La longueur d'onde 532 nm n'est donc pas adaptée pour l'étude SERS des matrices amorphes TiO₂ et SiO₂ par des nanostructures d'or.

b) Excitation à 633 nm

La longueur d'onde 633 nm peut éventuellement convenir aux expériences SERS mettant en jeu le substrat S1 dont la SPR centrée à 560 nm se décale vers la rouge après dépôt des oxydes TiO₂ et SiO₂. De même, une excitation à 633 nm se situe juste au pied de la bande plasmon du substrat S2 commercial et convient pour produire de l'effet SERS comme le montre le spectre de réflectivité (Figure 43) confirmant ainsi les recommandations données par le constructeur. En pratique, les mesures SERS ne sont qu'en partie satisfaisantes à 633 nm. Les bandes SERS sont reconnaissables dans la majorité des spectres mais elles sont souvent accompagnées d'un fond continu intense qui élargit fortement les bandes Raman, et qui est très gênant dès lors que l'exaltation est peu prononcée, comme c'est le cas pour SiO₂ (Figure 48). Le fond de luminescence observé à 532 nm est toujours présent à 633 nm, mais on devine les bandes SERS qui surmontent le fond continu.

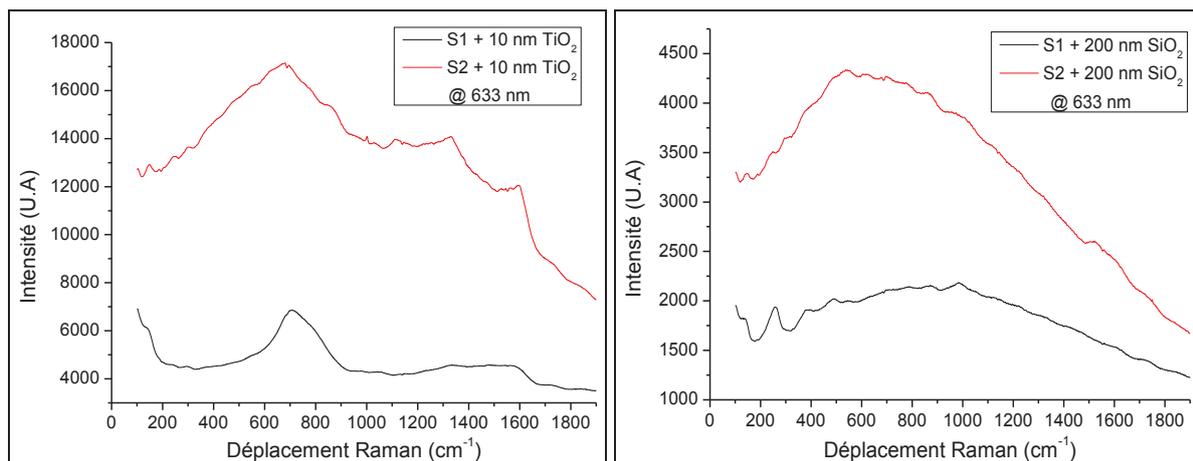


Figure 48 : Spectres SERS à 633 nm des substrats SERS S1 et S2 recouverts d'une couche de 10 nm de TiO₂ ou d'une couche de 200 nm de SiO₂.

En conclusion, la longueur d'onde de travail 633 nm est peu, voire pas du tout adaptée à l'étude de l'effet SERS des oxydes sol-gel amorphes induit par les plasmons de l'or.

La longueur d'onde d'excitation à 780 nm, pour laquelle aucun phénomène de luminescence n'est induit, a donc été choisie pour cette étude.

2) SERS de TiO₂ amorphe à 780 nm

a) SERS par des substrats constitués de films d'or nanométriques pulvérisés sur lames de verre (S1)

Pour l'étude SERS de TiO₂, les substrats S1 ont été réalisés en pulvérisant sous atmosphère résiduelle d'air de l'or sur des lames de verre préalablement silanisées pour améliorer l'adhérence de l'or sur le verre. Un dépôt dip-coating d'environ 10 nm de TiO₂ amorphe a été réalisé à la surface des substrats S1 élaborés avec des valeurs d'épaisseurs d'or différentes (10 et 40 nm). L'ensemble a été recuit à 200°C pendant 30 minutes sous air. Pendant ce recuit, le film de TiO₂ a été densifié tout en conservant une structure amorphe et les solvants résiduels ont été évacués. En parallèle, le film d'or s'est restructuré sous l'effet de la température. Cette restructuration s'est traduite principalement par de la coalescence des grains d'or limitée et confinée par le film de TiO₂. Des images AFM ont été réalisées sur un film de 10 nm d'or recuit, où le TiO₂ n'a pas été déposé pour laisser la surface d'or accessible à la pointe de l'AFM. Les images obtenues ont révélées des nanostructures d'or comme celle présentées sur la Figure 49.

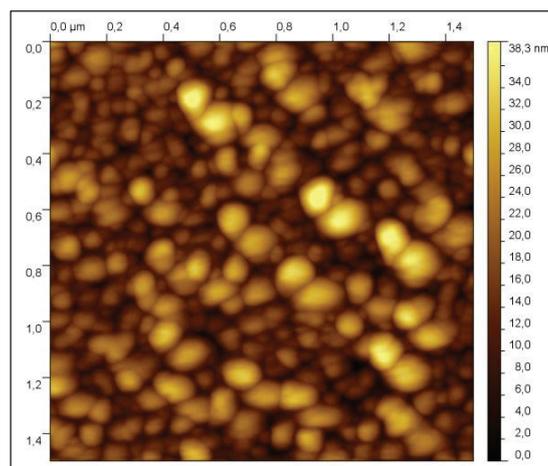


Figure 49 : Image AFM d'un film de 10 nm d'or pulvérisé sur lame de verre silanisée, recuit 30 minutes à 200°C. Taille de l'image : 1,5 x 1,5 µm². L'échelle de couleur pour la topographie s'étend de 0 à 38,3 nm.

Sur cette image AFM, les particules sont ellipsoïdales, assez éloignées de la forme circulaire. La dispersion en taille est importante (101 ± 50 nm). Un film dont la structure se rapproche certainement de celle-ci, et recouvert de 10 nm TiO₂ a été utilisé pour les mesures SERS. L'échantillon ainsi formé présente un spectre d'extinction avec une bande plasmon dissymétrique centrée à 615 nm et de grande largeur à mi-hauteur (270 nm) (Figure 50). La dispersion en taille des grains d'or engendre une résonance plasmon localisée s'étalant sur une bande relativement large en fréquences, phénomène certainement complexifié par les effets de couplage entre particules. La longueur d'onde d'excitation pour le SERS (780 nm) est alors située dans le pied de la bande plasmon du côté des plus grandes longueurs d'onde

(Figure 50). Cette position n'est pas optimale pour l'effet SERS mais se révèle être suffisante pour engendrer le phénomène d'exaltation.

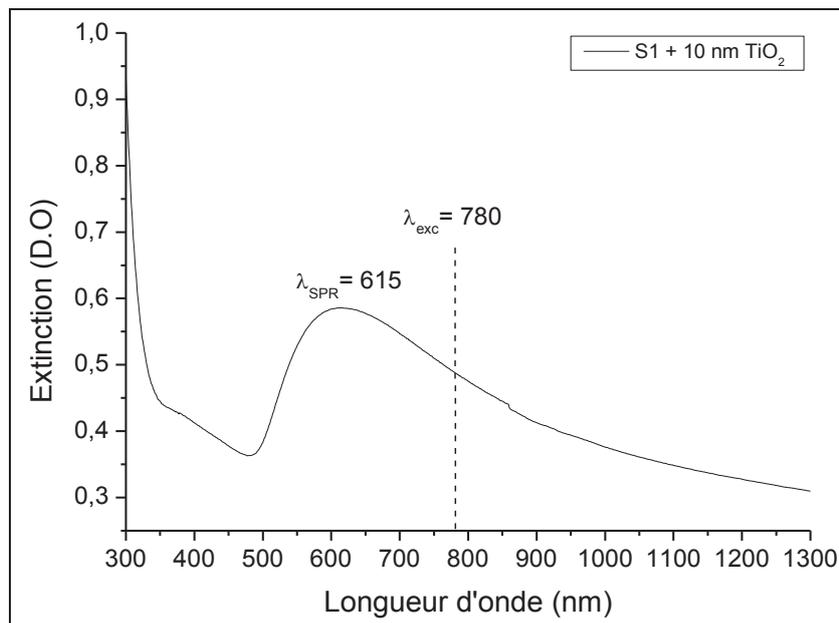


Figure 50 : Spectre d'extinction de l'échantillon SERS constitué d'un substrat de verre + 10 nm d'or, recouvert d'une couche de 10 nm de TiO₂ sol-gel déposé par dip-coating. L'ensemble est recuit 30 minutes à 200°C sous air.

Les spectres SERS du TiO₂ amorphe sol-gel sont caractérisés par une large bande située vers 675-700 cm⁻¹ (Figure 51).

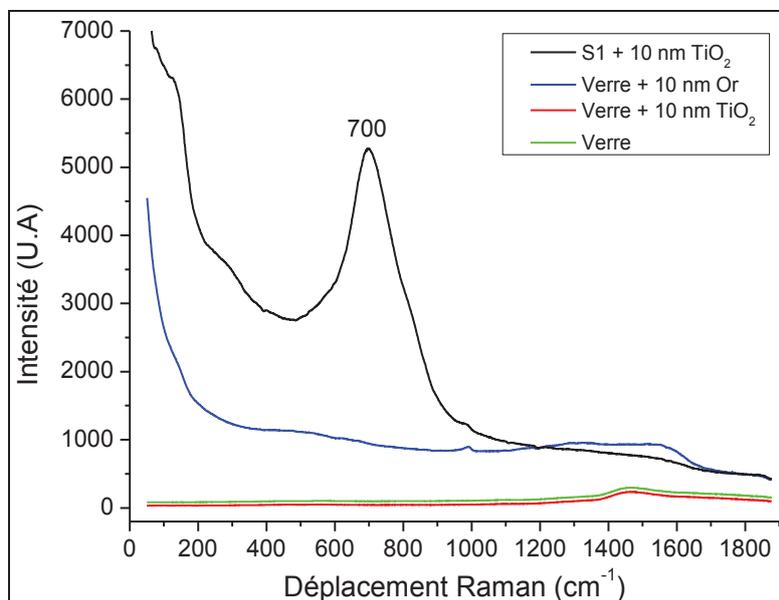


Figure 51 : Spectre SERS de 10 nm de TiO₂ sol-gel amorphe déposé sur S1 (noir), après recuit de 30 minutes à 200°C : une très intense bande est visible à 700 cm⁻¹. Comparaison avec les spectres Raman de S1 (bleu), de la lame de verre (vert) et de la lame de verre + 10 nm TiO₂ (rouge). Ces mesures ont été effectuées à l'objectif X100

Dans la référence⁹⁰, la bande SERS observée est attribuée à un élargissement et recouvrement des modes E_g à 639 cm⁻¹ (anatase) et B_{2g} à 826 cm⁻¹ (rutile) du TiO₂ cristallin. Le mode de vibration exalté ici dans la phase amorphe proviendrait donc d'une structure

intermédiaire entre les phases cristallines rutile et anatase. Le mode de vibration le plus proche observé en diffusion Raman spontanée sur TiO₂ massif amorphe se situe vers 600 cm⁻¹ (cf Chapitre 2, Figure 36). Lorsque des bandes de diffusion Raman spontanée sont exaltées par un effet SERS, la présence du fond continu inélastique peut induire un shift de ces bandes Raman de quelques cm⁻¹.⁴⁶ Dans le cas du TiO₂, les écarts observés entre les bandes du spectre SERS (Figure 51) et celles du spectre de diffusion spontanée (Figure 36) sont de l'ordre de 100 cm⁻¹. Le spectre SERS est différent du spectre Raman de diffusion spontanée à cause des règles de sélection de surface induites par le SERS. On observe aussi sur ce spectre SERS un épaulement vers 250 cm⁻¹ très probablement lié à la présence du film d'or mais dont l'origine reste incertaine.

La mesure de l'intensité de la bande SERS du TiO₂ à 675 cm⁻¹ permet d'estimer qualitativement l'exaltation obtenue, bien qu'un calcul rigoureux de facteur d'exaltation soit impossible. En effet, aucun signal de diffusion Raman spontanée n'est obtenu pour 10 nm de TiO₂ déposé sur substrat inerte (Figure 51). Il n'est donc pas possible de calculer l'amplification telle qu'elle est définie dans la plupart des expériences SERS (équation 7).

Pour ce substrat SERS, l'intensité mesurée de la bande à 675 cm⁻¹ est élevée et varie dans un intervalle s'étalant de quelques centaines à plusieurs milliers de coups selon l'intensité laser incidente, l'objectif sélectionné et l'épaisseur d'or déposée. Une exaltation optimale a tendance à être obtenue pour des épaisseurs d'or supérieures ou égales à 10 nm, des objectifs de forts grossissements qui concentrent plus l'énergie et des intensités laser incidentes élevées.

Les mécanismes physico-chimiques responsables de cet effet SERS du TiO₂ amorphe n'ont pas encore été abordés. Ce point est discuté dans le paragraphe suivant avec l'étude SERS de TiO₂ mené sur le second substrat SERS, S2.

b) SERS par le substrat d'or microstructuré en pyramides inversées (S2)

En théorie, l'effet SERS par des nanoparticules décroît très rapidement avec la distance molécules-nanoparticules et l'exaltation est difficilement observable au-delà des dix premiers nanomètres d'espacement²⁹. Cependant, dans le cas des cavités pyramidales, la géométrie et les dimensions d'une cavité associées à des effets d'interférences, permettent d'étendre la portée de l'amplification du champ électrique local au volume de la cavité^{75,91}. Cela est probablement facilité par la grande profondeur de pénétration des plasmons propagatifs dans le milieu diélectrique qui peut s'étendre à plusieurs centaines de nanomètres (Figure 19). Dans la littérature⁹², l'évolution du champ plasmonique à l'intérieur d'une cavité pyramidale d'or avec le taux de remplissage de cette cavité à l'aide d'un liquide d'indice 1,3 (NaCl) a été simulée. Au fur et à mesure que le niveau du liquide monte dans la

cavité, le champ plasmonique se délocalise et se trouve amplifié au centre de la cavité, pas uniquement au contact direct des surfaces d'or.

Dans le but de quantifier l'évolution du facteur d'exaltation avec l'épaisseur de TiO₂ déposé à l'intérieur des cavités, des mesures SERS ont été réalisées en déposant une à cinq couches de TiO₂ amorphe par dip-coating sur le substrat S2. Un recuit a été réalisé entre chaque dépôt pour pouvoir effectuer des mesures SERS après chaque couche ajoutée constituée d'un gel de TiO₂ densifié. Pour cette étude, les mesures ont été réalisées à puissance moyenne (7mW) et avec l'objectif X20 tel que recommandé par le constructeur pour une bonne reproductibilité et stabilité des spectres.

L'épaisseur d'une couche de TiO₂ a été mesurée à environ 10 nm sur silicium à l'aide du microscope AFM, comme expliqué au chapitre 2, partie 6)b)i). L'imprécision sur l'épaisseur du film de TiO₂ due à la différence d'interfaces induite par la nature des deux substrats utilisés (silicium et or) peut raisonnablement être négligée en raison de la précision requise pour l'interprétation des résultats (de l'ordre de quelques nanomètres). En revanche, la microstructuration du substrat SERS en pyramides creuses a un impact non-négligeable sur la formation du film mince de TiO₂ en comparaison avec un substrat plan. En effet, l'élaboration sol-gel se faisant par le passage d'un état liquide vers un état gélifié puis densifié, l'écoulement du sol le long du substrat SERS microstructuré n'est pas uniforme et des irrégularités sur l'épaisseur du dépôt peuvent apparaître. Ceci est d'autant plus vrai que le nombre de couches superposées est grand, comme en témoigne la Figure 52 montrant l'image AFM du dépôt consécutif de 5 couches de 10 nm de TiO₂ : le sol-gel de TiO₂ s'est agrégé sur la face inférieure de la pyramide orientée perpendiculairement à la direction du dip-coating par suite d'une rétention d'écoulement du sol de TiO₂ lors de la phase de retrait.

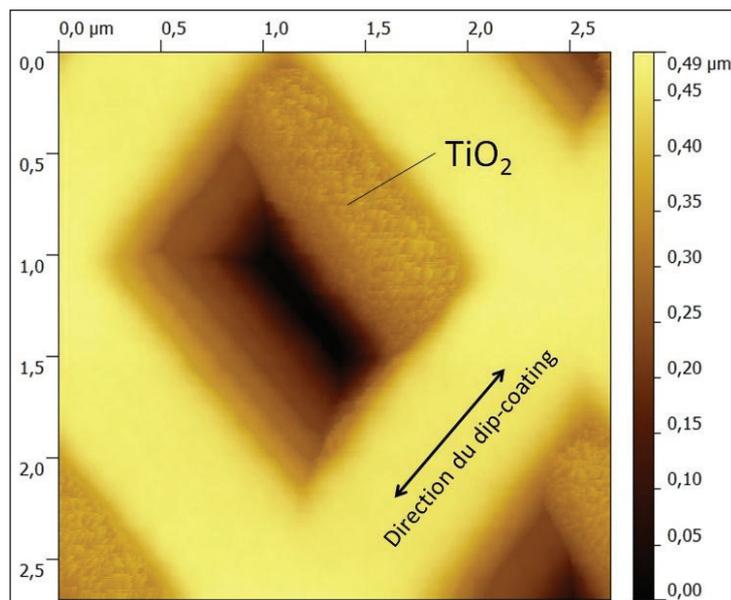


Figure 52 : Image AFM de 5 couches de 10 nm superposées par dip-coating sur S2. Chaque dépôt a été suivi d'un recuit de 30 minutes à 200°C.

Une autre manière de voir ce phénomène est donc plutôt de considérer que le taux de remplissage des cavités augmente avec le nombre de couches déposées. Les images AFM ont confirmé qu'avec cinq couches de 10 nm de TiO₂ superposées sur le substrat microstructuré, les cavités ne sont pas encore totalement remplies. Sur ce même échantillon, d'autres images AFM révèlent que certaines cavités ne sont pas concernées par ce phénomène d'agrégation et qu'il dépend donc d'autres facteurs (effets de bords liés aux petites dimensions de l'échantillon, état de surface de l'échantillon, température et humidité de l'air...).

Les spectres SERS du TiO₂ amorphe sol-gel obtenus par excitation à 780 nm de la zone active du substrat S2, c'est-à-dire à l'intérieur de la bande plasmon observée sur son spectre de réflectivité (Figure 43), sont caractérisés par une large bande située vers 675 cm⁻¹ (Figure 53). Cette bande est la même que celle obtenue pour le SERS du TiO₂ par le substrat S1 décrit dans la partie précédente (Figure 51). Elle est absente sur la majorité des spectres effectués en zone inactive qui est constituée d'or lisse et qui ne peut donc induire aucun effet SERS (Figure 53). Cependant, elle peut apparaître à très faible intensité dans quelques cas pour lesquels la zone inactive a été altérée au cours du processus de recuit conduisant à une légère augmentation de la rugosité de surface et par conséquent à la création de « hot spots » de faible intensité mais capables d'induire de l'effet SERS. Il est à noter que le fond continu produit avec le substrat microstructuré est observable même en l'absence de dépôt de TiO₂ réalisé à sa surface (Figure 53, courbe en pointillée). Ce fond n'est pas visible en zone inactive ; il est donc induit par la microstructuration et/ou la rugosité de surface et les moindres molécules posées en surface des cavités résultent en une petite exaltation de modes de vibration.

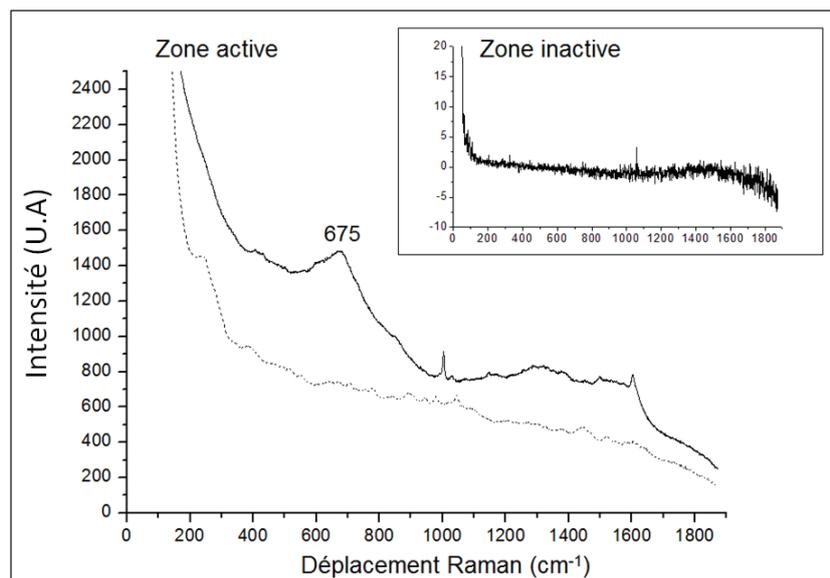


Figure 53 : Spectre SERS de 10 nm de TiO₂ sol-gel amorphe déposé sur S2 à l'objectif X20, recuit 30 minutes à 200°C en zone active et inactive (insert). La courbe en pointillée représente le spectre Raman du substrat S2 en l'absence de TiO₂ déposé à sa surface.

Le résultat des mesures d'intensité de la bande SERS à 675 cm⁻¹ obtenues en fonction du nombre de couches déposées est représenté Figure 54 :

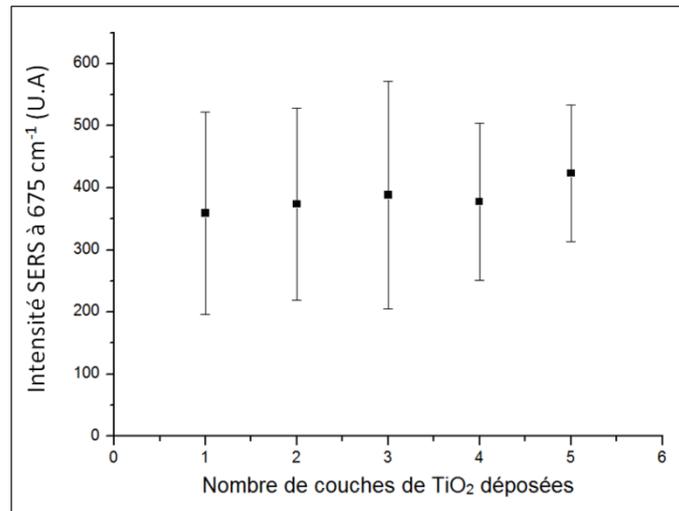


Figure 54 : Evolution de l'intensité SERS de la bande à 675 cm⁻¹ du TiO₂ exalté par le substrat S2 en fonction du nombre de couches de TiO₂ superposées à sa surface.

L'intensité SERS reste relativement constante avec le nombre de couches de TiO₂ à la surface du substrat. Dès la première couche déposée (épaisseur de 10 nm évaluée sur substrat plan), l'exaltation maximale est obtenue : le signal Raman n'augmente pas significativement avec l'accroissement d'épaisseur au cours des dépôts successifs. L'exaltation est entièrement dépendante de l'interface Au/TiO₂ où l'amplification a lieu. Il s'agit donc d'un effet de première couche moléculaire « first layer effect » avec une contribution prépondérante des transferts de charge métal/molécules dans l'exaltation, l'effet dit chimique responsable du SERS. Ceci est confirmé par les caractéristiques du seul mode exalté à 675 cm⁻¹ observable sur les spectres SERS, mode hybride intermédiaire entre les modes non-totalement symétriques, E_g et B_{2g}. Le seul mode totalement symétrique A_{1g} n'est pas présent sur ce spectre SERS, traduisant l'origine de l'exaltation par un phénomène de transfert de charge d'après les règles de sélection de surface de Herzberg-Teller⁴.

De plus, la configuration des niveaux électroniques à l'interface Au/TiO₂ confirme la possibilité de transferts de charges entre des nanostructures d'or et le TiO₂. En effet, le film mince amorphe sol-gel de TiO₂ est un semi-conducteur dont l'énergie du gap vaut 3,4 eV pour sa phase amorphe⁹³, avec une bande de conduction située à -4 eV⁹⁴ par rapport au niveau du vide, tandis que le niveau de Fermi de l'or est situé vers -5 eV par rapport au vide. Avec une longueur d'onde d'excitation de 780 nm, les photons incidents ont une énergie de 1,59 eV suffisante pour permettre aux électrons de franchir la barrière Schottky de 1 eV séparant l'or de la bande de conduction du TiO₂ lorsque la SPR a lieu. Dans la littérature^{95,96}, des mécanismes analogues ont été identifiés à l'origine de la génération de SERS ou de photocatalyse faisant intervenir la SPR comme facteur déterminant du transfert de charge.

L'effet chimique contribue fortement au SERS du TiO₂ amorphe par de l'or. Le mécanisme principalement responsable de l'exaltation est le transfert de charge induit par plasmons entre les nanostructures d'or et le TiO₂.⁹⁷ L'effet électromagnétique ne contribue probablement que pour une faible part dans l'intensité de l'exaltation observée, car l'intensité de la bande SERS à 675 cm⁻¹ n'augmente pas avec le taux de remplissage des cavités par du TiO₂ (Figure 54). Cela précise l'observation initialement faite lors d'une précédente thèse⁹⁸, au cours de laquelle trois couches plus épaisses de 60 nm de TiO₂ avaient été superposées sur le substrat S2 conduisant à une diminution de l'intensité SERS à 675 cm⁻¹ avec le taux de remplissage.

Dans le but de comparer les facteurs d'exaltation des deux substrats S1 et S2, il est nécessaire de travailler dans les mêmes conditions expérimentales : objectifs, puissance incidente, temps d'acquisition... Avec l'objectif X100, il est possible d'obtenir localement avec le substrat S2 recouvert de 10 nm de TiO₂, sensiblement les mêmes intensités SERS que celles observées pour le substrat S1 comme en témoigne la Figure 55, donc des facteurs d'exaltation voisins. Cependant, à cause de la structuration du substrat S2 et de la forte épaisseur de la couche d'or (300 nm), l'objectif X100 n'est pas adapté aux mesures SERS sur S2 et la reproductibilité est dégradée. Dans les bonnes conditions d'utilisation, les substrats structurés comme S2 permettent d'une manière générale d'obtenir de meilleures reproductibilités au détriment du facteur d'exaltation⁹⁹.

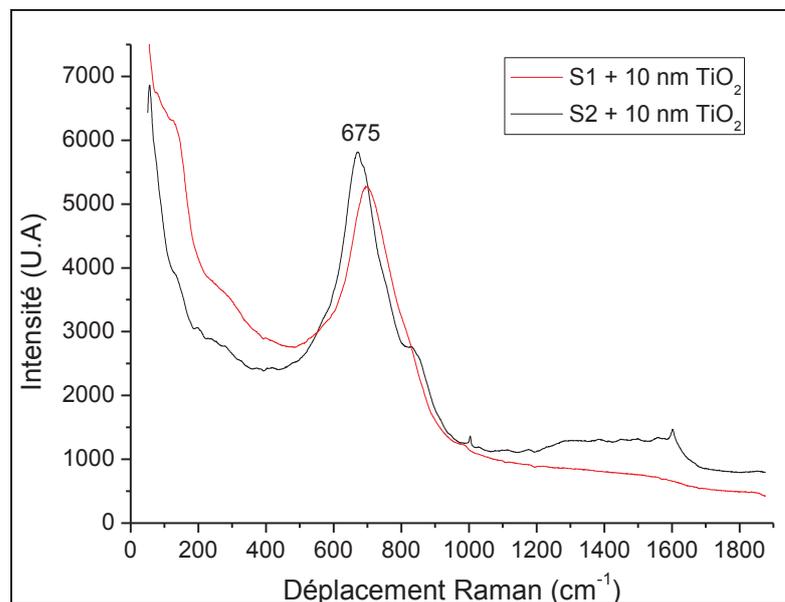


Figure 55 : Spectre SERS de 10 nm de TiO₂ sol-gel amorphe déposé sur S1 et S2 à l'objectif X100, après recuit de 30 minutes à 200°C, une bande très intense est visible vers 675 cm⁻¹.

Les deux substrats SERS S1 et S2 ont permis de démontrer par l'exemple du TiO₂, la faisabilité de l'exaltation de matrices amorphes solides par des nanostructures métalliques avec de fortes intensités SERS observables et une bonne reproductibilité. Les mécanismes responsables de cet effet SERS ont été en partie élucidés et caractérisés.

Des expériences SERS analogues ont pu être menées avec SiO₂ amorphe qui présente un intérêt majeur pour les CFO, en tant que constituant principal des fibres optiques.

3) SERS de SiO₂ amorphe à 780 nm

L'ensemble des mesures SERS de SiO₂ sol-gel par de l'or ont été réalisées à l'objectif X20 et à la puissance maximale disponible à 780 nm (14 mW).

a) Influence de la dilution du sol de SiO₂ sur le SERS

Les spectres SERS obtenus pour 10 nm de TiO₂ sol-gel déposé sur les substrats S1 et S2 présentent une intense bande et ne posent pas de difficultés d'observation. En revanche, les premières tentatives de mesures SERS réalisées sur des échantillons analogues de SiO₂ (20 nm de SiO₂ sol-gel déposés sur les substrats S1 et S2) ont conduit à l'obtention de spectres de plus faible intensité, surtout pour le substrat S2, l'exaltation étant déjà clairement visible à 490 cm⁻¹ (bande D₀) pour le substrat S1 (spectre SERS décrit dans les sous-parties suivantes) (Figure 56).

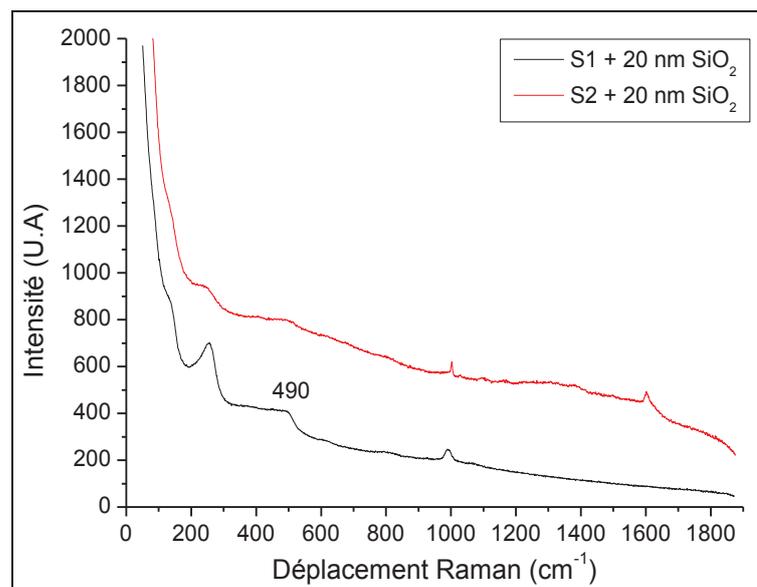


Figure 56 : Spectres SERS de 20 nm de SiO₂ sol-gel déposé sur les substrats S1 et S2, recuit 30 minutes à 250°C.

La première cause de ces faibles intensités SERS est certainement la faible section efficace de diffusion Raman de SiO₂.^{100,101} Pour minimiser ce défaut, il est préférable de travailler avec des couches de SiO₂ réalisées à partir d'une solution de précurseurs non diluée, car cette dernière conduit à l'élaboration d'un film plus épais et surtout plus dense, pour lequel plus de molécules de silice sont susceptibles de s'adsorber à la surface d'or. De plus, cette adsorption n'est pas facilitée car l'affinité chimique entre l'or et la silice est faible¹⁰². Les expériences SERS de SiO₂ sol-gel à l'aide des substrats S1 et S2 conduisent au final à de meilleurs exaltations pour des couches de gel de SiO₂ déposées à partir d'un sol

non-dilué, et les résultats qui suivent ont été obtenus à l'aide de ces couches. Pour rappel, l'épaisseur d'une couche de SiO₂ déposée à partir du sol non dilué sur silicium vaut environ 200 nm.

b) SERS par des substrats constitués de films d'or nanométriques pulvérisés sur lames de verre (S1)

Pour pouvoir amplifier le signal Raman de SiO₂, un dépôt dip-coating de SiO₂ amorphe sol-gel a été réalisé sur le substrat SERS S1. L'ensemble a été recuit à 250°C pendant 30 minutes pour densifier le gel de silice, évacuer les solvants, et le film d'or a subi en parallèle une restructuration liée à l'augmentation de la température. Les effets du dépôt-recuit sur la morphologie du film d'or ont été caractérisés par spectroscopie d'extinction et par imagerie AFM. Pour réaliser des images AFM du film d'or situé sous la couche de silice sol-gel après dépôt-recuit, la silice a été dissoute à l'aide d'une solution de HF, tout en conservant l'intégrité du film nanométrique d'or (vérifié par spectroscopie d'extinction). Il a été ainsi possible d'imager la structure granulaire du film d'or après que celui-ci ait été recouvert d'une couche de SiO₂ sol-gel, et de comparer ces images avec celles réalisées avant dépôt-recuit de SiO₂. L'évolution de la réponse optique de l'échantillon a également été suivie par spectroscopie d'extinction au fur et à mesure de l'élaboration de l'échantillon.

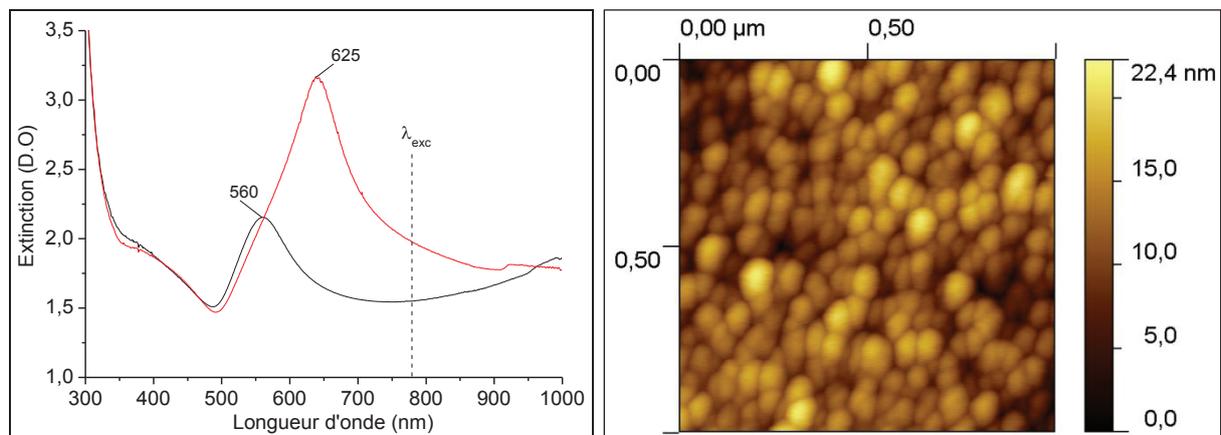


Figure 57 : Gauche : Spectres d'extinction de S1 avant (noir) et après (rouge) dépôt-recuit de SiO₂ sol-gel. Droite : Image AFM du film d'or après dépôt-recuit de SiO₂ (obtenu après dissolution de SiO₂ au HF). Les grains mesurent 116±17nm.

Le dépôt-recuit déplace la bande plasmon de 560 nm vers 625 nm (soit un décalage vers le rouge de 65 nm), et sa largeur à mi-hauteur augmente de 70 nm à 90 nm (soit un élargissement de 20 nm). De plus, la bande plasmon est plus intense après recuit notamment dans le domaine des longueurs d'onde 600-900 nm, cette augmentation d'intensité étant favorable pour le SERS à 780 nm¹⁰³. Les images AFM révèlent que les grains d'or ont coalescé pendant le recuit, passant d'un diamètre apparent caractéristique évalué à 54 ± 5 nm (cf Chapitre 2 Figure 39) à un nouveau diamètre de 116 ± 17 nm (Figure 57). Cette augmentation de la taille moyenne et de la dispersion en taille des grains, associée à une augmentation de l'indice du milieu extérieur au film d'or ($n_{\text{air}}=1$, $n_{\text{SiO}_2}=1,46$) expliquent le

décalage vers le rouge et l'élargissement de la bande plasmon. La structure granulaire paraît aussi moins uniforme après recuit (Figure 57), certains grains se retrouvant finalement assez éloignés de la forme circulaire en comparaison avec la structure avant recuit (Figure 39).

i) Influence des paramètres « épaisseur du dépôt d'or » et « intensité de pulvérisation » sur l'élaboration du substrat S1

Dans l'objectif d'optimiser le signal SERS de SiO₂ produit à l'interface avec le film d'or pulvérisé du substrat S1, l'influence des paramètres « épaisseur du dépôt d'or » et « intensité de pulvérisation » a été étudiée sur la résonance plasmon puis sur l'intensité SERS de la bande D₀ à 490 cm⁻¹. Pour cela, différents échantillons ont été élaborés avec une épaisseur d'or variant de 5 à 40 nm et une intensité de pulvérisation variant de 10 à 80 mA. La fréquence SPR obtenue pour l'ensemble des films nanométriques élaborés par cette méthode est toujours nettement inférieure à la longueur d'onde d'excitation utilisée pour les mesures SERS (780 nm). Or, dans l'idéal, il faudrait qu'elle soit légèrement supérieure à cette valeur (équation 8). Pour un effet SERS optimal, la bande plasmon doit être centrée vers 780 nm (λ_{exc}) et être suffisamment large pour recouvrir les longueurs d'onde des photons incidents (λ_{exc}) et Stokes (λ_{Stokes}). Pour une excitation à 780 nm et un mode de vibration à 490 cm⁻¹, la longueur d'onde Stokes peut être calculée et vaut $\lambda_{Stokes} = 811$ nm (équation 1). De même, plus la bande plasmon est intense plus l'amplification du champ électrique local à proximité des grains d'or est importante, résultant en un facteur d'exaltation SERS plus important.¹⁰³

Il est ressorti de ce plan d'expérience que la bande plasmon après dépôt-recuit tend à se déplacer vers les grandes longueurs d'onde avec l'intensité de pulvérisation jusqu'au maximum de 80 mA et avec l'épaisseur jusqu'à la valeur de 30 nm (Figure 58). Les meilleures intensités SERS à 490 cm⁻¹ (mesurées après soustraction d'une ligne de base ajustée sous la bande à 490 cm⁻¹) sont donc obtenues pour une épaisseur d'or comprise entre 25 et 30 nm et une intensité de pulvérisation aux alentours de 70-80 mA, car ces paramètres correspondent à une bande plasmon la plus proche de λ_{exc} (780 nm) après dépôt-recuit d'une couche de SiO₂ sol-gel. Les aléas notamment liés au sol de SiO₂ (vieillessement, humidité de l'air lors du dépôt-recuit...) induisent une certaine incertitude sur les résultats de ce plan d'expérience, avec par exemple le point à 70 mA de la Figure 58 qui sort de la tendance.

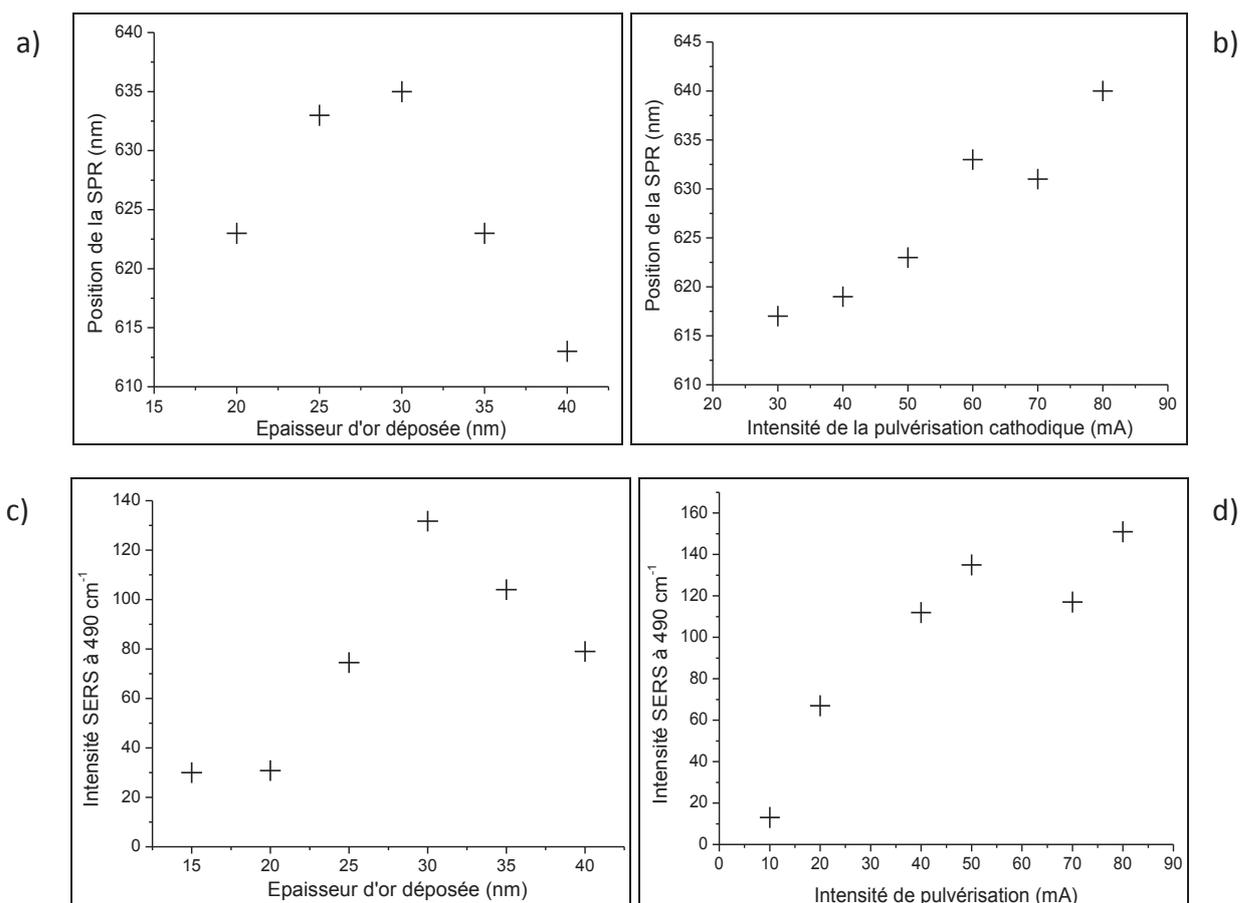


Figure 58 : Evolution de la position de la bande plasmon (a et b) et de l'intensité SERS (c et d) à 490 cm⁻¹ du substrat S1 après dépôt-recuit de 200 nm de SiO₂ sol-gel, en fonction des paramètres d'élaboration du substrat brut en pulvérisation cathodique : épaisseur déposée et intensité de pulvérisation. Lorsque l'épaisseur d'or déposée varie (a et c), l'intensité de pulvérisation est fixée à 70 mA. Lorsque l'intensité de pulvérisation varie (b et d), l'épaisseur déposée est fixée à 25 nm.

ii) Spectre SERS optimisé de SiO₂ par S1

Le spectre SERS optimisé obtenu avec un film de silice déposé sur film d'or de 25 nm élaboré à 80 mA est illustré Figure 59.

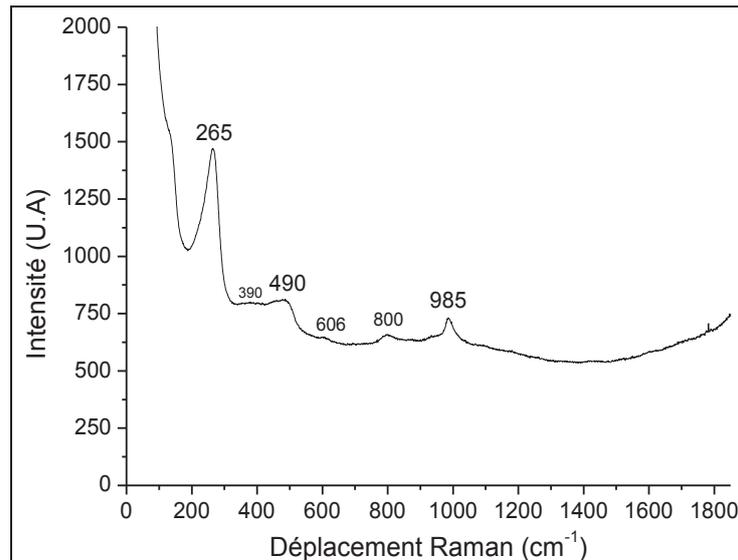


Figure 59 : Spectre SERS de 200 nm de SiO₂ sol-gel amorphe déposé sur S1, après recuit de 30 min à 250°C.

Les spectres SERS obtenus par l'adsorption de molécules de silice sol-gel sur un film nanométrique d'or pulvérisé présentent principalement trois bandes caractéristiques de la silice déjà observées en diffusion spontanée ; la bande D₀ à 490 cm⁻¹, la bande à 800 cm⁻¹ et la bande des SiOH à 985 cm⁻¹. Dans les meilleurs cas, la bande D₂ à 600 cm⁻¹ est également visible mais de faible intensité. Le fond continu qui sous-tend les spectres SERS est d'autant plus intense que les raies correspondant aux modes de vibrations Raman sont intenses, confirmant là qu'il s'agit bien d'effet SERS. En plus des quatre modes de vibration identifiés comme appartenant à la silice sol-gel, on observe une intense raie à 265 cm⁻¹ et un épaulement à 390 cm⁻¹. A notre connaissance, les données de la littérature ne permettent pas d'identifier clairement ces bandes. Ces modes de vibration Raman pourraient provenir de modifications structurales du gel amorphe de SiO₂ induits par une élévation de température liée à l'excitation de plasmon de surface lors de l'irradiation laser. Les règles de sélection de surface liées au SERS pourraient également être responsables de l'apparition de nouvelles bandes. Des éléments chimiques présents dans la solution de précurseurs (chlore) ou de l'environnement extérieur (souffre) pourraient se retrouver à l'interface Or/SiO₂ et entraîner l'apparition de nouveaux modes de vibrations. Enfin, il est possible que la déconvolution de l'épaulement précédent la bande à 490 cm⁻¹ (Figure 59) dévoile l'existence de modes de vibration à 245 et 385 cm⁻¹, tel qu'identifiés dans la littérature¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ sur le verre de silice, et qui seraient exaltés par effet SERS. Des expériences SERS analogues avec de la silice obtenue par pulvérisation assistée par faisceau d'ions ont permis de retrouver l'épaulement à 390 cm⁻¹, mais pas la bande à 265 cm⁻¹ indiquant qu'elle semble caractéristique du contact Au/SiO₂ sol-gel.

A priori, dans la littérature, un seul article traite du SERS de SiO₂ par des nanoparticules d'or¹⁰⁷. Ces nanoparticules sont synthétisées à la surface d'une silice Aerosil A300 par imprégnation dans une solution de HAuCl₄. Pour des agrégats suffisamment gros de nanoparticules d'or de 4-6 nm de diamètre élaborés à la surface de SiO₂, le SERS de SiO₂

est constaté pour une excitation à 785 nm. Il s'agit dans cet article de l'exaltation de silice sous forme de poudre dont les molécules en surface, principalement des groupements silanols $\equiv\text{O}_3\text{Si-OH}$, s'adsorbent sur les agrégats d'or plus ou moins gros. A mesure que ces agrégats sont constitués d'un plus grand nombre de nanoparticules d'or, l'exaltation se fait remarquer d'abord sur la bande à 983 cm^{-1} puis sur les autres bandes : la bande principale à 457 cm^{-1} , la D₂ à 600 cm^{-1} et la bande à 800 cm^{-1} avec un facteur d'exaltation finale estimé à 27 mesuré sur la bande à 983 cm^{-1} . Les espèces silanols s'adsorbent préférentiellement sur les nanoparticules d'or et sont en contact direct avec ces dernières d'où l'amplification observée d'abord sur la bande à 983 cm^{-1} .

Les résultats SERS de SiO₂ sol-gel obtenu avec le substrat S1 (Figure 59) sont en accord avec les observations faites dans ce dernier article. Mis à part la bande à 265 cm^{-1} , le maximum d'exaltation est obtenu pour les bandes à 490 cm^{-1} (D₀) et à 985 cm^{-1} , provenant de groupements $\equiv\text{O}_3\text{Si-OH}$ dans la silice sol-gel qui se sont adsorbés entre les grains d'or, dans les hot-spots, au cours du recuit.

iii) Corrélation des spectres SERS avec la structure des films d'or

Deux films d'or de 10 nm d'épaisseur, un réalisé à 30 mA et l'autre à 70 mA pour lesquels l'effet SERS a été obtenu avec une exaltation plus faible comme indiqué Figure 58, ont été imagés (Figure 60) pour pouvoir interpréter un peu plus en détail la structure des films d'or conduisant à un effet SERS optimal.

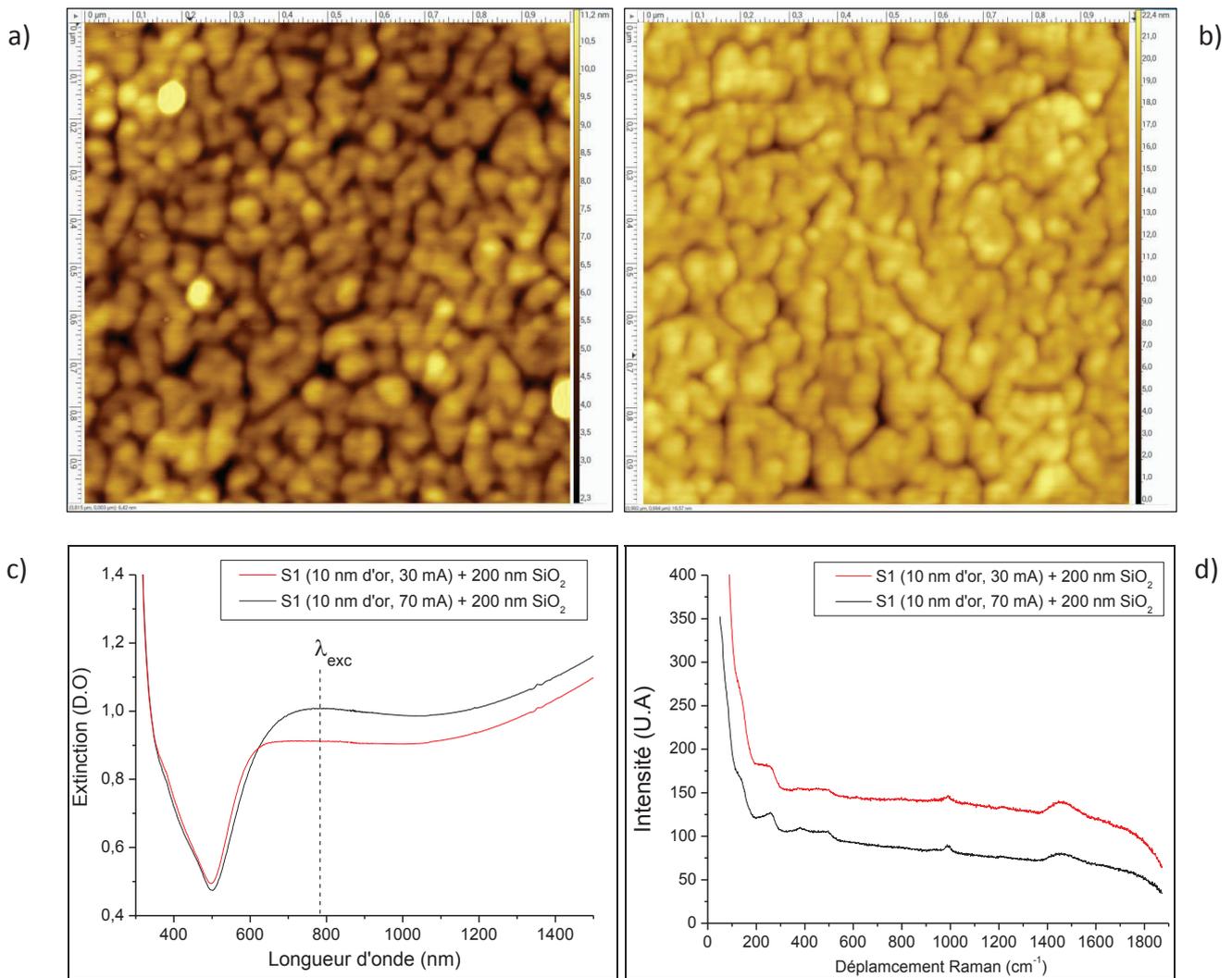


Figure 60 : a) Image AFM de S1 avec 10 nm d'or pulvérisé à 30 mA, après dépôt-recuit-dissolution de 200 nm SiO₂. Les grains mesurent 95 ± 33 nm b) Image AFM de S1 avec 10 nm d'or pulvérisé à 70 mA, après dépôt-recuit-dissolution de 200 nm SiO₂. Les grains mesurent 154 ± 19 nm dans la longueur. Taille de scan des images AFM : $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Echelle de couleur des images AFM : a) 2,3 à 11,2 nm et b) 0 à 22,4 nm. c) Spectres d'extinction de S1 + 200 nm SiO₂ pour les deux jeux de paramètres d'élaboration du film d'or. d) Spectres SERS de S1 + 200 nm SiO₂ pour les deux jeux de paramètres d'élaboration du film d'or.

Les spectres d'extinction de ces deux échantillons (Figure 60 c), sont semblables et présentent une bande plasmon étalée en forme de plateau. L'effet SERS correspondant (Figure 60 d) est d'intensité moindre que celui de la Figure 59. Les images AFM permettent d'observer deux structures granulaires dont l'élaboration diffère seulement par l'intensité de pulvérisation, une intensité de 70 mA et une intensité de 30 mA. A 70 mA, le film est plus opaque et plus compact (Figure 60 b), les interstices sont plus fins car les grains ont plus coalescés et sont caractérisés par une taille de 154 ± 19 nm. Le film de 30 mA est plus aéré (Figure 60 a) avec une taille caractéristique de grains de 95 ± 33 nm.

Pour un effet SERS optimal tel que celui de la Figure 59, obtenu pour une forte intensité de pulvérisation (80 mA), on peut en déduire que les grains d'or doivent être monodisperses en taille pour tous posséder la même fréquence SPR, comme sur la Figure 57, et suffisamment agrégés pour que l'absorption vers 780 nm soit importante¹⁰⁷. La

quantité de matière d'or doit être suffisante pour engendrer beaucoup d'absorption : 25 nm d'épaisseur d'or absorbent effectivement plus que 10 nm, à 780 nm (Figures 57 et 60 c). Les agrégats formés par l'empilement désordonné des grains doivent ensuite être suffisamment compact pour que des « hot-spots » soient formés au niveau des interstices entre les grains d'or, ceci pouvant se traduire aussi en termes de rugosité de surface. Cela est confirmé par les mesures de rugosité de surface qui ont pu être estimées à partir des images AFM. Elles sont reportées dans le Tableau 4. La rugosité augmente avec l'intensité de pulvérisation et l'épaisseur d'or déposée : l'effet SERS de SiO₂ est donc finalement meilleur pour des fortes valeurs de rugosité.

	25 nm d'or, 80 mA	10 nm d'or, 30 mA	10 nm d'or 70 mA
RMS (nm)	3,17	1,33	1,96
RA (nm)	2,49	1	1,48

Tableau 4 : Valeurs de rugosité RMS (moyenne quadratique) et RA (moyenne arithmétique) estimées à partir des images AFM des 3 échantillons S1 après dépôt-recuit-dissolution de 200 nm de SiO₂

Lorsque les grains coalescent trop au point de s'agglutiner les uns aux autres et de présenter des formes allongées irrégulières et non-orientées, la bande plasmon s'élargit sur une plus grande plage de longueur d'onde comme sur la Figure 60 c. Cet élargissement de la bande plasmon résulte en un plateau pouvant provenir d'interactions entre plasmon de surface localisé et plasmon de surface propagatif⁷³, induisant une diminution de l'effet SERS (Figure 60 d). Le cas extrême du film continu est celui qui a été présenté au Chapitre 2 (Figure 40) pour lequel le film d'or a été directement recuit après pulvérisation, avec pour conséquence la disparition de la SPR et l'absence d'effet SERS d'un film de SiO₂ déposé sur ce substrat.

De manière analogue au TiO₂, le second substrat SERS S2 permet d'obtenir des informations supplémentaires sur les mécanismes physico-chimiques responsables de l'exaltation, c'est pourquoi ces derniers ne sont abordés qu'une fois l'ensemble des résultats obtenus.

c) SERS par le substrat d'or microstructuré en pyramides inversées (S2)

Un dépôt dip-coating de SiO₂ sol-gel de 200 nm a été réalisé sur le substrat d'or microstructuré S2 pour effectuer les premières mesures SERS. Sur S2, à cause des cavités pyramidales, il est préférable de raisonner en termes de taux de remplissage ou de recouvrement, car le dip-coating ne permet pas d'obtenir une couche d'épaisseur homogène (Figure 61) comme c'était déjà le cas pour le dip-coating de TiO₂. Les différences entre les images droite et gauche de la Figure 61 révèlent aussi que selon l'emplacement des cavités sur le substrat, la silice sol-gel recouvre plus ou moins uniformément les parois de ces cavités.

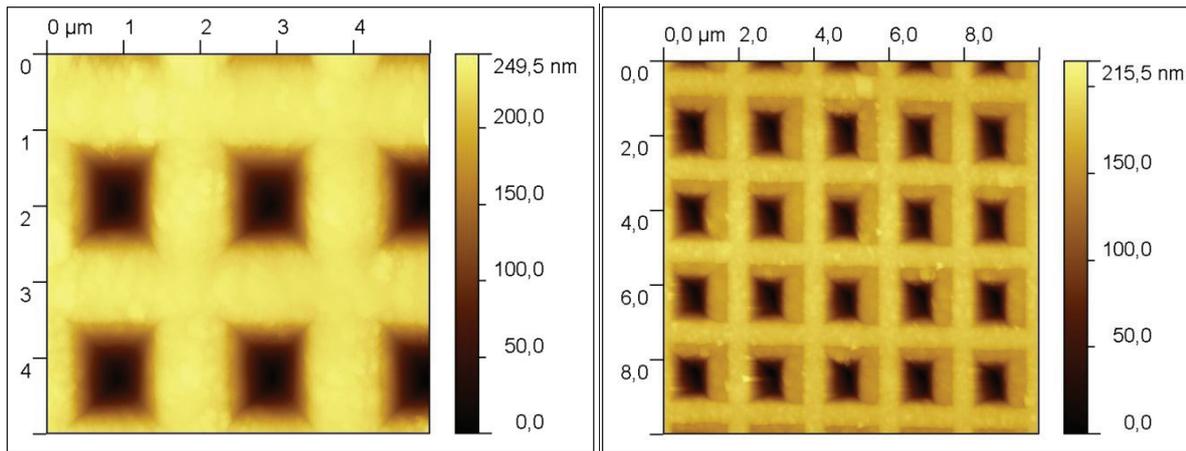


Figure 61 : Images AFM réalisées à deux endroits différents sur le même substrat S2 recouvert d'une couche de 200 nm de SiO₂ sol-gel déposé par dip-coating. L'ensemble a été recuit 30 minutes à 250°C. Gauche : Le gel de SiO₂ est déposé uniformément dans la cavité. Droite : Le gel de SiO₂ est agrégé préférentiellement sur deux faces internes de la cavité.

Un exemple de spectre SERS réalisé après dépôt d'une couche de silice sur substrat microstructuré en zone active est présenté Figure 62, courbe rouge. Le mode de vibration D₀ est observable avec une faible intensité (épaulement à 490 cm⁻¹) ; il est précédé d'un autre épaulement à 390 cm⁻¹ avec une intensité encore plus faible. Egalement visible avec une très faible intensité, un épaulement vers 985 cm⁻¹ correspondant aux vibrations des groupements silanols SiOH. En zone inactive, aucun signal n'est observé sur les spectres obtenus (insert courbe rouge Figure 62). Il est donc déjà possible de conclure à l'existence d'un effet SERS de SiO₂ dans les cavités pyramidales d'or. Pour le confirmer, le film d'or a été remplacé par une couche de nickel (dissolution de l'or à l'eau régale puis dépôt électroless de nickel) recouverte ensuite par le film de SiO₂ déposé par dip-coating. Ainsi, la résonance plasmon de l'or a été supprimée et aucun signal SERS de SiO₂ n'a été observé sous excitation à 780 nm (insert courbe grise Figure 62). Ce résultat confirme donc que le signal Raman de la silice obtenu à partir des cavités résonantes recouvertes d'or est bien un effet d'exaltation (SERS). D'ailleurs pour commencer à détecter le signal Raman d'un film de SiO₂ amorphe en diffusion Raman spontanée, ce dernier doit mesurer plusieurs micromètres d'épaisseur^{100,101}.

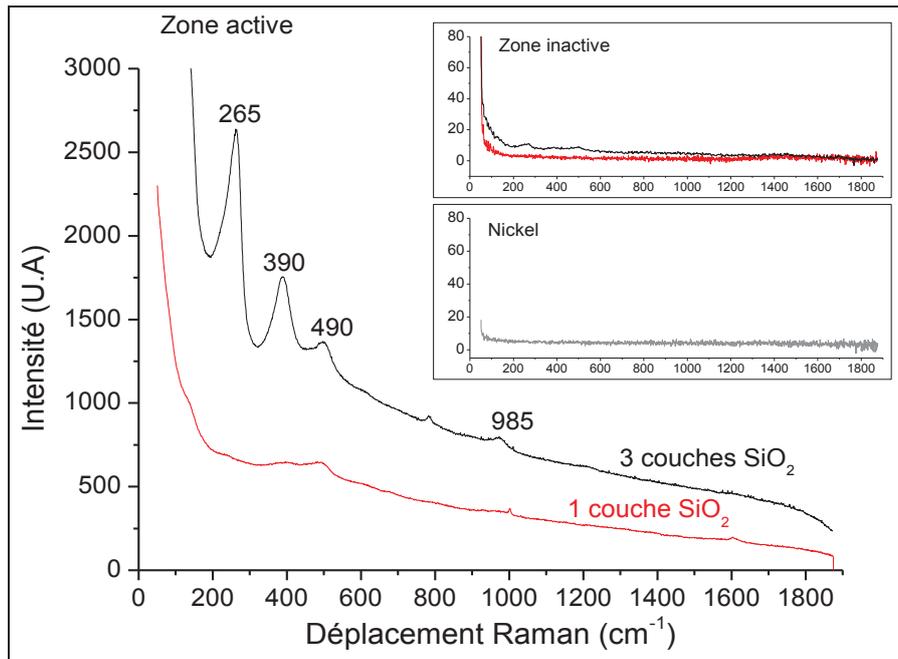


Figure 62 Spectre SERS de 200 nm (rouge) et 600 nm (noir) de SiO₂ sol-gel amorphe déposé sur S2, après recuit de 30 minutes à 250°C. Insert haut : Spectres Raman en zone inactive de S2 + 200 nm SiO₂ (rouge) et S2 + 600 nm SiO₂ (noir) Insert bas : Spectre Raman en zone active de S2 + 600 nm SiO₂ avec du nickel substituant l'or du substrat.

Le faible signal SERS observé pour 200 nm de SiO₂ (Figure 62 courbe rouge) déposé sur S2 est déjà meilleur que celui obtenu pour 20 nm de SiO₂ présenté Figure 56. Pour évaluer l'influence du taux de remplissage des cavités par la silice sol-gel sur les résultats SERS, trois couches ont été superposées sur le substrat microstructuré, équivalent à 3x200 nm d'épaisseur sur substrat plan. Après chaque dépôt, un recuit à 250°C pendant 30 minutes a été réalisé pour évacuer les solvants et densifier le gel de silice avant de réaliser des mesures SERS.

Dans un premier temps, aucune amélioration du signal n'a pu être constatée suite à la réalisation du multicouches de SiO₂, mais après un vieillissement naturel d'environ un mois, une nette amélioration des intensités des spectres Raman est observable sur le spectre SERS de 3 couches de SiO₂ sol-gel par S2 (Figure 62 courbe noire). Les bandes à 490 cm⁻¹ et 985 cm⁻¹ caractéristiques du gel de silice amorphe sont visiblement plus intenses et deux raies intenses à 265 cm⁻¹ et 390 cm⁻¹ sont proéminentes. Elles étaient déjà présentes lors du SERS de SiO₂ sol-gel par le substrat S1 (Figure 59).

Le vieillissement supplémentaire, nécessaire à l'obtention de l'état final des spectres SERS des multicouches, révèle qu'à l'issue des 3 dépôts pourtant suivi chacun d'un recuit de 30 minutes à 250°C, le multicouche de silice sol-gel continu lentement à évoluer. Plusieurs hypothèses permettent d'éclaircir ce phénomène : le processus d'hydrolyse du sol-gel de SiO₂ pourrait être incomplet à l'issue du recuit et conduirait à la formation d'une surface hydrophobe sur laquelle une seconde couche de SiO₂ déposée adhérerait mal.¹⁰⁸ Il arrive aussi que le multicouche de films de SiO₂ sol-gel provoque le démouillage ou la rupture des couches supérieures déposées, notamment lorsque la surface de dépôt contient encore des

entités organiques résiduelles¹⁰⁹. La synérèse, effondrement spontanée du gel dû à l'expulsion de solvant contenu dans ces pores¹¹⁰, pourrait également être responsable d'une réorganisation du multicouche où la silice des couches supérieures finirait par « s'écrouler » au fond des cavités.

La Figure 63 représente l'évolution de l'intensité SERS de la bande D₀ à 490 cm⁻¹ en fonction du nombre de couches de SiO₂ superposées, et il est clair que les barres d'incertitudes sont plus grandes pour les mesures SERS correspondant à un dépôt multicouche. En effet, l'irrégularité des dépôts induite par la microstructuration du substrat est accentuée dès lors que l'on commence à superposer des couches de silice sol-gel.

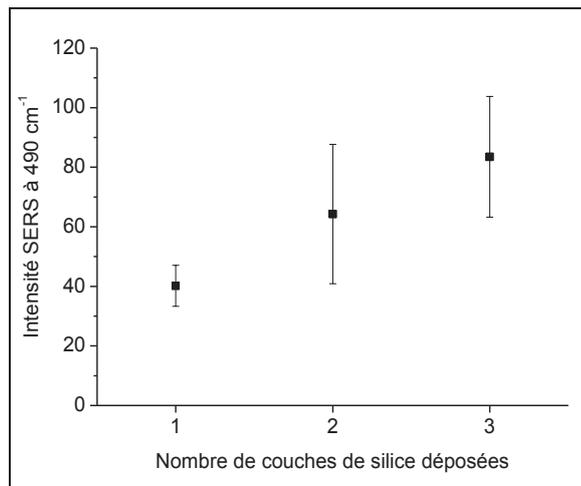


Figure 63 : Evolution de l'intensité SERS de la bande à 490 cm⁻¹ de SiO₂ exalté par le substrat S2 en fonction du nombre de couches de SiO₂ superposées à sa surface.

L'intensité SERS à 490 cm⁻¹ correspondant à la bande D₀ du gel de SiO₂ amorphe augmente avec le taux de remplissage des cavités pyramidales du substrat (Figure 63), le champ plasmonique pouvant se situer dans tout le volume de la cavité.⁹² En zone inactive, après le dépôt successif de 3 couches de SiO₂ recuites à 250°C, l'or est légèrement endommagée avec pour conséquence une augmentation locale de la rugosité pouvant conduire à l'obtention des spectres SERS bruités de très faible intensité (1 ou 2 coups sur la bande à 490 cm⁻¹, insert noir Figure 62).

L'augmentation de l'intensité SERS à 490 cm⁻¹ avec le taux de remplissage des cavités par SiO₂ révèle que le mécanisme responsable de l'exaltation dans le cadre de l'interface Au/SiO₂ sol-gel est essentiellement dû à l'amplification du champ électrique local dans les cavités suite à l'interaction entre les plasmons confinés dans celles-ci. Le mécanisme électromagnétique permis par la microstructuration du substrat se traduit donc par un effet de cavité résonante capable d'amplifier le champ électrique dans son volume. Le film d'or de 300 nm d'épaisseur présent à la surface des cavités pyramidales permet l'établissement de plasmons polaritons de surface se propageant à l'intérieur des cavités sans en sortir⁷⁵ et que l'on pourrait qualifier de « plasmons propagatifs stationnaires ». La longueur d'onde de résonance de ces plasmons est ainsi fonction de la géométrie et des dimensions des cavités.

La profondeur de pénétration des plasmons propagatifs dans le milieu diélectrique est largement dépendante de la longueur d'onde¹¹¹ mais s'étend facilement à au moins une centaine de nanomètres (Figure 19). Cette propriété, couplée à la proximité des différentes faces des cavités pyramidales, peut entraîner une amplification à plus longue portée du champ électrique mais d'intensité moindre que dans le cas des nanoparticules métalliques.

Si un effet de première couche (transferts de charges) avait lieu ici comme c'est le cas pour l'effet SERS obtenu avec un film de TiO₂ sol-gel, aucune augmentation du signal n'aurait pu être observée par les dépôts successifs de couches de silice. De plus contrairement au contact Au/TiO₂, la configuration des niveaux d'énergie à l'interface Au/SiO₂ engendre une barrière interfaciale séparant le niveau fermi de l'or de la bande de conduction de SiO₂ d'énergie 3,9 eV¹¹², que les électrons ne peuvent franchir lors d'une excitation par des photons de 1,59 eV.

Le transfert d'électrons de l'or vers la silice semble improbable et le mécanisme chimique ne contribue certainement que pour très peu à l'intensité SERS finale de SiO₂ par de l'or. Cela est confirmé par le fait de retrouver sur le spectre SERS de SiO₂ des bandes du spectre de diffusion Raman spontanée de SiO₂. De plus, des conclusions dans la littérature¹⁰⁷ soulignent la faible interaction chimique entre les espèces ≡O₃Si-OH et l'or par rapport à des « molécules actives » comme la pyridine. Toutefois, il est aussi écrit qu'à l'interface Au/SiO₂ sont générées une ou plusieurs couches de dipôles dans la silice et qu'une élévation de la température peut même induire des injections de charges négatives dans la silice lors de la réaction entre Au et SiO₂¹¹³. L'effet chimique du SERS se réduirait donc à de l'induction de dipôles à l'interface métal/diélectrique plutôt qu'à des transferts de charge.

Le mécanisme SERS responsable de l'exaltation du signal Raman de la silice par le substrat S1 (Figure 59) repose donc également sur un effet principalement électromagnétique. Le champ électrique local est amplifié par la résonance plasmon de surface localisé au niveau des hot-spots entre les grains d'or, et exalte la diffusion Raman des molécules ≡O₃Si-OH adsorbées. De la même manière que sur le substrat S2, un multicouche de gel de silice a été réalisé sur le substrat S1 et n'a abouti à aucune amélioration de l'intensité SERS, même après vieillissement du multicouche. La portée de l'exaltation du substrat S1 se limite donc à une distance inférieure à 10 nm telle qu'elle est prédite par la théorie de l'effet électromagnétique du SERS par des nanoparticules métalliques.

Enfin, la comparaison des bandes à 490 cm⁻¹ des Figures 62 et 59 permet de confronter les facteurs d'exaltations de SiO₂ sol-gel obtenus pour les substrats S1 et S2 bien que le calcul rigoureux du facteur d'exaltation soit toujours impossible (équation 7), car il n'y a pas de diffusion Raman spontanée de SiO₂ en l'absence d'or, même pour 3 couches superposées. Qualitativement, le substrat S1 permet d'obtenir de meilleurs résultats SERS et particulièrement pour le dépôt d'une couche de SiO₂ sol-gel. Suite au dépôt de 3 couches de

SiO₂, le substrat S2 présente tout de même des intensités SERS de même ordre de grandeur que le substrat S1.

4) SERS de SiO₂ massif dopé par des nanoparticules

a) Mesures d'intensité Raman

Les bâtonnets et monolithes de silice dopés par de l'or ont été analysés en spectroscopie Raman à deux longueurs d'onde, 532nm et 780 nm, dans le but d'observer une éventuelle exaltation de la diffusion Raman (SERS) de la silice induite par la présence de nanoparticules d'or. La résonance plasmon des bâtonnets dopés se situant à 575 nm (Figure 45), une excitation à 532 nm est à priori plus adaptée pour générer de l'exaltation avec une onde diffusée Stokes à 545 nm correspondant au mode de vibration principal à 440 cm⁻¹ (respectivement 808 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 780 nm, donc plus éloigné de la bande plasmon). L'intensité de la bande principale, dont la fréquence est utilisée pour les mesures de température par les CFO Raman¹¹⁴, a été mesurée et le résultat comparé aux spectres Raman des silices de référence élaborées de la même manière sans dopage avec des nanoparticules d'or. Une ligne de base a été retirée sous chacune de ces bandes avant la mesure d'intensité pour s'affranchir du fond de décroissance lié à la diffusion Rayleigh.

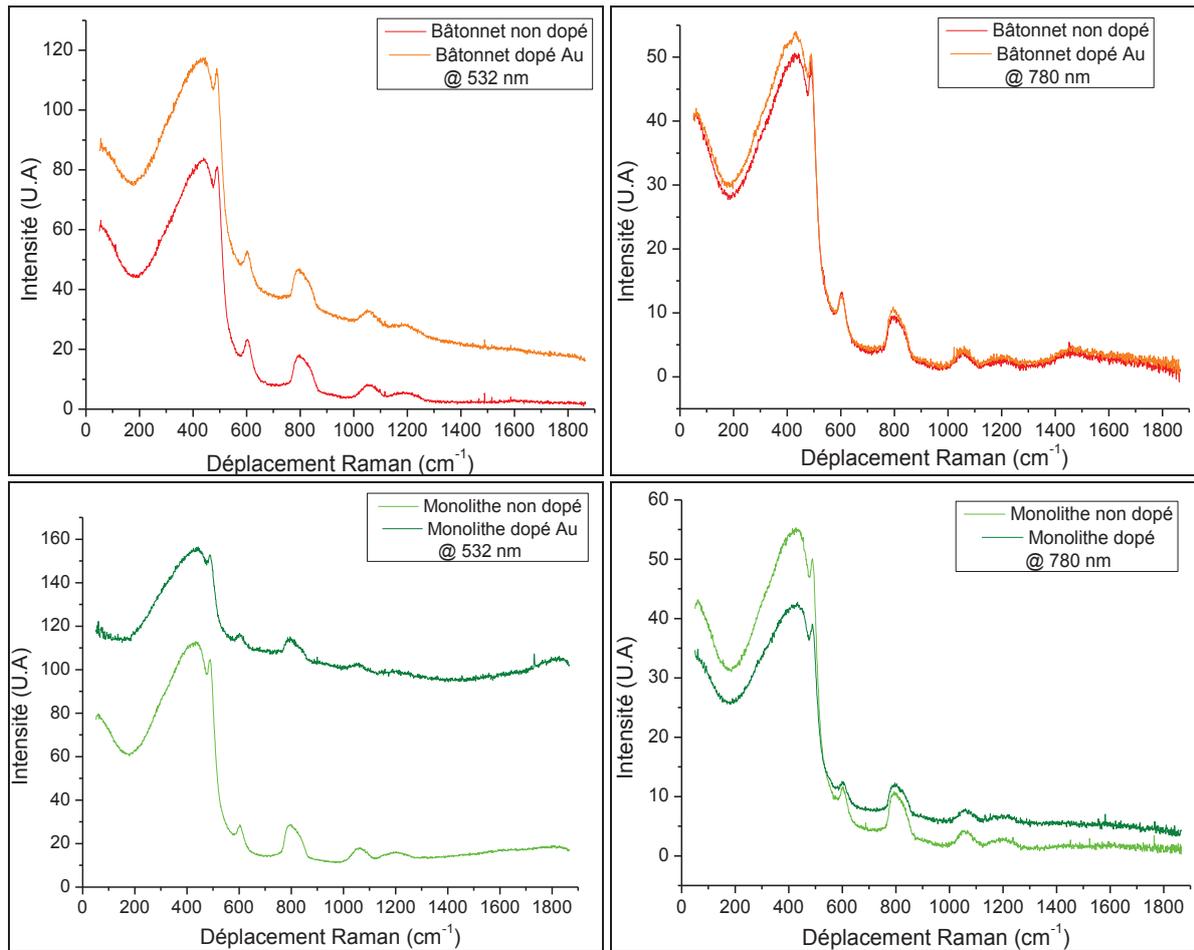


Figure 64 : Spectres Raman des bâtonnets et des monolithes de silice dopés ou non par des nanoparticules d'or, aux longueurs d'onde d'excitation 780 et 532 nm.

Les spectres Raman obtenus sont caractéristiques de la silice élaborée à haute température par fusion en accord avec le traitement de densification à température élevée, subi par ces échantillons (2000°C pour les bâtonnets et 1200°C pour les monolithes). Les résultats des mesures d'intensités de la bande principale effectuées sur cinq spectres, sont indiqués Tableau 5 :

$\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$	Bâtonnet dopé	Bâtonnet référence	Monolithe dopé	Monolithe référence
$I_{BP} \text{ (U.A)}$	62 ± 4	61 ± 7	44 ± 2	73 ± 3

$\lambda_{exc} = 780 \text{ nm}$	Bâtonnet dopé	Bâtonnet référence	Monolithe dopé	Monolithe référence
$I_{BP} \text{ (U.A)}$	35 ± 1	32 ± 2	26 ± 1	34 ± 2

Tableau 5 Mesure d'intensité de la bande principale (BP) sur les spectres Raman de la silice des bâtonnets et des monolithes dopée par des nanoparticules d'or, à 532 et 780 nm.

L'intensité de la bande principale (I_{BP}) est plus élevée à 532 nm qu'à 780 nm, en accord avec le rendement de diffusion Raman qui varie de manière inversement proportionnelle à la longueur d'onde à la puissance quatre.

D'après les valeurs consignées dans le Tableau 5, la présence de nanoparticules d'or dans les bâtonnets et monolithes n'augmentent pas l'intensité de diffusion Raman de la bande principale. Aucune exaltation n'est produite et les spectres Raman obtenus sont le résultat de diffusion spontanée et non d'un effet SERS. Dans le cas des monolithes, la présence de nanoparticules détériore même l'intensité de la bande principale au profit d'un fond de luminescence qui n'a pas à voir avec de l'effet SERS auquel cas on aurait observé une exaltation des modes de vibrations. L'absence de SERS dans ces échantillons peut-être compris en les comparant avec les échantillons précédents où le contact or/silice induit de l'exaltation. Incorporer des nanoparticules d'or dans une matrice vitreuse de silice avec un espacement relativement important (>10 nm) entre les particules (d'après les images TEM) n'est pas suffisant pour générer de nombreux et intenses points chauds où le champ électrique est suffisamment amplifié pour induire du SERS. Pour pouvoir observer cela, il faut qu'une petite quantité de silice soit ancrée dans des interstices nanométriques formés par un agrégat de nanoparticules d'or.

Il reste cependant intéressant de comparer la structure des silices constituant d'une part les bâtonnets et d'autre part, les monolithes et notamment de déterminer si le dopage de la silice par les nanoparticules d'or a un effet sur cette structure. Cette comparaison peut être effectuée à l'aide du rapport d'intensité de la bande D1 (respectivement D2) et de la bande principale comme présenté dans le paragraphe suivant.

b) Comparaison structurale de la silice du bâtonnet et du monolithe. Influence de la présence de nanoparticules d'or

Pour chacune des silices constitutives des bâtonnets et des monolithes de référence, la proportion relative des cycles à 3 et 4 tétraèdres peut être évaluée en calculant le rapport des intensités entre les bandes D1, D2 et la bande principale. Les résultats obtenus pour deux longueurs d'ondes d'excitation (780 et 532 nm), après soustraction d'une ligne de base sous-tendant l'ensemble bande principale-bande D1-bande D2, sont résumés dans le Tableau 6 :

λ_{exc}	Echantillon	I(D1)/I(BP)	I(D2)/I(BP)
532 nm	Monolithe référence	0,96 ± 0,01	0,08 ± 0,01
	Bâtonnet référence	1,01 ± 0,01	0,14 ± 0,01
	Bâtonnet dopé	0,99 ± 0,01	0,12 ± 0,01
780 nm	Monolithe référence	0,94 ± 0,01	0,05 ± 0,01

	Monolithe dopé	0,95 ± 0,01	0,05 ± 0,01
	Bâtonnet référence	1,01 ± 0,01	0,13 ± 0,01
	Bâtonnet dopé	0,99 ± 0,01	0,09 ± 0,01

Tableau 6 : Rapport d'intensité des bandes D₁ et D₂ et de la bande principale (BP) sur les spectres Raman de la silice des bâtonnets et des monolithes dopée par des nanoparticules d'or, à 532 et 780 nm.

En l'absence de dopage du verre de silice par des nanoparticules d'or, les rapports I(D1)/I(BP) et I(D2)/I(BP) relatifs aux bâtonnets sont supérieurs à ceux mesurés dans le cas des monolithes : ce résultat signifie que la phase d'étirage à 2000°C tend à favoriser la formation de petits cycles à 3 et 4 tétraèdres. Ce résultat est confirmé dans la littérature, où l'intensité des bandes D₁ et D₂ augmente avec la température fictive des verres¹¹⁵.

Concernant les échantillons dopés en nanoparticules d'or, les résultats obtenus à 532 nm, avec les monolithes dopés, ne sont pas présentés dans le Tableau 6, car la forte concentration en or dans les monolithes génère un fond de luminescence (comme pour les substrats S1 et S2 à 532 nm cf partie 1.a). Le spectre Raman de la silice de cet échantillon est pour autant toujours observable (Figure 64) mais la comparaison des intensités relatives des bandes par rapport aux spectres Raman des autres échantillons est faussée. Les résultats à 780 nm semblent indiquer que l'imprégnation de l'or dans les monolithes de silice, finalisée par une phase de densification à 1200°C, ne modifie pas la structure de la silice puisque les rapports I(D1)/I(BP) et I(D2)/I(BP) sont égaux pour les monolithes de référence et les monolithes dopés. En revanche, cette phase d'imprégnation plus courte suivie d'une densification à 1200°C et d'un étirage à 2000°C pour la formation des bâtonnets dopés semble avoir moins favorisé la formation de petits cycles à 3 et 4 tétraèdres, en comparaison avec les bâtonnets non-dopés. En effet les rapports I(D1)/I(BP) et I(D2)/I(BP) relatifs aux bâtonnets dopés ont des valeurs comprises entre celles mesurées pour les monolithes de référence et pour les bâtonnets de référence dans le cas des deux longueurs d'onde. L'or semble donc compromettre la formation des petits cycles lors de la phase d'étirage des bâtonnets à 2000°C.

Conclusion

Les différents résultats des expériences SERS ont été présentés au cours de ce chapitre. Des premiers essais à trois différentes longueurs d'onde, 532, 633 et 780 nm ont permis de distinguer un phénomène de luminescence provenant de nanostructures d'or, et l'effet SERS de matrices amorphes déposées au contact de ces nanostructures a été mis en évidence. Le phénomène de luminescence s'est trouvé être fortement présent à 532 et 633 nm empêchant, dans la plupart des cas, l'effet SERS de se produire. La longueur d'onde de 780 nm, pour laquelle aucun phénomène de luminescence n'a été observé, s'est avérée bien adaptée pour l'étude de l'effet SERS de ces matrices en contact avec l'or nanostructuré.

Deux substrats SERS ont été utilisés pour exalter la diffusion Raman de matrices amorphes de TiO₂ et SiO₂ sol-gel déposés par dip-coating : le substrat S1 constitué d'un film d'or pulvérisé sur lame de verre d'épaisseur nanométrique et le substrat S2 constitué d'un film d'or de 300 nm d'épaisseur structuré en pyramides inversées avec des dimensions caractéristiques de l'ordre du micron.

Le SERS de TiO₂ sol-gel par les substrats S1 et S2 résulte en une intense bande centrée vers 675-700 cm⁻¹. Cette bande est absente sur les spectres de diffusion Raman spontanée du TiO₂ massif amorphe et elle a été interprétée comme le recouvrement et le décalage des modes non-totalement symétriques à 639 cm⁻¹ (E_g) et 826 cm⁻¹ (B_{2g}), respectivement caractéristiques des phases cristallines anatase et rutile. Un dépôt de 5 couches de 10 nm d'épaisseur de TiO₂ sol-gel, superposées sur le substrat S2 a permis de constater que l'intensité SERS à 675 cm⁻¹ ne variait pas avec la quantité de TiO₂ déposée dans les cavités pyramidales du substrat. Ces résultats ont permis de conclure à une prépondérance de l'effet chimique dans l'exaltation du TiO₂ amorphe par de l'or, impliquant un mécanisme de transfert de charge assisté par plasmon à l'interface Au/TiO₂.

Le SERS de SiO₂ sol-gel par le substrat S1 a permis de retrouver pour une couche de 200 nm d'épaisseur de SiO₂ les bandes à 490, 800 et 980 cm⁻¹ caractéristiques de la diffusion Raman spontanée de SiO₂ sol-gel massif recuit à basse température (250°C). Les conditions d'élaboration du substrat S1 se sont avérées être critiques pour obtenir le meilleur facteur d'exaltation possible. Les paramètres optimaux d'élaboration du film d'or pour exalter le signal de SiO₂ ont été déterminés à environ 25 nm d'épaisseur d'or pour une intensité de pulvérisation de 80 mA. Les images AFM de ce film d'or après dépôt-recuit-dissolution de SiO₂ sol-gel ont permis de caractériser la structure granulaire à l'échelle nanométrique : des grains circulaires d'environ 110 nm de diamètre s'agglutinant les uns aux autres et formant une surface rugueuse (RMS : 3,17 nm). Ces grains d'or ont donné lieu à une résonance plasmon de surface localisé centrée autour de 630 nm résultant en une intense bande plasmon visible sur le spectre d'extinction de l'échantillon. La rugosité de surface du substrat a donc eu pour rôle de créer des hot-spots où le champ électrique a pu être fortement amplifié à la fréquence SPR et où les espèces ≡O₃Si-OH ont pu s'adsorber, induisant le SERS de SiO₂.

L'effet SERS d'une couche de SiO₂ sol-gel déposée sur le substrat S2 a permis d'observer la bande à 490 cm⁻¹ plus faiblement exaltée que pour le substrat S1. Un dépôt de 3 couches successives de SiO₂ sur le substrat S2 a conduit à améliorer l'intensité SERS de la bande à 490 cm⁻¹ et d'observer l'exaltation de la bande 985 cm⁻¹. Cette observation traduit un mécanisme majoritairement électromagnétique à l'origine de l'effet SERS de SiO₂ : le champ électromagnétique dans les cavités pyramidales à la résonance plasmon s'étend au volume de la cavité et permet d'observer une légère augmentation de l'intensité SERS de SiO₂ avec le taux de remplissage des cavités. Cet effet électromagnétique est également la principale cause de l'effet SERS de SiO₂ par le substrat S1

Deux nouvelles bandes ont été observées sur les spectres SERS de SiO₂ sol-gel, à 265 cm⁻¹ et 390 cm⁻¹ dont la première était particulièrement intense pour les deux substrats, mais elles n'ont pas encore été clairement identifiées. En se basant sur les bandes communes au Raman spontané et au SERS, il ressort que les intensités SERS obtenues pour le substrat S1 sont un peu plus élevées que pour le substrat S2 et les spectres SERS obtenus par ce substrat sont plus reproductibles, car il ne requiert pas la réalisation de dépôt multicouche.

Les échantillons massifs de SiO₂ sol-gel (bâtonnets et monolithes) densifiés à hautes températures (resp. 2000 et 1200°C) dopés par des nanoparticules d'or par imprégnation dans une solution de HAuCl₄ n'ont pas conduit à l'obtention d'effet SERS. Structuralement, la phase d'étirage à 2000°C a favorisé la formation de petits cycles à 3 et 4 tétraèdres, mais la présence de nanoparticules d'or a semblé atténuer cette structuration.

Les CFO Raman distribués de température utilisent le signal Raman rétrodiffusé vers 440 cm⁻¹ du verre du cœur des fibres optiques constitué à plus de 90% de SiO₂ densifié. Ce mode de vibration vers 440 cm⁻¹ fait intervenir les liaisons Si-O-Si et est différent de ceux exaltés dans la silice sol-gel peu densifiée et décrits dans ce chapitre qui font intervenir les espèces ≡O₃Si-OH. La mauvaise affinité de l'or pour SiO₂ et la basse température de fusion de l'or (1065°C), qui est encore plus faible pour des nanoparticules d'or (entre 300 et 400°C)¹¹⁶, rendent difficile l'étude SERS de ces échantillons de SiO₂ sol-gel densifiée à haute température. Les intensités SERS dans ce chapitre de la bande exaltée à 490 cm⁻¹ obtenues pour SiO₂ sol-gel atteignent 150 coups à 780 nm alors que la bande exaltée du TiO₂ dans les mêmes conditions atteint plusieurs milliers de coups.

Les CFO Raman fonctionnent généralement au minimum d'atténuation de la silice vers 1550 nm et une étude SERS de SiO₂ à cette longueur d'onde serait nécessaire. La quantité d'or nécessaire à l'obtention de l'effet SERS de SiO₂ dans ce chapitre, par exemple des agrégats de grains d'or d'environ 100 nm de diamètre constituant un film de 30 nm d'épaisseur, pose la question de savoir comment il serait possible d'intégrer de telles nanostructures d'or dans une fibre optique. La solution la plus viable semble être l'utilisation de fibres microstructurées qui ferait intervenir des couches nanométriques d'or (ou d'un autre métal permettant d'obtenir du SERS). Dans la mesure où les facteurs d'exaltation du SERS de SiO₂ seraient suffisants pour permettre une amélioration des CFO Raman, de nombreuses recherches devraient encore être réalisées sur des capteurs fonctionnant avec des fibres contenant des nanostructures d'or pour tester leurs viabilités. Les échantillons modèles présentés ici donnent les caractéristiques des nanostructures d'or qui permettent d'obtenir de l'effet SERS de SiO₂ sol-gel densifié à basse température (250°C), et indique que ce phénomène est principalement électromagnétique, qu'il peut être produit par différents types de substrats ; tels que des films nanométriques granulaires d'or et des cavités d'or microstructurées.

Chapitre 4 : Effets de composition des verres silicatés sur la sensibilité des capteurs à fibres optiques Brillouin

Ce chapitre concerne les mesures de diffusion Brillouin réalisées sous variation de température ou de pression sur des verres de silice dopés par des nanoparticules d'or, et sur des verres d'oxydes non dopés appartenant au système ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$. Comme pour le SERS, des effets d'exaltation faisant intervenir la résonance plasmon peuvent agir sur la diffusion Brillouin constituant ainsi des exemples d'exaltation du signal Brillouin (Surface-Enhanced Brillouin Scattering ou SEBS). Il existe par exemple au moins deux articles^{117,118} dans lesquels des plasmons propagatifs à la surface d'un film mince lisse d'argent sont mis en jeu pour exalter la diffusion Brillouin de ce même film d'argent par des ondes acoustiques de surface (la section efficace de diffusion Brillouin est exaltée d'un facteur 750 par rapport à la même expérience hors résonance plasmon). De plus, deux autres articles^{119,120} traitent de l'exaltation de la diffusion Brillouin de modes acoustiques dans des verres boro-alumino-silicates contenant des terres rares, recouverts par un réseau périodique de disques nanométriques d'or. Ce phénomène d'exaltation requiert donc des dispositifs expérimentaux particuliers (réflexion totale atténuée à l'aide d'un prisme, élaboration d'un réseau organisé de nanoparticules) permettant de coupler résonance plasmon et ondes acoustiques.

Le fonctionnement des CFO Brillouin repose sur la mesure d'un décalage en fréquence des raies Brillouin tandis que celui des CFO Raman se base sur la mesure d'un rapport d'intensité. Il est donc plus judicieux pour les applications CFO Brillouin de s'intéresser à la sensibilité de la fréquence de décalage Brillouin aux variations de température et aux variations de pression. L'objectif de cette étude est donc de révéler les influences du dopage ou de la composition du verre sur ces sensibilités plutôt que sur l'intensité diffusée. Il est primordial de chercher à séparer les dépendances en température (T) et en pression (P) de la diffusion Brillouin en jouant sur la composition du verre qui constitue le cœur de la fibre optique du capteur, c'est-à-dire le matériau transducteur : les résultats de ces recherches pourraient faciliter l'usage et la fiabilité des capteurs Brillouin. En effet, la double sensibilité (P et T) des capteurs répartis à fibres optiques Brillouin pose problème notamment dans la fiabilité des mesures de pression/déformation lorsque la température du milieu extérieur est susceptible de changement.

Des solutions sont envisagées pour séparer les dépendances à la pression et à la température par le choix de compositions particulières ou le dopage des verres. Le cas échéant, les mécanismes physico-chimiques responsables sont discutés en se basant sur la structure à courte et moyenne distance des verres. Ces compositions permettent d'envisager l'élaboration de CFO Brillouin sensibles à un seul paramètre.

1) Silice massive dopée par des nanoparticules d'or

Les bâtonnets et monolithes de silice dopés par des nanoparticules d'or ont été sondés par diffusion Brillouin in-situ en cellule chauffante dans une gamme de température variant de T_{amb} à $1000^{\circ}C$. Ces mesures ont ensuite été réalisées sur des monolithes et bâtonnets de référence élaborés dans les mêmes conditions mais non dopés en nanoparticules d'or, l'objectif étant d'identifier une éventuelle modification du coefficient de sensibilité thermique Brillouin C_T (MHz/ $^{\circ}C$) induite par la présence de nanoparticules d'or. Les mesures de diffusion Brillouin ont été réalisées à une longueur d'onde d'excitation de 532 nm coïncidant assez bien avec la bande plasmon des nanoparticules d'or centrée autour de 575 nm (Figure 45). Un échantillon de verre de silice pur obtenu par fusion a également été analysé par diffusion Brillouin afin d'obtenir une valeur de référence du coefficient C_T pour la silice. Pour rappel (Chapitre 2), les monolithes et bâtonnets ont été élaborés par voie sol-gel et densifiés à haute température (respectivement 1200 et $2000^{\circ}C$).

Un exemple de spectre Brillouin obtenu à T_{amb} est donné Figure 65.

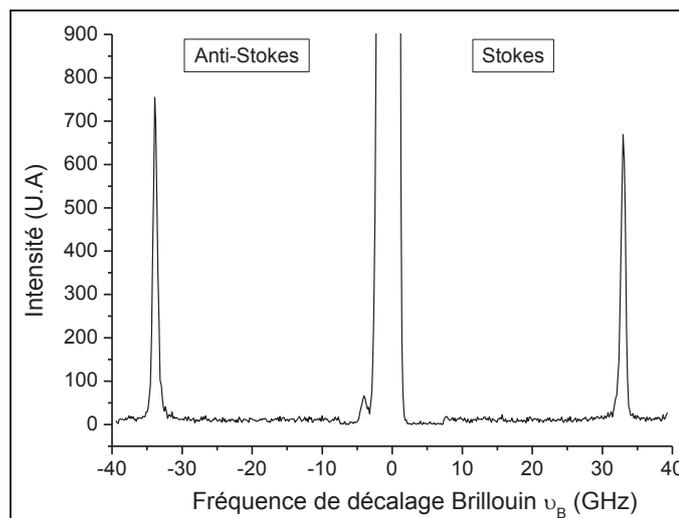


Figure 65 : Spectre Brillouin à température ambiante des bâtonnets de silice sol-gel dopés par des nanoparticules d'or

L'évolution de ν_B (moyenne des valeurs absolues des composantes Stokes et anti-Stokes, en GHz) avec la température pour chacun des échantillons est quasi-linéaire et positive. Les coefficients de sensibilité thermique C_T (MHz/ $^{\circ}C$) de la fréquence Brillouin mesurée ont donc pu être déterminés par régression linéaire de l'ensemble des points de mesures dont les résultats sont reportés Tableau 7.

	Bâtonnet dopé	Bâtonnet référence	Monolithe dopé	Monolithe référence	Verre de silice pur
C_T (MHz/ $^{\circ}C$)	$2,5 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$

Tableau 7 : Coefficients $C_T = d\nu_B/dT$ de la sensibilité Brillouin aux variations de température déterminés par des mesures de diffusion Brillouin in-situ entre T_{amb} et $1000^{\circ}C$ sur différents échantillons de silice dopés ou non par des nanoparticules d'or.

Les bâtonnets et les monolithes de silice dopés ou non par des nanoparticules d'or présentent le même coefficient de sensibilité thermique C_T d'une valeur de 2,5 MHz/°C : les différences de structures des silices qui constituent les bâtonnets et les monolithes sont trop petites pour induire une variation de C_T . L'ajout de nanoparticules d'or dans la silice massive n'a pas d'effet particulier sur la sensibilité de la diffusion Brillouin car la concentration en nanoparticules d'or incorporée dans la matrice de silice est à priori trop faible. La valeur de C_T obtenue pour la silice pure vaut 3,0 MHz/°C : elle est un peu supérieure à celle obtenue pour les bâtonnets et monolithes. Cette différence peut s'expliquer par d'éventuelles différences de densité et de porosité résiduelle présente dans les bâtonnets et monolithes induite par le procédé sol-gel. La valeur de 3,0 MHz/°C de la silice pure coïncide plutôt bien avec les données de la littérature sur les CFO Brillouin faisant intervenir des fibres optiques constitués majoritairement de silice. Les coefficients thermiques de ces fibres valent $\approx 1,2$ MHz/°C¹²¹⁻¹²³ pour une longueur d'onde de 1,32 μm , équivalent à 532 nm à $C_T(532 \text{ nm}) = C_T(1320 \text{ nm}) \times \frac{1320}{532} \approx 2,98$ MHz/°C, d'après l'équation [4].

2) Verres alumino-sodo-silicatés de composition variable

a) Calcul de C_T lors de variations de température

L'étude de la variation de v_B avec la température, entre T_{amb} et 600°C, a été réalisée sur les verres ternaires composés de $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$: 7500, 7502, 7504, 7506, 7511, 7516, dont la structure a été présentée Chapitre 2)8)b. Les mesures ont été effectuées lors de la montée et de la descente en température par paliers de 100°C. Un échantillon de silice pure (fusion) a également été analysé dans les mêmes conditions expérimentales. Pour les verres 7500, 7502, 7506 avec un rapport $\text{Al/Na} \ll 1$, v_B évolue linéairement avec la température, avec cependant un écart à la linéarité pour la mesure à 600°C dans le cas des verres 7500 et 7502 (Figure 66 a et b), dû à leurs faibles valeurs de T_g (Tableau 3). Cet effet serait induit par de la démixtion (ségrégation des atomes de sodium) aux alentours de la température de transition vitreuse T_g . Le calcul de C_T s'obtient finalement par régression linéaire des points de mesures alignés.

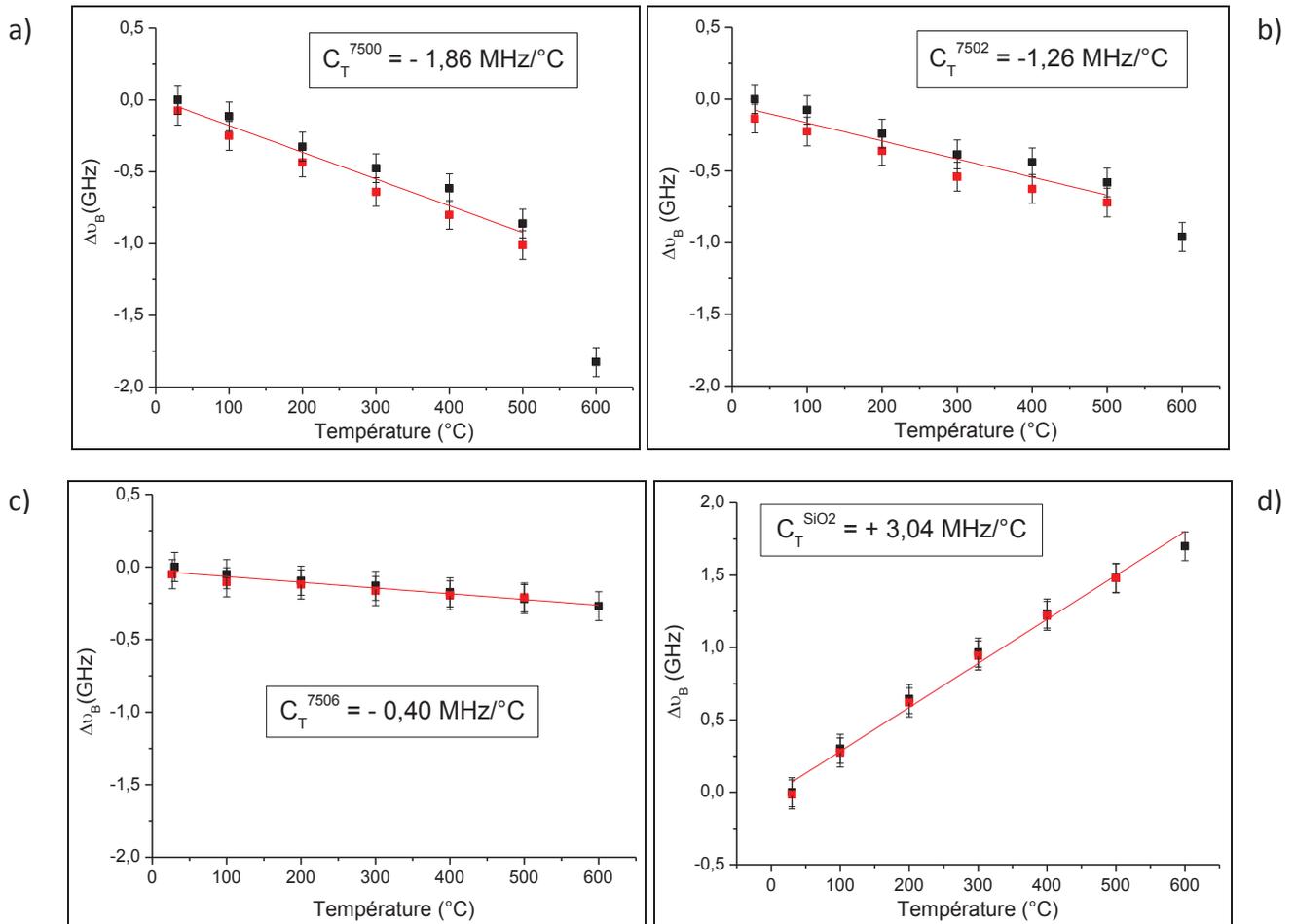


Figure 66 : Evolution de $\Delta\nu_B$ avec la température entre T_{amb} et 600°C pour le verre 7500 (a), 7502 (b), 7506 (c) et la silice pure (d). Les points noirs correspondent à la montée de température et les points rouges à la descente. Une régression linéaire des points alignés permet de déterminer C_T (MHz/°C).

Le verre 7504 présente une évolution non-monotone de ν_B lors de la montée en température jusqu'à 600°C puis une évolution linéaire lors de la descente en température (Figure 67 a). Pour les verres 7509, 7511 et 7516 on observe une évolution non-linéaire et de faible amplitude de ν_B avec la température, dans les limites de résolution du spectromètre Brillouin (0,1 GHz). Les coefficients C_T pour ces quatre verres sont donc déterminés par une régression polynomiale des points de mesures, puis en calculant la pente à température ambiante $\left(\frac{\partial\nu_B}{\partial T}\right)_{T=25^\circ\text{C}} = C_T$.

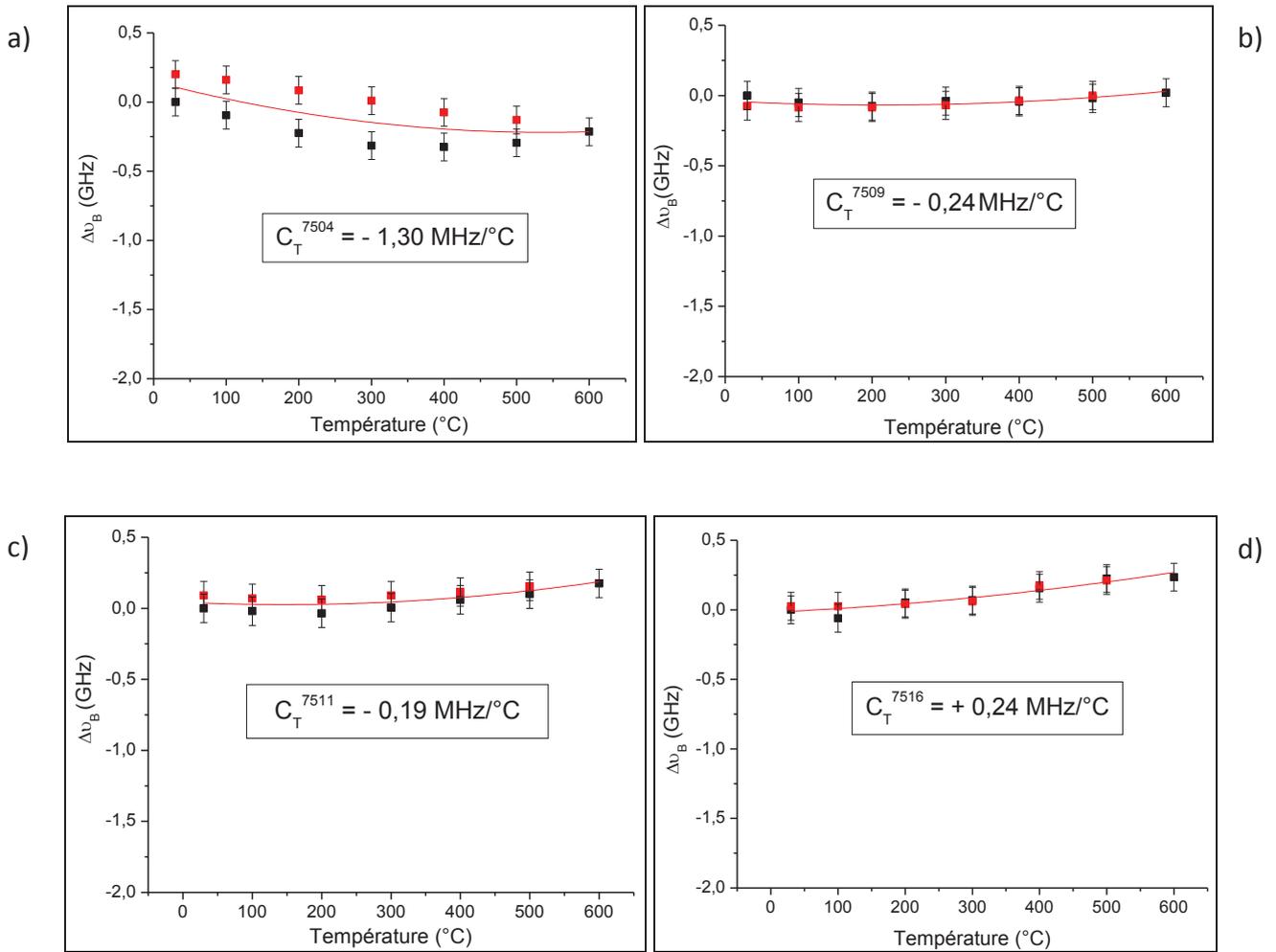


Figure 67 : Evolution de $\Delta\nu_B$ avec la température entre T_{amb} et 600°C pour le verre 7504 (a), 7509 (b), 7511 (c) et 7516 (d). Les points noirs correspondent à la montée de température et les points rouges à la descente. La courbe en rouge est une régression polynomiale d'ordre 2 permettant de déterminer C_T (MHz/°C) pour chaque verre.

L'ensemble de ces résultats en température est discuté dans le paragraphe 2)c)i) suivant.

b) Calcul de C_p lors de variations de pression

Au cours d'une précédente thèse ayant eu lieu au laboratoire⁸³, une étude in-situ en cellule à enclumes de diamants (CED) sur les variations de v_B avec la pression a été réalisée entre 0 et 20 GPa sur les verres 7500, 7506, 7512 et le verre de silice pur. La limite élastique de ces verres a été observée entre 5 et 9 GPa mais ce sont principalement les résultats de ces mesures entre 0 et 1 GPa qui concernent les CFO Brillouin de déformation. Effectivement, dans le cadre des capteurs à fibres optiques Brillouin, en faisant l'hypothèse que les déformations sondées obéissent aux lois de l'élasticité linéaire, on trouve d'après la valeur du module d'incompressibilité volumique de la silice pure $B=37$ GPa (resp Module d'Young $E = 73$ GPa) l'équivalence $1 \text{ GPa} \Leftrightarrow 27000 \mu\epsilon$ (resp $1 \text{ GPa} \Leftrightarrow 13700 \mu\epsilon$). Or dans la littérature¹²⁴⁻¹²⁶, il est bien plus fréquent de trouver des niveaux maximaux de déformations inférieurs à $10000 \mu\epsilon$ (soit $<1 \text{ GPa}$) que supérieurs. Les gammes de pression équivalentes qui intéressent la plupart des CFO Brillouin de déformation sont donc comprises entre 0 et 1 GPa.

Les résultats de ce travail de thèse ont aussi montré que l'amplitude et la position de l'anomalie élastique en compression des verres alumino-sodo-silicatés pouvaient être modifiées par la composition des verres. Grâce à l'ensemble de ces résultats, les coefficients de sensibilité C_p définis à partir de la variation de v_B avec la pression $\left(\frac{\partial v_B}{\partial P}\right)_{P=0 \text{ GPa}} = C_p$, ont pu être déterminés pour les verres 7500, 7506, 7512 et celui de silice pure. Ces résultats, dont les valeurs sont reportées Figure 70, ont abouti à un article¹²⁷ concluant qu'un verre de composition 75 mol% SiO_2 , 21 mol% Na_2O , 4 mol% Al_2O_3 (7504) devait présenter une insensibilité de v_B aux faibles variations de pression ($\approx 1 \text{ GPa}$) autour de la pression atmosphérique. Ce verre 7504 posséderait donc un intéressant potentiel pour la réalisation d'un CFO Brillouin de température indépendant de la pression/déformation. En effet, les CFO Brillouin de température sont vraisemblablement protégés des déformations grâce au gainage et à un positionnement judicieux des fibres ; ils ne sont pas pour autant à l'abri de certaines contraintes pouvant survenir avec les déformations des structures contrôlées par ces capteurs.

Pour vérifier les prédictions faites dans cet article, nous avons réalisé des mesures Brillouin sur le verre 7504 en compression-décompression entre P_{atm} et 5 GPa. Les résultats de ces mesures sont présentés Figure 68.

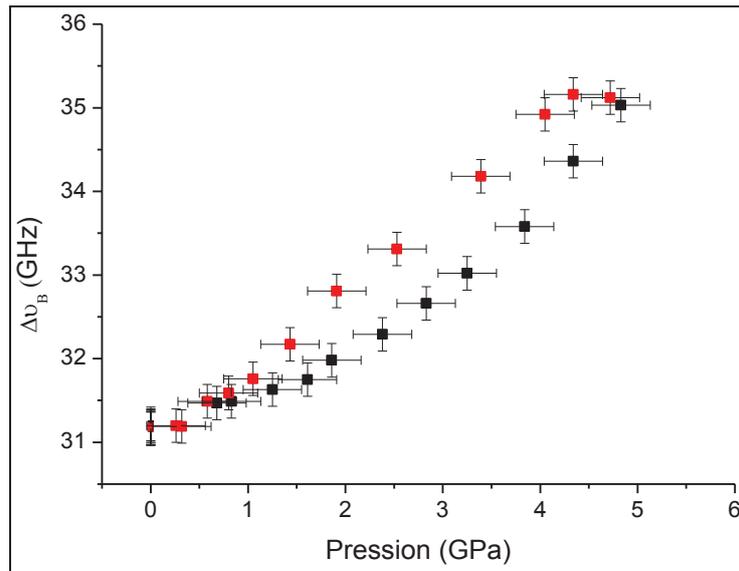


Figure 68 : Evolution de la fréquence de décalage Brillouin avec la pression lors de mesures in-situ à 532 nm réalisées en CED jusqu'à 5 GPa sur le verre 7504. Les points noirs correspondent à la compression et les points rouges à la décompression.

Le premier constat est une différence de chemin suivi lors de la compression et de la décompression bien que la fréquence Brillouin à P_{atm} soit la même avant et après le cycle de pression, indiquant que le domaine élastique du verre est conservé. Cette différence résulte en un cycle d'hystérésis déjà observé⁸³ pour les verres 7500, 7506 et 7512 et qui dépend de la pression maximale atteinte lors de la compression. Ce cycle d'hystérésis implique qu'un CFO Brillouin de température réalisé à partir du verre 7504 ne devra pas être sollicité par des pressions supérieures à 1 ou 2 GPa, gamme de pressions pour laquelle $\Delta\nu_B$ est parfaitement réversible. En approximant les résultats obtenus en compression par une équation parabolique d'ordre 2, le coefficient C_p^{7504} peut être déterminé (Figure 69).

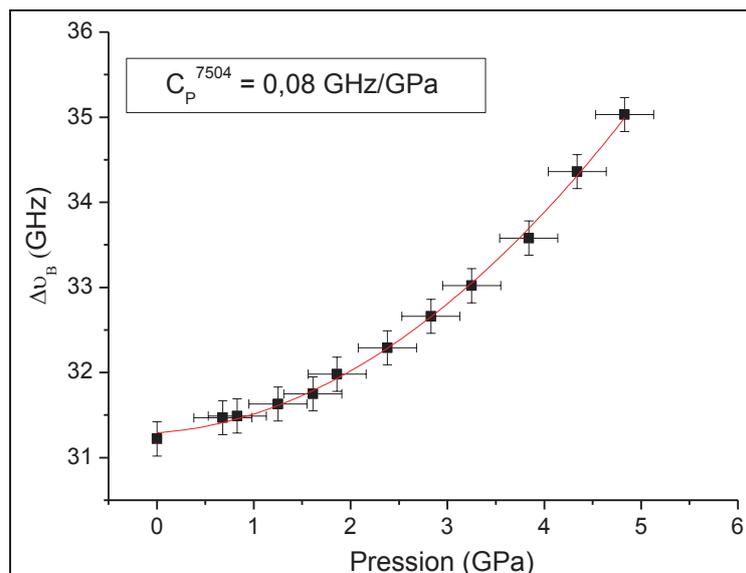


Figure 69 : Régression polynomiale d'ordre 2 des mesures de diffusion Brillouin en fonction de la pression, lors de la compression jusqu'à 5 GPa (gauche) et lors de la décompression (droite). Les valeurs de $C_p = d\nu_B/dP$ ($P=0$) peuvent ainsi être déterminées.

Le coefficient C_p autour de la pression atmosphérique mesuré en compression est de 0,08 GHz/GPa et peut être considéré comme quasi-nul comparé à la valeur obtenue pour le verre de silice pur qui est égale à -3,3 GHz/GPa⁸³. La prédiction faite dans l'article¹²⁷ est donc bien valable pour de petites variations de pression (<1 GPa) autour de la pression atmosphérique. Dans cette gamme de pression/déformation, le verre 7504 permettrait donc effectivement de réaliser un capteur de température où l'erreur sur la mesure de température induite par la présence de petites déformations serait négligeable et réduite par rapport à un même capteur standard constitué majoritairement de silice.

c) Synthèse des résultats des mesures de C_T et C_p .

Les résultats des mesures de coefficient Brillouin en fonction de la température C_T (MHz/°C) et de la pression C_p (GHz/GPa) obtenues pour l'ensemble des verres alumino-sodo-silicates sont présentés Figure 70.

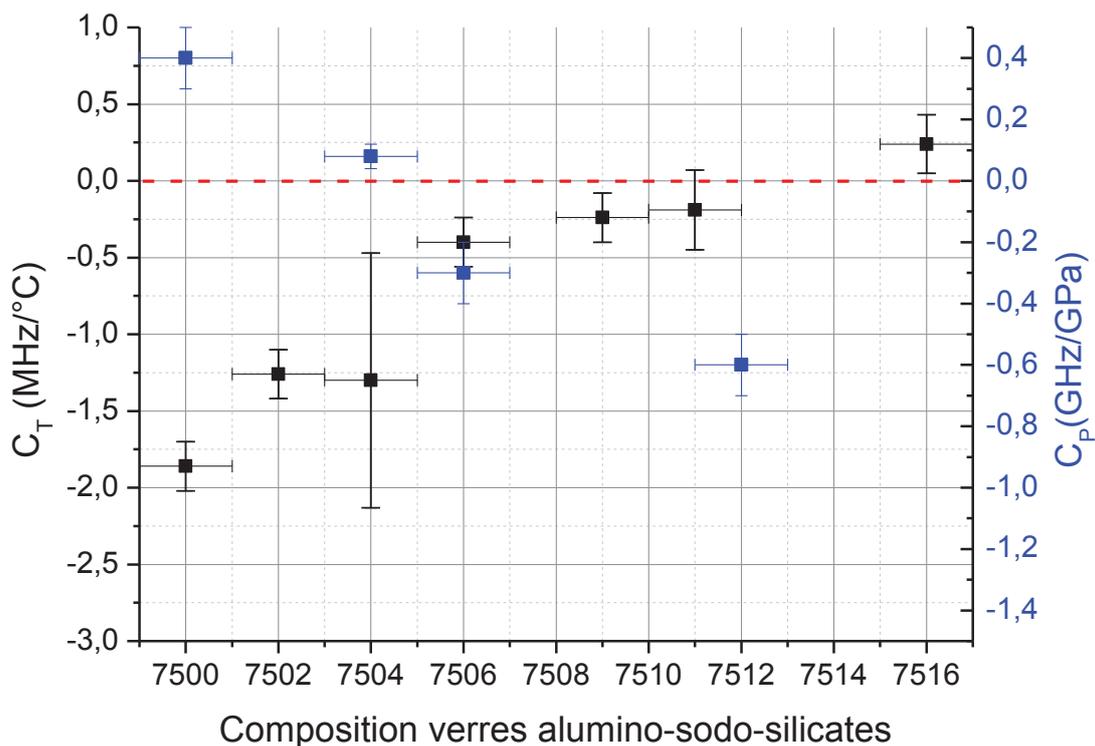


Figure 70 : Graphique récapitulatif des résultats de mesures in-situ de C_p et C_T obtenus pour différentes compositions de verres alumino-sodo-silicatés et une excitation à 532 nm. Le trait rouge indique le niveau 0 des coefficients C_T ou C_p , correspondant à une insensibilité du verre au paramètre correspondant.

i) Interprétation des résultats des mesures de C_T

Les verres 7500, 7502, 7504, 7506, 7509 et 7511 ($\%Na_2O > \%Al_2O_3$) ont un coefficient thermique C_T négatif (compris entre -1,86 et - 0,19 MHz/°C), signifiant qu'ils se ramollissent avec l'élévation de la température, comportement que l'on peut qualifier de « normal ». A l'opposé, le verre de silice pur présente un C_T positif de +3,04 MHz/°C signifiant que le verre se rigidifie avec une élévation de température, comportement « anormal » de la silice en fonction de la température. Le verre 7516 ($\%Al_2O_3 > \% Na_2O$) présente également un coefficient C_T positif mais faible valant +0,24 MHz/°C.

Au niveau de la structure à courte et à moyenne distance de ces verres, l'interprétation de l'assouplissement de la structure s'explique par l'anharmonicité des potentiels interatomiques qui résulte en une augmentation de la distance moyenne entre les atomes lors d'une élévation de la température (effet normal). Dans les verres silicatés, cet effet anharmonique entre en compétition avec la rigidification du réseau lié au changement de conformation $\alpha \rightarrow \beta$ des cycles à 6 tétraèdres faisant intervenir exclusivement des liaisons Si-O lors de l'élévation de la température (effet anormal). Seuls ces cycles à 6 sont capables de réaliser le changement de conformation $\alpha \rightarrow \beta$ et les cycles à 6 tétraèdres faisant intervenir un (ou plus) atome d'aluminium ne sont plus concernés.

Les verres de composition $\%Na_2O > \%Al_2O_3$ possèdent une quantité importante d'ions Na^+ modificateurs de réseau responsables de sa dépolymérisation et de l'ouverture des cycles, dont ceux à 6 tétraèdres de silice. Plus la proportion d'ions Na^+ dans ces verres est grande, plus la population des cycles à 6 tétraèdres de silice est petite, diminuant ainsi la possibilité de réaliser les transitions $\alpha \rightarrow \beta$. En conséquence ces verres présentent un comportement d'autant plus normal que la proportion de Na^+ est grande.

Les verres de composition proche du 7512 avec $\%Na_2O = \%Al_2O_3$ (appelé verre d'Albite), présentent un coefficient de sensibilité thermique C_T à peu près nul (Figure 70). A composition égale en Na_2O et Al_2O_3 , le verre est fortement polymérisé et ne contient que peu d'espèces Q_n , telles que définies au Chapitre 2. Les atomes d'aluminium se trouvent en coordinence 4 et forment des tétraèdres AlO_4 , qui assurent une bonne connectivité tridimensionnelle au réseau. La compensation de charge réalisée par l'ajout d' Al_2O_3 au réseau empêche sa dépolymérisation par les ions Na^+ de se produire et surtout minimise au final le dépeuplement des cycles à 6 tétraèdres de silice capable de réaliser la transition $\alpha \rightarrow \beta$. En variation de température, les verres de composition proche de l'Albite se retrouvent avec un effet « anormal » qui compense strictement l'effet « normal » de l'anharmonicité. Ces verres au comportement ni normal ni anormal, sont qualifiés d'intermédiaires et présentent une insensibilité de la fréquence de décalage Brillouin aux variations de température.

Dans le verre 7516 de composition $\%Al_2O_3 > \% Na_2O$, la proportion de cycles à 6 tétraèdres de silice est certainement encore un peu plus importante que dans le verre 7512, à cause du plus grand pourcentage d'ions Al^{3+} dans le verre, d'où un coefficient C_T légèrement supérieur et de valeur positive. Le verre 7516 présente donc un comportement anormal aux variations de température, tout comme le verre de silice pur.

Le verre de silice pur possède un maximum de cycles à 6 tétraèdres, à tel point que l'effet anormal prédomine largement sur l'effet normal. Cette compétition entre les effets de l'anharmonicité et du changement de conformation $\alpha \rightarrow \beta$ ont été suivis au laboratoire¹²⁸ par spectroscopie Raman entre T_{amb} et $600^\circ C$ sur le verre d'Albite et le verre de silice pur. En Raman, l'effet anharmonique induit un déplacement des bandes vers les basses fréquences, tandis que le changement de conformation $\alpha \rightarrow \beta$ induit un déplacement de la bande principale vers les hautes fréquences, caractéristique d'une diminution des angles Si-O-Si (les cycles β ont des angles légèrement inférieurs à ceux des cycles α ¹²⁹). Pour les deux verres, lors d'une augmentation de la température, les bandes vers 1000 cm^{-1} (étirement des liaisons Si-O ou Al-O) se déplacent vers les basses fréquences avec la même amplitude, traduisant ainsi l'anharmonicité. En revanche, la bande principale du verre de silice pur se déplace vers les hautes fréquences tandis que la bande principale du verre d'Albite se déplace lentement vers les basses fréquences. Le changement de conformation $\alpha \rightarrow \beta$ se produit donc moins dans le verre d'Albite sous l'effet de la température. Ces observations complètent et confirment celles obtenues par spectroscopie Brillouin¹²⁸.

D'autres compositions peuvent présenter un comportement intermédiaire avec la température et le système ternaire $SiO_2-Na_2O-Al_2O_3$ n'en est qu'un exemple. Dans la littérature¹³⁰, il est par exemple question d'un verre de composition $38\%Al_2O_3-62\%SiO_2$ qui présente une insensibilité Brillouin aux variations de température. Dragic et al justifie cette propriété comme étant due à la forte concentration en Al_2O_3 dans ce verre sans en considérer la structure. L'explication repose alors directement sur la considération des propriétés physiques de la silice et de l'alumine mettant en évidence un coefficient thermo-acoustique dV_a/dT fortement négatif, qui induit une forte diminution de la vitesse du son dans le verre avec la température. Cet effet conduit à un coefficient thermique Brillouin nul car il est compensé par un coefficient thermo-optique dn/dT positif, se traduisant par une diminution de la vitesse de la lumière dans le verre. Dans un autre article⁸, le comportement intermédiaire avec la température a été proposé sous une définition quelque peu différente : des verres binaires Na_2O-SiO_2 dont la composition est environ 80-85 %mol SiO_2 et 15-20 %mol Na_2O , présentent un module d'incompressibilité volumique ($B=f(v_B)$ « Bulk Modulus » en GPa) invariant entre $25^\circ C$ et $400^\circ C$.

Au final, les verres intermédiaires de composition proche de l'albite (7512) de cette étude devraient permettre d'élaborer des CFO Brillouin de déformation insensibles aux variations de température entre T_{amb} et environ $500-600^\circ C$ selon la tenue du verre fibré aux hautes températures.

ii) *Interprétation des résultats de mesures de C_p*

En variation de pression, le C_p du verre 7500 vaut +0,4 GHz/GPa (Figure 70) signifiant que l'anomalie élastique a entièrement disparu et que le verre a un comportement normal : il devient moins compressible avec l'augmentation de pression. Au contraire, les verres 7506 et 7512 ont un coefficient C_p négatif valant respectivement -0,3 et -0,6 GHz/GPa, correspondant à un comportement anormal, ils deviennent plus compressibles avec une augmentation de pression jusqu'à 1 ou 2 GPa. Pour le verre de silice pur, le coefficient C_p a été déterminé et vaut -3,3 GHz/GPa : l'anomalie élastique est située vers 2,5 GPa et est de plus grande amplitude que pour les verres alumino-sodo-silicatés⁸³.

Structuralement, ces comportements avec la variation de la pression s'expliquent de la même manière que pour les variations de température, à l'aide du ratio Na/Al contenu dans les verres. Plus ce rapport est grand, plus le verre est dépolymérisé et plus la population de cycles à 6 tétraèdres de silice est faible, diminuant la possibilité du changement de conformation $\beta \rightarrow \alpha$. Ce changement de conformation induit un assouplissement de la structure qui entre en compétition avec l'augmentation de rigidification de la structure due à la compression des cycles avec pour conséquence une diminution des angles Si-O-Si. Ainsi, le verre 7500 contient suffisamment peu de cycles à 6 tétraèdres de silice pour se rigidifier lors d'une augmentation de pression et inversement, les verres 7506 et 7512 en possèdent suffisamment pour s'assouplir sous l'effet de la pression.

Le verre 7504 présente un coefficient $C_p \approx 0$ GHz/GPa en compression et constitue bien un exemple de verre intermédiaire, pour lequel l'effet de changement de conformation $\beta \rightarrow \alpha$ compense strictement la rigidification liée à l'augmentation de la pression. Ce coefficient C_p nul à l'origine, devient positif après le premier GPa de compression (Figure 69) : en conséquence le verre 7504 pourrait être utilisé pour réaliser un CFO de température insensible aux variations de pression jusqu'à 1 GPa.

D'après des essais de traction réalisés sur fibres optiques¹³¹ (Single Mode Fiber, fibres multimodes au cœur de silice pure à forte teneur en OH type « TCG ») visant à déterminer quels types de fibres conviendraient le mieux pour être introduites dans une structure composite afin d'effectuer des mesures réparties de déformation, les valeurs de contraintes à la rupture de ces fibres sont de l'ordre de 5 GPa. La gamme de fonctionnement des capteurs à fibres optiques Brillouin de déformations devrait donc a priori pouvoir s'étendre à ces niveaux de pression compris entre 1 et 5 GPa. Dans cet article¹³², il est par exemple question d'élongation à la rupture de 5% pour la fibre d'un capteur soit 50000 $\mu\epsilon$. Ces hauts niveaux de déformations ne peuvent probablement pas être compensés par des effets de composition, mais il faut souligner qu'ils existent et concernent potentiellement certains CFO. Les CFO Brillouin de température devraient pouvoir en régime de fonctionnement normal, éviter de trop fortes déformations en les protégeant et en les isolant.

iii) *Comparaison de la sensibilité des verres intermédiaires et du verre de silice*

Il est intéressant de comparer la sensibilité au paramètre T ou P des deux verres intermédiaires identifiés, respectivement les verres 7504 et 7512, à celle correspondant au verre de silice pur. Ces résultats sont reportés Tableau 8.

	C_T (MHz/°C)	C_p (GHz/GPa)
SiO ₂	3,04	-3,3
7504	-1,30	≈ 0
7512	≈ 0	-0,6

Tableau 8 : Comparaison des coefficients C_p et C_T à 532 nm des verres intermédiaires 7504 et 7512 avec ceux du verre de silice pur.

Les verres intermédiaires 7504 et 7512 subissent une diminution importante de leur sensibilité par rapport au verre de silice pur (respectivement 57% et 82% en valeur absolue). Les CFO Brillouin fonctionnant avec des fibres standards constituées majoritairement de silice ont des coefficients C_T à 1550 nm proches de 1MHz/°C et 0,053MHz/ $\mu\epsilon$, ces valeurs étant dues à la forte proportion de silice dans le cœur des fibres. Le remplacement de 25% de SiO₂ par un mélange de Na₂O et Al₂O₃ dans un CFO aura donc certainement pour conséquence de diminuer la sensibilité du CFO, mais les dépendances en pression et température pourront être séparées. La fabrication de fibres à partir de ces verres 7504 ou 7512 et leur étude en pression et en température permettraient confirmer la viabilité et l'insensibilité aux variations de pression ou de température d'un capteur Brillouin constitué de ces mêmes fibres.

Conclusion

Les résultats de mesures de diffusion Brillouin in-situ en cellule chauffante et/ou cellule à enclumes de diamants sont présentés dans ce chapitre, pour des verres dopés par des nanoparticules d'or et des verres alumino-sodo-silicatés de composition variable. Les verres dopés ne se comportent pas différemment des verres non-dopés lors de variations de température. Une étude plus approfondie faisant varier la concentration, la taille et/ou la forme des nanoparticules introduites lors du dopage serait nécessaire pour obtenir une modification de la sensibilité des verres. Des variations de la sensibilité de la diffusion Brillouin aux paramètres P et T sont en revanche obtenues en faisant varier la proportion d'oxydes Na₂O et Al₂O₃ dans des verres alumino-sodo-silicatés, cette dernière modifiant la structure du réseau. La population des cycles à 6 tétraèdres de silice évolue proportionnellement avec le ratio Al₂O₃/Na₂O et est liée aux coefficients Brillouin de sensibilité aux variations de pression C_p (GHz/GPa) et de température C_T (MHz/°C).

Le degré de dépolymérisation des verres croît avec la teneur en Na_2O et entraîne l'ouverture des cycles, dont ceux à 6 tétraèdres de silice. En conséquence, lors de variations de pression la population de cycles pouvant réaliser le changement de conformation $\beta \rightarrow \alpha$ diminue résultant en une disparition progressive de l'anomalie élastique de la silice. De la même manière, lors de variations de température, la population de cycles pouvant réaliser le changement de conformation $\alpha \rightarrow \beta$ diminue résultant en une disparition progressive de l'anomalie élastique de la silice.

En faisant varier leur population de cycles à 6 tétraèdres de silice, les verres alumino-sodo-silicatés présentent donc un comportement normal, anormal ou intermédiaire selon leurs composition. Les verres intermédiaires intéressent directement les CFO Brillouin car ils présentent une sensibilité nulle à l'un des deux paramètres P ou T. En effet, pour ces verres, l'anomalie élastique est strictement compensée par les effets normaux liés à l'élévation de T ou P. La population de cycles à 6 tétraèdres permettant d'obtenir cette compensation est différente pour des variations de T ou P, principalement à cause de l'anharmonicité du potentiel interatomique.

En conséquence les compositions qui aboutissent à un comportement intermédiaire sont identifiées et valent 75%mol SiO_2 -4%mol Al_2O_3 -21% Na_2O (7504) pour l'insensibilité aux variations de pression et 75%mol SiO_2 -12%mol Al_2O_3 -13% Na_2O (7512 ou verre d'Albite) pour l'insensibilité aux variations de température. Ces compositions de verres intermédiaires permettent de réaliser des CFO Brillouin sensibles non plus à deux (P et T), mais à une seule variable (P ou T). Pour chacun de ces verres la sensibilité restante (à P ou T) est inférieure à celle du verre de silice pur (de l'ordre de 60 à 80%). Des recherches de nouvelles compositions faisant intervenir d'autres mélanges d'oxydes et/ou dans des proportions différentes pourraient permettre de limiter cette perte de sensibilité.

Les différences de propriétés mécaniques des verres intermédiaires par rapport au verre de silice pur sont à considérer pour les problématiques liées au fibrage de ces verres. Il est par exemple précisé dans la littérature¹³³ que la quantité d'alumine qu'il est possible d'introduire dans une fibre optique à base de silice par la méthode d'élaboration classique de dépôt en phase vapeur (chemical vapor deposition ou CVD) est limitée à 8%mol, à cause du maintien à haute température sur de longues durées nécessaire à l'élaboration des préformes. Dans le cas où il serait possible d'ajouter Na_2O par cette méthode, une fibre pourrait être élaborée à partir d'une préforme de composition égale au verre 7504. Les propriétés d'atténuation des fibres élaborées à partir de verres intermédiaires vont également être importantes pour des applications CFO et sont à étudier.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a pour but de mettre en relation des résultats de recherches fondamentales sur la diffusion inélastique de la lumière dans les verres silicatés avec les applications directement concernées à savoir les CFO répartis de température et de pression. L'effet SERS pourrait permettre d'augmenter l'intensité de rétrodiffusion Raman dans les fibres optiques et améliorer la précision, la résolution spatiale, le temps d'intégration... des CFO Raman de température. Pour cela, l'intégration de nanostructures métalliques dans les fibres optiques serait nécessaire. Dans ce manuscrit, l'effet SERS de SiO_2 a été observé à l'aide de deux substrats composés d'or sujets à la résonance plasmon de surface. Des films d'or pulvérisés de 25 nm d'épaisseur et présentant une structure granulaire de taille contrôlée d'environ 100 nm ont permis d'exalter les principales bandes Raman de SiO_2 sol-gel faisant intervenir les espèces $\equiv\text{O}_3\text{Si-OH}$ directement au contact des grains d'or. Des cavités pyramidales de dimensions micrométriques et avec une couche de 300 nm d'or en surface, ont permis d'aboutir à une exaltation semblable dans le volume des cavités à partir d'un certain taux de remplissage par SiO_2 sol-gel.

Les intensités SERS de SiO_2 observées sont plus faibles que celles obtenues pour le TiO_2 où le transfert de charge contribue majoritairement à l'amplification (effet chimique). Dans le cas de SiO_2 , l'effet électromagnétique est le principale responsable de l'effet SERS. La simple incorporation de nanoparticules d'or dans une matrice de silice vitreuse s'est révélée insuffisante pour engendrer de l'effet SERS. Pour exalter le signal Raman de SiO_2 , l'or doit se trouver sous forme d'agrégats suffisamment gros pour amplifier fortement le champ électrique au niveau des « hot-spots » lors de la SPR. La rugosité de surface d'un film d'or permet en effet de créer un assez grand nombre de « hot-spots » pour que le SERS de SiO_2 puisse être observé. Intégrer de telle quantité d'or aux capteurs à fibres optiques Raman passerait donc certainement par l'utilisation de fibres microstructurées pouvant accueillir, au moins localement des films métalliques nanométriques. Outre les difficultés liées à l'élaboration de telles fibres, des essais de rétrodiffusion Raman permettant de valider la viabilité de l'effet SERS en optique guidée sur les mesures de température sont à réaliser. Par exemple, la question de l'exaltation de la composante anti-Stokes n'a pas été abordée mais est également intéressante. L'effet SERS est toujours étudié grâce à la composante Stokes de la diffusion Raman, or les mesures de température par effet Raman se basent sur le rapport des intensités Stokes/anti-Stokes. Il existe tout de même au moins un article montrant que le signal SERS anti-Stokes a été détecté¹³⁴. Le problème de l'atténuation engendrée par l'insertion de métal dans les fibres optiques est aussi à prendre en compte pour éviter les pertes potentiellement induites sur la portée des CFO Raman.

En ce qui concerne les CFO Brillouin, deux compositions de verres alumino-sodo-silicatés ont été identifiées comme respectivement insensibles aux variations de température, le verre 7512 contenant 75%mol SiO_2 -12%mol Al_2O_3 -13% Na_2O , et de pression,

le 7504 contenant 75%mol SiO₂-4%mol Al₂O₃-21% Na₂O. Ces compositions permettent en théorie d'élaborer des CFO Brillouin de température et de pression où la double sensibilité n'existe plus. Le capteur ne présentant alors plus qu'une dépendance à une seule variable, affranchit l'utilisateur de certaines erreurs d'interprétation de la mesure. La mise en œuvre d'un tel capteur est à étudier et nécessite certainement la résolution de problématiques liées au fibrage puisque la T_g et les propriétés mécaniques des verres alumino-sodo-silicatés sont différentes de celles du verre de silice pur, dont sont majoritairement constituées les fibres optiques standards actuelles. De plus, lorsque la sensibilité à la variable restante (T ou P) des deux verres alumino-sodo-silicatés identifiés est comparée à celle du verre de silice pur, une diminution est observée comme résultat de la complexification de la composition. Cet abaissement de la sensibilité finale impacterait probablement le fonctionnement des CFO Brillouin, et l'extinction de la double sensibilité par cette méthode de variation de la composition doit faire l'objet de nouvelles recherches pour ne pas se faire au détriment d'autres performances. Au final, des expériences sur fibres sont nécessaires pour valider la transposition des résultats sur les verres alumino-sodo-silicatés massifs à des fibres élaborées à partir de ces mêmes matériaux. Les compositions étudiées dans ce travail constituent un exemple pour contrôler les propriétés physiques des verres par l'intermédiaire de modifications structurales, et ouvrent la voie à une nouvelle génération de CFO Brillouin séparant intrinsèquement la double dépendance aux variables P et T. D'autres jeux de composition pourraient être étudiés pour tenter d'améliorer la sensibilité finale à l'unique variable P ou T du capteur Brillouin.

Bibliographie

- 1 Niklès, M. *LA DIFFUSION BRILLOUIN DANS LES FIBRES OPTIQUES: ÉTUDE ET APPLICATION AUX CAPTEURS DISTRIBUÉS*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (Manuscrit de thèse, 1997).
- 2 Sikali Mamdem, Y. *Capteurs à fibres optiques répartis par effet Brillouin: séparation de la dépendance à température et à la déformation*, Paris, ENST, (Manuscrit de Thèse, 2012).
- 3 Poilblanc, R. & Crasnier, F. *Spectroscopies infrarouge et Raman*. (EDP Sciences, 2006).
- 4 Lombardi, J. R. & Birke, R. L. A unified approach to surface-enhanced Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 5605-5617 (2008).
- 5 Bao, X. & Chen, L. Recent progress in distributed fiber optic sensors. *Sensors-Basel* **12**, 8601-8639 (2012).
- 6 Wait, P., De Souza, K. & Newson, T. A theoretical comparison of spontaneous Raman and Brillouin based fibre optic distributed temperature sensors. *Opt Commun* **144**, 17-23 (1997).
- 7 Beugnot, J.-C. *La diffusion Brillouin dans les fibres optiques microstructurées*, Université de Franche-Comté, (Manuscrit de thèse, 2007).
- 8 Zhao, Q., Guerette, M., Scannell, G. & Huang, L. In-situ high temperature Raman and Brillouin light scattering studies of sodium silicate glasses. *J Non-Cryst Solids* **358**, 3418-3426 (2012).
- 9 Zarzicky, J. *Les verres et l'état vitreux*. Paris: Manson (1982).
- 10 Fellay, A. *Extreme temperature sensing using Brillouin scattering in optical fibers*, (Extreme temperature sensing using Brillouin scattering in optical fibers, Doctoral dissertation, 2003).
- 11 Galeener, F. L. in *The Physics and Technology of Amorphous SiO₂* 1-13 (Springer, 1988).
- 12 Huang, P. Y. *et al.* Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene. *Nano Lett* **12**, 1081-1086 (2012).
- 13 Zachariasen, W. H. The atomic arrangement in glass. *J Am Chem Soc* **54**, 3841-3851 (1932).
- 14 Greaves, G. & Sen, S. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids. *Advances in Physics* **56**, 1-166 (2007).
- 15 Xiang, Y., Du, J., Smedskjaer, M. M. & Mauro, J. C. Structure and properties of sodium aluminosilicate glasses from molecular dynamics simulations. *The Journal of chemical physics* **139**, 044507 (2013).
- 16 Huang, L. & Kieffer, J. Amorphous-amorphous transitions in silica glass. I. Reversible transitions and thermomechanical anomalies. *Phys Rev B* **69**, 224203 (2004).
- 17 Kondo, K. i., Iio, S. & Sawaoka, A. Nonlinear pressure dependence of the elastic moduli of fused quartz up to 3 GPa. *J Appl Phys* **52**, 2826-2831 (1981).
- 18 Jin, W., Kalia, R. K., Vashishta, P. & Rino, J. P. Structural transformation in densified silica glass: A molecular-dynamics study. *Phys Rev B* **50**, 118 (1994).
- 19 Pluchery, O. & Carrière, M. Nanoparticules d'or. *Techniques de l'ingénieur Nanomatériaux: élaboration, propriétés et applications, vol. base documentaire: TIB195DUO* (2013).
- 20 Christensen, N. E. & Seraphin, B. Relativistic band calculation and the optical properties of gold. *Phys Rev B* **4**, 3321 (1971).
- 21 Portales, H. *Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrice diélectrique amorphe*, Université Claude Bernard-Lyon I, (2001).
- 22 Mustapha, B. *Etude des Propriétés Optiques des Nanostructures Métal Composite par la Méthode des Eléments Finis*, Université de Tlemcen, (2010).
- 23 Emmanuel, C., Michel, B., Jean, L. & Michel, P. in *Handbook of Nanophysics Handbook of Nanophysics* 1-25 (CRC Press, 2010).
- 24 Saviot, L. *Calculateur javascript pour la diffusion de Mie* <http://lucien.saviot.free.fr/mie/> Consulté en Mai 2015.

- 25 Link, S., Mohamed, M. & El-Sayed, M. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 3073-3077 (1999).
- 26 Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L. & Schatz, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 668-677 (2003).
- 27 Homola, J. *Surface plasmon resonance based sensors*. Vol. 4 (Springer Science & Business Media, 2006).
- 28 Kanso, M. *Modélisation, réalisation et caractérisation d'un capteur plasmonique à fibre optique: Effets de la rugosité, des réactions de surface et de la cinétique dans un système microfluidique*, Université de Nantes, (2008).
- 29 Aroca, R. *Surface enhanced vibrational spectroscopy*. (Wiley, 2006).
- 30 Bayle, M., Combe, N., Sangeetha, N. M., Viau, G. & Carles, R. Vibrational and electronic excitations in gold nanocrystals. *Nanoscale* **6**, 9157-9165 (2014).
- 31 Kneipp, K. Surface-enhanced Raman scattering. *Phys Today* **60**, 40-46, doi:Doi 10.1063/1.2812122 (2007).
- 32 Mayergoyz, I. D. *Plasmon resonances in nanoparticles*. Vol. 6 (World Scientific, 2013).
- 33 Stiles, P. L., Dieringer, J. A., Shah, N. C. & Van Duyne, R. R. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Annu Rev Anal Chem* **1**, 601-626, doi:DOI 10.1146/annurev.anchem.1.031207.112814 (2008).
- 34 Yan, B. *et al.* Engineered SERS substrates with multiscale signal enhancement: nanoparticle cluster arrays. *Acs Nano* **3**, 1190-1202 (2009).
- 35 Schatz, G. C., Young, M. A. & Van Duyne, R. P. in *Surface-enhanced Raman scattering* 19-45 (Springer, 2006).
- 36 Shoute, L. C. T. Multilayer Substrate-Mediated Tuning Resonance of Plasmon and SERS EF of Nanostructured Silver. *Chemphyschem* **11**, 2539-2545, doi:DOI 10.1002/cphc.201000351 (2010).
- 37 Otto, A. The 'chemical' (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering. *J Raman Spectrosc* **36**, 497-509, doi:Doi 10.1002/Jrs.1355 (2005).
- 38 Persson, B. N. J., Zhao, K. & Zhang, Z. Chemical contribution to surface-enhanced Raman scattering. *Phys Rev Lett* **96**, 207401 (2006).
- 39 Otto, A. Surface-enhanced Raman scattering of adsorbates. *J Raman Spectrosc* **22**, 743-752 (1991).
- 40 Wei, W. *et al.* Surprisingly Long-Range Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) on Au–Ni Multisegmented Nanowires. *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 4210-4212 (2009).
- 41 Kennedy, B. J., Spaeth, S., Dickey, M. & Carron, K. T. Determination of the distance dependence and experimental effects for modified SERS substrates based on self-assembled monolayers formed using alkanethiols. *J Phys Chem B* **103**, 3640-3646, doi:Doi 10.1021/Jp984454i (1999).
- 42 Stiles, P. L., Dieringer, J. A., Shah, N. C. & Van Duyne, R. P. Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **1**, 601-626 (2008).
- 43 Willets, K. A. & Van Duyne, R. P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 267-297 (2007).
- 44 Moskovits, M. & Suh, J. Surface selection rules for surface-enhanced Raman spectroscopy: calculations and application to the surface-enhanced Raman spectrum of phthalazine on silver. *The Journal of Physical Chemistry* **88**, 5526-5530 (1984).
- 45 Moskovits, M. Surface-enhanced spectroscopy. *Reviews of modern physics* **57**, 783 (1985).
- 46 Otto, A., Akemann, W. & Pucci, A. Normal Bands in Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) and Their Relation to the Electron-Hole Pair Excitation Background in SERS. *Israel Journal of Chemistry* **46**, 307-315 (2006).
- 47 Bayle, M. *et al.* Experimental investigation of the vibrational density of states and electronic excitations in metallic nanocrystals. *Phys Rev B* **89**, 195402 (2014).

- 48 Farahani, M. A. & Gogolla, T. Spontaneous Raman scattering in optical fibers with modulated probe light for distributed temperature Raman remote sensing. *Journal of Lightwave Technology* **17**, 1379 (1999).
- 49 Skapa, J. *et al.* in *SPIE Photonics Europe*. 77261V-77261V-77267 (International Society for Optics and Photonics).
- 50 Selker, J. S. *et al.* Distributed fiber-optic temperature sensing for hydrologic systems. *Water Resources Research* **42** (2006).
- 51 FERDINAND, P. Réseaux de capteurs à fibres optiques Applications. *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle* (2008).
- 52 Soto, M. A. *et al.* Raman-based distributed temperature sensor with 1 m spatial resolution over 26 km SMF using low-repetition-rate cyclic pulse coding. *Opt Lett* **36**, 2557-2559 (2011).
- 53 Feced, R., Farhadiroushan, M., Handerek, V. & Rogers, A. Advances in high resolution distributed temperature sensing using the time-correlated single photon counting technique. *IEE Proceedings-Optoelectronics* **144**, 183-188 (1997).
- 54 Galeener, F., Mikkelsen Jr, J., Geils, R. H. & Mosby, W. The relative Raman cross sections of vitreous SiO₂, GeO₂, B₂O₃, and P₂O₅. *Appl Phys Lett* **32**, 34-36 (1978).
- 55 Lee, B., Roh, S. & Park, J. Current status of micro-and nano-structured optical fiber sensors. *Optical Fiber Technology* **15**, 209-221 (2009).
- 56 Gupta, B. & Verma, R. Surface plasmon resonance-based fiber optic sensors: principle, probe designs, and some applications. *Journal of Sensors* **2009** (2009).
- 57 Ma, X. *et al.* Surface-enhanced Raman scattering sensor on an optical fiber probe fabricated with a femtosecond laser. *Sensors-Basel* **10**, 11064-11071 (2010).
- 58 Zou, W., He, Z. & Hotate, K. Complete discrimination of strain and temperature using Brillouin frequency shift and birefringence in a polarization-maintaining fiber. *Opt Express* **17**, 1248-1255 (2009).
- 59 Hwang, D., Yoon, D.-J., Kwon, I.-B., Seo, D.-C. & Chung, Y. Novel auto-correction method in a fiber-optic distributed-temperature sensor using reflected anti-Stokes Raman scattering. *Opt Express* **18**, 9747-9754 (2010).
- 60 Klotz, S., Chervin, J., Munsch, P. & Le Marchand, G. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 075413 (2009).
- 61 Bahtat, M., Mugnier, J., Bahtat, A. & Serughetti, J. Treizièmes Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG). *Marseille (France)* (1993).
- 62 Terabe, K. *et al.* Microstructure and crystallization behaviour of TiO₂ precursor prepared by the sol-gel method using metal alkoxide. *Journal of materials science* **29**, 1617-1622 (1994).
- 63 Ohsaka, T., Izumi, F. & Fujiki, Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. *J Raman Spectrosc* **7**, 321-324 (1978).
- 64 Lottici, P., Bersani, D., Braghini, M. & Montenero, A. Raman scattering characterization of gel-derived titania glass. *Journal of materials science* **28**, 177-183 (1993).
- 65 Hardcastle, F. Raman spectroscopy of titania (TiO₂) nanotubular water-splitting catalysts. *J Ark Acad Sci* **65**, 43-48 (2011).
- 66 Wang, X., Shen, J. & Pan, Q. Raman spectroscopy of sol-gel derived titanium oxide thin films. *J Raman Spectrosc* **42**, 1578-1582 (2011).
- 67 Karasiński, P. Influence of aging and annealing on the properties of silica films produced with sol-gel method. *Opt. Appl* **36**, 389-399 (2006).
- 68 Milea, C., Bogatu, C. & Duță, A. in *Bull Transilvania Univ Braşov Series I: Eng Sci* Vol. 4 60-66 (2011).
- 69 Bertoluzza, A., Fagnano, C., Morelli, M. A., Gottardi, V. & Guglielmi, M. Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass. *J Non-Cryst Solids* **48**, 117-128 (1982).
- 70 Mulder, C. & Damen, A. The origin of the "defect" 490 cm⁻¹ Raman peak in silica gel. *J Non-Cryst Solids* **93**, 387-394 (1987).
- 71 Chmel, A., Mazurina, E. & Shashkin, V. Vibrational spectra and defect structure of silica prepared by non-organic sol-gel process. *J Non-Cryst Solids* **122**, 285-290 (1990).

- 72 Mulder, C. Defect Structures in silica glass. *J Non-Cryst Solids* **95**, 303-310 (1987).
- 73 Serrano, A., de la Fuente, O. R. & García, M. Extended and localized surface plasmons in
annealed Au films on glass substrates. *J Appl Phys* **108**, 074303 (2010).
- 74 Hankus, M. E., Stratis-Cullum, D. N. & Pellegrino, P. M. Enabling technologies for point and
remote sensing of chemical and biological agents using surface enhanced Raman scattering
(SERS) techniques. (DTIC Document, 2009).
- 75 Perney, N. *et al.* Tuning localized plasmons in nanostructured substrates for surface-
enhanced Raman scattering. *Opt Express* **14**, 847-857 (2006).
- 76 Link, S. & El-Sayed, M. A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of
colloidal gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 4212-4217 (1999).
- 77 Bigot, L. *et al.* Linear and nonlinear optical properties of gold nanoparticle-doped photonic
crystal fiber. *Opt Express* **19**, 19061-19066 (2011).
- 78 Le Losq, C., Neuville, D. R., Florian, P., Henderson, G. S. & Massiot, D. The role of Al³⁺ on
rheology and structural changes in sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts.
Geochimica et Cosmochimica Acta **126**, 495-517 (2014).
- 79 Hass, M. Raman spectra of vitreous silica, germania and sodium silicate glasses. *J Phys Chem
Solids* **31**, 415-422 (1970).
- 80 Thierry, D. *Etude des déformations élastique et plastique des verres de silice et silico-sodo-
calciques sous hautes pressions hydrostatiques et indentation par spectrométrie Raman*
Doctoral Dissertation thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, (2009).
- 81 Sen, P. & Thorpe, M. Phonons in A X₂ glasses: From molecular to band-like modes. *Phys Rev
B* **15**, 4030 (1977).
- 82 Sharma, S. K., Philpotts, J. A. & Matson, D. W. Ring distributions in alkali-and alkaline-earth
aluminosilicate framework glasses—A Raman spectroscopic study. *J Non-Cryst Solids* **71**, 403-
410 (1985).
- 83 Sonnevile, C. *Etude des propriétés élastiques des verres d'oxydes sous haute pression:
implications structurales*, Université Claude Bernard Lyon 1, (Manuscrit de thèse, 2013).
- 84 McMillan, P. Structural studies of silicate glasses and melts—applications and limitations of
Raman spectroscopy. *American Mineralogist* **69**, 622-644 (1984).
- 85 Tian, Y. & Tsuma, T. Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at
TiO₂ films loaded with gold nanoparticles. *J Am Chem Soc* **127**, 7632-7637 (2005).
- 86 Dawson, A. & Kamat, P. V. Semiconductor-metal nanocomposites. Photoinduced fusion and
photocatalysis of gold-capped TiO₂ (TiO₂/gold) nanoparticles. *The Journal of Physical
Chemistry B* **105**, 960-966 (2001).
- 87 Li, H. *et al.* Mesoporous Au/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *J
Am Chem Soc* **129**, 4538-4539 (2007).
- 88 Best, M. & Condrate, R. A raman study of TiO₂-SiO₂ glasses prepared by sol-gel processes.
Journal of materials science letters **4**, 994-998 (1985).
- 89 Messina, G. & Santangelo, S. *GNSR 2001: state of art and future development in Raman
spectroscopy and related techniques*. (IOS Press, 2002).
- 90 Pankuch, M., Bell, R. & Melendres, C. A. Composition and Structure of the Anodic Films on
Titanium in Aqueous-Solutions. *Electrochim Acta* **38**, 2777-2779, doi:Doi 10.1016/0013-
4686(93)85098-J (1993).
- 91 Scholes, F. H. *et al.* A hybrid substrate for surface-enhanced Raman scattering spectroscopy:
coupling metal nanoparticles to strong localised fields on a micro-structured surface. *J
Raman Spectrosc* **43**, 196-201, doi:Doi 10.1002/Jrs.3034 (2012).
- 92 Charlton, M. D., Netti, C. M., Zoorob, M., Perney, N. & Baumberg, J. Organising light on the
nano-scale: surface plasmon engineering for repeatable SERS sensing and applications for
trace analyte detection. *ECS Transactions* **3**, 79-89 (2006).
- 93 Valencia, S., Marín, J. M. & Restrepo, G. Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide
nanoparticles using the sol-gel method and a hydrothermal treatment. *Open Materials
Science Journal* **4**, 9-14 (2010).

- 94 De Angelis, F., Fantacci, S. & Selloni, A. Alignment of the dye's molecular levels with the TiO₂ band edges in dye-sensitized solar cells: a DFT–TDDFT study. *Nanotechnology* **19**, 424002 (2008).
- 95 Mao, Z. *et al.* Metal-Semiconductor Contacts Induce the Charge-Transfer Mechanism of Surface-Enhanced Raman Scattering. *J Phys Chem C* **115**, 18378-18383, doi:Doi 10.1021/Jp206455a (2011).
- 96 Wang, Y., Liu, L., Xu, L., Meng, C. & Zhu, W. Ag/TiO₂ nanofiber heterostructures: Highly enhanced photocatalysts under visible light. *J Appl Phys* **113**, 174311 (2013).
- 97 Degioanni, S. *et al.* Surface-enhanced Raman scattering of amorphous TiO₂ thin films by gold nanostructures: Revealing first layer effect with thickness variation. *J Appl Phys* **114**, 234307 (2013).
- 98 Nardou, É. *Nanoparticules métalliques en matrices vitreuses pour l'amplification Raman*, Université Claude Bernard-Lyon I, (Manuscrit de thèse, 2011).
- 99 Brown, R. J. & Milton, M. J. Nanostructures and nanostructured substrates for surface-enhanced Raman scattering (SERS). *J Raman Spectrosc* **39**, 1313-1326 (2008).
- 100 Zhang, W. L., Zhang, S., Yang, M. & Chen, T. P. Microstructure of Magnetron Sputtered Amorphous SiO_x Films: Formation of Amorphous Si Core–Shell Nanoclusters. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 2414-2420 (2010).
- 101 Zhang, W. L. *et al.* Electroluminescence of as-sputtered silicon-rich SiO_x films. *Vacuum* **84**, 1043-1048 (2010).
- 102 Kandpal, D., Kalele, S. & Kulkarni, S. Synthesis and characterization of silica-gold core-shell (SiO₂@ Au) nanoparticles. *Pramana* **69**, 277-283 (2007).
- 103 Shoute, L. C. Multilayer Substrate-Mediated Tuning Resonance of Plasmon and SERS EF of Nanostructured Silver. *Chemphyschem* **11**, 2539-2545 (2010).
- 104 Goller, D., Phillips, R. & Sayce, I. Structural relaxation of SiO₂ at elevated temperatures monitored by in situ Raman scattering. *J Non-Cryst Solids* **355**, 1747-1754 (2009).
- 105 Shimodaira, N., Saito, K. & Ikushima, A. Raman spectra of fluorine-doped silica glasses with various fictive temperatures. *J Appl Phys* **91**, 3522-3525 (2002).
- 106 Chligui, M. *et al.* New features in the Raman spectrum of silica: Key-points in the improvement on structure knowledge. (2013).
- 107 Damin, A., Usseglio, S., Agostini, G., Bordiga, S. & Zecchina, A. Au nanoparticles as SERS probes of the silica surface layer structure in the absence and presence of adsorbates. *J Phys Chem C* **112**, 4932-4936, doi:Doi 10.1021/Jp7116399 (2008).
- 108 Tan, S., Zeng, X. & Fokkink, B. Gelling induced autophobicity effects in multilayer sol–gel coating systems. *Surf Eng* **16**, 235-238 (2000).
- 109 Wei, H., Pang, L., Xiao, H., Guo, L. & Guo, Y. in *Photonics China'98*. 96-100 (International Society for Optics and Photonics).
- 110 Raman, N. K., Anderson, M. T. & Brinker, C. J. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas. *Chemistry of Materials* **8**, 1682-1701 (1996).
- 111 Maier, S. A. & Atwater, H. A. Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures. *J Appl Phys* **98**, 011101 (2005).
- 112 Grua, P., Morreeuw, J., Bercegol, H., Jonusauskas, G. & Vallée, F. Electron kinetics and emission for metal nanoparticles exposed to intense laser pulses. *Phys Rev B* **68**, 035424 (2003).
- 113 Hickmott, T. Dipole layers at the metal-SiO₂ interface. *J Appl Phys* **51**, 4269-4281 (1980).
- 114 Wang, W. *et al.* Wavelength dispersion analysis on fiber-optic Raman distributed temperature sensor system. *Photonic Sensors* **3**, 256-261 (2013).
- 115 Chemarin, C., Champagnon, B. & Panczer, G. Effect of fictive temperature on medium range order in v-SiO₂. *J Non-Cryst Solids* **216**, 111-115 (1997).
- 116 Daniel, M.-C. & Astruc, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical reviews* **104**, 293-346 (2004).

- 117 Robertson, W., Moretti, A. & Bray, R. Surface-plasmon-enhanced Brillouin scattering on silver
films: double-resonance effect. *Phys Rev B* **35**, 8919 (1987).
- 118 Moretti, A., Robertson, W., Fisher, B. & Bray, R. Surface-enhanced Brillouin scattering on
silver films. *Phys Rev B* **31**, 3361 (1985).
- 119 Meng, Z., Yakovlev, V. V. & Utegulov, Z. in *SPIE BiOS*. 93400Z-93400Z-93408 (International
Society for Optics and Photonics).
- 120 Utegulov, Z., Shaw, J., Draine, B., Kim, S. & Johnson, W. in *NanoScience+ Engineering*.
66411M-66411M-66410 (International Society for Optics and Photonics).
- 121 Bao, X., Webb, D. J. & Jackson, D. A. 22-km distributed temperature sensor using Brillouin
gain in an optical fiber. *Opt Lett* **18**, 552-554 (1993).
- 122 Horiguchi, T., Kurashima, T. & Koyamada, Y. in *Fibers' 92*. 2-13 (International Society for
Optics and Photonics).
- 123 Kurashima, T., Horiguchi, T. & Tateda, M. Distributed-temperature sensing using stimulated
Brillouin scattering in optical silica fibers. *Opt Lett* **15**, 1038-1040 (1990).
- 124 Smith, J., Brown, A., DeMerchant, M. & Bao, X. Simultaneous distributed strain and
temperature measurement. *Appl Optics* **38**, 5372-5377 (1999).
- 125 Zou, L., Bao, X., Ravet, F. & Chen, L. Distributed Brillouin fiber sensor for detecting pipeline
buckling in an energy pipe under internal pressure. *Appl Optics* **45**, 3372-3377 (2006).
- 126 Glišić, B., Posenato, D. & Inaudi, D. in *The 14th International Symposium on: Smart Structures
and Materials & Nondestructive Evaluation and Health Monitoring*. 65310P-65310P-65318
(International Society for Optics and Photonics).
- 127 Sonnevile, C. *et al.* Pressure-independent Brillouin Fiber Optic Sensors for temperature
measurements. *J Non-Cryst Solids* **401**, 36-39, doi:DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.029
(2014).
- 128 Rabia, M. K., Degioanni, S., Martinet, C., Vouagner, D. & Champagnon, B. Structural
interpretation of the a-thermal behavior of the elastic moduli of silicate glasses. (2015 to be
published).
- 129 Huang, L. & Champagnon, B. (2015 Communication personnelle).
- 130 Dragic, P., Hawkins, T., Foy, P., Morris, S. & Ballato, J. Sapphire-derived all-glass optical fibres.
Nature Photonics **6**, 627-633 (2012).
- 131 Delobelle, B. *et al.* Insertion d'une fibre optique dans une structure composite. *Comptes
Rendus des JNC* **16** (2009).
- 132 Li, H.-N., Li, D.-S. & Song, G.-B. Recent applications of fiber optic sensors to health monitoring
in civil engineering. *Engineering structures* **26**, 1647-1657 (2004).
- 133 Ballato, J. & Dragic, P. Rethinking optical fiber: new demands, old glasses. *J Am Ceram Soc* **96**,
2675-2692 (2013).
- 134 Van Duyne, R., Hulteen, J. & Treichel, D. Atomic force microscopy and surface-enhanced
Raman spectroscopy. I. Ag island films and Ag film over polymer nanosphere surfaces
supported on glass. *The Journal of chemical physics* **99**, 2101-2115 (1993).

Annexes

A) Phonons optiques et acoustiques

Dans les cristaux, les atomes s'organisent pour former des structures bien définies. Si on se place à 0 K, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre. En augmentant la température, les atomes vont vibrer autour de ces positions d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quantum d'énergie est appelé phonon (par analogie avec les photons). On notera \vec{q} le vecteur d'onde du phonon. Nous ne traiterons que du cas où le réseau possède deux atomes par maille. Nous étudierons les modes de vibration $\omega(\vec{k})$ d'un tel cristal pour illustrer par la suite les différences dans le cas du solide amorphe. La physique classique suffit dans un premier temps à mettre en évidence les modes de vibration; il s'agit en fait d'un problème de ressorts couplés.

i) Cas d'un cristal 1D

On considère un cristal à une dimension géométrique et ayant 2 atomes par maille élémentaire, tel que décrit sur la Figure 1.

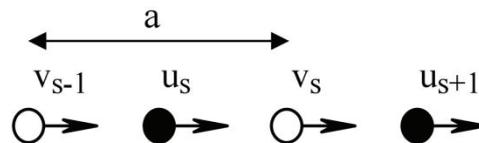


Figure 1 : Schéma du cristal 1D étudié. [1]

On suppose que les atomes "noirs" ont une masse M_1 et on note $u_s, u_{s+1}...$ leurs déplacements par rapport à leurs positions à l'équilibre. Les atomes "blancs" ont une masse M_2 et on note $v_s, v_{s+1}...$ leurs déplacements. De plus, on suppose que les atomes "blancs" et les atomes "noirs" sont couplés par une constante de rappel C . Si on suppose que chaque plan n'interagit qu'avec ses plus proches voisins, on obtient :

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s + v_{s-1} - 2u_s)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_s + u_{s-1} - 2v_s)$$

Nous allons chercher des solutions sous la forme d'une onde de propagation :

$$u_s = u \cdot e^{is\vec{q}\vec{a}} e^{-i\omega t} \quad \text{et} \quad v_s = v \cdot e^{is\vec{q}\vec{a}} e^{-i\omega t}$$

Ceci conduit par substitution à :

$$\begin{pmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -C(1 + e^{-i\vec{q}\vec{a}}) \\ -C(1 + e^{i\vec{q}\vec{a}}) & 2C - M_2\omega^2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = 0 \quad (1)$$

Le système de deux équations linéaires à deux inconnues n'a une solution non triviale que si le déterminant est nul, soit :

$$M_1M_2\omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos(qa)) = 0 \quad (2)$$

Ce polynôme possède deux solutions :

$$\omega^2 = C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^2 - \frac{2}{M_1M_2}(1 - \cos(qa))} \right)$$

Cette fonction est paire et $2\pi/a$ -périodique, il suffit donc de la tracer dans une demi-zone de Brillouin.

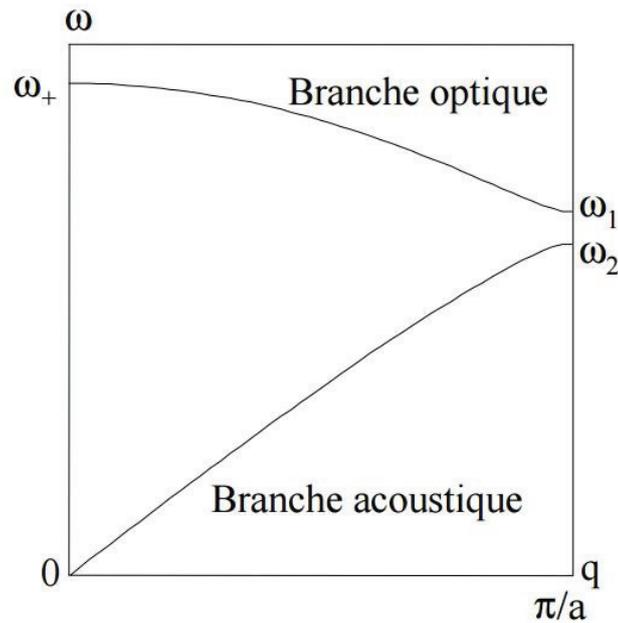


Figure 2 : Courbes de dispersion des vibrations dans un réseau linéaire de 2 atomes par maille primitive. [1]

On remarque deux branches distinctes avec une bande interdite en fréquence. La branche supérieure correspond au signe + et la branche inférieure au signe -.

Près de l'origine, $qa \approx 0$ et les deux solutions du polynôme deviennent :

$$\omega_+^2 = 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad \text{et} \quad \omega_-^2 = \frac{C}{2(M_1 + M_2)} q^2 a^2$$

La première solution correspond à la branche supérieure. Dans ce cas, on obtient en la reportant dans (1) que $u/v = -M_2/M_1$: les atomes vibrent en opposition de phase (Figure

3b). Une vibration de ce type pourrait être engendrée par le champ électrique d'une onde lumineuse, c'est pourquoi cette branche est appelée branche « optique ».

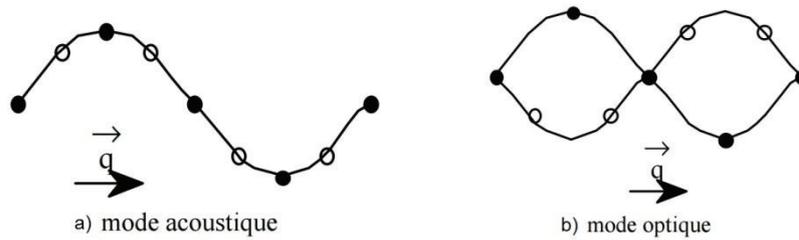


Figure 3 : Vibrations 1D transverses selon les branches a) acoustiques et b) optiques. [1]

La seconde racine correspond à la branche inférieure. Dans ce cas, $u/v = 1$ et les atomes vibrent en phase comme pour une excitation acoustique (Figure 3a) : c'est la branche « acoustique », dont le nom peut se justifier également par le fait que c'est la branche à basse fréquence.

Pour les grandes longueurs d'onde ($qa \approx \pi$), les deux racines pour les deux branches sont données par (avec $M_1 > M_2$) :

$$\text{branche optique : } \omega_1^2 = \frac{2C}{M_2} \qquad \text{branche acoustique } \omega_2^2 = \frac{2C}{M_1}$$

Remarques : Il n'y a qu'un nombre fini de modes de vibration par zone de Brillouin. Si le système contient un grand nombre d'atomes (cas du massif), on peut dire qu'il y a autant de modes que d'atomes.

ii) Généralisation à un cristal 3D

Dans un cristal 3D l'espace réciproque devient également 3D et aux modes longitudinaux (acoustiques et optiques) que l'on a en 1D s'ajoutent dans chaque cas 2 modes transverses polarisés à 90° l'un de l'autre, comme illustré sur la Figure 4.

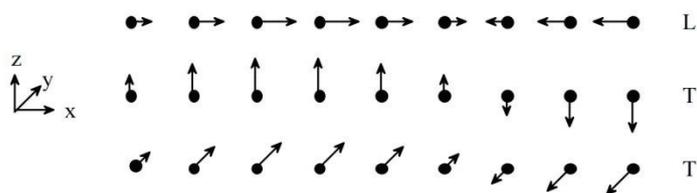


Figure 4 Schéma représentant un mode de vibration longitudinal (L) et 2 modes transverses (T) que l'on retrouve dans une direction donnée d'un réseau 3D. [1]

Les courbes de dispersion dépendent maintenant de la direction de propagation. Une allure typique dans la direction $[100]$ est représentée Figure 5. On y voit 4 branches : longitudinale optique (LO), transverse optique (TO), longitudinale acoustique (LA) et transverse acoustique (TA). Selon la symétrie cristalline dans une direction donnée, les modes peuvent être dégénérés. On peut démontrer que pour une maille élémentaire

contenant p atomes, on obtient d'une manière générale des courbes de dispersion constituées de $3p$ branches, dont 3 branches acoustiques et $3p-3$ branches optiques.

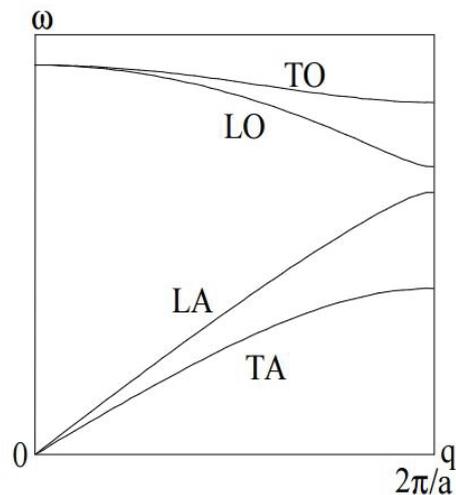


Figure 5 : Allure des courbes de dispersion dans un cristal pour des vibrations se propageant dans la direction [100]. [1]

iii) Phonons dans un verre et densité d'états vibrationnels

Dans les solides amorphes, le concept de zone de Brillouin n'est plus valable au sens où il est défini pour les cristaux. En effet dans un cristal, la taille de la première zone de Brillouin est donnée par $2\pi/a$, avec a le paramètre de maille. Le solide amorphe est dépourvu de périodicité et présente une structure équivalente à une maille de taille infinie ; par conséquent la zone de Brillouin se réduit au point $q=0$. Il est toujours possible d'affirmer empiriquement la dépendance des fréquences vibrationnelles avec les vecteurs d'onde, mais la dispersion ne suit pas une courbe nette et bien définie comme celles de la Figure 5. La relation de dispersion ressemblera plutôt à celle de la Figure 6 : pour de très faibles valeurs de q , les points sont plutôt bien alignés le long d'une droite (correspondant sur la figure à un mode acoustique), et sont plus éparpillés pour des valeurs de q élevées.

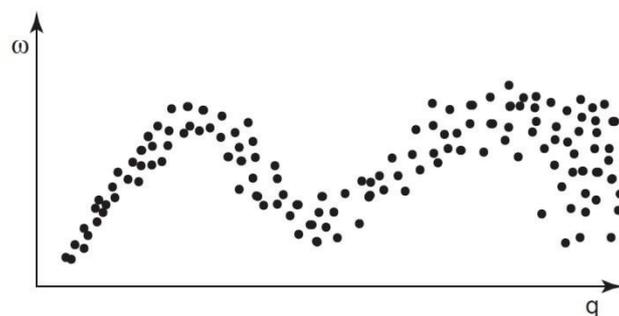


Figure 6 : Représentation schématique d'une relation de dispersion dans un verre [2].

Alors que les courbes de dispersion sont fondamentales dans l'étude des matériaux cristallins, ce n'est pas le cas dans l'étude des solides amorphes. La seule quantité utile pour expliquer les propriétés physiques des matériaux amorphes est la densité d'états

vibrationnels définie comme le nombre de modes de vibration compris entre les fréquences ω et $\omega+d\omega$ (ou également entre les vecteurs d'onde q et $q+dq$).

Références

[1] Cours de M. Bournel de l'université Paris Sud

[2] Thèse Alexandre Fellay, Ecole Polytechnique Fédéral de Lausanne (2003)

B) Réalisation d'un substrat d'alumine amorphe microstructuré par moulage et micro-transfert

Des échantillons d'alumine (l'alumine a été choisie ici pour ne pas être confondue avec la silice sol-gel analysée en SERS) structurés sur le modèle du substrat SERS S2 ont été élaborés selon le procédé de micro-transfert par moulage dont le schéma de principe est donné Figure 1. Un tampon en PDMS est moulé sur le substrat S2 et permet de reproduire sa microstructure à l'aide de sol-gel d'alumine sur un substrat de verre ou de saphir.

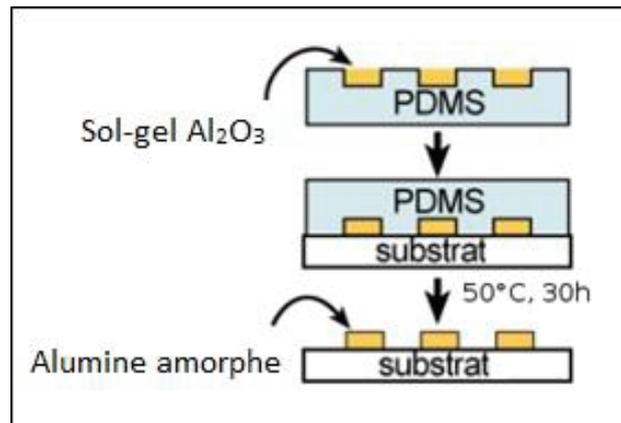
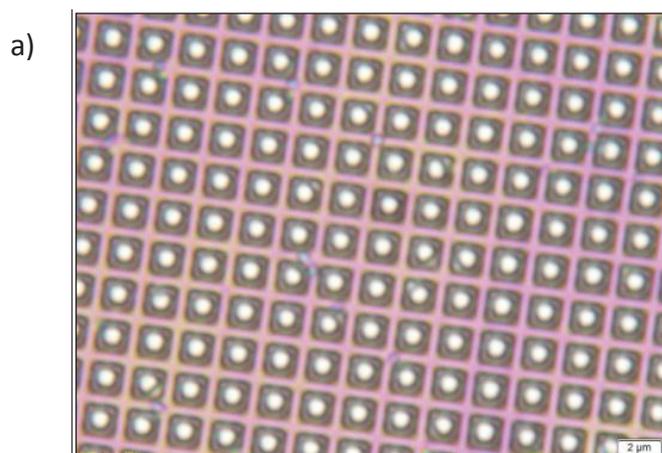


Figure 1 : Schéma de principe du procédé de micro-transfert par moulage

Les structures obtenues, des cavités pyramidales en alumine amorphe sol-gel, ont été imagées au microscope optique et AFM (Figure 2). Les dimensions initiales des cavités à la base du substrat S2 ($1,4 \times 1,4 \mu\text{m}^2$) sont plutôt bien conservées. La profondeur initiale des cavités de S2 de environ $1 \mu\text{m}$ semble réduite environ de moitié (Figure 2 b et c).



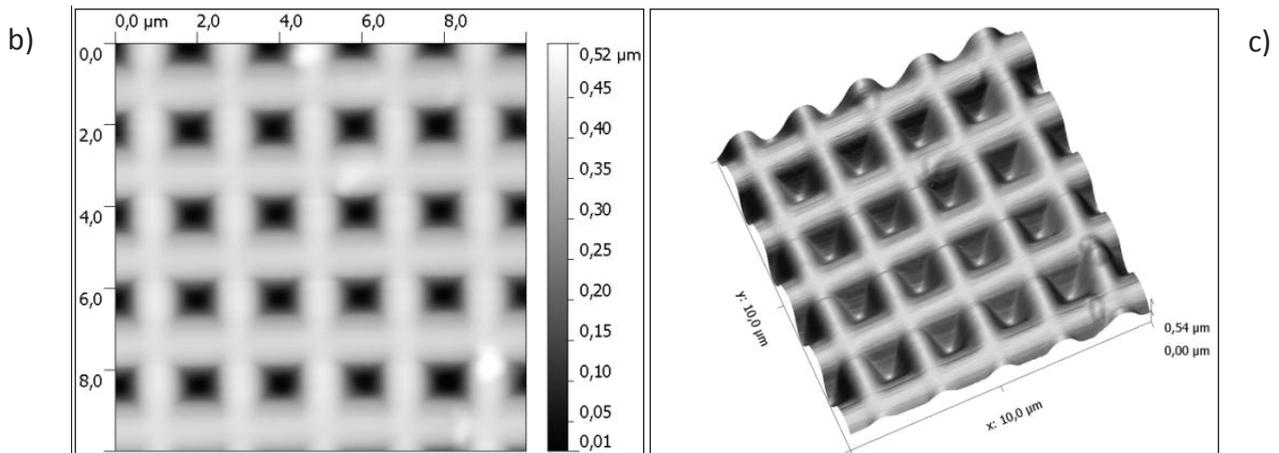


Figure 2 : Images d'une reproduction en alumine amorphe de la structure en cavités pyramidales du substrat S2 à l'aide du procédé de micro-transfert par moulage. a) Image en microscopie optique (l'échelle mesure 2μm) b) Image AFM Vue de dessus c) Image AFM 3D

Ce substrat microstructuré, reproductible à faible coût, peut permettre de faire varier l'épaisseur et la nature du métal déposée en surface des cavités et d'étudier l'influence de ces paramètres sur le SERS. L'or initialement présent sur le substrat S2, avant moulage du tampon en PDMS, peut éventuellement être dissous à l'eau régale pour obtenir des cavités d'alumine de plus grandes dimensions.

Liste des publications

- [1] S. Degioanni, A.M. Jurdyc, F. Bessueille, J. Coulm, B. Champagnon, D. Vouagner, "*Surface-enhanced Raman scattering of amorphous TiO₂ thin films by gold nanostructures: Revealing first layer effect with thickness variation*", **J Appl Phys**, 114 (2013).
- [2] C. Sonnevile, S. Degioanni, C. Martinet, D. de Ligny, V. Martinez, A.M. Jurdyc, A. Braunn, L. Raffaely, B. Champagnon, D. Vouagner, "*Pressure-independent Brillouin Fiber Optic Sensors for temperature measurements*", **J Non-Cryst Solids**, 401 (2014) 36-39.
- [3] B. Champagnon, S. Degioanni, C. Martinet, "*Anisotropic elastic deformation of silica glass under uniaxial stress*", **J Appl Phys**, 116 (2014).

Résumé : Nanostructures métalliques et effets de composition des verres silicatés pour les capteurs à fibres optiques.

Laboratoire : Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne cedex, France

L'objectif de cette thèse est d'étudier des variations de composition de verres ou l'intégration de nanostructures métalliques pouvant présenter un intérêt pour les capteurs à fibres optiques répartis (CFO). Ces capteurs utilisent le cœur des fibres optiques constitué majoritairement de silice (SiO_2) pour sonder la température ou les déformations sur des parcours plurikilométriques de fibres. A cette fin, les rétrodiffusions Raman et Brillouin dans les fibres optiques sont utilisées, la diffusion Raman étant sensible aux variations de température et la diffusion Brillouin aux variations de température et de déformation.

L'intensité de diffusion Raman peut-être exaltée au contact de nanostructures de métaux nobles, par l'intermédiaire de l'effet SERS (Diffusion Raman Exaltée de Surface) faisant intervenir notamment la résonance plasmon de surface (SPR), oscillation collective des électrons libres à la surface métallique générant une large amplification du champ électrique local. L'intégration de nanostructures métalliques dans les fibres optiques pourrait permettre d'augmenter l'intensité de rétrodiffusion Raman et améliorer les performances des CFO (sensibilité, temps d'intégration...). Une étude sur des échantillons modèles, constitués de substrats SERS nanostructurés d'or et recouvert de silice par dépôt sol-gel, est présentée dans ce manuscrit. Les résultats SERS ainsi obtenus permettent de caractériser le phénomène physique du SERS de SiO_2 et de prédire sa potentielle utilité dans les CFO Raman.

La diffusion Brillouin dans les verres se traduit par un décalage en fréquence de l'onde lumineuse diffusée. Ce décalage est sensible aux variations de température et de déformation et se trouve pouvoir être piloté par la composition du verre. Il est ainsi possible de déterminer des compositions de verre où la sensibilité à l'un des paramètres « température » ou « déformation » est annulée, tout en conservant une sensibilité non-nulle au paramètre restant. Cette méthode basée sur la composition peut permettre d'obtenir des CFO Brillouin sensibles à une seule variable, éliminant les possibles erreurs d'interprétation de la mesure. L'étude menée ici porte sur des verres alumino-sodo-silicatés contenant 75%mol SiO_2 et 25%mol d'un mélange $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ de proportion variable. Les conséquences des variations de composition sur la structure des verres sont exposées et corrélées aux effets des variations de T et P. Des mesures Brillouin in-situ permettent de déterminer deux compositions différentes de verres alumino-sodo-silicatés respectivement insensibles aux variations de température et de pression.

Mots-clés : capteurs à fibres optiques, diffusion Raman, SERS, nanostructures métalliques, films minces, sol-gel, diffusion Brillouin, verres alumino-sodo-silicatés, silice.

Summary : Metallic nanostructures and composition effects of silicate glasses for optical fiber sensors

Affiliation : Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne cedex, France

The purpose of this thesis is to study composition variations of silicate glasses or the integration of metallic nanostructures that may be relevant for distributed fiber optic sensors (FOS). These sensors use optical fiber cores mainly composed of silica (SiO_2) to probe temperature or strain on multi-kilometer route fibers. To measure these effects, Raman and Brillouin backscattering in optical fibers are used, Raman scattering being sensitive to temperature variations and Brillouin scattering to temperature and strain variations.

Raman scattering intensity may be enhanced in conjunction with noble metal nanostructures via the SERS effect (Surface Enhanced Raman Scattering) which involves surface plasmon resonance (SPR), a collective oscillation of free electrons at the metal surface generating a large amplification of the local electric field. The integration of metallic nanostructures in optical fibers could increase Raman backscattering intensity and improve FOS performance (sensitivity, integration time...). A study on model samples has been performed with SERS substrates consisting of gold nanostructures and coated with a sol-gel oxide deposition (TiO_2 , SiO_2). The obtained SERS results are used to predict the contribution of metallic nanostructures in Raman distributed temperature FOS.

Brillouin scattering in glasses results in a frequency shift of the scattered light wave. This shift is sensitive to temperature and strain changes and can be controlled through glass composition. Therefore, it is possible to determine glass compositions where sensitivity to either "temperature" or "strain" is canceled, while maintaining non-zero sensitivity to the other. This method based on composition variation should permit the fabrication of Brillouin FOS sensitive to a single variable, eliminating possible measurement errors induced by cross-sensitivity. The study presented here focuses on sodium aluminosilicate glasses containing 75 mol% SiO_2 and a mixture of 25 mol% $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ with variable ratio. Effects of compositional changes on glass structure are detailed and correlated with temperature and strain variations. In-situ Brillouin measurements are used to determine two different sodium aluminosilicate compositions insensitive to temperature and strain variations, respectively.

Key words: fiber optic sensors, Raman scattering, SERS, metallic nanostructures, thin films, sol-gel, Brillouin scattering, sodium-alumino-silicate glasses, silica.