



HAL
open science

Propriétés optiques, spectroscopiques et électrochimiques d'auto-organisation tridimensionnelles de nanoparticules

Pierre Aubertin

► **To cite this version:**

Pierre Aubertin. Propriétés optiques, spectroscopiques et électrochimiques d'auto-organisation tridimensionnelles de nanoparticules. Cristallographie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066296 . tel-01455044

HAL Id: tel-01455044

<https://theses.hal.science/tel-01455044>

Submitted on 3 Feb 2017

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 Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale de chimie physique et chimie analytique de Paris Centre
(ED 388)

LISE (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques)

MONARIS (de la Molécule au Nano-Objet : Réactivité, Interactions et Spectroscopies)

Propriétés optiques, spectroscopiques et électrochimiques d'auto-organisations tridimensionnelles de nanoparticules

Par Pierre Aubertin

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Emmanuel Maisonhaute et Alexa Courty

Présentée et soutenue publiquement le 22 juillet 2016

Devant un jury composé de :

M. Fabien Miomandre	Professeur de l'ENS de Cachan	Rapporteur
M. Bernard Humbert	Professeur de l'Université de Nantes	Rapporteur
Mme Emmanuelle Dubois	Directrice de Recherche CNRS	Examinatrice
M. Alain Mermet	Professeur de l'Université Claude Bernard	Examineur
M. Jean-Marc Noël	Chargé de Recherche CNRS, Paris- Diderot	Invité
Mme Alexa Courty	Professeur de l'UPMC	Directrice de thèse
M. Emmanuel Maisonhaute	Professeur de l'UPMC	Directeur de thèse

A mes parents et ma grand-mère

Remerciements

Je remercie les Professeurs François Huet et Christophe Petit de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire respectif à savoir le LISE (Laboratoire Interface et Systèmes Electrochimiques) et le Monaris (De la molécule aux nano-objets : réactivité, interactions et spectroscopies).

Je tiens à remercier le Professeur Fabien Miomandre (PPSM, E.N.S. de Cachan) et Bernard Humbert (IMN, Université de Nantes) pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail, en acceptant d'en être les rapporteurs. Merci à Mme Emmanuelle Dubois (Phenix, Université Pierre et Marie Curie) et au Professeur Alain Mermet (ILM, Université de Lyon) d'avoir accepté de juger ce travail. Je tiens également à remercier Jean-Marc Noël (Itodys, Université Paris Diderot) pour l'intérêt qu'il a montré pour mon travail et d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Je remercie très sincèrement mes deux directeurs de thèse, Alexa Courty au Monaris et Emmanuel Maisonhaute au LISE, pour avoir encadré et suivi mon travail de thèse. Merci pour ces trois années qui ont été riches autant du point de vue scientifique que humain.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres des deux laboratoires dans lesquels j'ai été amené à travailler : Suzanne Joiret, Damien Bricault, Florence Billon, Omar Ahamed, Martine Chaduc, Axel Desnoyer de Marbaix Isabelle Lefèbvre, Antoine Loret, Véronique Martin, Françoise Pilier, Daniel Rose, Hubert Cachet, Hélène Cheap-Charpentier, Catherine Debiemme-Chouvy, Claude Deslouis, Isabelle Frateur, Jean Gamby, Ivan Lucas, Julia Mouton, Kieu An Ngo, Alain Pailleret, Hubert Perrot, Jérôme Pulpytel, Carlos Sanchez Sanchez, Ozlem Sel, Eliane Sutter, Mai Tran, Bernard Tribollet, Mireille Turmine, Vincent Vivier, Mylène Colmar, Partice Sébastien, Esmail Alikhani, Imad Arfaoui, Nicolas Goubet, Lahouari Krim, Isabelle Lisiecki, Bruno Mabedene, Anh-Tu Ngo, Johannes Richardi, Sylvie Noinville, Hervé Portalès, Caroline Salzemann, Guilhem Simon et Benoît Tremblay.

Je souhaite également remercier l'ensemble des thésards, des stagiaires ou autre personne de passages au laboratoire qui ont contribué à égayer la vie au sein du laboratoire et notamment Lionel, Simon, Nour, Pier-Luca, Alina, Edgar, Flavie, Mathilde, Sassi, Farid, Antoine, Dali, Béa, Wafaa, Ibtissam, Ahmed, Adrien (du LISE), Adrien (du MONARIS), Achraf, Fatemeh, Jack, Wenchao, Marie-Charlotte, Stéphane, Marie B., Salma, Lynda, Karima, Marlène, Freddy et Larbi.

Je remercie encore mes amis qui ont toujours été là et avec qui j'ai pu passer du temps autour d'un jeu de société, d'une bière ou d'un bon repas : Flavien, Claire et Claire, Antoine, J.-B., Roxanne et Quentin, Chicco, Thomas, Rémi, Poulpe, Albéric, Hypérion, Vincent, Yoann,

Simon, Poussinet, Fabrice, Alain, Marie-Ange, Nicolas (vous êtes nombreux à vous de vous reconnaître), Etienne, Olivier et Marie qui est devenue plus qu'une collègue de bureau.

Enfin je tiens à remercier tout particulièrement ma famille pour leur soutien au cours de ces trois années. Merci pour tout !

Il ne me reste plus qu'à remercier une personne qui ne lira jamais cet ouvrage mais qui me soutient depuis maintenant 5 ans : Pelote !

Sommaire

Remerciements.....	3
Sommaire.....	5
Symboles et abréviations.....	9
Symboles.....	9
Abréviations.....	13
Introduction.....	15
Chapitre 1 : du métal noble à son supracristal.....	19
1.1. Le métal noble.....	21
1.1.1. Présentation des métaux étudiés.....	21
1.1.2. Modèle de Drude-Sommerfeld.....	22
1.1.2.1. Présentation du modèle.....	22
1.1.2.2. Propriétés optiques.....	24
1.1.2.3. Propriétés de conduction.....	24
1.1.2.4. Le modèle face à l'expérience.....	24
1.1.3. Résistance à la corrosion.....	25
1.2. Du métal massif vers la nanoparticule.....	26
1.2.1. Transfert de phase liquide-liquide.....	28
1.2.2. Voie micellaire inverse.....	28
1.2.3. Décomposition organométallique.....	29
1.2.4. Thermolyse.....	30
1.2.5. Réduction de sels métalliques :.....	30
1.2.6. Réduction de sels organométalliques :.....	30
1.2.7. Choix de la synthèse :.....	31
1.3. Propriétés des nanoparticules de métaux nobles.....	31
1.3.1. Propriétés optiques.....	32
1.3.1.1. Confinement des électrons au sein d'une nanoparticule.....	32
1.3.1.2. Interaction des électrons avec une onde lumineuse [MIE 1908].....	32
1.3.1.3. Influence de la taille.....	33
1.3.1.4. Influence du métal.....	34
1.3.1.5. Influence de l'environnement.....	35
1.3.2. Propriétés de conduction.....	36
1.3.3. Nanoparticules utilisées dans la thèse.....	37
1.4. De la nanoparticule au supracristal.....	39

1.4.1.	Qu'est-ce qu'un supracristal ?	39
1.4.1.1.	Définition et exemple	39
1.4.1.2.	Obtention de supracristaux	39
1.4.1.2.1.	Dépôt de gouttes	40
1.4.1.2.2.	Méthode de formation d'interface	40
1.4.1.2.3.	Méthode par immersion	40
1.4.1.2.1.	Méthode par immersion inclinée	41
1.4.1.2.2.	Dépôt DEG et dépôt EG	41
1.4.1.3.	Influence du solvant	42
1.4.1.4.	Influence de la température	43
1.4.1.5.	Le rôle du ligand	43
1.4.1.6.	Caractérisation des supracristaux	44
1.4.1.6.1.	Organisation	44
1.4.1.6.2.	Résistance mécanique	45
1.4.1.6.3.	Stabilité	45
1.5.	Conclusion	45
Chapitre 2 : Propriétés optiques de supracristaux de métaux nobles		47
2.1.	Objet de l'étude	49
2.1.1.	Le supracristal et son environnement	51
2.1.2.	Caractérisation des supracristaux	52
2.1.2.1.	Microscopie Optique	52
2.1.2.2.	Microscopie Electronique à Balayage à Haute Résolution (MEB-HR)	52
2.1.2.3.	Microscopie à Force Atomique (AFM)	53
2.2.	Etude expérimentale	54
2.2.1.	Protocole	54
2.2.2.	Grandeurs mesurées	56
2.2.3.	Influence de l'épaisseur du supracristal	57
2.2.3.1.	Réflectance	57
2.2.3.1.	Transmittance	58
2.2.3.2.	Absorbance	58
2.3.	Modélisation de l'absorbance d'un supracristal	60
2.3.1.	Le modèle de Maxwell-Garnett (MG)	60
2.3.2.	Prise en compte du substrat	60
2.3.3.	Choix des paramètres	61
2.3.4.	Limites du modèle	64

2.4.	Comparaison entre l'expérience et le modèle.....	65
2.4.1.	Le cas de l'argent	65
2.4.1.1.	Correspondance entre le modèle et l'expérience.....	65
2.4.1.2.	Absorbance à 514 nm et 633 nm	65
2.4.1.3.	Observations.....	66
2.4.2.	Comparaison avec l'or et le cuivre.....	67
2.4.2.1.	Assemblage tridimensionnel d'or et de cuivre.....	67
2.4.2.2.	Comparaison des résultats expérimentaux : cuivre, argent et or.....	70
2.5.	Conclusion.....	71
Chapitre 3 : Etude de l'effet SERS par des supracristaux de métaux nobles		73
3.1.	La diffusion Raman et l'exaltation de surface.....	76
3.1.1.	La diffusion Raman : principe.....	78
3.1.2.	Spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS).....	80
3.1.2.1.	Découverte du SERS	80
3.1.2.2.	Origine du SERS	80
3.1.2.3.	Intérêts et applications de l'effet SERS	82
3.2.	Amplification de la diffusion Raman par des supracristaux uniques	82
3.2.1.	Dispositif expérimental	83
3.2.2.	Etude de supracristaux d'argent	83
3.2.2.1.	Contraintes expérimentales et choix des conditions	84
3.2.2.2.	Spectroscopie Raman sur supracristaux d'argent.....	84
3.2.2.3.	Facteur d'exaltation.....	88
3.2.2.3.1.	1-dodecanethiol	88
3.2.2.3.2.	Cas du thiophénol	91
3.2.3.	Supracristaux d'or	92
3.2.3.1.	SERS du dodecanethiol.....	93
3.2.3.2.	Nanoparticules d'or de 11 nm habillées d'oleylamine.....	99
3.2.3.3.	Fonctionnalisation de supracristaux d'or {SC ₁₂ Au _{5.5nm} }:	102
3.2.4.	Assemblages tridimensionnels de nanoparticules de cuivre.....	106
3.3.	Conclusion.....	109
Chapitre 4 : Etude électrochimique de supracristaux d'argent.....		111
4.1.	Stabilité des supracristaux d'argent en solution électrolytique.....	114
4.1.1.	Mesures électrochimiques	114
4.1.2.	Voltammétrie cyclique sur les supracristaux d'argent.....	116
4.1.3.	Electroréfectance des supracristaux.	120
4.2.	Conductivité locale des supracristaux d'argent.....	124

4.2.1.	Mesures C-AFM.....	124
4.2.2.	Résultats et interprétation.....	125
4.2.2.1.	Courbes intensité – distance (I-Z).....	126
4.2.2.2.	Courbes Intensité-Potentiel (I-V).....	128
4.3.	Les ultramicroelectrodes	130
4.3.1.	Fabrication.....	132
4.3.2.	Caractérisation.....	133
4.3.2.1.	Voltammétrie cyclique	133
4.3.2.2.	HR-MEB.....	134
4.3.2.3.	AFM (en cours de développement au laboratoire).....	134
4.4.	La Microscopie ElectroChimique à balayage.....	135
4.4.1.	Approche d'une UME vers un substrat	135
4.4.2.	Cartographie	137
4.4.3.	Application aux supracristaux	138
4.4.3.1.	Cartographie.....	138
4.4.3.2.	Courbe d'approche	139
4.5.	Conclusion.....	142
Chapitre 5 : Vers le suivi de la croissance de supracristaux par holographie.....		143
5.1.	Présentation de l'expérience.....	145
5.1.1.	L'holographie	146
5.1.2.	Le montage expérimental	146
5.1.3.	Conditions expérimentales	147
5.1.3.1.	Nanoparticules utilisées	147
5.1.3.2.	Cellules d'étude	147
5.2.	Résultats obtenus.....	148
5.2.1.	Suivi in situ de la formation de supracristaux	148
5.2.2.	Déplacement de supracristaux induits par le laser.....	150
5.3.	Conclusion.....	151
Conclusions et perspectives :		153
Bibliographie.....		159
Annexe 1		171
Table des illustrations.....		173
Table des tableaux.....		179
Résumé.....		1

Symboles et abréviations

Symboles

Nom	Unités	Signification
\vec{E}_0	V.m ⁻¹	champ électrique extérieur
\vec{F}_L	N	Force de Lorentz
h_{supra}	nm	épaisseur des supracristaux
Γ_{SPH}	nmol.cm ⁻²	taux de couverture du thiophénol
\vec{D}	V.m ⁻¹	Champ électrique induit
D_{NP}	nm	diamètre des nanoparticules
\vec{E}	V.m ⁻¹	champ électrique
$E_{0,laser}$	V.m ⁻¹	norme du champ électrique créé par le laser
E_{loc}	V.m ⁻¹	norme du champ électrique local
G_{SERS}	Ø	facteur d'exaltation SERS global
G_{SP}	Ø	facteur d'exaltation d'un supracristal
G_{chim}	Ø	facteur d'exaltation SERS dû aux effets chimiques
G_{e-mag}	Ø	facteur d'exaltation SERS dû au champ électromagnétique
$I_{0,T}$	Ø	Intensité lumineuse transmise par le substrat
I_{AS}	Ø	Intensité anti-Stokkes
I_{Alu}	Ø	Intensité lumineuse réfléchie par l'aluminium
$I_{CS,supra}$	Ø	Intensité de la vibration C-S sur le spectre Raman d'un supracristal
$I_{CS,pur}$	Ø	Intensité de la vibration C-S sur le spectre Raman du produit pur
I_R	Ø	Intensité lumineuse réfléchie par un supracristal
I_S	Ø	Intensité Stokkes
I_T	Ø	Intensité lumineuse transmise par un supracristal
$I_{laser,supra}$	Ø	Intensité du laser pour le spectre Raman d'un supracristal
$I_{laser,pur}$	Ø	Intensité du laser pour le spectre Raman du produit pur

$N_{Ag, surf}$	\emptyset	nombre d'atomes d'argent de surface dans une nanoparticule
N_C	\emptyset	nombre de couches de nanoparticules dans un supracristal
N_{SC}	\emptyset	indice optique du supracristal
$N_{SPh, supra}$	\emptyset	nombre de thiophénol à la surface d'un supracristal après fonctionnalisation
N_{Thiol}	\emptyset	nombre de thiol autour d'une nanoparticule
N_e	m^{-3}	densité d'électron
$N_{thiol, pur}$	\emptyset	Nombre de thiol sondé en Raman dans le cas du produit pur
$N_{thiol, supra}$	\emptyset	nombre de thiol dans un supracristal
\vec{p}	$V.m^{-1}$	moment dipolaire
R_{gp}	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	constante des gaz parfaits
S_{laser}	cm^2	surface du faisceau laser
T_a	K, °C	température
V_m	$m^3.mol^{-1}$	Volume molaire
d_{NP-NP}	nm	distance bord à bord entre deux nanoparticules
k_1	\emptyset	partie imaginaire de l'indice optique du supracristal
k_B	$J.K^{-1}$	constante de boltzmann
m_e	kg	masse de l'électron
n_1	\emptyset	partie réelle de l'indice optique du supracristal
\vec{v}	$m.s^{-1}$	vitesse de l'électron
v_F	$m.s^{-1}$	vitesse de Fermi des électrons dans le métal
$\bar{\alpha}$	\emptyset	polarisabilité d'une molécule
α_{Tomlin}	\emptyset	terme relatif à l'absorbance d'un supracristal (Voir annexe)
γ_{Tomlin}	\emptyset	terme relatif aux interférences optiques d'un supracristal (Voir annexe)
δ_H	$MPa^{1/2}$	paramètre de Hildebrand
ϵ_0	$F.m^{-1}$	constante diélectrique du vide
ϵ_{NP}	\emptyset	constante diélectrique d'une nanoparticule
ϵ_{SC}	\emptyset	constante diélectrique d'un supracristal

ε_b	\emptyset	polarisabilité induite par les électrons d
ε_e	\emptyset	constante diélectrique de l'environnement de la nanoparticule
ε_m	\emptyset	constante diélectrique du métal
θ_{obs}	rad	angle d'observation de la lumière
λ_{pp}	nm	longueur d'onde de résonance plasmon
ν_0	Hz	fréquence laser
ν_{vib}	Hz	fréquence de la vibration considérée
ω_p	eV	pulsation plasma
A	\emptyset	Absorbance
h	J.s	constante de Planck
k_M	$W.m^{-1}.K^{-1}$	conductivité thermique de l'élément M massif
M	$g.mol^{-1}$	masse molaire
P_{vap}	Pa	pression de vapeur saturante
R	\emptyset	Réflectance
T	\emptyset	Transmittance
T_{eb}	K, °C	température d'ébullition
ΔH_v	$J.mol^{-1}$	enthalpie de vaporisation molaire
σ_M	$S.m^{-1}$	conductivité de l'élément M massif
ω_{pp}	eV	pulsation de résonance plasmon
G	\emptyset	facteur d'exaltation
P	W	puissance diffusée par un dipôle oscillant
R	m	rayon d'une nanoparticule
c	$m.s^{-1}$	vitesse de la lumière
e	C	charge électrique de l'électron
g	\emptyset	coefficient caractérisant le mécanisme de collision supplémentaire introduit par réduction de la taille de la nanoparticule
l	s^{-1}	libre parcours moyen des électrons dans le métal
n	\emptyset	indice optique
q	\emptyset	compacité des nanoparticules au sein du supracristal

t	s	variable temps
Γ	kg.s ⁻¹	coefficient de frottement de l'électron
γ	eV	taux de collision électronique intrinsèque
θ	rad	angle de diffraction en SAXRD
λ	nm	longueur d'onde
τ	Ø	rapport entre le nombre de thiol autour d'une nanoparticule et sa quantité d'atome métallique
ω	eV	pulsation du champ électrique
ΔN	m ⁻³	nombre d'électron injectés dans chaque nanoparticule
$C_{eff, s}$	$\mu F.cm^{-2}$	capacité surfacique effective
L	m	longueur d'un thiol
R_C	Ω	résistance de contact
a_{app}	m	rayon apparent
ρ	$\Omega.m$	résistivité du matériau
Nf	Ø	Force d'appui en AFM conducteur
i_D	A	courant stationnaire obtenu
r_{UME}	m	rayon de l'UME
n_e	Ø	nombre d'électron échangés dans la réaction
D_{sol}	m ² .s ⁻¹	coefficient de diffusion de l'espèce réactive
F	C.mol ⁻¹	constante de Faraday
C_{sol}	mol.L ⁻¹	Concentration de la solution
R_G	m	rapport entre le rayon total de l'électrode et celui du fil conducteur
r_{tot}	m	rayon total de l'électrode (isolant + conducteur)
z	Ø	distance normalisée de l'électrode par rapport à la surface
d	m	distance entre l'électrode et la surface
κ	Ø	constante de vitesse de transfert d'électron adimensionnelle
k_{app}	cm.s ⁻¹	constante de vitesse de transfert d'électron

Abréviations

DDT	1-Dodecanethiol
TBAB	Tert-ButylAmine Borane
PPh ₃	Triphényl phosphine
MI	Micelle inverse
oDCB	ortho-dichloro benzène
{NC ₁₂ Cu _{10nm} }	nanoparticules de cuivre de 10 nm de diamètre habillées de dodecylamine
{SC ₁₂ Ag _{5.9nm} }	nanoparticules d'argent de 5.9 nm de diamètre habillées de dodecanethiol
{SC ₁₂ Ag _{5.5nm} }	nanoparticules d'argent de 5.5 nm de diamètre habillées de dodecanethiol
{SC ₁₂ Au _{5.3nm} }	nanoparticules d'or de 5.3 nm de diamètre habillées de dodecanethiol
{NC ₁₈ Au _{11nm} }	nanoparticules d'or de 11 nm de diamètre habillées de d'oleylamine
ESM	Electrode au sulfate mercurieux ($E^\circ = 0.656 \text{ V vs ESH}$)
CCD	Charge-Coupled Device
CLEM	Liquid Cell Electron Microscopy
SERS	Surface Enhanced Raman Spectroscopy

Introduction

Le terme « nanoparticule » est maintenant passé dans le langage courant mais revêt toujours un certain mystère. Cela provient d'une part des interrogations sur la toxicité ou au contraire sur les applications potentielles de ces objets mais également du flou autour de leur constitution. En effet, sous la même dénomination, sont regroupés des systèmes totalement différents pouvant faire appel à tout le tableau périodique de Mendeleïev. Concernant leur taille, les nanoparticules se situent entre les clusters composés de seulement quelques atomes et les particules micrométriques, tant décrites en périodes de forte pollution. Si l'on considère des nanoparticules d'argent d'un diamètre allant de 1 à 100 nm, le nombre d'atomes varie alors de 30 à $3 \cdot 10^7$. Nous passons ainsi de systèmes comparables à des molécules à d'autres voisins du métal massif. De plus, la composition n'est pas toujours homogène et les systèmes cœur/coquille sont très nombreux, d'autant plus si nous intégrons à cet aspect l'habillage souvent nécessaire pour stabiliser les nanoparticules. A cela s'ajoute une hétérogénéité de forme et de distribution en taille qui modifie grandement les propriétés physiques et chimiques. Enfin, les méthodes de production de nanoparticules sont variées. Les approches top-down visent à diviser la matière le plus souvent à l'aide de méthodes physiques, alors que les approches bottom-up sont comparables à celle de la chimie de synthèse.

Par ailleurs, les propriétés des nanosystèmes dépendent tout autant de leur environnement que de leur composition. Par conséquent, à l'image de la chimie moléculaire, les effets de solvants sont à considérer. De plus, comme certains systèmes organiques bien définis, les nanoparticules lorsque qu'elles présentent une distribution de taille étroite peuvent s'autoorganiser. Dès lors, les propriétés de l'assemblage dépendront de la nature de l'objet initial, mais également de son organisation. Nous serons confrontés à cette problématique dans ce travail de thèse.

Plus spécifiquement, les nanoparticules métalliques présentent souvent des propriétés assez différentes des métaux massifs. C'est le cas en catalyse (ou électrocatalyse) par exemple, mais aussi en ce qui concerne leurs propriétés optiques. En effet, les électrons étant confinés, il est possible de provoquer une oscillation collective des électrons de conduction appelée résonance du plasmon de surface en éclairant les nanoparticules à une longueur d'onde particulière. C'est ce phénomène qui donne leur couleur aux solutions de nanoparticules.

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne des organisations à deux et trois dimensions de nanoparticules d'argent, d'or et de cuivre. Ces nanoparticules sont synthétisées par voie organométallique et caractérisées par une distribution de taille étroite (<8% pour des tailles de nanoparticules autour de 5 nm de diamètre). Ces trois métaux possèdent l'avantage de présenter une résonance du plasmon de surface dans le spectre visible. Or, des propriétés optiques

découlent également la possibilité de pratiquer de la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS, Surface Enhanced Raman Spectroscopy). Par ailleurs, lors de l'organisation des nanoparticules, nous nous trouvons face à une alternance de conducteurs (les cœurs métalliques) et d'isolants (les ligands). Nous nous sommes donc intéressés à la conduction électrique de ces assemblages, en vue d'applications en électrochimie.

Un des intérêts de notre travail est de réunir les savoir-faire des laboratoires MONARIS et LISE. En effet, au laboratoire MONARIS a été développé la synthèse par réduction de sels organométalliques de nanoparticules de cuivre, d'argent ou d'or possédant une distribution de taille très étroite qui conduit à des organisations sur longue distance (micromètre) à 2D et à 3D. Les assemblages ordonnés obtenus à 3D sont appelés supracristaux. Par ailleurs, le LISE s'intéresse au couplage de l'électrochimie avec la spectroscopie Raman. Le sujet proposé est donc nouveau tant par les systèmes proposés que par les méthodes d'investigations

Le manuscrit est structuré en cinq chapitres.

Le premier chapitre servira à définir le sujet. Les propriétés optiques et de conduction des métaux massifs seront d'abord décrites. Nous examinerons ensuite diverses voies d'accès aux nanoparticules de métaux nobles, puis les différences de propriétés physiques avec les métaux massifs. Enfin, nous présenterons les diverses conditions expérimentales qui permettent d'obtenir des assemblages ordonnés à deux ou trois dimensions et les méthodes expérimentales utilisées pour caractériser ces assemblages.

Le deuxième chapitre sera consacré aux propriétés optiques de supracristaux uniques. Une méthode originale d'accès au spectre d'absorbance de ceux-ci sera décrite. Nous pourrons alors mesurer l'évolution du spectre avec l'épaisseur du supracristal déterminée par microscopie à force atomique. Nous décrirons également une théorie analytique que nous avons élaborée pour expliquer ces variations.

Après nous être intéressés aux propriétés optiques du supracristal unique, nous montrerons dans le troisième chapitre qu'un supracristal peut être utilisé comme substrat pour la spectroscopie Raman exaltée de surface. Pour cela nous utiliserons le ligand entourant les nanoparticules comme sonde spectroscopique Raman que ce soit pour des supracristaux de nanoparticules d'argent, d'or ou de cuivre. Nous montrerons également que ces supracristaux peuvent être fonctionnalisés par d'autres molécules habituellement utilisées en SERS. Nous présenterons les résultats obtenus dans la détermination du facteur d'exaltation lié à la nature des nanoparticules employées pour la formation des supracristaux. Nous montrerons qu'il dépend également de l'espèce chimique employée comme sonde spectroscopique. Ce facteur d'exaltation est très important pour d'éventuelles applications analytiques.

Le quatrième chapitre sera dédié au comportement des assemblages dans des conditions électrochimiques. Nous mesurerons le spectre de réflectance à différents potentiels, ce qui nous permettra de déterminer un domaine de stabilité des nanoparticules exposées à une solution

électrolytique. La conduction électrique sera elle explorée à l'aide de l'AFM conducteur. Finalement, nous évaluerons la constante de vitesse du transfert d'électron par microscopie électrochimique à balayage en collaboration avec Jean-Marc Noël (Itodys).

Enfin, le cinquième chapitre exploitera une expérience d'holographie très innovante mise au point récemment par les groupes de Frédéric Kanoufi (Itodys) et Gilles Tessier (Laboratoire de Neurophotonique, Université Paris Descartes). A la différence des études précédentes, il s'agira ici d'observer in situ à l'aide d'un microscope holographique la formation de supracristaux de nanoparticules d'argent en solution. Nous verrons ainsi un effet d'attraction des petits supracristaux par un gros amas mais aussi la possibilité de déplacer les supracristaux avec le laser.

Une conclusion générale reprendra l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail de thèse et fournira des pistes potentielles d'applications qui pourront être envisagées par la suite.

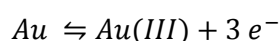
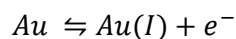
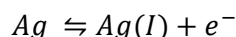
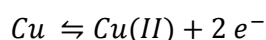
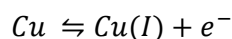
Chapitre 1 : du métal noble à son supracristal

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont centrés sur l'utilisation de nanoparticules d'argent. L'argent se trouve dans la nature sous de très nombreuses formes et a été utilisé pour le commerce par les phéniciens dès 3500 av J.C. En 2013, la production d'argent s'élève à 25 kt/an [BRIGNON 2014]. L'argent est utilisé dans des domaines aussi variés que la bijouterie, la photographie, la musique, l'agroalimentaire, la mécanique, l'électronique ou encore les nanotechnologies. Ce sont ces deux derniers domaines qui vont plus particulièrement nous intéresser. Par ailleurs, il sera souvent utile de comparer les propriétés observées pour l'argent à celles des autres éléments que sont l'or et le cuivre.

1.1. Le métal noble

1.1.1. Présentation des métaux étudiés

Un métal est un matériau qui est à la fois un bon conducteur électrique et thermique et qui est capable de former des cations par perte d'un ou plusieurs électrons. L'argent, tout comme l'or et le cuivre sont de bons conducteurs thermiques (conductivité thermique : $k_{Cu} = 401 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $k_{Ag} = 429 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $k_{Au} = 317 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), électrique (conductivité électrique : $\sigma_{Cu} = 60.10^6 \text{ S.m}^{-1}$, $\sigma_{Ag} = 63.10^6 \text{ S.m}^{-1}$, $\sigma_{Au} = 45.10^6 \text{ S.m}^{-1}$). Par ailleurs sous certaines conditions, ces trois éléments peuvent être oxydés pour former des cations :



De plus, si l'argent, tout comme le cuivre et l'or ont pu être exploités aussi tôt dans l'histoire, c'est qu'ils sont présents à l'état natif dans le sous-sol. Ils peuvent se trouver sous forme de pépites et de filons au degré d'oxydation 0. Historiquement, cette capacité à résister à l'oxydation est caractéristique d'un métal noble.

Métal	Or	Cuivre	Argent	Plomb	Etain	Fer	Mercure
Connu et isolé en :	- 6000	- 4000	- 3500	- 3500	-3000	-1500	-750

Tableau 1-1 : Utilisation par l'homme de différents métaux au cours de l'histoire (source [CNHS])

Cependant, contrairement à la plupart des métaux, ni l'or ni le cuivre ne sont gris métallique. Cette différence s'explique par le fait qu'une fois sous forme de métal une transition électronique apparaît dans le proche ultraviolet pour l'argent (321 nm soit 3.86 eV) et dans le visible pour l'or (596 nm soit 2.08 eV) et le cuivre (521 nm soit 2.38 eV) [OATES 2011]. En effet, la structure électronique externe de ces atomes est de type $(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}ns^1$. Et comme

le montre la Figure 1-1 [PORTALES 2001], la transition de l'atome isolé vers le métal massif s'accompagne d'une évolution de la structure électronique. L'atome isolé présente des niveaux d'énergie discrets alors que le métal massif possède une structure de bande pour ce qui est du remplissage électronique. Pour le métal il apparaît alors une transition électronique, dite interbande, donnant leur couleur si particulière à l'or et au cuivre. Par ailleurs, nous constatons que la bande formée par la réunification des bandes ns et np est partiellement vide, ce qui permet d'expliquer en première approche les propriétés de conduction de ces métaux. En effet, la bande (n-1)d est remplie et la bande résultant de l'hybridation des niveaux ns et np contient uniquement un seul électron par atome.

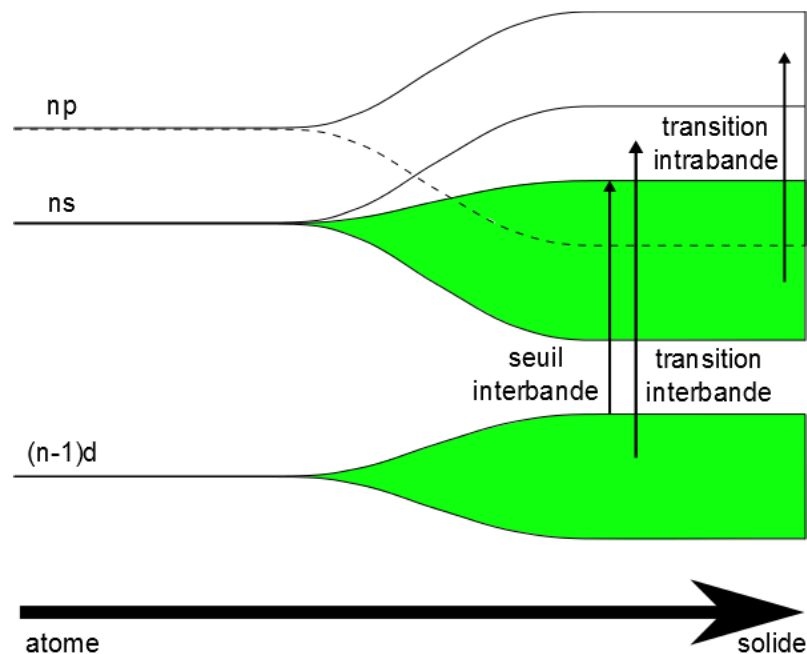


Figure 1-1: évolution de la structure électronique des métaux nobles de l'atome isolé au massif (PORTALES 2001). Les transitions reportées appartiennent au domaine du visible ou du proche UV.

Les propriétés dynamiques des électrons dans le métal sont directement retranscrites dans l'expression de la constante diélectrique, ce qui fait l'objet du paragraphe suivant. Afin de la calculer, le modèle de Drude va être appliqué et une correction y sera apportée pour prendre en compte la contribution des électrons de cœur.

1.1.2. Modèle de Drude-Sommerfeld

1.1.2.1. Présentation du modèle

Afin de décrire les propriétés électroniques d'un métal, le plus simple est de partir du modèle de Drude-Sommerfeld [DRUDE 1900] qui a été adapté de la théorie cinétique des gaz aux électrons des métaux. Pour cela, la propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau est étudiée en considérant le métal comme un réseau de sphères chargées positivement placé dans un gaz d'électrons. Pour un électron, il apparaît alors l'équation (1.1), traduction directe du second principe de Newton :

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_L - \Gamma \vec{v} \quad (1.1)$$

Où \vec{v} est la vitesse de l'électron, m_e sa masse, \vec{F}_L la force de Lorentz appliquée à cet électron et $\Gamma \vec{v}$ la force frottement que subit l'électron. Il en résulte qu'il est possible de définir le coefficient de conduction électronique d'un élément M, σ_M , à partir du coefficient de frottement Γ :

$$\sigma_M = \frac{N_e e^2}{\Gamma} \quad (1.2)$$

Avec N_e la densité volumique d'électron et e la charge électronique. Par ailleurs, la constante diélectrique du métal, ε_m , est défini comme la grandeur qui caractérise la réponse d'un milieu à un champ électrique \vec{E} . Cette grandeur dépend de la fréquence du champ électrique et peut être reliée au champ électrique induit \vec{D} .

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_m(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (1.3)$$

Dès lors, dans le cas d'un métal constitué d'atomes possédant un seul électron de valence, il est possible de montrer que :

$$\varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.4)$$

Avec ω la pulsation considérée, $\omega_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{m_{eff} \varepsilon_0}}$ la pulsation plasma, $\gamma = v_F / l$ est le taux de collision électronique intrinsèque, l le libre parcours moyen, m_{eff} la masse effective de l'électron, ε_0 la constante diélectrique du vide et v_F la vitesse de Fermi.

1.1.2.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des métaux peuvent être décrites à l'aide de leur constante diélectrique. Comme vu précédemment, celle-ci varie en fonction de la pulsation optique considérée et possède une partie réelle et une partie imaginaire. Ce modèle est bien adapté aux métaux alcalins, mais il convient de tenir compte de l'influence des électrons des couches internes pour ce qui est des autres métaux. En effet, ces électrons peuvent être mis en jeu dans des transitions interbandes, comme le montre la Figure 1-1. Afin de tenir compte de cet effet dans le cas de l'argent, de l'or ou du cuivre, il est possible de rajouter une contribution à la partie réelle de la permittivité diélectrique, notée ε_b [OATES 2011], pour des énergies inférieures à celle de la première transition interbande. L'expression de la permittivité diélectrique devient alors :

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_b - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.5)$$

1.1.2.3. Propriétés de conduction

Les métaux nobles, comme l'argent, possèdent donc une structure électronique externe constituée d'une bande (n-1)d riche en électron et d'une bande ns à demi remplie. Cette bande se superpose avec la bande np pour former une bande hybride sp remplie au 1/8ème. Par conséquent, les électrons de la bande sp ont accès à une bande quasi vide et vont pouvoir se délocaliser sur l'ensemble des atomes formant le solide. On parle alors de gaz d'électrons assurant la conduction au sein d'un solide.

Métal noble	Cuivre	Argent	Or
Conductivité électrique (S.m ⁻¹)	59,6.10 ⁶	63.10 ⁶	45,2.10 ⁶

Tableau 1-2 : conductivité électrique des métaux nobles

1.1.2.4. Le modèle face à l'expérience

Si l'on compare les valeurs expérimentales obtenues par Palik pour l'argent [PALIK 1985] et celles calculées par le modèle de Drude Sommerfeld, il est notable que l'accord entre ces valeurs est bon pour des énergies inférieures à 3.86 eV comme cela est montré sur la Figure 1-2. Il est possible de rajouter une contribution qui prend en compte les transitions inter bandes et donc corrige le modèle de Drude Sommerfeld pour les plus hautes valeurs d'énergie [TAUC 1966][BLOOMER 1986]. Cependant, comme dans le cadre de cette étude seule la partie visible du spectre lumineux est considérée, cette correction ne sera pas effectuée pour l'argent.

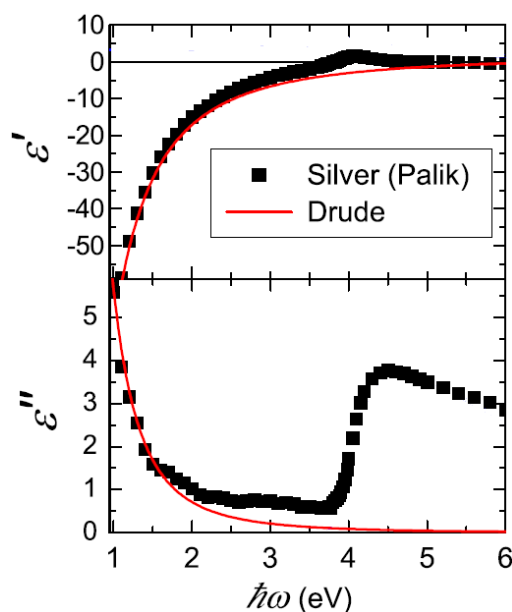


Figure 1-2: fonction diélectrique de l'argent : comparaison entre l'expérience [PALIK 1985] et le calcul de Drude Sommerfeld

1.1.3. Résistance à la corrosion

Comme nous l'avons déjà vu précédemment, le cuivre, l'argent et l'or sont moins sensibles que d'autres métaux à la corrosion. Cependant, ils ne sont pas inertes chimiquement et peuvent être oxydés sous différentes conditions. Nous allons ici particulièrement nous intéresser à l'action de l'oxygène et de l'eau ainsi que de l'acide nitrique et des dérivés thiolés. En effet, l'eau et l'oxygène sont présents dans l'air et donc, cela nous permettra de mieux appréhender la stabilité des nanoparticules. Par ailleurs, les dérivés thiolés servent régulièrement de stabilisants pour les nanoparticules. Enfin, l'acide nitrique est utilisé pour nettoyer la verrerie ayant servi dans la préparation des nanoparticules. C'est pourquoi, regarder l'action de ces produits sur les métaux sus-cités nous permettra de mieux appréhender a priori quelles seront les conditions expérimentalement utilisées dans les synthèses présentées au prochain paragraphe et comment conserver les nanoparticules une fois synthétisées.

L'argent, tout comme l'or ne réagit pas avec le dioxygène de l'air [VER 1845] contrairement au cuivre qui pour sa part va former une fine couche d'oxyde à sa surface, CuO et Cu_2O , empêchant l'oxydation de continuer. Par ailleurs, en présence de thiol ou de sulfure d'hydrogène l'argent se corrodera rapidement et aura tendance à noircir (formation de Ag_2S) tout comme pour le cuivre avec cette fois-ci formation de Cu_2S . Enfin, l'action de l'acide nitrique sur l'argent forme du nitrate d'argent et provoque un dégagement de dioxyde d'azote. La réaction se produit de la même façon avec le cuivre. L'or ne réagit ni en présence d'oxygène ni en présence d'acide nitrique. Cependant il a tendance à fixer les sulfures à sa surface formant une liaison forte Au-S [HALAS 2006], [ZHAO 2003] ainsi que les amines [FORD 2007].

Comme nous venons de le voir, chacun de ses métaux présentent une certaine réactivité : en présence d'oxygène ou d'acide nitrique seul l'argent et le cuivre réagissent et en présence de dérivés thiolés l'or, l'argent et le cuivre réagissent. Ces réactions peuvent s'effectuer soit uniquement à la surface du métal, soit conduire à sa dissolution. De plus, cette différence de réactivité devra être prise en compte à la fois pour la synthèse des nanoparticules mais aussi pour leur stabilité. En effet, à l'échelle nanométrique, il faut également lutter contre la coalescence pour conserver une distribution en taille étroite comme nécessité dans ce travail.

1.2. Du métal massif vers la nanoparticule

Nous venons de voir que les atomes métalliques isolés s'assemblent pour former un solide qui a des propriétés particulières. Il est donc légitime de se demander ce qu'il se passe pour un assemblage intermédiaire entre le solide et l'atome isolé. En effet, comme le montre la Figure 1-1, si les niveaux d'énergie sont bien définis dans le cas d'un atome isolé ou d'un échantillon macroscopique, ce n'est pas le cas quand il s'agit de s'intéresser à des ensembles d'atomes se situant dans la région intermédiaire. C'est pourquoi, nous allons ici nous étendre un peu plus longuement sur l'obtention de nanoparticules ainsi que sur leurs propriétés optiques, de conduction et leur stabilité.



Figure 1-3: La coupe de Lycurgue, à gauche vue en réflexion, à droite en transmission.

L'une des premières utilisations de nanoparticules métalliques est la coupe de Lycurgue présentée sur la Figure 1-3, datant du IV^{ème} siècle av J.-C. et constituée d'un verre particulier, appelé rubis doré. En effet, ce verre contient des inclusions de nanoparticules d'or et d'argent ainsi que des traces de cuivre [MANGIN 2010], si bien que vu de face (en réflexion) elle apparaît verte et opaque, alors que vue en transmission elle apparaît rouge et translucide. Toutefois, l'élucidation de la composition de ce verre date, seulement, des années 1980 et il faudra attendre la fin des années 1990 pour assister à une augmentation de l'intérêt des scientifiques pour l'étude des nanoparticules et de leurs propriétés comme le montre la Figure 1-4, représentant le nombre d'articles dédiés aux nanoparticules

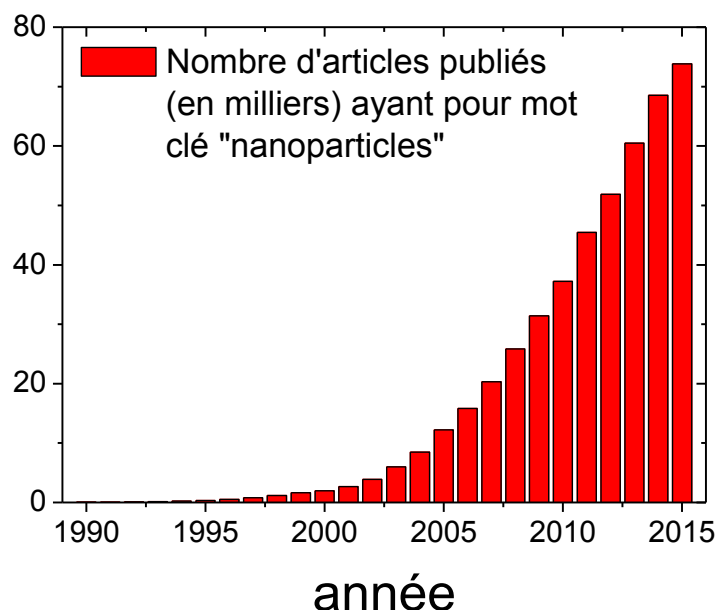


Figure 1-4 : Evolution du nombre d'articles ayant pour mot clé "nanoparticules" publié jusqu'en 2014

Cette course aux nanoparticules a été ponctuée par la mise au point de nombreuses méthodes de synthèse, que l'on peut classer en deux catégories : d'une part les méthodes physiques et d'autre part les méthodes chimiques. Pour ce qui est des premières, elles reposent la plupart du temps sur une approche dite « top-down », c'est-à-dire, partant du matériau macroscopique pour aller vers l'échelle nanoscopique. Ces techniques présentent comme principal intérêt d'être reproductibles et bien contrôlées. Cependant elles restent encore très onéreuses.

Parmi celles-ci, les plus connues sont des méthodes de lithographie par faisceau d'électron, rayon X ou laser, qui reposent sur l'utilisation d'un masque, posé sur un matériau résistant au faisceau utilisé, lui-même déposé sur le film à nanostructurer. Ainsi, après traitement, la nanostructure obtenue reproduit la forme du masque ou de son négatif [MARTIN 2003].

Nous pouvons également citer le broyage à haute énergie, qui partant d'une poudre contenue dans une enceinte étanche conduit sous l'effet de chocs mécaniques à un fractionnement, une déformation et un recollement des constituants de la poudre, aboutissant ainsi à des agrégats dont la taille et la composition sont contrôlées par les conditions expérimentales [GALDANELO 2001].

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons principalement à des méthodes par voie chimique. Ces méthodes présentent une grande variabilité de conditions opératoires mais gardent en commun certaines composantes : elles se font en phase liquide à partir d'un précurseur métallique, d'un agent réducteur et d'un agent stabilisant. L'objectif lors de la mise au point d'une méthode de synthèse de nanoparticules est de contrôler leur taille. De plus, lors de leur assemblage en réseau bi ou tridimensionnel nous verrons que la distribution de tailles est un paramètre crucial. Nous nous intéresserons également à la forme des nanoparticules, leur habillage et leur stabilité dans le temps. Dans nos études, nous souhaitons obtenir de petites nanoparticules sphériques avec une faible distribution en taille (<10%) et stables dans le temps en solution.

1.2.1. Transfert de phase liquide-liquide

Au début des années 1990, l'équipe de Brust développe une synthèse de nanoparticules d'or [BRUST 1994] qui sera ensuite adaptée pour différents métaux tels que le cuivre [KANNINEN 2008], le platine [WIKANDER 2006], l'alliage Cobalt-Platine [DEMORTIERE 2007] ou encore l'argent [FITZMAURICE 1998]. Brust utilise deux phases : une phase aqueuse dans laquelle le sel d'or (AuCl_4^-) est solubilisé et une phase organique dans laquelle se trouvent l'agent stabilisant (1-décane-thiol) et le réducteur (NaBH_4). L'utilisation d'un agent de transfert de phase (bromure de tétraoctylammonium) permet à la réaction de se produire. Ainsi après 12 heures de réaction, des lavages et une sélection en taille cette réaction conduit à des nanoparticules d'or de 2,5 nm de diamètre, habillées de 1-décane-thiol, stables dans le temps.

Pour l'argent, Fitzmaurice utilise une solution aqueuse de nitrate d'argent qu'il met en présence d'une solution de chloroforme contenant un agent de transfert de phase ($(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$). La phase organique est collectée, du 1-dodecane-thiol y est ajouté puis elle est mise en présence d'une solution aqueuse de borohydrure de sodium (en large excès par rapport à la quantité d'argent présent). Le mélange réactionnel est laissé 12 heures à température ambiante. Après lavage et sélection en taille, il obtient des nanoparticules de diamètre compris entre 5 et 8 nm et une distribution en taille inférieure à 10% [HEATH 1997]. Par ailleurs, d'autres conditions expérimentales ont permis de changer la taille et l'habillage des nanoparticules synthétisées suivant un procédé analogue [YANG 2011].

1.2.2. Voie micellaire inverse

Une autre voie de synthèse utilise des micelles inverses (MI). Un système micellaire inverse est un ensemble de gouttelettes d'eau stabilisées dans un solvant organique par un tensioactif, molécule amphiphile, se plaçant à l'interface entre l'eau et le solvant abaissant ainsi l'énergie de l'interface. Ces MI vont constituer un ensemble de microréacteurs dans lesquels la

réaction va se produire. Au cours de la synthèse une première solution micellaire va contenir le sel métallique. A celle-ci, va être ajoutée un agent réducteur en phase aqueuse ou bien une autre solution micellaire. Par la suite, au cours de la réaction, les différents MI vont s'échanger et ainsi permettre à la réaction de se produire. A la fin de la réaction, un agent stabilisant est ajouté de sorte à stabiliser les nanoparticules dans la phase organique. Suite à des lavages successifs pour retirer le tensioactif encore présent, une sélection en taille, étape clé pour obtenir des nanoparticules de tailles relativement proches est effectuée. Il est possible de contrôler la taille des nanoparticules par le rapport entre la quantité d'eau et celle de tensioactif car ce rapport influence la taille des MI obtenues.

Des nanoparticules d'or [WILCOXON 1993], de cuivre [LISIECKI 1993], d'argent [PETIT 1993], ou encore de cobalt [PETIT 1997] ont ainsi pu être obtenues. Il a également été possible d'obtenir des nanoparticules bimétalliques [PETIT 2004] [LOPEZ-QUINTELA 2004]. Pour ce qui est de l'argent, les premières synthèses ont été réalisées au LM2N (aujourd'hui MONARIS) par l'équipe de Christophe Petit. Il a été prouvé par la suite qu'elles étaient bien cristallisées [COURTY 2002], sphériques, mesurant de 4 à 6 nm de diamètre et faiblement polydisperses (<13%). Il est possible de les obtenir habillées de décane-thiol ou de dodécane-thiol.

1.2.3. Décomposition organométallique

En 1980, B. Chaudret et son équipe, à partir de leurs travaux sur la synthèse de complexes dihydrogénés [CHAUDRET 1985], proposent une synthèse de nanoparticules s'appuyant sur la décomposition d'un précurseur organométallique, à des températures peu élevées (<150°C) et des pressions faibles (de 1 à 3 bars), sous atmosphère réductrice (H₂, CO) en présence d'agents stabilisant (polymères, thiols, amines, phosphines). Ainsi le précurseur, après avoir perdu ses ligands, va libérer des atomes métalliques qui vont conduire à la formation de nanoparticules. En utilisant des gaz comme agent réducteur, Chaudret s'affranchit de la présence d'impuretés parfois difficiles à éliminer [CHAUDRET 2005]. Par ailleurs l'emploi de divers ligands va permettre de contrôler l'étape de nucléation et de croissance, conduisant ainsi à des nanoparticules de tailles et formes bien contrôlées. Il a pu être obtenu des nanoparticules de cobalt, nickel ou platine par l'équipe de Philippot [PHILIPPOT 2003] ou encore d'argent ou le contrôle de taille est rendu possible en ajustant la température de synthèse ainsi que le rapport argent/thiol [GARCIA-BARRASA 2011].

1.2.4. Thermolyse

Contrairement aux conditions opératoires utilisées par B. Chaudret, d'autres ont cherché à décomposer le précurseur métallique à haute température (150°C à 350°C). Pour cela l'utilisation d'un solvant à haut point d'ébullition est nécessaire. De plus, il est nécessaire de se placer sous atmosphère inerte et en présence de ligands pour stabiliser les nanoparticules après leur formation. Enfin, un solvant polaire sera ajouté à la fin de la réaction de sorte que les nanoparticules précipitent et puissent être extraites du milieu de synthèse.

Ainsi, à partir de l'acétate de cobalt à 260°C et en présence de surfactants, Shao a pu synthétiser des nanoparticules de cobalt [SHAO 2006]. D'autres ont pu synthétiser des nanoparticules de cuivre de 7,5 nm avec une faible distribution en taille [HAMBROCK 2002], d'or de 26 nm avec une distribution en taille de 77% [NAKAMOTO 2002] ou encore d'argent de 10 nm de diamètre en décomposant l'oxalate d'argent à 140°C en présence de l'alcool polyvinylique pour les stabiliser [NAVALADIAN 2007].

1.2.5. Réduction de sels métalliques :

Cette méthode, comme la précédente a lieu en phase organique et s'appuie sur la réduction d'un sel métallique ou d'un sel organométallique. Historiquement, la première de ces synthèses a été effectuée par Faraday en 1857 et a conduit à l'obtention d'une solution stable de nanoparticules d'or. Il a pour cela réduit un sel d'or (AuCl_4^-) par une solution de phosphore dans le disulfure de carbone [FARADAY 1857]. Les nanoparticules synthétisées par ce biais ont un diamètre de 6 nm. Plus récemment, une solution d' AuCl_4^- a été réduite par le citrate de sodium et ont conduit à des nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre [TURKEVICH 1951]. La réduction d'une solution de nitrate d'argent par le même réducteur a mené à des nanoparticules ayant un diamètre pouvant aller de 60 à 200 nm [PILLAI 2004].

1.2.6. Réduction de sels organométalliques :

Pour ce qui est des sels organométalliques, un des sels d'or couramment employés est AuClPPh_3 dont la réduction par le tert-butylamine borane (TBAB), en présence de thiols dans le benzène [ZHENG 2006] permet d'obtenir des nanoparticules de cristallinité contrôlée et de faible distribution en taille (<8%) [GOUBET 2011]. Par ailleurs la réduction des sels d'argent de type $\text{RAg}(\text{PPh}_3)_3$ (avec R pouvant être le chlore ou le nitrate) dans l'ortho-dichlorobenzène (oDCB) en présence d'oleylamine (OA) jouant le rôle d'agent stabilisant et de réducteur permet l'obtention de nanoparticules d'argent de 8 à 20 nm de diamètre avec une dispersion en taille de moins de 5% [TANG 2007]. Plus récemment, au cours de sa thèse sous la direction d'A. Courty

(2010-2013), A. Andrieux a développé une synthèse de nanoparticules d'argent qui s'appuie sur la réduction d'un sel organométallique de type $\text{RAg}(\text{PPh}_3)_n$ (avec $\text{R}=\text{Cl}$, Br ou NO_3 et $n=1$ ou 3). Il est à noter que la taille des nanoparticules est beaucoup plus contrôlable si le groupement R est un nitrate. En effet il est alors possible d'obtenir des nanoparticules variant de 2,5 nm à 7 nm en fonction du ligand choisit ($\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{S}$ avec $x=10$, 12 ou 14). Par ailleurs le réducteur choisit est le TBAB et le solvant, l'oDCB [ANDRIEUX 2013 (1)]. De plus, cette synthèse présente après sélection en taille et purification une faible polydispersité ($<8\%$ entre 3.4 et 7 nm et $<15\%$ pour 2.5 nm) [ANDRIEUX 2013 (2)].

1.2.7. Choix de la synthèse :

Dans le cadre de ce travail, le choix s'est porté sur l'obtention de petites nanoparticules d'argent (entre 3 et 7 nm de diamètre) avec une faible dispersion en taille, habillées par un ligand permettant l'auto-organisation. Pour ces raisons, la synthèse présentée au paragraphe précédent a été choisie car elle remplit chacun des critères précédents et a été développée au sein du laboratoire.

1.3. Propriétés des nanoparticules de métaux nobles

Aujourd'hui, de plus en plus de produits de notre quotidien utilisent des nanoparticules d'argent. A titre de comparaison, en 2004, 30 tonnes de produits et équipements commercialisés en Europe contenaient des nanoparticules d'argent alors qu'en 2010 ce chiffre s'élevait à 130 tonnes [BRIGNON 2014]. L'une des premières utilités de l'argent sous forme de nanoparticules est sa capacité biocide. Ainsi, elles peuvent se retrouver dans le milieu médical, sur des vêtements, dans des équipements électroménagers, sur des emballages alimentaires, en cosmétique ou encore pour le traitement de l'air. Dans tous les cas, c'est le rôle bactéricide des ions argent qui est mis en avant et la capacité des nanoparticules d'argent à être très réactives permettant ainsi de relarguer en continu des ions argent naturellement ou sous l'effet d'un faible courant électrique [BRIGNON 2014].

Ces utilisations mettent en avant deux aspects de l'utilisation des nanoparticules qui semblent au premier abord problématique lorsqu'il s'agit de les utiliser sur le long terme. Leur réactivité montre qu'elles ne sont pas nécessairement stables dans le temps et peuvent réagir quand elles sont soumises à un courant électrique. Dans la suite de cette partie nous allons plus particulièrement nous intéresser aux propriétés optiques, électroniques et à leur stabilité.

Pour ce qui est de l'or, les nanoparticules sont également utilisées en médecine mais de façon bien différente. En effet, l'or étant biocompatible, les nanoparticules d'or deviennent dès lors un candidat de choix pour la vectorisation d'une molécule active [TAMARKIN 2006] ou encore comme radio-sensibilisateur [SANCHE 2008].

1.3.1. Propriétés optiques

1.3.1.1. Confinement des électrons au sein d'une nanoparticule

Dans le cas d'une nanoparticule métallique sphérique, le libre parcours moyen des électrons au sein du métal devient du même ordre de grandeur que le diamètre d'une nanoparticule [ASHCROFT 2002].

Métal	Cuivre	Argent	Or
Libre parcours moyen	42 nm	56 nm	42 nm

Tableau 1-3 : libre parcours moyen des électrons dans le cuivre, l'argent et, l'or

De ce fait, il est nécessaire d'ajuster le modèle de Drude-Sommerfeld décrit précédemment pour prendre en compte le confinement des électrons au sein de la nanoparticule de rayon R constitué d'un métal de libre parcours moyen l . Le taux de collision intrinsèque γ peut alors se réécrire sous la forme [KREIBIG 1985]:

$$\gamma_R = \frac{v_F}{l} + g \frac{v_F}{R} \quad (1.6)$$

On note l'apparition d'un coefficient g sans dimension. Il s'agit d'un paramètre phénoménologique caractérisant le mécanisme de collision supplémentaire introduit par réduction de la taille de la nanoparticule. Il dépend de nombreux facteurs liés à l'environnement direct de celle-ci (ses ligands), ... et peut prendre des valeurs allant du dixième d'unité à quelques unités [MARHABA 2008].

1.3.1.2. Interaction des électrons avec une onde lumineuse [MIE 1908]

Lorsqu'une onde électromagnétique interagit avec une nanoparticule (ou de tout autre objet d'ailleurs) plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu. Tout d'abord, l'onde incidente peut être absorbée et donc dissipée sous forme de chaleur, elle peut également être diffusée et donc réémise dans toutes les directions de l'espace, enfin elle peut être transmise à travers la nanoparticule [EL-SAYED 2007]. Par ailleurs, comme nous nous intéressons ici à des longueurs d'onde visibles, c'est-à-dire comprises entre 400 nm et 800 nm, nous pouvons considérer que le champ électromagnétique ressenti par la nanoparticule (diamètre, au plus, de l'ordre de 100 nm) est uniforme à chaque instant au sein de la nanoparticule et par conséquent nous placer dans l'approximation quasi-statique. Le champ électrique appliqué polarise alors le métal constituant la sphère en déplaçant le nuage électronique par rapport aux atomes constituant la nanoparticule, comme cela est illustré par la Figure 1-5. Il en résulte l'apparition d'un champ électrique de polarisation à l'intérieur de la nano-sphère métallique.

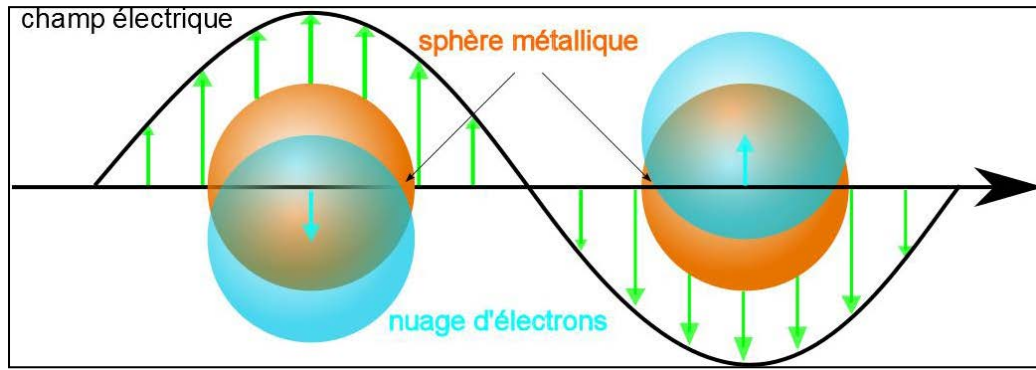


Figure 1-5 : schéma représentant l'oscillation du nuage électronique sous l'effet d'un champ électrique dans une sphère métallique.

En résolvant l'équation de Poisson pour le potentiel électrostatique et en tenant compte des conditions aux limites entre la nanoparticule et le milieu l'environnant, Mie a montré en 1908 [MIE 1908] que la section efficace d'absorption, κ_{Abs} , de la lumière pouvait s'écrire sous la forme suivante :

$$\kappa_{Abs} = 12\pi R^3 \frac{\omega}{c} \varepsilon_e^{\frac{3}{2}} \frac{\Im m(\varepsilon_m)}{(\Re(\varepsilon_m) + 2\varepsilon_e)^2 + \Im m(\varepsilon_m)^2} \quad (1.7)$$

On constate sur la Figure 1-2, que la partie imaginaire de la constante diélectrique du métal varie peu avec la longueur d'onde sur l'intervalle étudié comparativement à sa partie réelle. Dès lors le critère de résonance qui maximise la section efficace de diffusion devient :

$$\Re(\varepsilon_m) + 2\varepsilon_e = 0 \quad (1.8)$$

Cette condition est également appelée condition de Fröhlich [VOLLMER 1995]. L'oscillation collective des électrons conduit ainsi à l'apparition d'un maximum d'absorbance dans le spectre optique des nanoparticules. Nous parlons alors de plasmon de surface localisé.

1.3.1.3. Influence de la taille

Au regard des équations, la taille des nanoparticules va jouer un rôle important dans l'évolution de la position du maximum de la résonance de plasmon de surface [KELLY 2003]. Les travaux de Link *et al.* [LINK 1999] proposent une étude complète de l'évolution de la position de ce maximum en fonction de la taille des nanoparticules d'or sphériques. Celui-ci évolue entre 520 nm pour des nanoparticules de 9 nm de diamètre jusqu'à 570 nm pour celle de 99 nm, ce qui est en accord avec l'équation (1.7). Ainsi, il a été montré que pour des nanoparticules d'or, le maximum d'absorption subit un déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde et la largeur à mi-hauteur du plasmon atteint son minimum pour des nanoparticules de 12 nm [LINK 1999]. Ces résultats sont comparables pour des nanoparticules d'argent [EL SAYED 2006]. Cela est également représenté sur la Figure 1-6 pour des

nanoparticules d'or. De plus, quand la taille des nanoparticules augmente, l'intensité du plasmon augmente également, conformément à l'équation (1.7).

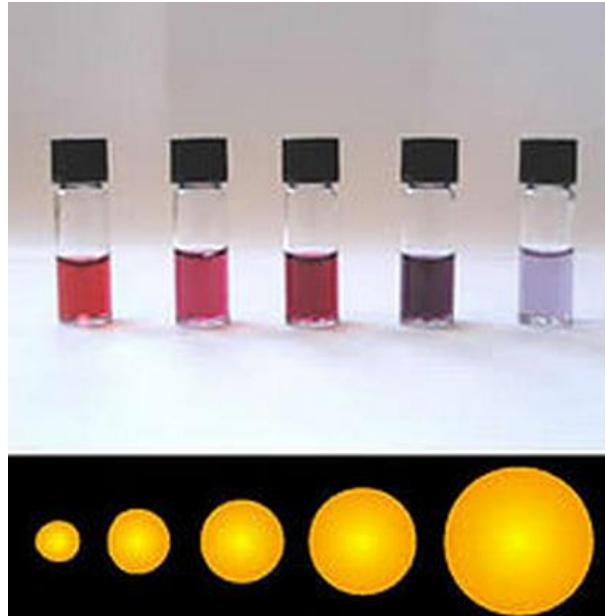


Figure 1-6 : Evolution de la couleur de solution de nanoparticules d'or avec la taille des nanoparticules. La solution passe du rouge au bleu clair quand la taille augmente (licence creative commons)

Il est également à noter que si la nanoparticule n'est pas sphérique plusieurs maxima apparaissent pour la résonance plasmon de surface [JAIN 2006]. Ceci est largement utilisé en biologie et dans le domaine des capteurs de façon à adapter la résonance plasmon aux besoins [BRULE 2014].

1.3.1.4. Influence du métal

Comme pour le métal massif, la couleur d'une solution colloïdale de nanoparticules ne sera pas la même dans le cas du cuivre, de l'argent ou de l'or, tous les autres paramètres restant identiques. Dans le cas du métal massif, ce phénomène provient de la position des transitions inter-bandes comme cela a été montré au 1.1.2.2. Mais dans le cas de nanoparticules cela ne suffit pas à expliquer les changements de couleurs observés en descendant le long de la 11^{ème} colonne du tableau périodique.

Dans le Tableau 1-4, nous constatons que la fréquence de résonance plasmon de la particule varie selon le métal considéré. Ainsi, pour des nanoparticules similaires, nous nous attendons à ce que λ_{pp} suive l'ordre suivant : $\lambda_{pp}(Ag) < \lambda_{pp}(Au) < \lambda_{pp}(Cu)$. La valeur de cette longueur d'onde est obtenue à partir de l'équation (1.9) qui regroupe les équations (1.5) et (1.8).

$$\omega_{pp}^2 = \frac{\omega_p^2}{\epsilon_b + 2\epsilon_e} - \gamma^2 \quad (1.9)$$

La valeur de γ étant largement inférieure au premier terme elle a été négligée ici [OATES 2011] mais sa prise en compte ne changerait pas la longueur d'onde calculée de plus de quelques picomètres.

	ϵ_b	$\hbar\omega_p$	Libre parcours moyen	seuil inter-bande	$\omega_{pp} \leftrightarrow \lambda_{pp}$
Cu	7.96	8.88	42 nm	590 nm	489 nm
Ag	4.10	9.18	56 nm	318 nm	333 nm
Au	10.30	9.05	42 nm	674 nm	480 nm

Tableau 1-4 : paramètre optique de l'or, de l'argent et du cuivre tabulé par Oates et al [OATES 2011] ainsi que la longueur d'onde de résonance plasmon (λ_{pp}) de la particule [VOLLMER 1995] calculée en supposant la condition de Fröhlich réalisée et les nanoparticules se trouvant dans l'air à partir des équations (1.5) et (1.8).

1.3.1.5. Influence de l'environnement

Jusque-là nous avons très peu discuté du rôle que peut jouer le milieu environnant sur la couleur des nanoparticules. Cependant, l'environnement extérieur de la nanoparticule est de première importance comme le montre l'équation (1.9). Tout d'abord, une nanoparticule à proximité d'un substrat va voir son environnement modifié en fonction de sa distance à la surface et de la nature du substrat [NOGUEZ 2006]. De plus, la nature de l'environnement direct de la nanoparticule (disons le solvant pour simplifier) va profondément modifier la position du plasmon de la nanoparticule. Ainsi un changement de l'indice optique du solvant de 0.08 unité va pouvoir conduire à un déplacement du maximum de la bande plasmon de plusieurs dizaines de nanomètres [LAZARIDES 2005]. Cette grande sensibilité vis-à-vis de l'environnement est utilisée de façon à réaliser des capteurs plasmoniques extrêmement sensibles aux molécules déposées à leur surface [ŠPACKOVA 2014]. Ici, c'est un changement dans la valeur de ϵ_e qui va conduire à un déplacement de ω_{pp} , conformément à ce qui est attendu dans l'équation (1.9). Ainsi, un changement infime d'indice optique au niveau de la structure plasmonique observée va conduire à un déplacement du maximum observé dans le spectre optique.

1.3.2. Propriétés de conduction

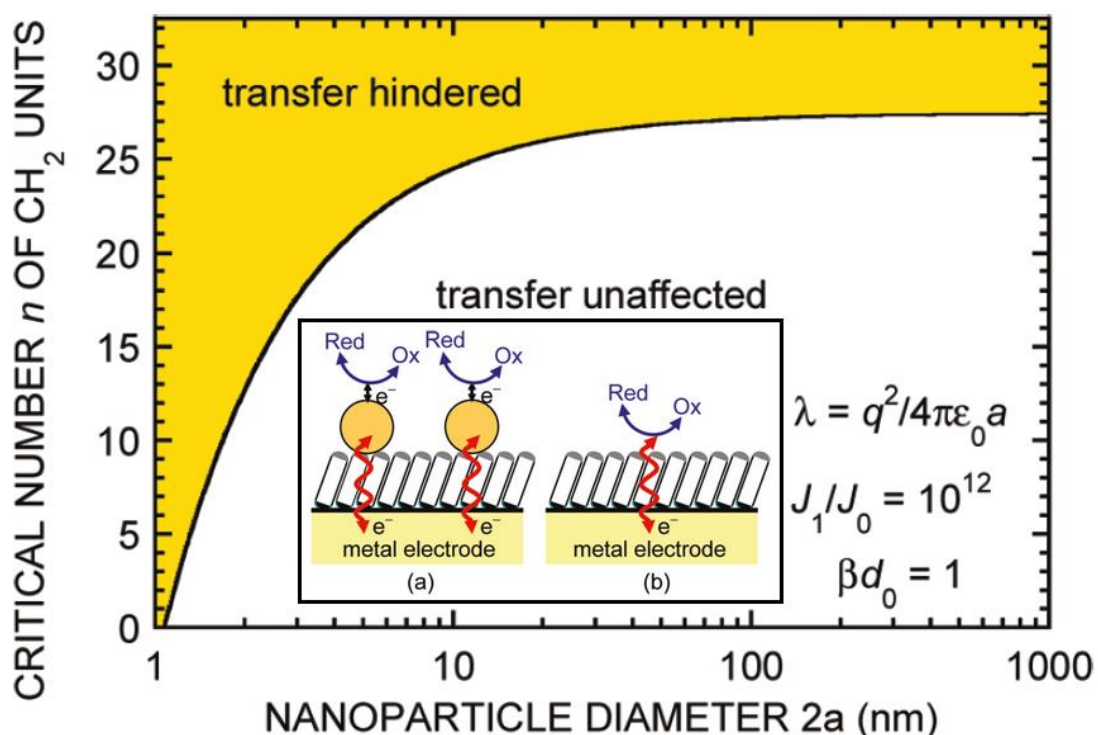


Figure 1-7 : Figure reproduite depuis [ALLONGUE 2011], montrant l'évolution du transfert électronique à travers une monocouche organisée d'alkanethiol induit par la présence de nanoparticules en fonction de la longueur de la chaîne alkyl et du diamètre de la nanoparticule. Encart (a) : schéma du transfert électronique à travers une monocouche d'alkanethiol induit par la présence de nanoparticules, (b) sans nanoparticules.

Les nanoparticules de métaux nobles présentent des propriétés électroniques qu'elles ont héritées en partie du métal noble qui les constitue. Cependant, du fait du confinement électronique et de leur géométrie, ces propriétés sont différentes de celles du métal noble. Différentes études, interprétées théoriquement par Allongue [ALLONGUE 2011] et raffinées par Bard en 2015 [BARD 2015], ont montré que selon la taille des nanoparticules et selon la longueur de la chaîne de l'alkanethiol adsorbé à la surface de l'électrode il était possible de récupérer un signal comparable à celui de l'électrode nue. Ces résultats sont résumés sur la Figure 1-7. Ceci se produit quand la taille des nanoparticules augmente ou que la longueur des chaînes carbonées diminue. Ce résultat montre bien le caractère conducteur des nanoparticules. Par ailleurs, il a pu être montré [QUINN 2004] que les nanoparticules subissaient une transition d'un statut d'isolant quand elles sont isolées vers un comportement métallique au fur et à mesure qu'elles se rapprochent l'une de l'autre. Ainsi, au sein d'une monocouche de nanoparticules d'argent ou d'or, à faible compacité, un comportement résistif est attendu alors qu'à plus forte

compacité un comportement métallique est attendu. Ceci s'explique par le couplage entre nanoparticules qui augmente quand la distance entre les centres métallique diminue.

1.3.3. Nanoparticules utilisées dans la thèse

Métal	Synthèse	Diamètre	Ligand	Sel précurseur	Dénomination
Cuivre	[1]	10 nm	C ₁₂ H ₂₃ NH ₂	CuCl(PPh ₃) ₃	{NC ₁₂ Cu _{10nm} }
Argent	[2]	5.9 nm	C ₁₂ H ₂₃ SH	Ag(NO ₃)PPh ₃	{SC ₁₂ Ag _{5.9nm} }
Argent	[2]	5.5 nm	C ₁₂ H ₂₃ SH	Ag(NO ₃)PPh ₃	{SC ₁₂ Ag _{5.5nm} }
Or	[3]	5.3 nm	C ₁₂ H ₂₃ SH	AuClPPh ₃	{SC ₁₂ Au _{5.3nm} }
Or	[4]	11 nm	C ₁₈ H ₂₃ NH ₂	{SC ₁₂ Au _{5.3nm} }+HAuCl ₄	{NC ₁₈ Au _{11nm} }

Tableau 1-5 : nanoparticules utilisées au cours de ce travail et condition de synthèse. Les références indiquées sont détaillées ci-après : [1] : [COURTY 2015]. [2] : [ANDRIEUX 2013 (1)]. [3] : [GOUBET 2011]. [4] : [GOUBET 2015].

Nous présentons ici les différents types de nanoparticules avec lesquelles nous avons travaillé durant cette thèse. Trois métaux ont été étudié à savoir, le cuivre l'argent et l'or. Pour obtenir les nanoparticules, quatre types de synthèses différentes ont été réalisées. Enfin, trois ligands différents ont été utilisés pour prévenir l'oxydation et la coalescence des nanoparticules. Dans le Tableau 1-5, ces informations sont résumées et la dénomination des nanoparticules est précisée.

Les nanoparticules obtenues sont caractérisées par Microscopie Electronique à Transmission et par spectroscopie UV-visible. Sur la Figure 1-8, les spectres optiques de nanoparticules de cuivre, d'argent et d'or sont représentés (Figure 1-8 (a)). Nous constatons que le maximum de la bande plasmon du cuivre se situe à 560 nm, celle de l'or à 520 nm et celle de l'argent 420 nm. La Figure 1-8 (b) et (c) montre respectivement l'image MET des nanoparticules d'argent et leur distribution en taille. Il en va de même pour l'or avec la Figure 1-8 (d) et (e) et pour le cuivre avec la Figure 1-8 (f) et (g). Il est intéressant de mettre en relation le Tableau 1-4 et la Figure 1-8 (a) et de constater que les maxima des bandes plasmon sont dans le même ordre. Il est intéressant de noter également que la dispersion en taille des nanoparticules utilisées ne dépasse jamais 8 % quelle que soit la synthèse utilisée. C'est cette caractéristique qui va favoriser l'assemblage de nanoparticules. Par ailleurs, remarquons également que la position des maxima de la bande plasmon, varie conformément à ce qui était attendu au Tableau 1-4.

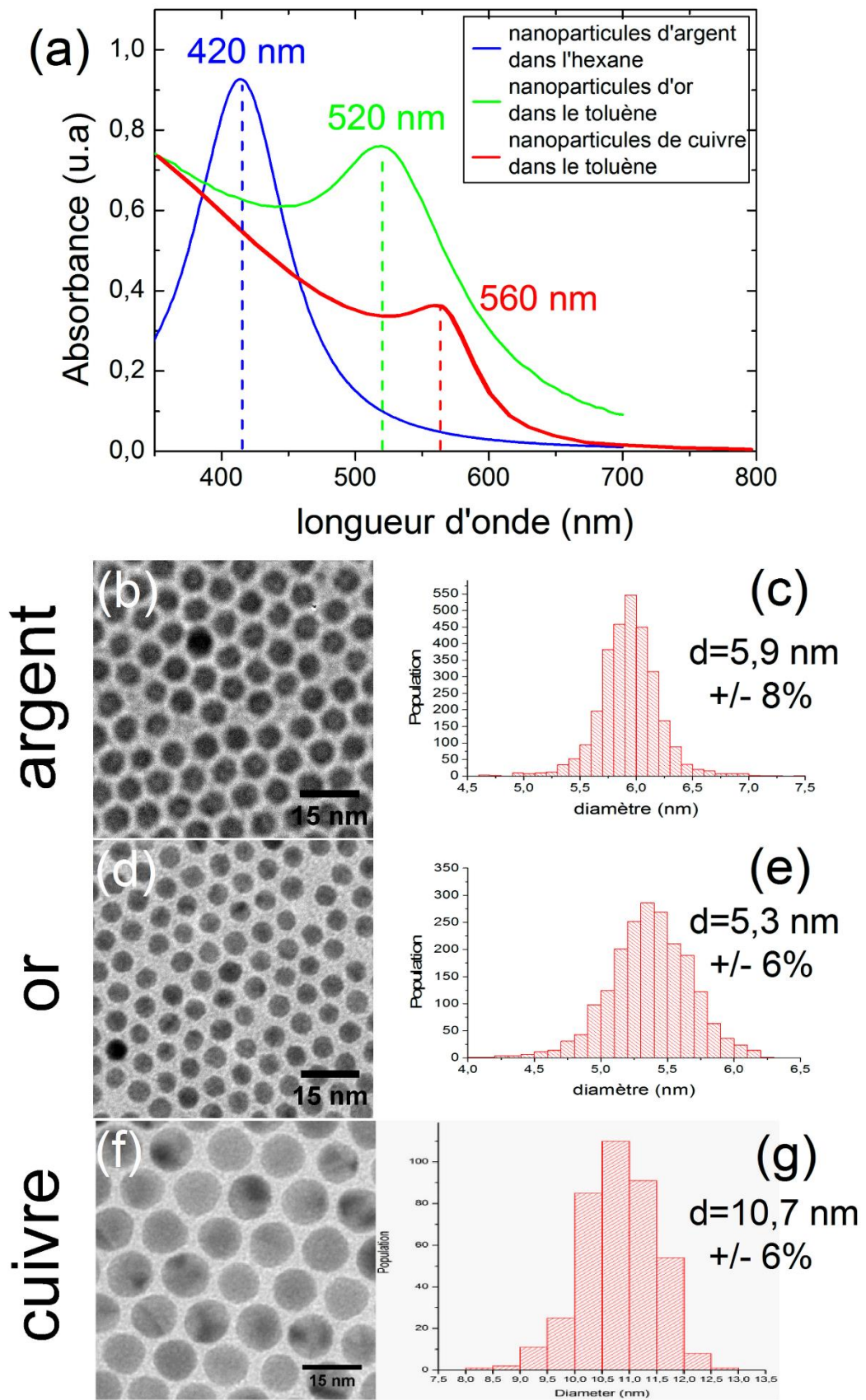


Figure 1-8 : (a) Spectre UV-visible des nanoparticules de cuivre, d'argent et d'or. (b), (d) et (f) image MET des nanoparticules correspondantes. (c) et (e) et (g) histogrammes de distribution en taille correspondante

1.4. De la nanoparticule au supracristal

1.4.1. Qu'est-ce qu'un supracristal ?

1.4.1.1. Définition et exemple

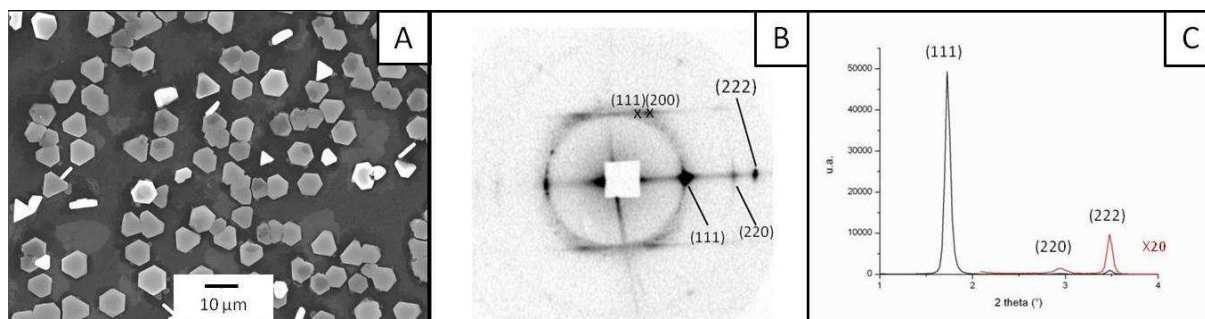


Figure 1-9 : Image reproduite à partir de la thèse de A. Andrieux [ANDRIEUX 2013 (1)]. A : image MEB de supracristaux de nanoparticules d'argent. B : clichés de SAXRD et C : diffractogrammes θ - 2θ des mêmes supracristaux.

Par définition, un supracristal est un assemblage organisé sur de longues distances de nanoparticules présentant une figure de diffraction des rayons X discrète aux petits angles (SAXRD) [COURTY 2001]. En effet, la formule de Bragg, relie l'angle de diffraction, θ , à la distance interparticule, d , en fonction de la longueur d'onde, λ et s'exprime ainsi :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (1.10)$$

Pour des cristaux de nanoparticules, l'angle de diffraction sera donc plus faible que pour des cristaux d'atomes. Par conséquent, les figures de diffraction obtenues montreront à la fois des angles de diffractions correspondant aux plans atomiques des nanoparticules et des angles de diffractions correspondant aux plans des nanoparticules. Nous nous intéresserons seulement à ces derniers, comme cela est montré sur la Figure 1-9.

Les supracristaux présentés sur la Figure 1-9 sont facettés et s'approchent de l'image attendue d'un cristal. Cependant, la structure cristalline du supracristal ne conduit pas systématiquement à une morphologie particulière. Ainsi, dans de très nombreux cas, les supracristaux se présentent sous forme de films épais mais comportant néanmoins une organisation à longue distance [PILENI 1998].

1.4.1.2. Obtention de supracristaux

Les supracristaux sont obtenus à partir de nanoparticules dispersées dans un solvant. Dès lors, il est naturel de s'interroger sur l'influence du solvant, des nanoparticules, de la température mais également des conditions dans lesquelles le dépôt est effectué. Ainsi, au laboratoire de nombreuses méthodes de dépôt ont été développées et les supracristaux ainsi obtenus ont été caractérisés.

1.4.1.2.1. Dépôt de gouttes

La première d'entre ces méthodes est également la plus simple. Il s'agit de déposer une ou plusieurs gouttes de la solution de nanoparticules sur le substrat désiré. Cette méthode présente l'avantage de la simplicité mais possède néanmoins des inconvénients. Tout d'abord, le dépôt n'est pas homogène [PILENI 1998] et présente la structure classique du « coffee ring » avec un anneau extérieur riche en supracristaux et un centre moins pourvu en nanoparticules [DEEGAN 2000]. Un autre inconvénient vient de l'évaporation rapide du solvant qui ne favorise pas la formation de supracristaux très étendus. Par conséquent, certains supracristaux formés seront trop petits pour notre étude.

1.4.1.2.2. Méthode de formation d'interface

Cette méthode consiste à laisser une solution de nanoparticules au repos au sein d'une atmosphère saturée par les vapeurs du solvant utilisé. Pour cela, la partie basse d'un dessiccateur est remplie du solvant utilisé et la solution de nanoparticules est placée dans le dessiccateur dans un godet dont le diamètre est suffisamment grand pour éviter les effets de bord. Au bout de plusieurs jours, à l'interface entre l'atmosphère saturée et le solvant se forme un film de nanoparticules constitué de supracristaux. Par ailleurs dans le fond du godet des supracristaux ont précipité [PORTALES 2012]. Cette méthode est plus longue mais permet d'obtenir des supracristaux très grands ($>10\mu\text{m}$). Les supracristaux sont déposés sur le substrat au moyen d'un anneau de tungstène qui permet de récupérer le film formé au niveau de l'interface et de le déposer sur le substrat. Un papier absorbant est placé sous le substrat pour drainer le liquide excédentaire.

1.4.1.2.3. Méthode par immersion

Cette fois-ci, l'idée n'est pas de récupérer les supracristaux formés à l'interface mais ceux qui se déposent au fond [ANDRIEUX 2013 (2)]. Pour ce faire, nous utilisons le montage décrit sur la Figure 1-10 : (a). Le substrat est placé au fond d'un godet dans lequel 300 μL de solution de nanoparticules va être injectée. La concentration de cette solution en atomes métalliques est généralement égale à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. L'enceinte est placée sous flux d'azote pour prévenir la destruction des nanoparticules et un système de circulation d'eau permet de contrôler la température. La solution est laissée à évaporer toute la nuit puis le substrat est récupéré. Cette méthode permet d'obtenir des supracristaux bien facettés et larges. Une image par microscopie électronique à balayage du résultat d'un dépôt par immersion dans l'hexane est représentée sur la Figure 1-9. A.

1.4.1.2.1. Méthode par immersion inclinée

Cette méthode s'inspire des deux méthodes précédentes et a été développée pendant ma thèse en collaboration avec L. Chapus. Elle a déjà été utilisée précédemment pour obtenir des assemblages binaires de nanoparticules [SHEVCHENKO 2006]. Un godet est placé sur un support incliné dans une enceinte dont l'atmosphère est saturée par le solvant. Après trois jours, le godet est retiré de l'enceinte et placé sous azote pour permettre l'évaporation du solvant. Le godet est incliné, comme cela est représenté sur la Figure 1-10 (b), de façon à ce que le film qui se forme dans la méthode par interface puisse être collecté quand le solvant s'évapore. Le film se déposera sur la partie haute du substrat. De plus, les supracristaux qui tombent au fond de la solution se déposeront sur la partie basse du substrat. Nous collectons ainsi plus de supracristaux que par les deux autres méthodes.

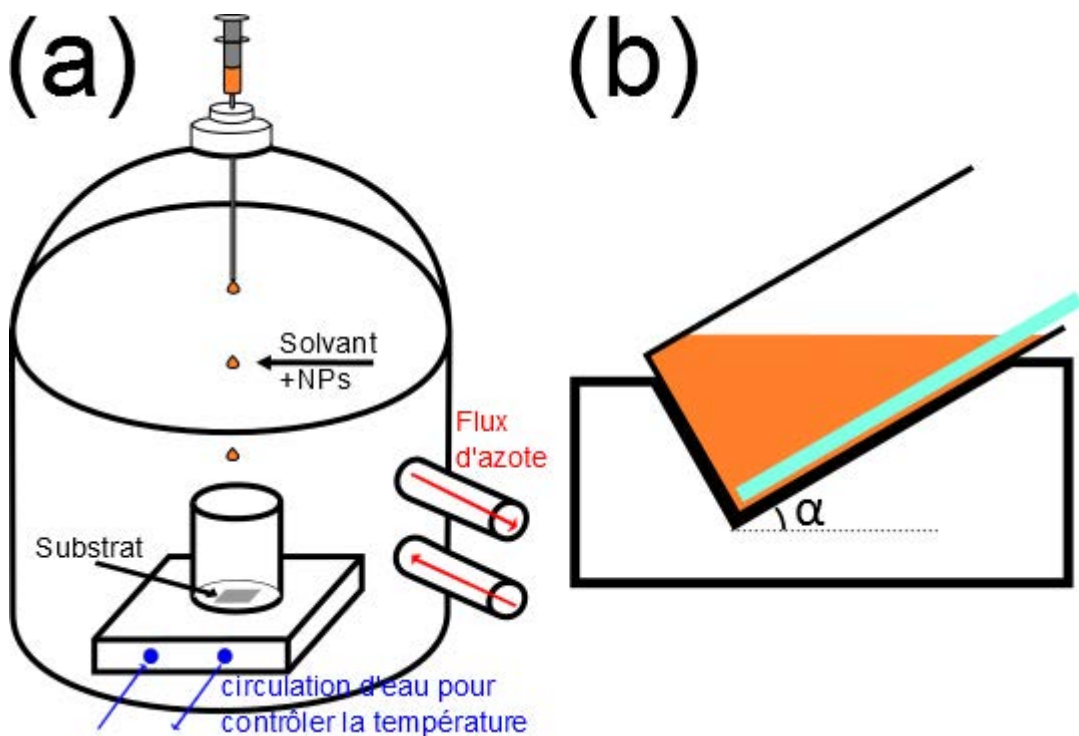


Figure 1-10 : (a) schéma du montage de dépôt par immersion. La circulation permet de régler la température. Le substrat est récupéré après évaporation totale. (b) schéma du montage de dépôt par immersion inclinée. α peut valoir 30°, 45° ou 60°. Le montage est placé dans une enceinte dont l'atmosphère est saturée par la vapeur du solvant. Le substrat est récupéré après évaporation totale.

1.4.1.2.2. Dépôt DEG et dépôt EG

Ce type de dépôt s'appuie sur l'utilisation d'un mauvais solvant pour les nanoparticules sur lequel la solution de nanoparticules sera déposée. Cette méthode a déjà été utilisée par Murray pour former des binaires de deux types de nanoparticules. [MURRAY 2013]. Deux solvants ont été retenus pour jouer le rôle de mauvais solvant : le diéthylène glycol (DEG) ou l'éthylène glycol (EG). Le mauvais solvant est placé dans un godet en Teflon puis une goutte

d'une solution de nanoparticules dans l'hexane est déposée à la surface du mauvais solvant. Après évaporation, le film qui s'est formé à l'interface est récupéré avec un anneau de tungstène puis déposé sur le substrat. Le substrat est posé sur du papier absorbant de façon à permettre l'évacuation du solvant excédentaire par capillarité, comme cela est décrit sur la Figure 1-11.

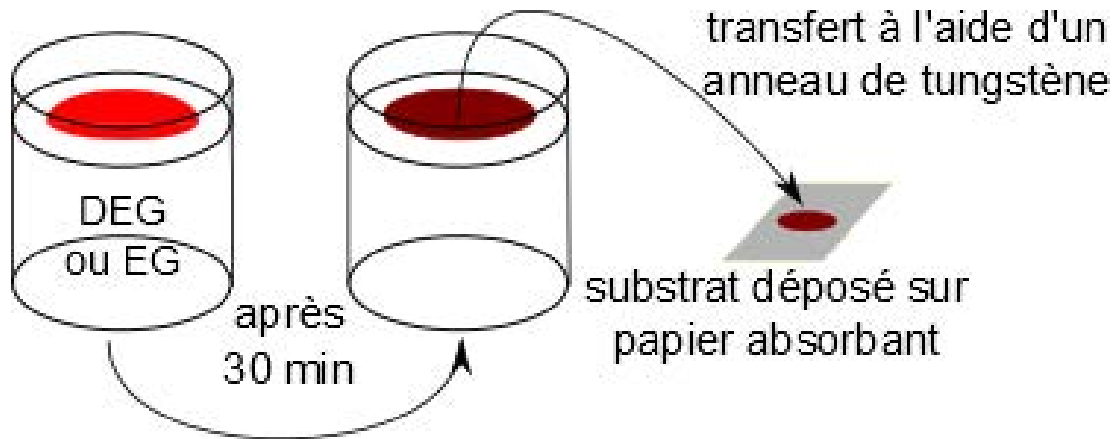


Figure 1-11 : schéma d'un dépôt DEG ou EG. La solution est laissée à sécher pendant 30 minutes avant de transférer le film formé sur un substrat déposé sur du papier absorbant. Le substrat doit être plus petit que le diamètre de l'anneau utilisé pour le transfert du film

1.4.1.3. Influence du solvant

Comme nous l'avons vu au travers des différentes méthodes de dépôt, les nanoparticules sont systématiquement dispersées dans un solvant. Or ce solvant va jouer un rôle dans la croissance des supracristaux en solution. Les deux principaux que nous utilisons sont l'hexane et le toluène. Le comportement des nanoparticules, que nous utilisons au sein de ces solvants, a été étudié par Courty *et al* [Courty 2011]. Des simulations de types Monte Carlo ont été réalisées ainsi que des observations expérimentales du comportement des nanoparticules dans les deux solvants. Ainsi, l'hexane se comporte comme un meilleur solvant pour les nanoparticules car il est capable de mieux solubiliser individuellement chaque nanoparticule. Cela se comprend par la grande ressemblance entre les chaînes de dodecanethiol (modélisées par le dodécane) qui habille les nanoparticules et l'hexane. Ceci est mis en évidence à l'aide des paramètres de Hildebrand [BARTON 1983] de chaque solvant. Ce paramètre, noté δ_H , est défini par la formule suivante :

$$\delta_H = \sqrt{\frac{\Delta H_v - R_{gp}T_a}{V_m}} \quad (1.11)$$

Où ΔH_v est l'enthalpie de vaporisation du composé, V_m le volume molaire et R et T ont leur signification habituelle. Cette valeur correspond à la racine carrée de l'énergie volumique de cohésion molaire et donc rend compte des forces de Van der Waals présentes au sein du

solvant considéré. Dans le Tableau 1-6, nous voyons que les paramètres de l'hexane et du dodécane sont très proches comparativement au toluène.

Solvant	dodecane	(9Z)-octadécène	hexane	toluène
δ_H	1.6 MPa ^{0.5} *	1.28 MPa ^{0.5} **	1.49 MPa ^{0.5} *	1.82 MPa ^{0.5} *

*Tableau 1-6 : Paramètres de Hildebrand du dodécane qui modélise l'habillage des molécules par le dodecanethiol ou la dodecylamine, du (9Z)-octadécène qui modélise l'habillage des molécules par l'oleylamine et des deux solvants utilisés : l'hexane et le toluène. * [BARTON 1983] ** calculé à partir des données de ChemSpider et de la formule (1.11).*

Or dans la théorie de la solubilité proposée par Hildebrand, la solubilité, s , augmente quand la différence des paramètres de Hildebrand, δ_H , au carré diminue.

Comparativement à l'hexane qui a un comportement dispersif vis-à-vis des nanoparticules, le toluène aura tendance à favoriser une attraction mutuelle des nanoparticules en solution. Dès lors, nous nous attendons à ce que la croissance des supracristaux dans le toluène se produise de façon homogène alors que dans l'hexane elle doit se produire de façon hétérogène. Ainsi, nous voyons que le choix du solvant aura une importance primordiale au niveau de la formation des supracristaux. Cette influence du solvant sera approfondie dans la partie 1.4.1.6.1 relative à l'organisation des supracristaux.

L'effet de la température d'ébullition joue également un rôle important [COURTY 2011] comme détaillé dans le paragraphe suivant.

1.4.1.4. Influence de la température

Nous venons de voir que la température peut avoir une influence sur la formation de supracristaux puisque la vitesse d'évaporation joue un rôle important. En tenant compte de cette observation, il est attendu qu'en ralentissant l'évaporation et donc en abaissant la température, les nanoparticules s'organisent de mieux en mieux. Cependant, il a été constaté que, à 15°C, en utilisant la méthode de dépôt par immersion, la structure cristalline tridimensionnelle est désordonnée. [COURTY 2011]. En effet, quand la température est trop basse, les nanoparticules n'ont pas assez d'énergie pour pouvoir passer d'une structure cristalline à l'autre et leur assemblage conduit donc à un mélange hétérogène de différentes structures cristallines. En revanche, en augmentant la température à 25°C, le toluène et l'hexane conduisent à la formation de structures cubiques face centrée. Enfin à 50°C, la structure obtenue pour les deux solvants est de type cubique centrée. La température du substrat peut jouer un rôle également dans la façon dont une goutte s'évapore [HARMAND 2015] et peut conduire à la formation de différents motifs à la surface du substrat. Lors de notre étude, nous n'avons pas fait varier la température lors de dépôt de goutte mais cette variabilité peut être mise à profit pour modifier la disposition des supracristaux à la surface du substrat.

1.4.1.5. Le rôle du ligand

Le ligand habillant les nanoparticules joue également un rôle primordial dans leur organisation. En effet, l'inter-digitation des ligands assure la cohésion du supracristal et permet ainsi la stabilisation d'une forme cristalline. Le rôle joué par le ligand a été étudié pour différentes longueurs de chaînes carbonées. Ainsi, il a été montré que des variations de longueurs de chaînes très faibles entraînaient un changement de structure cristalline [COURTY 2010]. De plus, lors de la formation des supracristaux, une certaine quantité de thiol reste piégé au sein des supracristaux, puis s'évapore avec le temps [COURTY 2013].

1.4.1.6. Caractérisation des supracristaux

1.4.1.6.1. Organisation

solvant	T _{eb}	P _{vap} (à 20°C)	T _{dépôt}	système cristallin
hexane	69 °C	17600 Pa	25 °C	cubique face centrée
			50 °C	cubique centré
octane	126 °C	1330 Pa	25 °C	hexagonal compact
			50 °C	cubique centré
dodécane	216 °C	12 Pa	25 °C	hexagonal compact
			50 °C	cubique centré
toluène	111 °C	2900 Pa	25 °C	cubique face centrée
			50 °C	cubique centré

Tableau 1-7 : système cristallin obtenu lors d'un dépôt par immersion selon la température de dépôt et le solvant utilis.

L'organisation à longue distance est vérifiée par SAXRD. Il a été observé que la structure cristalline de l'arrangement de nanoparticules dépend de la nature du solvant dans lequel elles sont dispersées [COURTY 2011]. Ainsi, il a été montré que dans le dodécane, l'octane, le toluène et l'hexane, les comportements ne sont pas les mêmes à température ambiante. Pour l'octane et le dodécane à température ambiante (25°C), un dépôt par la technique dite d'immersion conduit à la formation de structures de type hexagonal compact. Pour l'hexane et le toluène, les structures obtenues sont de types cubiques faces centrées. En revanche à plus haute température (50°C), quel que soit le solvant utilisé parmi les quatre cités plus haut, les nanoparticules sont organisées au sein du supracristal en un réseau cubique centré. Ces résultats sont résumés dans le Tableau 1-7.

1.4.1.6.2. Résistance mécanique

La résistance mécanique des supracristaux a été étudiée par Yan *et al.* L'auteur et son équipe ont formé des supracristaux par la méthode dite de formation d'interface (1.4.1.2.2). Dans un premier temps, les supracristaux formés à l'interface sont déposés sur une grille de microscopie électronique à transmission percée de trou de 2.6 μm de large. Ils ont ainsi pu mesurer le Module d'Young des supracristaux situés au-dessus des trous par nanoindentation, à l'aide d'un microscope à force atomique, selon la taille des nanoparticules qui le constituent [YAN 2013]. Dans un second temps, les supracristaux récupérés au fond du godet ont été déposés sur un substrat de silicium. Ils ont été étudiés de la même façon que ceux formés à l'interface. Les supracristaux obtenus à l'interface ont un module d'Young 20 fois plus faibles que ceux précipités. Cela montre que les propriétés mécaniques des supracristaux proviennent non seulement de leur constitution mais également de la façon dont ils ont été obtenus.

1.4.1.6.3. Stabilité

Durant sa thèse au LM2N, A. Andrieux a étudié notamment la résistance vis-à-vis de l'oxydation des supracristaux. Pour ce faire, des assemblages bidimensionnels de nanoparticules ont été formés sur des grilles TEM. Ceux-ci ont été placés sous différentes atmosphères et observés à intervalles de temps réguliers. Cette étude a été réalisée pour des supracristaux d'or et d'argent [COURTY 2013]. Il a été constaté que les supracristaux d'argent habillés d'alcanethiol peuvent être gardés plusieurs semaines sous atmosphère d'azote mais s'oxydent en quelques jours une fois au contact de l'air. En revanche les supracristaux d'or, malgré des conditions extérieures fortement oxydantes (24h sous dioxygène pur et pression de vapeur saturante d'eau), ne semblent pas être oxydés. Cela confirme la meilleure stabilité vis-à-vis de l'oxydation des nanoparticules d'or que celles d'argent.

1.5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons commencé par une courte présentation du métal noble, de ces propriétés et de ces utilisations. Cela nous a permis notamment de présenter le modèle de Drude-Sommerfeld qui sera utilisé plus en détail dans le prochain chapitre. Suite à cela, nous avons vu comment il était possible de former des nanoparticules constituées de ces métaux. Deux types de méthodes ont été présentés : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Ces dernières ont été détaillées car ce sont celles-ci qui seront utilisées dans la suite de ce travail. Ensuite nous avons discuté comment le confinement des électrons au sein d'un volume réduit de métal conduit à une évolution des propriétés optiques et électroniques des nanoparticules. L'apparition d'un plasmon de surface localisée d'une nanoparticule a été

discutée ainsi que les différents facteurs qui influent sur la position et l'intensité du pic plasmon. Au sein de des chapitres de cet ouvrage, nous nous intéresserons à des nanoparticules d'argent, d'or ou de cuivre assemblées à trois dimensions. De fait, nous avons passé en revue les différentes méthodes d'obtention de supracristaux à partir d'une solution de nanoparticules. L'influence de différents paramètres sur leur formation a été discutée et certaines propriétés qui les définissent comme un matériau à part ont été mises en évidence.

Au cours des deux prochains chapitres, nous nous focaliserons sur l'étude de propriétés optiques. Par la suite, au chapitre quatre, nous examinerons les propriétés de conduction des supracristaux. Enfin, le chapitre cinq mettra en avant la formation des supracristaux en solution suivie par microscopie holographique.

Chapitre 2 : Propriétés optiques de supracristaux de métaux nobles

Ces dernières années, une très grande attention a été portée à la compréhension et aux applications potentielles de nano-objets. Parmi celles-ci, un grand nombre concerne leurs interactions avec la lumière. Ainsi, il a pu être réalisé des cristaux photoniques [ZHAO 2003], des guides optiques [NOVOTNY 2012] ou encore des dispositifs électroluminescents [WILNER 2000]. Par ailleurs, au sein du laboratoire de nombreuses thèses [MAILLARD 2002], [PINNA 2001] (pour ne citer qu'elles) et un certains nombres d'articles [PETIT 1997], [PILENI 2012] ont discuté les propriétés optiques d'assemblées de nanoparticules (organisées ou non). Ce chapitre s'inscrit donc dans la continuité des travaux réalisés précédemment. Au cours de ce chapitre, nous allons tout d'abord mettre en évidence les paramètres qui peuvent influencer le comportement optique des supracristaux. Nous présenterons ensuite l'étude expérimentale ayant été réalisée, le modèle théorique que nous avons développé puis la comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux issus du modèle. Nous nous intéresserons tout particulièrement au cas de supracristaux d'argent mais les résultats obtenus avec des supracristaux d'or et de cuivre seront également présentés de façon à pouvoir comparer l'évolution des propriétés optiques en fonction du matériau étudié.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les supracristaux constituent un matériau nanostructuré. Celui-ci peut être vu comme un assemblage ordonné de nanoparticules et dès lors il sera intéressant de comparer ses propriétés à celles des nanoparticules isolées. Toutefois, il peut également être décrit comme un matériau à part entière auquel cas il sera plus intéressant de faire le lien avec les propriétés de cristaux. Ces deux approches vont nous être utiles pour caractériser les propriétés optiques du supracristal.

2.1. Objet de l'étude

L'objet typique que nous allons étudier tout au long de ce chapitre est un supracristal. Plus particulièrement, un supracristal isolé, d'épaisseur uniforme dont la surface dépasse $1 \mu\text{m}^2$. Cette surface est relative à la surface qui est sondée lors des études optique et de spectroscopie Raman, comme cela sera détaillé par la suite. Ce supracristal est constitué de nanoparticules d'argent synthétisées par réduction d'un sel de $\text{AgNO}_3\text{PPh}_3$ par du Tert-ButylAmine Borane à 160°C en présence de 1-dodecanethiol sous atmosphère d'azote. Cette synthèse a été mise au point par A. Andrieux durant sa thèse [ANDRIEUX 2013 (1)] et a été présentée plus en détail au chapitre 1. Nous obtenons ainsi, après purification et sélection en taille, des nanoparticules d'argent ayant un diamètre de 5 à 7 nm selon la quantité de 1-dodecanethiol introduite avec une dispersion en taille inférieure à 8%. La Figure 2-12 montre une image par Microscopie Electronique à Transmission de nanoparticules d'argent obtenues après la sélection en taille ainsi que la distribution de taille correspondante. Il est à noter que dans la solution de

nanoparticules un certain nombre de plus petites nanoparticules sont présentes. Cependant celles-ci n'empêchent pas la formation de supracristaux du fait de la ségrégation en taille.

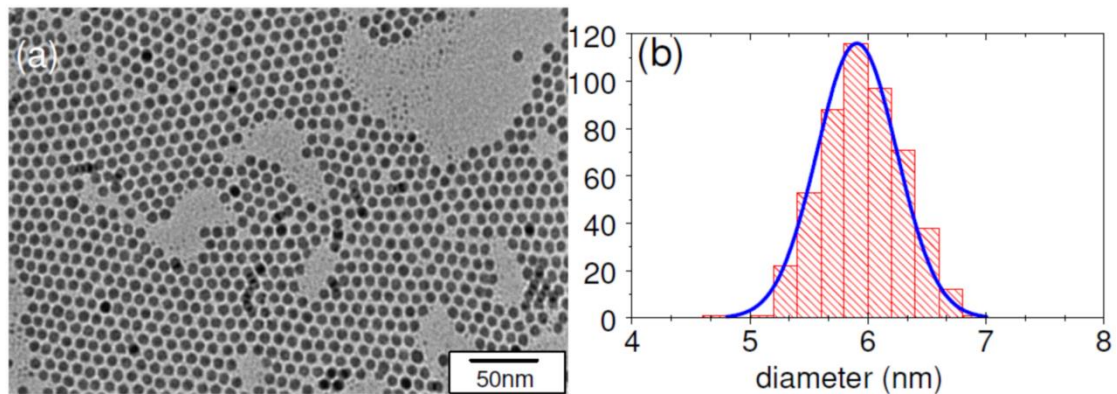


Figure 2-12 : (a) Image MET de nanoparticules d'argent (b) distribution de taille associée. Les nanoparticules présentées ici ont un diamètre de 5,9 nm avec un écart type de 5,1 %

Les supracristaux sont obtenus par différentes méthodes, présentées succinctement sur la Figure 2-13, selon l'épaisseur souhaitée. Ainsi, pour les épaisseurs les plus fines (entre 1 et 5 couches), la méthode privilégiée sera la méthode de croissance à l'interface entre un mauvais solvant pour les nanoparticules (en l'occurrence le diéthylène glycol) et un bon solvant (ici l'hexane). Pour obtenir des supracristaux plus épais (jusqu'à une quinzaine de couches), il est possible de remplacer le diéthylène glycol par de l'éthylène glycol. Dans ces deux cas, le transfert des supracristaux vers le substrat se fait avec un anneau de tungstène permettant de récupérer l'interface qui est alors déposée sur le substrat. Du papier absorbant, placé sous le substrat, permet l'évacuation du liquide en excès.

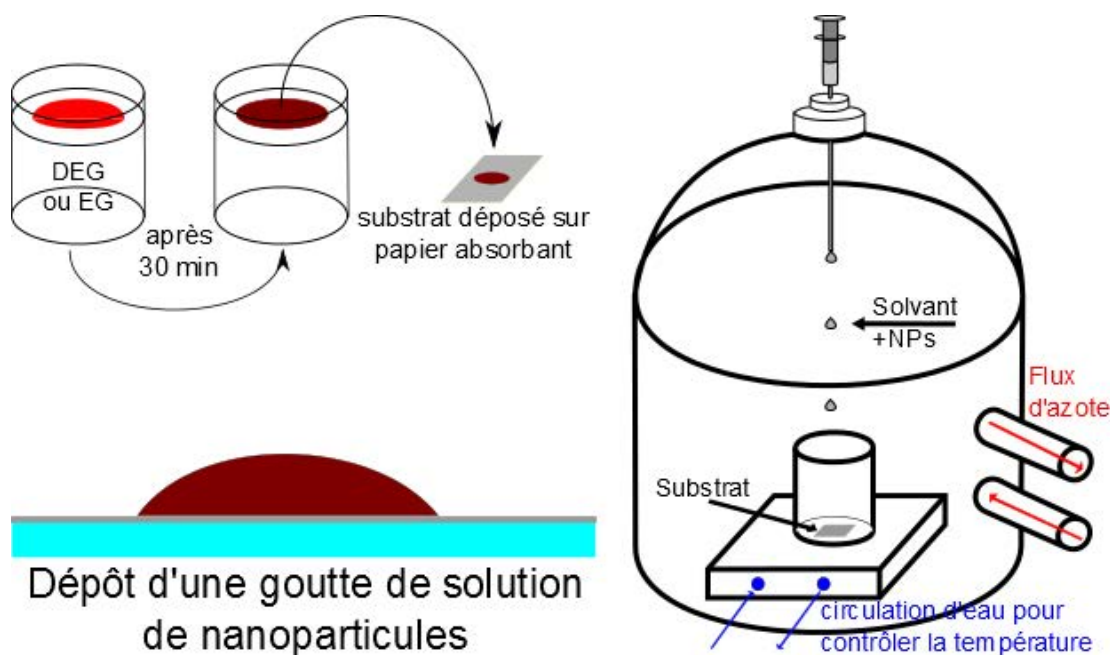


Figure 2-13 : (a) schéma d'un dépôt de type DEG / EG. (b) schéma d'un dépôt de goutte. (c) schéma d'un dépôt par immersion

De façon à augmenter encore l'épaisseur, il est possible de déposer une goutte de toluène contenant les nanoparticules sur le substrat d'étude. Les supracristaux étudiés se forment alors préférentiellement à proximité des bords de la goutte. Enfin, la méthode dite « par immersion » permet d'obtenir des supracristaux les plus épais. Un substrat est immergé dans une solution de nanoparticules au fond d'un godet un verre se situant dans une enceinte thermostatée ($T \in [10^{\circ}\text{C}; 50^{\circ}\text{C}]$) sous flux d'azote. La solution de nanoparticule est alors ajoutée et laissée à évaporer durant la nuit. Le solvant choisi peut être l'hexane, le toluène ou un mélange d'hexane et de toluène. Comme cela a été vu au chapitre 1, le choix du solvant modifie le mode de croissance des supracristaux. Pour chaque dépôt, la concentration en atomes d'argent au sein de la solution de nanoparticules a été choisie égale $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.1.1. Le supracristal et son environnement

Nous souhaitons étudier les propriétés optiques de supracristaux isolés. Cependant, il nous faut aussi tenir compte de la présence de ce substrat lors de l'étude. Ce substrat doit être transparent pour permettre une étude en transmittance et en réflectance. Il doit être également lisse pour ne pas avoir d'influence sur la croissance des supracristaux. Enfin, il doit être au moins légèrement conducteur pour permettre de vérifier l'organisation superficielle des supracristaux par HR-MEB. Nous avons donc choisi un substrat obtenu par évaporation de 10 nm de carbone à la surface d'une lame de verre pour réaliser notre étude.

Par ailleurs, le supracristal se trouve dans un environnement extérieur qui peut être l'air dans le cas de cette étude mais qui pourra ultérieurement être de l'eau pour les études d'électrorélectance du chapitre 4 (SECM).

2.1.2. Caractérisation des supracristaux

2.1.2.1. Microscopie Optique

L'utilisation de la microscopie optique permet de s'assurer, en première approche, que la réponse optique obtenue sera uniforme sur le supracristal. Ceci se traduit, en effet, par une couleur homogène du supracristal. Par ailleurs, en repérant précisément les supracristaux sous le microscope optique il sera par la suite plus aisé de les retrouver en microscopie à force atomique pour mesurer leur épaisseur. Nous obtenons ainsi une première information sur la morphologie des supracristaux et sur l'uniformité de leur épaisseur.

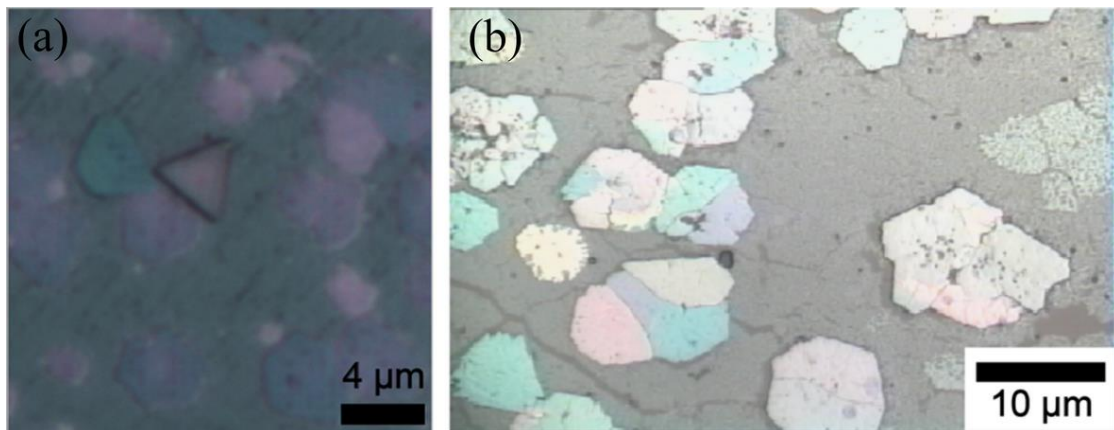


Figure 2-14 : Image par microscopie optique de supracristaux constitués de nanoparticules d'argent obtenu par immersion (a) et par dépôt de goutte (b).

Nous pouvons constater sur Figure 2-14 que les supracristaux mettent en avant des angles de 60° et 120° à leur sommet et peuvent se présenter sous la forme de triangles ou d'hexagones. Par ailleurs, leur couleur varie fortement allant du rose au vert jusqu'au gris métallique de l'argent. La couleur semble au premier abord varier en fonction de l'épaisseur, mais cela est difficile à affirmer clairement au vu des seules images optiques. Vérifier cette dépendance est le but de ce chapitre. Cette variation de couleur n'est pas sans rappeler celle observée par plusieurs autres groupes et notamment celui de Gwo. En effet, cet auteur avait observé une évolution de la couleur d'une multicouche de nanoparticules d'argent obtenue par une méthode dérivée de celle de Langmuir-Blodgett [GWO 2010], [HALAS 2011].

2.1.2.2. Microscopie Electronique à Balayage à Haute Résolution (MEB-HR)

La Microscopie Electronique à Balayage à Haute Résolution permet d'obtenir à la fois des informations sur la morphologie des supracristaux et sur leur structure superficielle. Ainsi, nous pouvons voir sur la Figure 2-15 que les supracristaux obtenus présentent des formes

mettant en avant une organisation à longue distance des nanoparticules. Il a été démontré par SAXRD (Small Angle X-Ray Diffraction) que la structure cristalline des supracristaux est de type cubique à faces centrées (cfc) [COURTY 2001]. Du fait de la présence d'un excès de matière organique dans les supracristaux, l'imagerie par microscopie électronique à balayage est rendue difficile et laisse des traces à la surface des supracristaux. Cet excès de matière provient du fait que le 1-dodecanethiol est ajouté en excès au sein des solutions de façon à prévenir la coalescence éventuelle des nanoparticules.

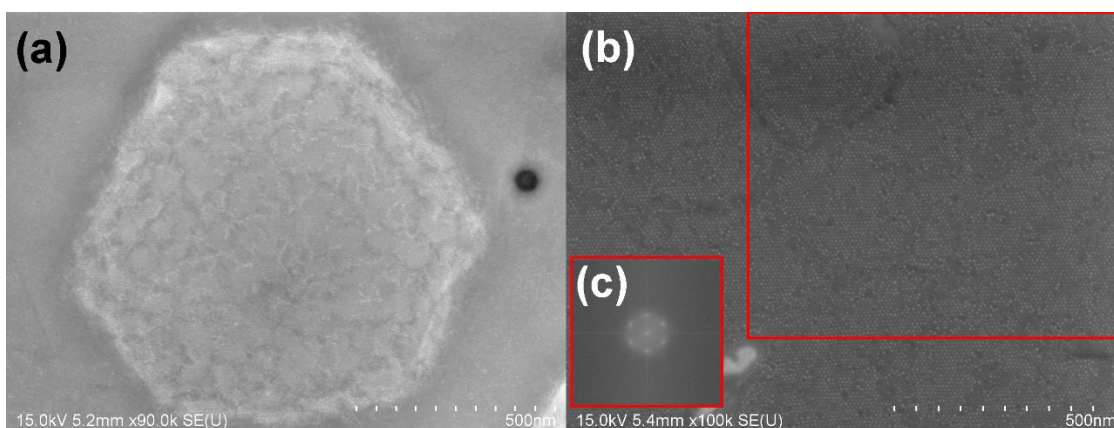


Figure 2-15 : Image HR-MEB (a) d'un supracristal. (b) de la surface d'un supracristal et (c) transformée de Fourier correspondant à la zone marquée en rouge sur (b)

2.1.2.3. Microscopie à Force Atomique (AFM)

Maintenant que nous savons que les supracristaux sont bien ordonnés, il nous faut nous assurer qu'ils sont suffisamment plans pour pouvoir être étudiés par microscopie optique. En effet, comme nous souhaitons mesurer l'évolution de la couleur de ces objets en fonction de leur épaisseur, h_{supra} , celle-ci doit présenter des variations les plus faibles possibles. De ce fait, nous avons imagé chaque supracristal étudié par Microscopie à Force Atomique (AFM). Ce type de microscopie, dite de champ proche, permet d'obtenir une image en topographie et donc de connaître l'épaisseur d'un objet. Une fois l'épaisseur connue, il sera possible de la relier au nombre de couches de nanoparticules qui constituent le supracristal par l'équation (2.12) :

$$h_{supra} = D_{NP} + (N_C - 1)(D_{NP} + d_{NP-NP}) \sqrt{\frac{2}{3}} \quad (2.12)$$

Où D_{NP} représente le diamètre de la nanoparticule, N_C le nombre de couche et d_{NP-NP} la distance entre deux nanoparticules. Le diamètre des nanoparticules est obtenu à partir de l'histogramme des hauteurs tracé à partir des clichés MET. La distance interparticule a été déterminé dans le cas du 1-dodecanethiol [WHITESIDES 1989] et vaut $1.9 \text{ nm} \pm 0.2 \text{ nm}$ [OUHENIA-OUADAHI 2016] ce qui est légèrement plus grand que la longueur de la molécule (1.6 nm). De façon à mesurer l'épaisseur du supracristal, la hauteur mesurée sur chaque point

appartenant au supracristal est reportée dans un histogramme de façon à obtenir une densité de hauteur comme cela est présenté sur la Figure 2-16.

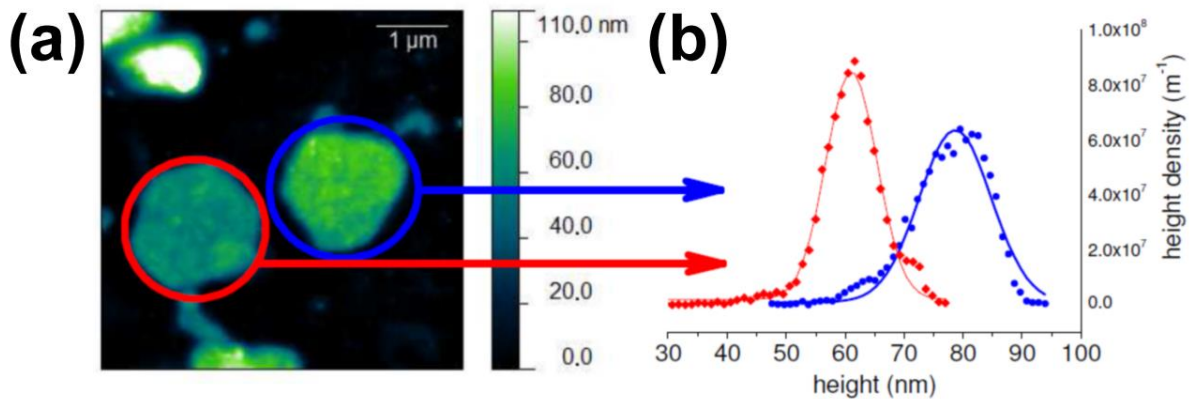


Figure 2-16 : (a) image AFM de deux supracristaux et (b) densités de hauteurs de ces supracristaux

Nous constatons, dès lors, que chaque supracristal est défini par une hauteur unique (la valeur centrale de la densité de hauteur) et sans équivoque et que l'écart à cette hauteur moyenne peut être calculé. Nous obtenons ainsi dans le cas du supracristal cerclé de rouge une hauteur de $60.8 \text{ nm} \pm 5.3 \text{ nm}$ pour des nanoparticules d'argent ayant pour diamètre 5.9 nm . Nous en déduisons que le nombre de couches est égal à 9.6 ± 0.9 couches. Cette mesure a été effectuée sur l'ensemble des supracristaux étudiés et l'imprécision sur la hauteur mesurée vaut en moyenne $9.1 \pm 5.8 \text{ nm}$. Nous en concluons que les supracristaux étudiés sont suffisamment uniformes en épaisseur pour que les mesures effectuées correspondent bien à celles d'un supracristal unique d'épaisseur définie.

Cette mesure, nous permet ainsi d'évaluer l'incertitude sur la hauteur du supracristal de façon à mieux appréhender les différences entre l'expérience et le modèle.

2.2. Etude expérimentale

2.2.1. Protocole

De façon à pouvoir obtenir la réponse optique de supracristaux uniques, nous avons tiré profit du spectromètre LABRAM confocal de la société Jobin-Yvon présent au laboratoire. En effet, celui-ci présente l'avantage de pouvoir analyser une très petite surface (de l'ordre de $1 \mu\text{m}^2$). Par ailleurs la présence d'une fibre optique empruntant une partie du chemin optique du laser nous donne un moyen d'obtenir la réponse en réflexion du supracristal, comme cela est indiqué sur la Figure 2-17 (a). D'autre part, une lampe située sous le porte échantillon permet d'illuminer l'échantillon en transmission et ainsi de venir collecter la lumière transmise par un supracristal unique.

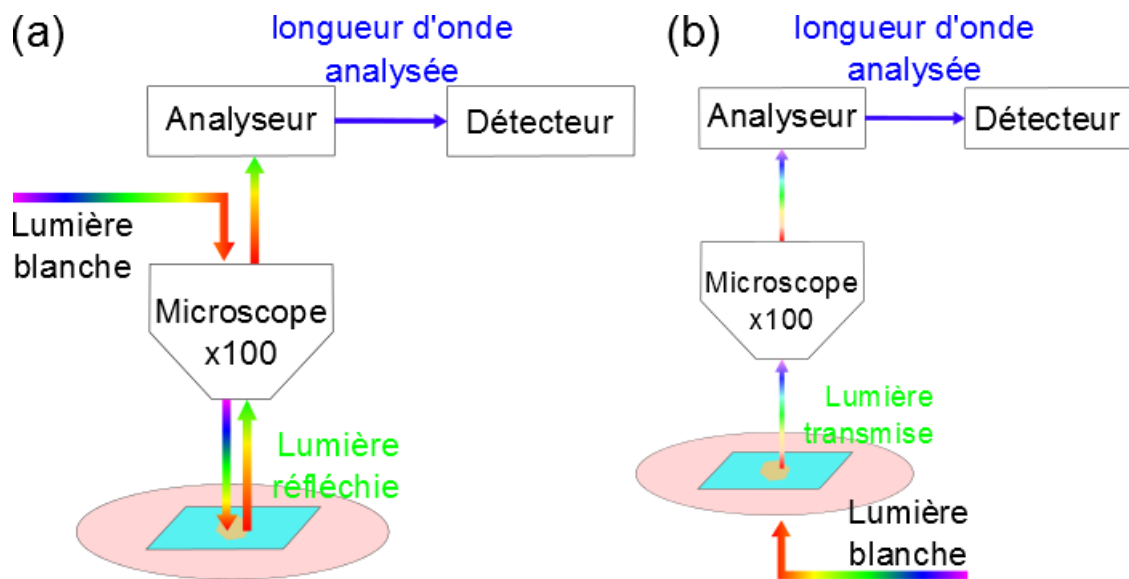


Figure 2-17 : schéma expérimental du montage permettant de mesurer la réponse optique d'un supracristal unique (a) en réflexion et (b) en transmission

Ainsi, les spectres en réflexion sont acquis en 1 seconde et moyennés sur 10 acquisitions et pour les spectres en transmission l'acquisition se fait en 30 secondes moyennés 1 fois. Cette différence s'explique par la différence d'intensité lumineuse entre les deux lampes. Dans chaque cas, un objectif PLN 100 de chez Olympus a été utilisé avec un réseau de 600 traits et un trou confocal de 300 μm . Il est à noter que l'utilisation d'un spectromètre Raman nous impose de garder le filtre notch, éliminant la raie Rayleigh du laser, de manière à être sûr du chemin optique (voir chapitre 3). Par conséquent, les longueurs d'onde situées aux alentours de 633 nm ne seront pas enregistrées et devront être déduites par continuité du spectre optique. Par ailleurs, du fait de l'utilisation d'un réseau de 600 traits, chaque mesure effectuée entre 450 nm et 850 nm (ce qui correspond à la gamme dans laquelle le spectromètre est sensible) donne lieu à trois spectres qu'il faut ensuite recombinaisonner en un seul pour obtenir le spectre complet entre 450 nm et 850 nm. Pour effectuer cette reconstruction, nous procédons de la façon suivante dont les étapes sont reproduites dans la Figure 2-18 :

- Sur la Figure 2-18 (a) les données expérimentales brutes du signal réfléchi sont reproduites.
- Sur la Figure 2-18 (b), nous construisons le spectre en réflectance à partir des données brutes. Pour ce faire, le signal acquis sur un supracristal est divisé :
 - par celui obtenu en l'absence de nanoparticules (substrat nu) pour la transmission (Figure 2-18 : (a) et (b)).
 - par celui obtenu sur de l'aluminium, corrigé du coefficient de réflexion de l'aluminium pour la réflexion (coefficient de réflexion de 0.9).
- Sur la Figure 2-18 (c), la zone située autour de 633 nm est reconstruite de façon à lisser la zone masquée par le notch du spectromètre Raman.

- Sur la Figure 2-18 (d), les spectres sont réajustés les uns par rapport aux autres de façon à assurer la continuité du spectre optique et recombinaés en un seul
- Sur la Figure 2-18, un filtre par moyenne glissante est appliqué pour réduire le bruit ($y_n = \sum_{i=1}^{15} y_{n-8+i}$, Figure 2-18 : (e))

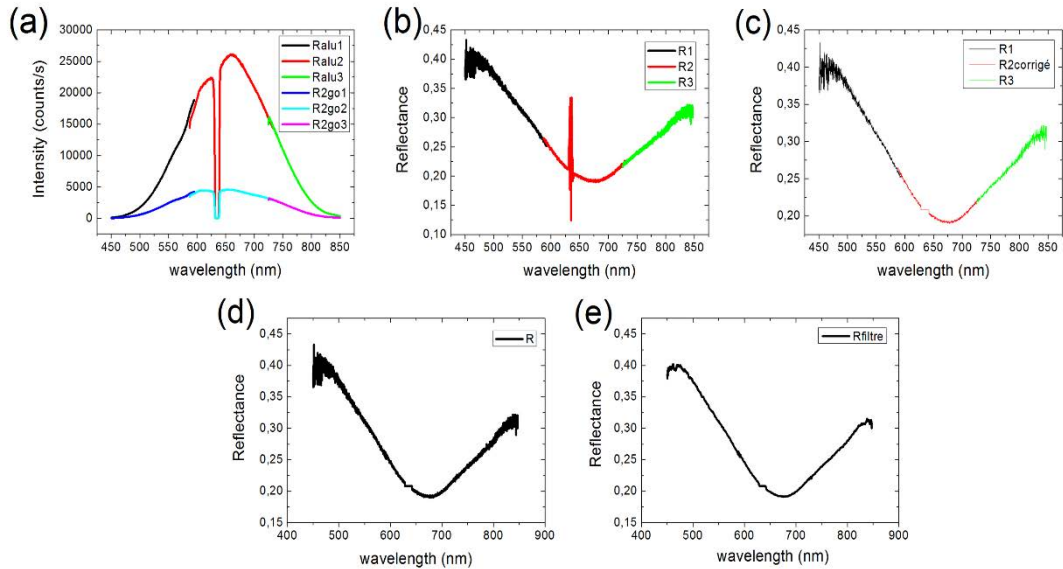


Figure 2-18 : Les différentes étapes de la procédure ((a) à (e)) permettant d'obtenir un spectre en réflectance à partir des données expérimentales recueillies. Chaque étape est décrite dans le paragraphe précédent.

Cette procédure est réalisée entièrement par une procédure Matlab de façon à éviter tout biais expérimental.

2.2.2. Grandeurs mesurées

Les deux grandeurs mesurées ici sont la réflectance, R , et la transmittance, T , valant respectivement :

$$R = \frac{I_R}{0.9I_{Alu}} ; T = \frac{I_T}{I_{0,T}} \quad (2.13)$$

Dans l'expression (1.6), I_R est l'intensité lumineuse collectée après réflexion sur un supracristal, I_{Alu} est celle collectée après collection sur un film d'aluminium, I_T celle transmise à travers un supracristal et $I_{0,T}$ celle transmise à travers le substrat sans nanoparticules (généralement une zone loin du dépôt). Le facteur 0.9 correspond au fait que l'aluminium a un coefficient de réflexion de 0.9 dans la zone gamme de longueur d'onde considérée. De ces deux grandeurs, nous en déduisons l'absorbance d'un supracristal :

$$A = 1 - R - T \quad (2.14)$$

Cette grandeur sera également utilisée pour comparer les résultats expérimentaux avec le modèle théorique dans la suite.

2.2.3. Influence de l'épaisseur du supracristal

2.2.3.1. Réflectance

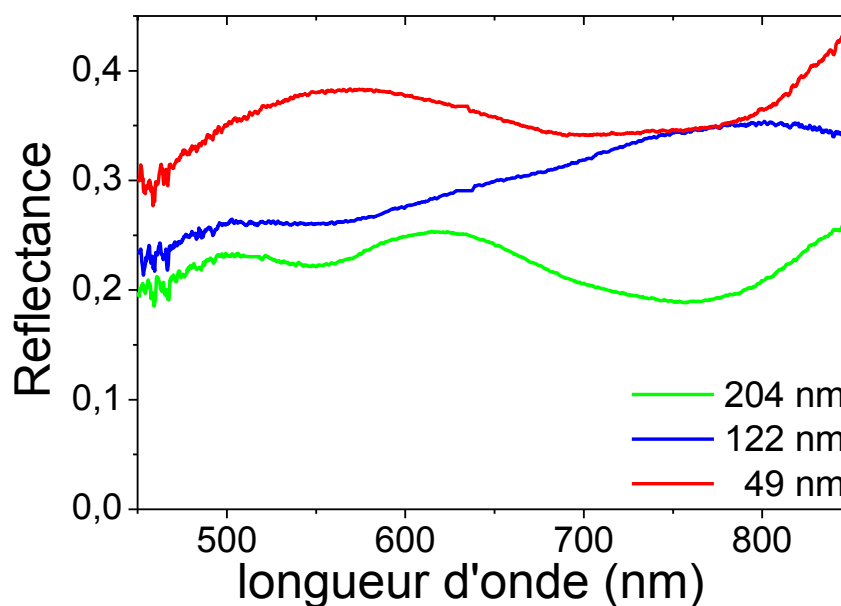


Figure 2-19 : Spectre en réflectance de supracristaux d'épaisseurs différentes obtenus sur des nanoparticules d'argent de 5.9 nm de diamètre habillées de 1-dodecanethiol.

Pour la réflectance, nous nous attendons à une augmentation de l'intensité réfléchie avec l'épaisseur. En effet, le supracristal peut être vu comme un empilement de plans de nanoparticules, chaque plan étant partiellement réfléchissant. Ainsi, l'ajout d'une nouvelle couche de nanoparticules va augmenter à la fois l'épaisseur du supracristal mais également la quantité de lumière réfléchie. Par ailleurs, la lumière réfléchie par chaque plan de nanoparticules va pouvoir interférer avec celle réfléchie par les autres plans. Ainsi, nous nous attendons à observer l'apparition d'oscillations dans le spectre optique quand l'épaisseur augmente. Celles-ci correspondent à des interférences constructives et destructives selon l'épaisseur du supracristal et la longueur d'onde étudiée. Nous constatons, sur les spectres en réflectance présentés à la Figure 2-19, qu'il y a bien des oscillations présentes pour les plus grandes épaisseurs. Cependant, la réflectance diminue lorsque l'épaisseur augmente quelle que soit la longueur d'onde. Cela est probablement dû au fait qu'un plan de nanoparticules ne fait pas que

réfléchir de la lumière, il en absorbe une partie. Par conséquent, nous nous attendons par la suite à observer un seuil d'épaisseur au-delà duquel la lumière ne pénètre plus de manière efficace à l'intérieur du supracristal. Cette épaisseur devrait, a priori, dépendre de la longueur d'onde.

2.2.3.1. Transmittance

En ce qui concerne la transmittance, les observations attendues sont légèrement différentes. En effet, nous ne devrions pas observer d'interférences car elles résulteraient de deux réflexions à l'intérieur du supracristal, ce qui devrait être largement négligeable devant l'intensité transmise. Par ailleurs, la quantité de lumière transmise devrait diminuer avec l'épaisseur. Les spectres présentés sur la Figure 2-20 mettent en évidence ces deux phénomènes. Nous pouvons constater pour les supracristaux les plus épais, que la transmittance, bien qu'ayant des valeurs très faible pour les faibles longueurs d'onde, prend des valeurs supérieures de 0.5 au-delà de 600 nm ce qui pourrait être éventuellement utilisé pour fabriquer des électrodes partiellement transparentes [LIMOGES 2012].

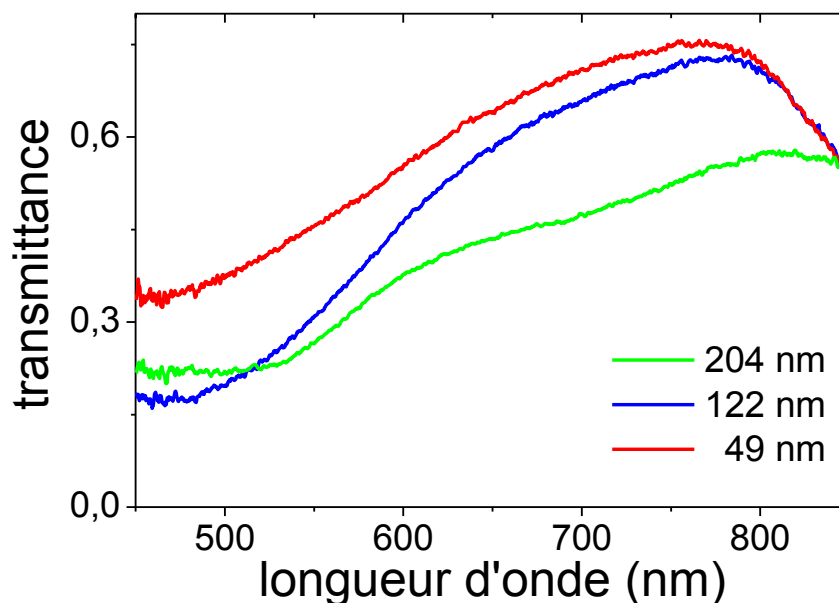


Figure 2-20 : Spectre en transmittance de supracristaux d'épaisseurs différentes obtenus sur des nanoparticules d'argent de 5.9 nm de diamètre habillées de 1-dodecanethiol

2.2.3.2. Absorbance

L'absorbance est calculée à partir des données expérimentales de la réflectance et de la transmittance. Nous constatons, sur la Figure 2-21, que les oscillations observées sur les courbes de réflectance apparaissent encore. De plus, les valeurs d'absorbances augmentent avec l'épaisseur du supracristal, ce qui est cohérent avec ce qui est attendu. Enfin, nous constatons

que pour les plus faibles épaisseurs l'absorbance prend des valeurs négatives. Ceci met en évidence une faiblesse de notre approche. En effet, une partie de la lumière est diffusée. Par conséquent, en soustrayant à l'unité les valeurs de réflectance et de transmittance, nous soustrayons deux fois le spectre de diffusion. C'est pourquoi, pour les épaisseurs les plus faibles où cette partie diffuse est non négligeable devant la réflectance et la transmittance, il apparaît des valeurs d'absorbance négative. Par ailleurs, les valeurs d'absorbance aux faibles longueurs d'onde semblent ne pas dépasser 0.6.

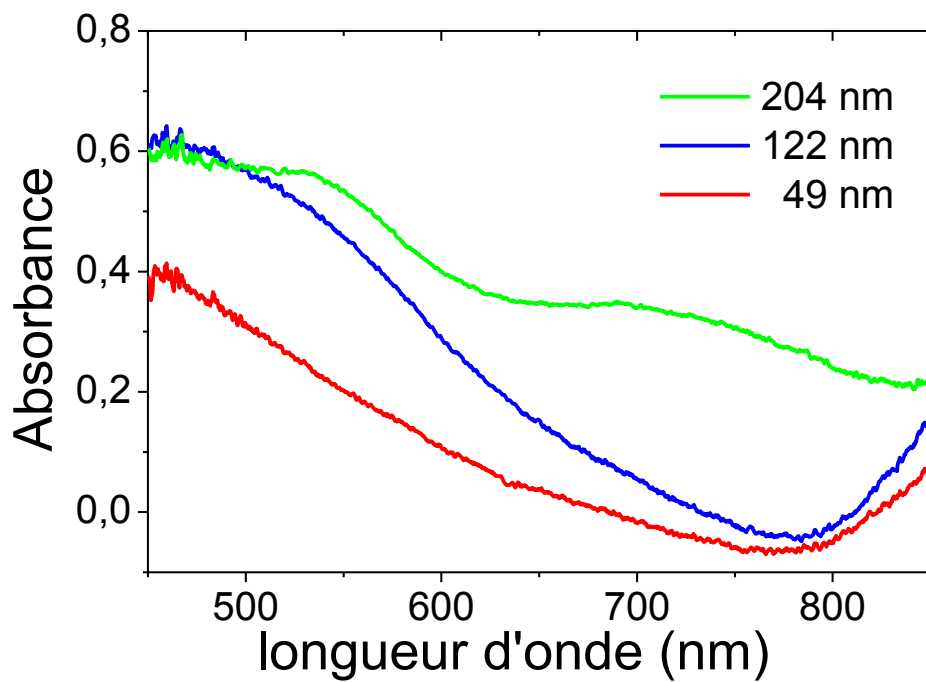


Figure 2-21 : Absorbance de supracristaux de trois épaisseurs différentes.

2.3. Modélisation de l'absorbance d'un supracristal

2.3.1. Le modèle de Maxwell-Garnett (MG)

Pour mieux comprendre nos résultats expérimentaux, nous avons essayé de les confronter à un modèle simple. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la détermination des propriétés optiques d'un matériaux passe par la détermination de sa constante diélectrique effective, ϵ_{SC} . Pour la calculer, nous pouvons utiliser le modèle de Maxwell-Garnett [MAXWELL GARNETT 1904] (équation (2.15)) ou celui de Bruggeman [BRUGGEMAN 1935] (équation (2.16))

$$\epsilon_{SC} = \epsilon_e \frac{\epsilon_{NP}(1 + 2q) + 2\epsilon_e(1 - q)}{\epsilon_{NP}(1 - q) + \epsilon_e(2 + q)} \quad (2.15)$$

$$0 = q \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_{SC}}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_{SC}} + (1 - q) \frac{\epsilon_e - \epsilon_{SC}}{\epsilon_e + 2\epsilon_{SC}} \quad (2.16)$$

La théorie de Maxwell Garnett a été développée pour des compacités, q , comprises entre 0.01 et 0.5 [RUPPIN 1978] alors que celui de Bruggeman s'intéresse plutôt aux systèmes au voisinage du seuil de percolation. Nous avons donc choisi d'utiliser l'équation (2.15) pour calculer ϵ_{SC} . La valeur de la constante diélectrique des nanoparticules, ϵ_{NP} , est déterminée à partir des différents modèles décrits dans le chapitre 1 : équations (1.4) et (1.5). Enfin, la constante diélectrique du milieu environnant est prise égale à celle du 1-dodecanethiol en solution : $\epsilon_e = 1.459^2 = 2.129$. Nous obtenons, ainsi, ϵ_{SC} en fonction de la longueur d'onde. Il est à noter, qu'ici, le calcul ne tient pas compte de l'épaisseur du supracristal. Cela posera quelques problèmes pour les supracristaux les plus fins où la contribution des nanoparticules périphériques à la constante diélectrique est non négligeable, comme cela est décrit plus bas.

A partir de cette valeur, il sera possible de calculer les coefficients de réflexion et de transmission du supracristal. Cependant, il nous faudra tenir compte de la présence du substrat pour rendre compte des propriétés optiques des supracristaux.

2.3.2. Prise en compte du substrat

Pour prendre en compte l'effet du substrat nous avons considéré le travail réalisé par Tomlin [TOMLIN 1968]. En effet, dans ce travail, les coefficients de réflexion et de transmission pour des couches minces déposées sur un substrat, ont été calculés. Des expressions pour R et T (détaillées en annexe 1) dépendent principalement de la constante diélectrique du substrat, de celle de la couche mince (dans notre cas le supracristal) et de

l'épaisseur de cette couche mince. Cette dépendance vis-à-vis de l'épaisseur apparaît dans les deux termes suivants :

$$\alpha_{T_{omlin}} = \frac{4\pi h_{supra} k_1}{\lambda} ; \gamma_{T_{omlin}} = \frac{4\pi h_{supra} n_1}{\lambda} \quad (2.17)$$

Dans cette expression l'indice optique du supracristal est pris comme étant égal à $N_{SC} = n_1 - ik_1$, les autres grandeurs ayant leurs significations habituelles. Le terme $\alpha_{T_{omlin}}$ apparaît comme l'argument d'une exponentielle alors que le terme $\gamma_{T_{omlin}}$ est l'argument de fonction sinus ou cosinus. Ainsi le terme $\gamma_{T_{omlin}}$ met en évidence un phénomène d'interférence. Cet ajout à la modélisation va donc permettre de rendre compte de la présence du substrat mais également des oscillations observées sur les spectres expérimentaux. Il nous reste donc à déterminer les valeurs des paramètres nécessaires aux calcul de la réflectance et de la transmittance (ω_p , ε_b , q et g).

2.3.3. Choix des paramètres

paramètres	valeur	référence
ε_e	2.139	sigma aldrich
g	1.5	[PINNA 2001]
q	0.312	calcul de compacité
ε_b	4.10	[OATES 2011]
ω_p (eV)	9.18	[OATES 2011]

Tableau 2-8 : valeur des paramètres utilisés pour calculer la réflectance et la transmittance d'un supracristal dans la Figure 2-22.

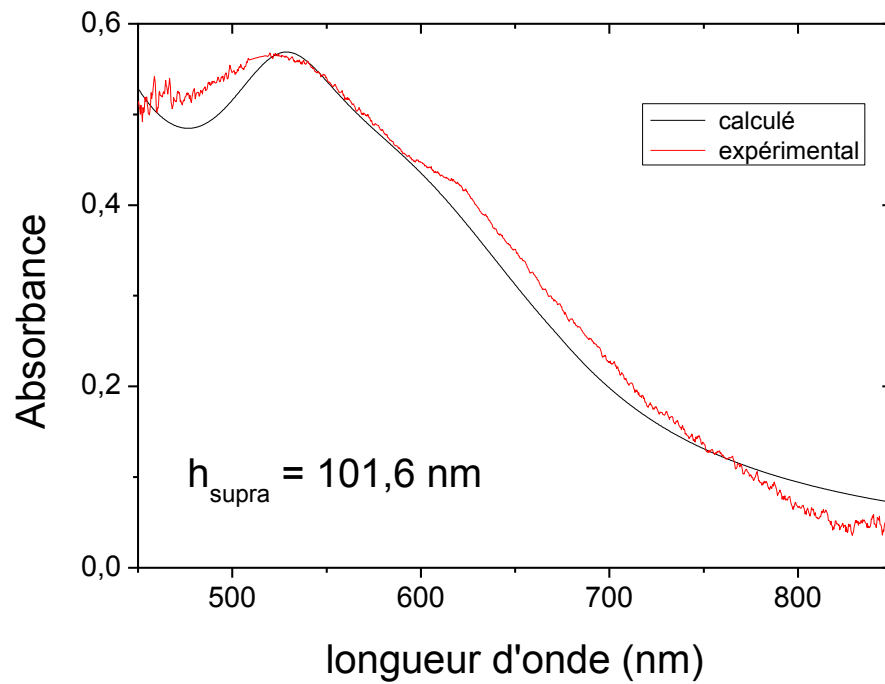


Figure 2-22 : Absorbance calculée par le modèle de Maxwell Garnett et expérimentale pour un supracristal constitué de nanoparticules d'argent de 5.9 nm de diamètre. Les paramètres choisis pour le calcul sont ceux indiqués dans le Tableau 2-8.

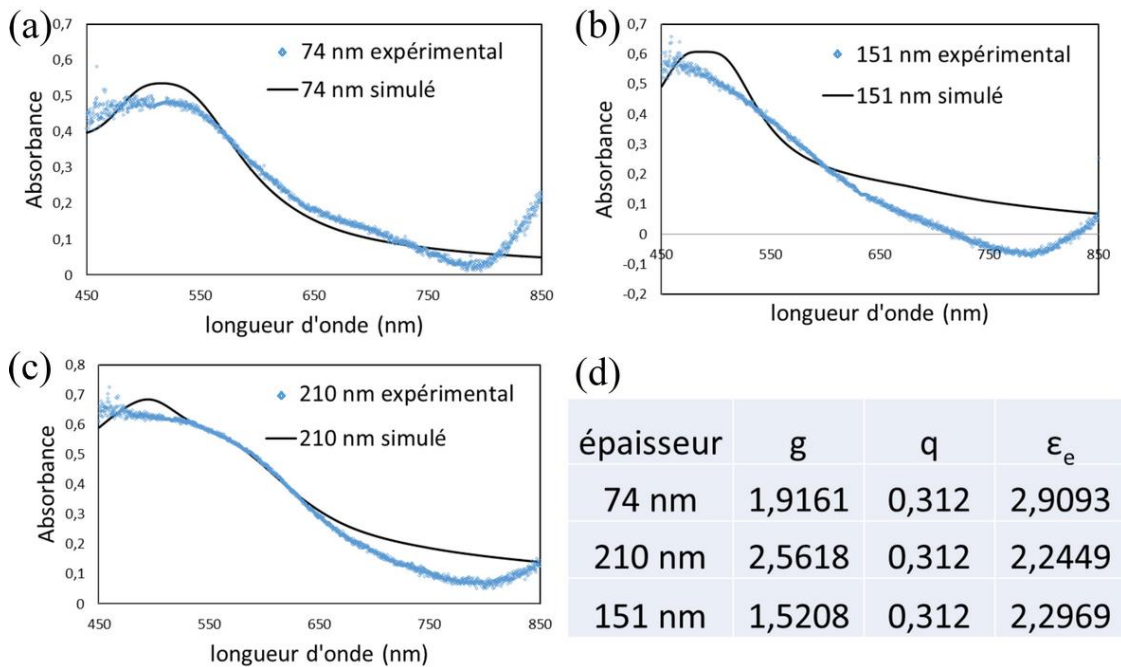


Figure 2-23 : spectres expérimentaux leurs et spectres optimisés de supracristaux d'argent de (a) 74 nm, (b) 151 nm et (c) 210 nm. (d) Paramètres obtenus après optimisations des spectres simulés. L'épaisseur est celle mesurée en AFM.

Les paramètres utilisés pour modéliser la réflectance et la transmittance d'un supracristal sont égaux à ceux trouvés dans la littérature. Les valeurs choisies sont indiquées dans le Tableau 2-8. L'épaisseur est fixée comme étant égale à celle mesurée en AFM.

Les spectres optiques calculés sont ainsi comparés à ceux obtenus expérimentalement. Sur la Figure 2-22 est représentée le spectre d'absorbance expérimental et celui calculé à partir du modèle de Maxwell Garnett pour les valeurs indiquées dans le Tableau 2-8. Nous constatons un bon accord, toutefois l'épaulement situé à 640 nm n'est pas reproduit par le spectre simulé, tout comme la remontée qui semble apparaître au-delà de 840 nm. De façon à obtenir un meilleur accord entre les valeurs expérimentales et calculées, nous avons cherché à optimiser les paramètres utilisés en minimisant le carré de la différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

Le choix des paramètres ajustables s'est très vite restreint aux trois paramètres suivants : la constante diélectrique du milieu environnant les nanoparticules (ϵ_e), le paramètre g , intervenant à l'équation (1.6) du chapitre 1 et l'épaisseur du supracristal (h_{supra}). En effet, il ne semblait pas cohérent que selon le supracristal étudié des grandeurs comme ω_p ou ϵ_b varie d'un supracristal à l'autre. Par ailleurs, le modèle théorique utilisé étant relativement simple, il n'a pas pour vocation de prédire ou déterminer des valeurs expérimentales. Cela nous a permis en revanche de comprendre quels sont les paramètres qui influencent l'allure des spectres et quels sont les phénomènes mis en jeu dans les changements de couleurs observés pour des supracristaux de différentes épaisseurs. La Figure 2-23 montre les résultats de ces optimisations ainsi que les valeurs des paramètres obtenus.

2.3.4. Limites du modèle

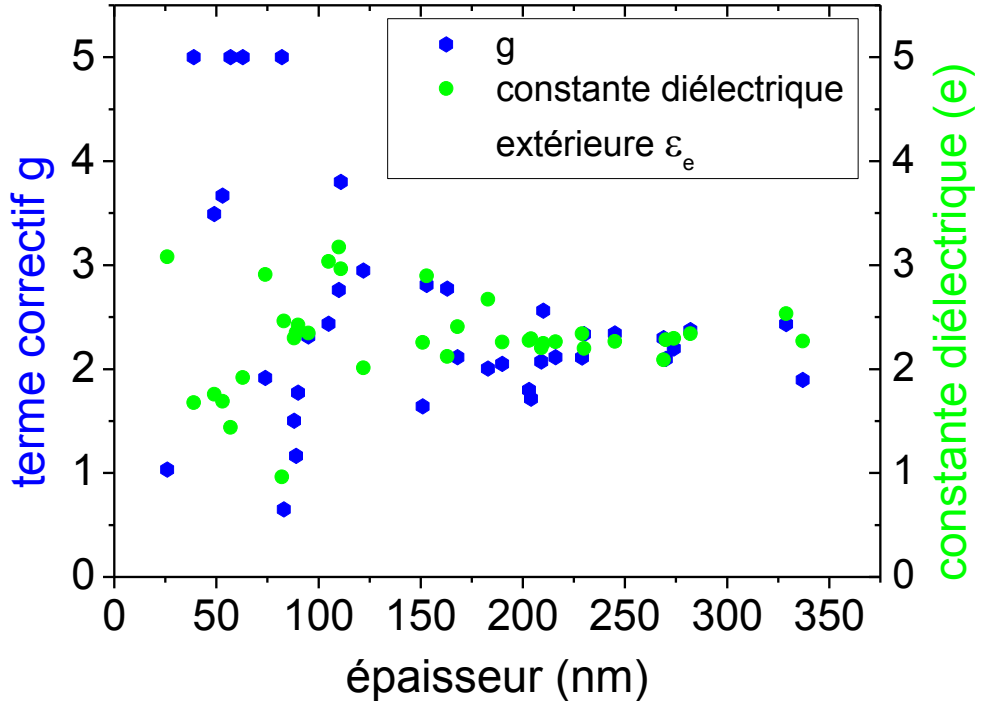


Figure 2-24 : évolution des paramètres g et ϵ_e en fonction de l'épaisseur lors de l'optimisation des paramètres.

Tout d'abord, le modèle de Maxwell Garnett suppose que le supracristal s'étend à l'infini et que chaque nanoparticule « voit » le même environnement. Or, pour les supracristaux les plus fins ce n'est pas le cas, car une quantité non négligeable de nanoparticules se trouvent près de la surface du substrat ou au contact de l'air. Ce phénomène se retrouve dans l'optimisation réalisée sur les différents paramètres. En effet, en reportant les valeurs de g et ϵ_e obtenue en fonction de l'épaisseur, comme cela a été fait sur la Figure 2-24, nous constatons que pour les épaisseurs les plus faibles ces valeurs évoluent énormément avant de se stabiliser au-delà de 200 nm.

De plus, dans ce modèle les interactions entre nanoparticules ne sont prises en compte que par la compacité, q , du supracristal, ce qui ne tient pas compte de la géométrie d'empilement des nanoparticules.

2.4. Comparaison entre l'expérience et le modèle

2.4.1. Le cas de l'argent

2.4.1.1. Correspondance entre le modèle et l'expérience

Il s'agit maintenant de confronter plus globalement le modèle aux résultats expérimentaux. Nous constatons sur la Figure 2-25 que le modèle reproduit relativement bien les résultats expérimentaux. Cependant, nous observons que la largeur à mi-hauteur des spectres calculés est plus faible que celle obtenue pour les spectres expérimentaux. Toutefois, la position du maximum de l'absorbance se décale vers les plus hautes longueurs d'onde et la bande principale d'absorbance s'élargit avec l'épaisseur que ce soit dans les spectres expérimentaux ou théoriques.

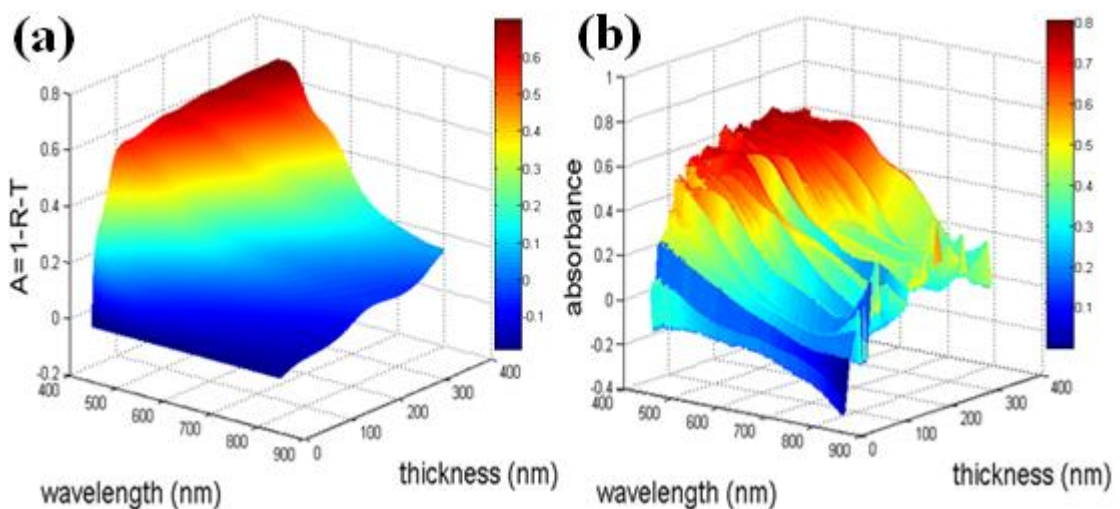


Figure 2-25 : (a) spectres optiques simulés compilés en fonction de l'épaisseur du supracristal. (b) spectres optiques expérimentaux compilés en fonction de l'épaisseur.

2.4.1.2. Absorbance à 514 nm et 633 nm

Des spectres présentés sur la Figure 2-25, nous pouvons extraire l'absorbance pour une longueur d'onde donnée en fonction de l'épaisseur. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux absorbances à 514 nm et 633 nm, correspondant aux lasers utilisés en spectroscopie Raman, résultats qui seront présentés au chapitre 3. L'évolution de l'absorbance en fonction de l'épaisseur à ces deux longueurs d'onde est ainsi représentée sur la Figure 2-26. Pour une longueur d'onde de 514 nm, un plateau est atteint vers 115 nm alors que l'absorbance continue à augmenter pour une longueur d'onde de 633 nm. Cette valeur du plateau a été déterminée en effectuant une régression linéaire sur les valeurs expérimentales dont l'absorbance est inférieure à 0.5 absorbance et en calculant à partir de quelle épaisseur cette droite atteint une valeur de 0.6. Ainsi, par la suite, nous considérerons que pour le laser à 514 nm, le signal Raman ne provient pas de nanoparticules situés à plus de 115 nm de profondeur à l'intérieur du supracristal. En revanche, pour le laser à 633 nm, l'intégralité du supracristal est

sondée. Cette démarche va être appliquée de manière systématique dès qu'un nouveau type de supracristal sera étudié.

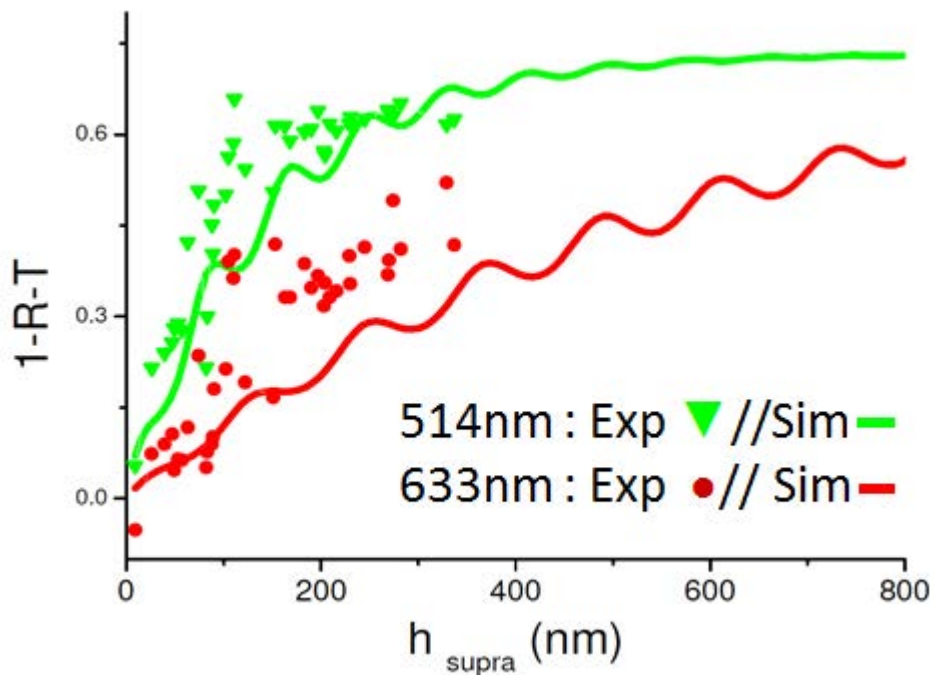


Figure 2-26 : valeur d'absorbances simulées et expérimentales pour deux longueurs d'onde utilisées comme source d'excitation laser Raman

2.4.1.3. Observations

Sur la Figure 2-26, nous constatons que les oscillations sont bien plus marquées sur les spectres calculés que sur les données expérimentales. Cela a été attribué à un manque de précision sur les spectres optiques, notamment de par le bruit important enregistré sur les spectres en réflexion et en transmission (comme cela est décrit au 2.1.2.1.). Par ailleurs, nous n'avons pas constaté de dépendance par rapport à la polarisation de la lumière, ni à l'orientation du supracristal comme cela a pu être observé pour d'autres systèmes [VAN DUYNE 2012], [DUJARDIN 2013], [STEPHAN 2007]. Même sur les supracristaux facettés, les propriétés optiques sont donc uniformes sur l'ensemble du supracristal. Toutefois, la surface sondée mesure $1 \mu\text{m}^2$ et il est possible que si cette surface devient de l'ordre de grandeur de la surface projetée d'une nanoparticule des changements dans les propriétés optiques du supracristal commencent à apparaître.

2.4.2. Comparaison avec l'or et le cuivre

2.4.2.1. Assemblage tridimensionnel d'or et de cuivre

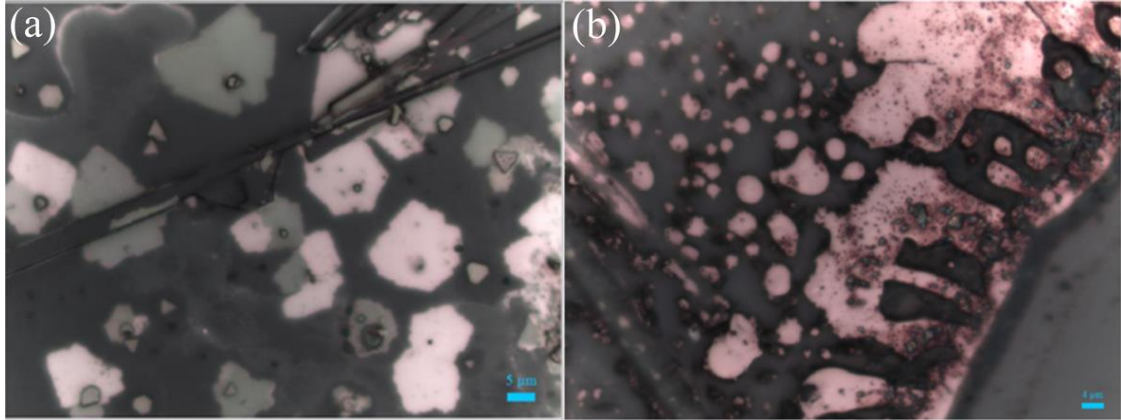


Figure 2-27 : (a) nanoparticules d'or de 5.3 nm de diamètre organisées en supracristaux. (b) assemblages tridimensionnel de nanoparticules de cuivre de 10 nm de diamètre.

Les mêmes expériences ont été reproduites avec des nanoparticules d'or de 5.3 nm et de 11 nm de diamètre ainsi qu'avec des nanoparticules de cuivre de 10 nm de diamètre. Les nanoparticules d'or ont été obtenues par réduction de sel d'or organométallique [GOUBET 2011] et sont habillées de 1-dodecanethiol. Celles de 11 nm ont été obtenues par « germination » de nanoparticules de taille plus petite [GOUBET 2015] et sont habillées d'oleylamine. Les nanoparticules de cuivres, quant à elles, ont été obtenues par une synthèse récemment développée au laboratoire [COURTY 2015] et sont habillées de dodecylamine. Après dépôt selon la méthode par immersion (voir 2.1) les nanoparticules d'or s'organisent à trois dimensions et forment des supracristaux facettés (Figure 2-27 (a)). Quant aux nanoparticules de cuivre, après dépôt de goutte d'une solution colloïdale sur le substrat, elles forment un film tridimensionnel.

Par ailleurs, des mesures SAXRD ont montré que les nanoparticules d'or été bien organisées en un réseau cubique face centré mais que les nanoparticules de cuivre ne le sont pas. Les spectres optiques collectés sur les différents supracristaux ont été analysés de façon similaire à ce qui a été fait pour les nanoparticules d'argent et comparés aux résultats obtenus par la méthode de Maxwell Garnett.

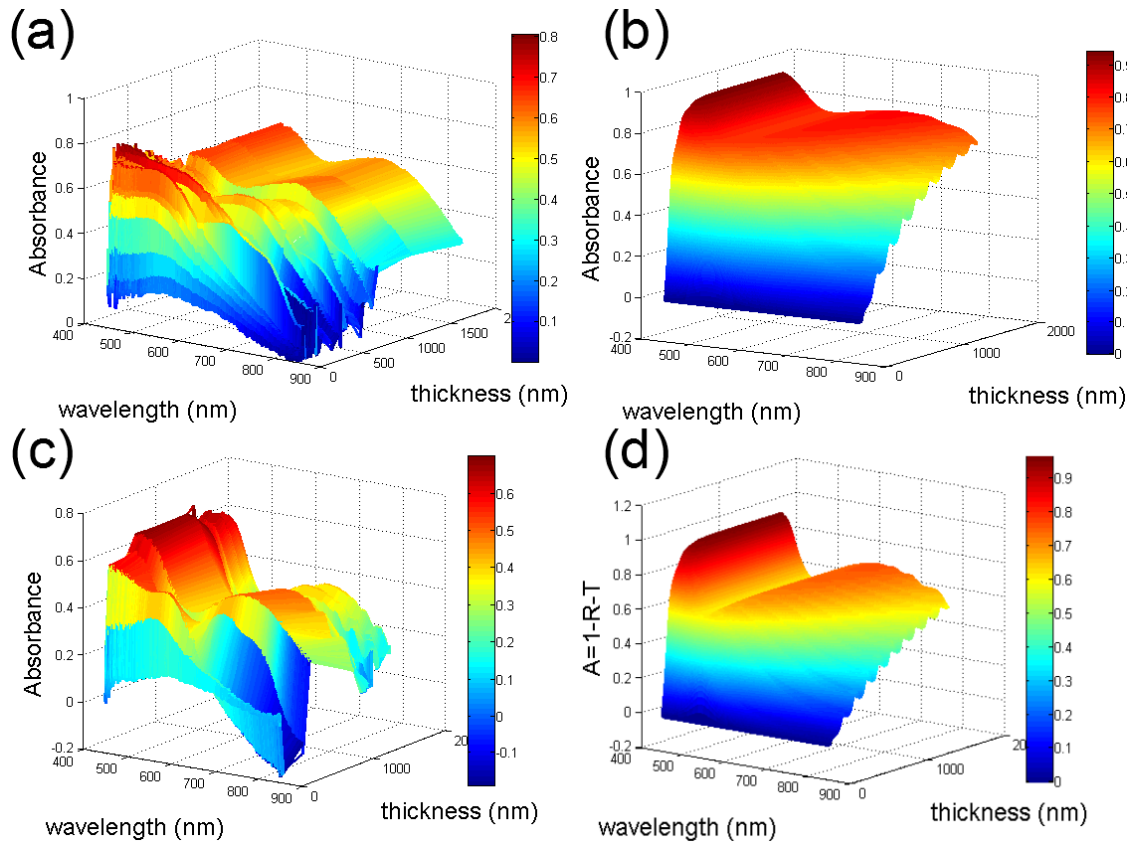


Figure 2-28 : (a) et (b) Nanoparticules d'or de 5.3 nm : (a) spectres d'absorbances expérimentaux, (b) spectres d'absorbance simulés. (c) et (d) nanoparticules d'or de 11 nm : (c) spectres d'absorbance expérimentaux, (d) spectres d'absorbances simulés.

Sur la Figure 2-28, nous constatons qu'il y a un bon accord entre les résultats expérimentaux et les calculs. Les paramètres utilisés pour simuler les spectres expérimentaux sont présentés dans le Tableau 2-9.

supracristal	g	q	ϵ_e	ω_p	ϵ_b
{NC ₁₈ Au _{11nm} }	1.5	0.38	2.13	9.05 eV	10.3
{SC ₁₂ Au _{5.3nm} }	1.5	0.30	2.13	9.05 eV	10.3

Tableau 2-9 : valeur des paramètres utilisés pour calculer la réflectance et la transmittance d'un supracristal dans la Figure 2-28

Les courbes d'absorbance présentent deux maxima locaux. Le premier est situé aux alentours de 450 nm et est plus intense que le second situé au-delà de 600 nm. Les maxima se décalent vers les plus hautes longueurs d'onde quand l'épaisseur augmente. Quand la taille des nanoparticules augmente, les deux maxima sont de plus en plus marqués, ce qui s'observe à la fois sur les résultats expérimentaux et sur les modélisations.

Pour ce qui est des nanoparticules de cuivre ({NC₁₂Cu_{10nm}}), nous avons étudié deux types d'échantillon obtenues à partir de la même synthèse. Dans le premier cas, les

nanoparticules n'étaient pas oxydés (nous discuterons plus en détail au chapitre suivant ce point). Dans le second cas, les nanoparticules étaient partiellement oxydées [COURTY 2015] (Figure 2-29 (b)).

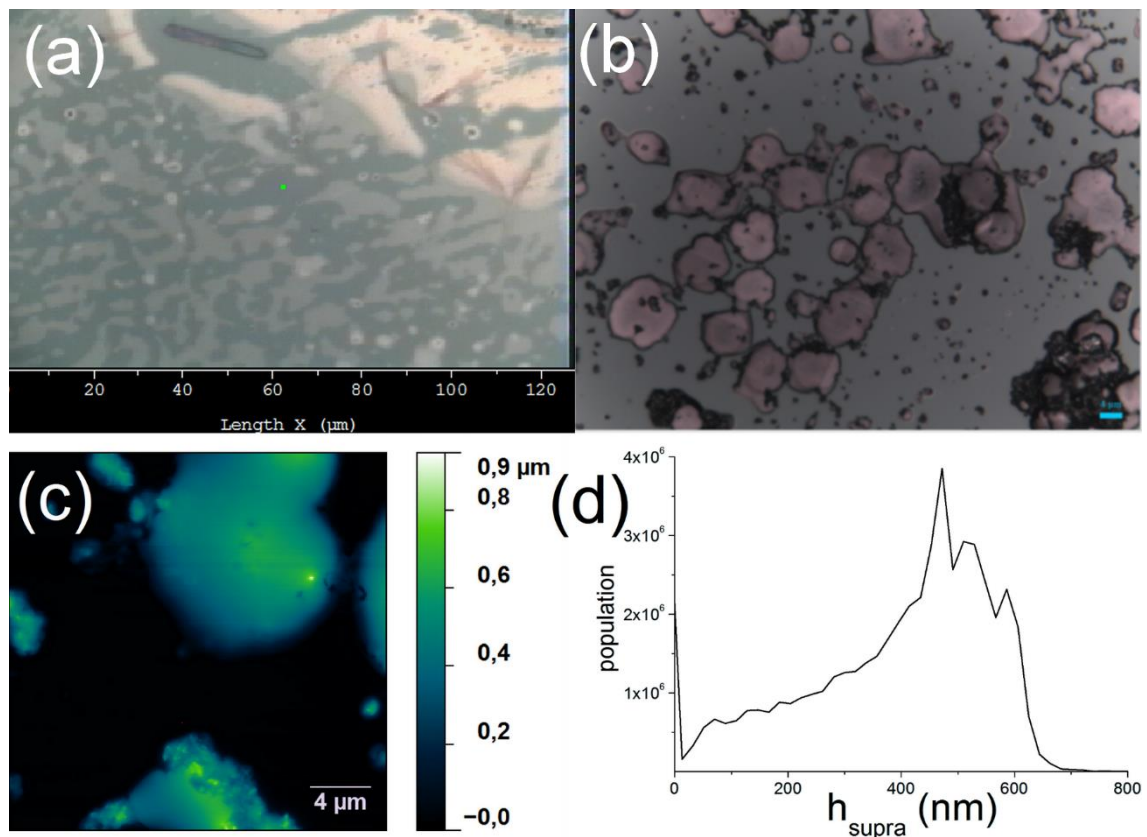


Figure 2-29 : supracristaux de cuivre $\{NC_{12}Cu_{10nm}\}$. (a) non oxydés. (b) oxydés. (c) Image AFM d'un supracristal de cuivre et (d) le profil des hauteurs correspondantes.

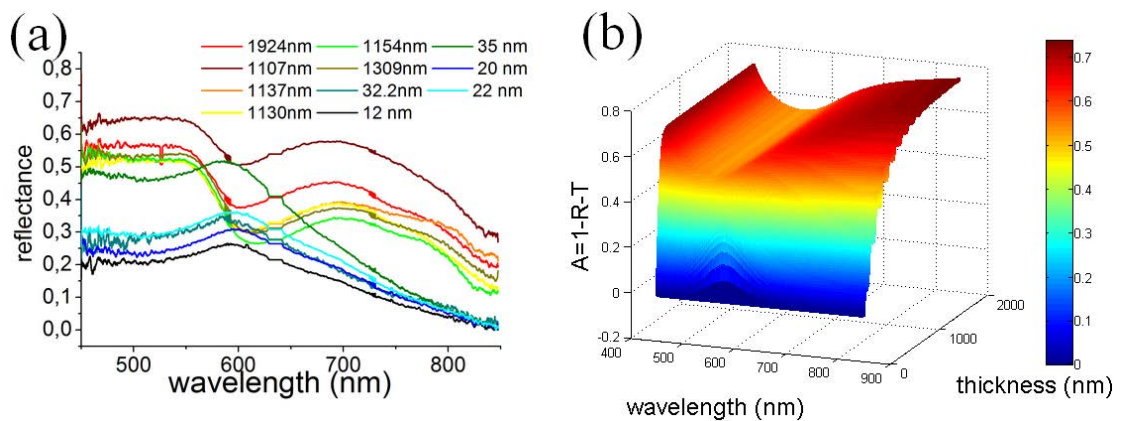


Figure 2-30 : (a) spectres d'absorbance de supracristaux de cuivre dont les nanoparticules ne sont pas oxydées. (b) spectres d'absorbance simulés pour des nanoparticules non oxydées ($\{NC_{12}Cu_{10nm}\}$).

Sur la Figure 2-30, nous constatons que l'accord entre les données expérimentales et les données simulées est bien plus faible que dans le cas de l'or ou de l'argent présenté précédemment. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cet écart. Tout d'abord, les nanoparticules ne sont pas organisées, ce qui a pour conséquence de changer drastiquement la valeur du

paramètre de compacité q . De plus, comparativement aux supracristaux d'or et d'argent, les assemblages de nanoparticules sont bien moins plans. Ceci apparaît clairement sur l'image AFM et la densité de hauteur correspondante (Figure 2-29 (c) et (d)). L'épaisseur évaluée est par conséquent beaucoup moins précise que pour l'or et l'argent. Enfin, il est fortement probable que le coefficient g présent dans l'équation (1.5) ne soit pas le même que pour l'argent du fait du changement de matériaux et de ligands. En effet en réduisant le coefficient de 1.5 à 1 et la fraction volumique de centre métallique q de 0.45 (valeur obtenue dans le cas du cuivre parfaitement organisé) à 0.25, le spectre simulé se rapproche du spectre expérimental, comme le montre la Figure 2-31.

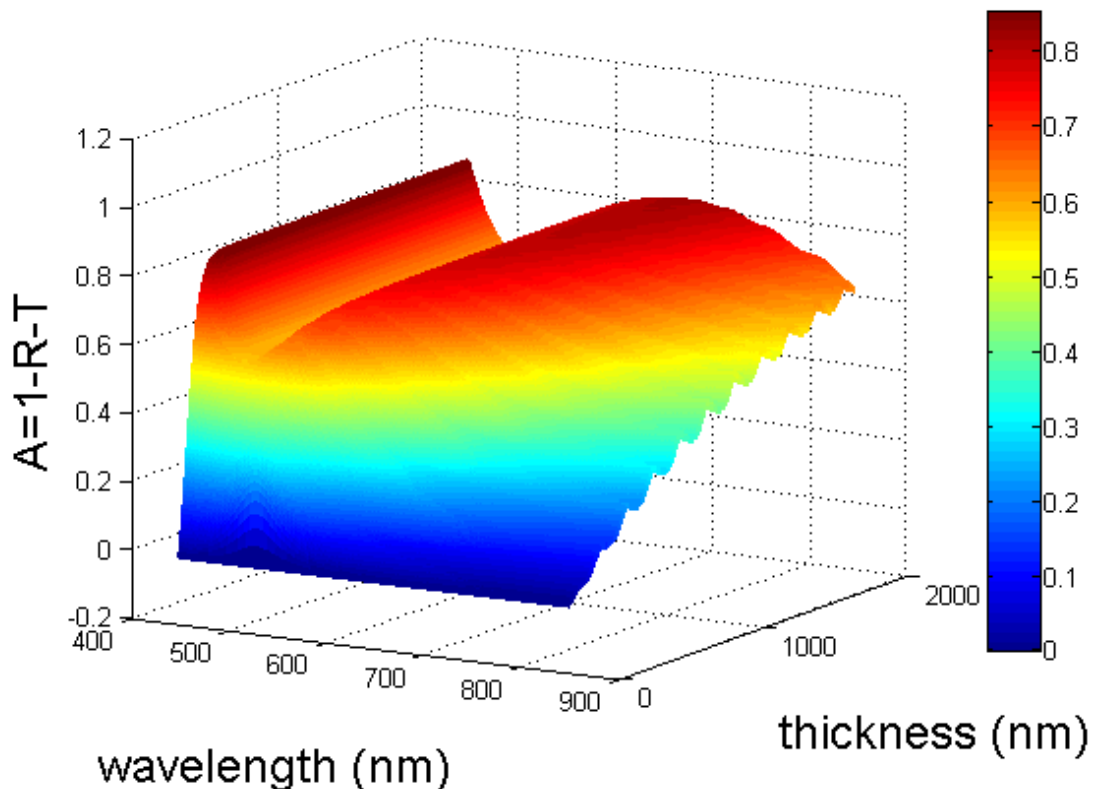


Figure 2-31 : spectres d'absorbance simulés pour des supracristaux constitués de nanoparticules de cuivre de 10 nm de diamètre habillées de dodecylamine. Pour le calcul, $g=1$, $q=0.25$ et les autres paramètres prennent leur valeur habituelle.

2.4.2.2. Comparaison des résultats expérimentaux : cuivre, argent et or

En comparant, sur la Figure 2-32, les résultats obtenus sur les supracristaux de cuivre, d'argent et d'or, nous constatons que les spectres évoluent sensiblement de la même façon en fonction de l'épaisseur. En effet, l'absorbance augmente avec l'épaisseur ce qui n'a rien de véritablement surprenant. Par ailleurs, l'argent, contrairement au cuivre et à l'or ne présente qu'un seul maximum. De plus, les maxima du cuivre sont décalés vers les plus grandes longueurs d'onde que celle de l'or, ce qui correspond à ce qui observé pour les nanoparticules en solution ($\lambda_{max,Au} = 520 \text{ nm}$, $\lambda_{max,Cu} = 560 \text{ nm}$). Nous constatons également que lorsque

la taille des nanoparticules augmente, les maxima d'absorbance sont mieux définis ce qui est cohérent avec l'évolution de l'intensité du plasmon avec la taille des nanoparticules.

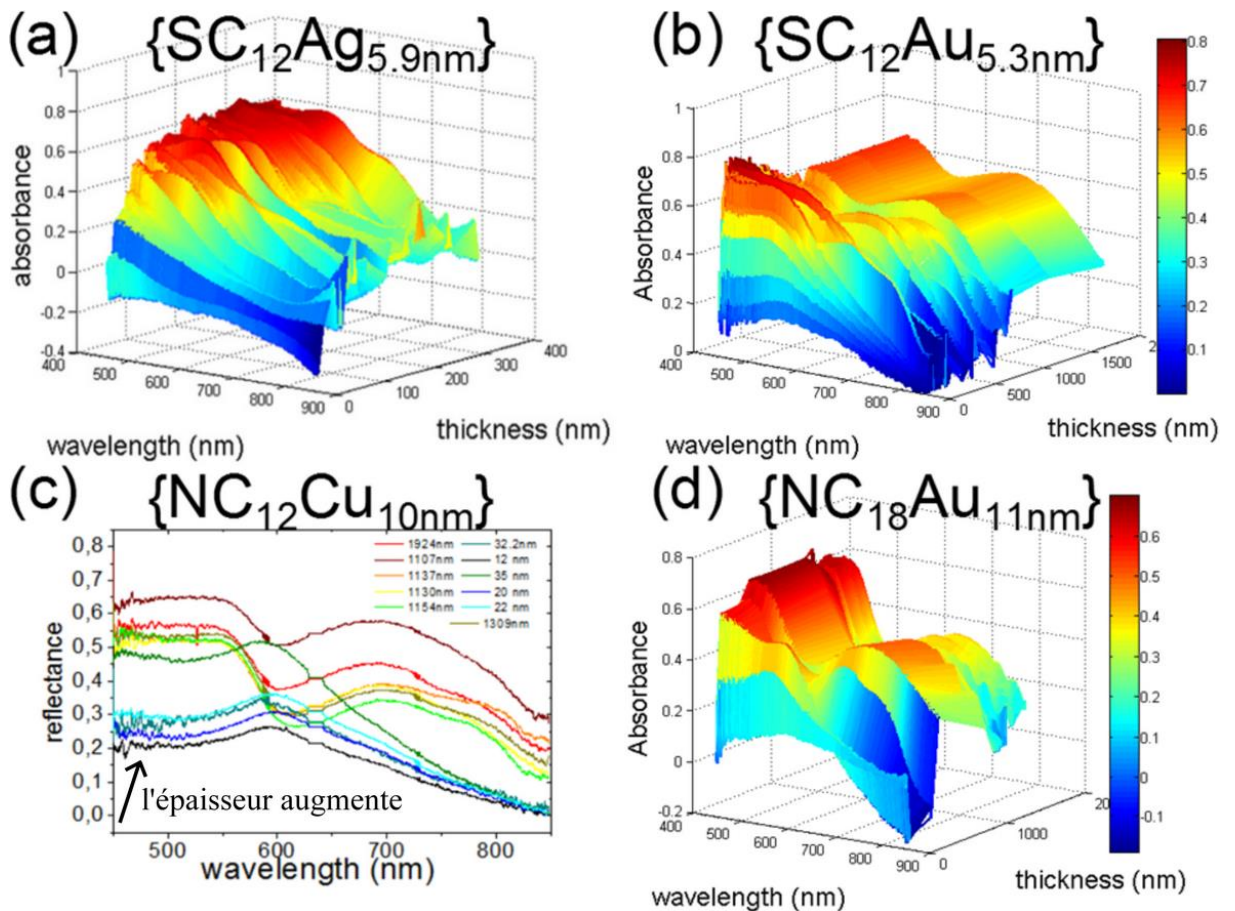


Figure 2-32 : (a) spectre d'absorbance de supracristaux d'argent $\{SC_{12}Ag_{5.9nm}\}$. (b) spectre d'absorbance de supracristaux d'or $\{SC_{12}Au_{5.3nm}\}$. (c) spectre d'absorbance de supracristaux de cuivre non oxydés $\{NC_{12}Cu_{10nm}\}$ (d) spectre d'absorbance de supracristaux d'or $\{NC_{18}Au_{11nm}\}$.

2.5. Conclusion

Nous avons obtenu les spectres d'absorbance de supracristaux individuels constitués de différentes nanoparticules : cuivre, argent et or. Un modèle théorique simple a été utilisé pour calculer les spectres d'absorbance à partir de données disponibles dans la littérature. Ce modèle s'est montré particulièrement bien adapté pour décrire les supracristaux d'argent et d'or. Dans le cas du cuivre, les nanoparticules ne sont pas organisées. Les assemblages tridimensionnels sont ainsi très rugueux. Il est alors difficile de déterminer une valeur de compacité et d'épaisseur pour de tels assemblages.

En revanche, dans le cas des assemblages tridimensionnels ordonnés d'or et d'argent, nous avons pu reproduire les spectres optiques expérimentaux et déterminer l'épaisseur sondée

selon la longueur d'onde d'exaltation laser utilisée en Raman, ce qui nous sera utile dans le chapitre 3, pour l'interprétation des spectres SERS réalisés sur les supracristaux.

Enfin, il est important de noter que les propriétés optiques des supracristaux de nanoparticules d'argent et d'or sont homogènes sur toute la surface des supracristaux, ce qui est cohérent avec les mesures AFM qui donnent une épaisseur des supracristaux uniforme.

Chapitre 3 : Etude de l'effet SERS par des supracristaux de métaux nobles

La caractérisation et l'étude de molécules ont été une des grandes motivations des physiciens et des chimistes pour trouver de nouvelles méthodes. Si jusqu'au XIX^{ème} siècle l'odorat et le goût étaient des caractérisations importantes et nécessaires pour décrire un produit chimique, ces techniques ont laissé leur place à d'autres plus rationnelles et présentant moins de danger. Il est aujourd'hui très facile de caractériser complètement une molécule si celle-ci est disponible en suffisamment grande quantité. Toutefois, dès lors que la molécule d'intérêt est présente en faible quantité, les moyens d'identification et de caractérisation deviennent relativement restreints et dépendent grandement de l'état physique dans lequel se trouve la molécule. Parmi ces techniques se trouvent la Spectroscopie Raman Exaltée de Surface (SERS) qui présente la particularité de se servir de structures plasmoniques pour exalter la réponse Raman de la molécule sondée. La détection de molécule unique a ainsi été obtenue par l'équipe de Kneipp en 1997 [KNEIPP 1997]. La molécule observée était une molécule de cristal violet dans une solution aqueuse d'argent colloïdal. Plusieurs stratégies se sont mises en place pour détecter un faible nombre de molécules. Nous pouvons notamment citer des méthodes de lithographie [EL SAYED 2007] [DE LA CHAPELLE 2005] [LU 2013] qui présentent l'avantage de la reproductibilité, où la méthode dite SHINERS (Shell Insulated Nanoparticle Enhanced Raman Spectroscopy) réalisée en recouvrant une nanoparticule d'or d'une fine couche de silice [TIAN 2010]. Enfin, d'autres utilisent des substrats sur lesquels des nanoparticules sont assemblées en réseau de façon à augmenter le nombre d'endroits où le signal sera exalté. Ces endroits sont appelés des points chauds (hot spot en anglais). Ainsi, Alvarez Puebla et son équipe produisent des assemblages de nanobâtonnets [ALVAREZ PUEBLA 2011]. Cependant, dans toutes ces études le nombre de points chauds sondés reste relativement limité du fait que la taille des nanoparticules est relativement grande, les points chauds se trouvant généralement entre deux nano-objets. Notre approche est assez différente et consiste à utiliser des nanoparticules de taille plus petites, dont l'intensité du plasmon sera donc plus faible, mais dont l'organisation est très bien contrôlée. Une fois assemblées, elles présenteront une densité de points chauds plus importante que ce qui a été réalisé précédemment et donc une exaltation plus homogène à la surface du substrat SERS.

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps le principe de la diffusion Raman, puis celui du Raman exaltée de surface. Nous testerons ensuite le potentiel SERS d'assemblages tridimensionnels de nanoparticules de métaux nobles (Cu, Ag, Au) dont la taille peut varier entre 5 nm et 11 nm de diamètre. Nous verrons quelle est l'influence de la nature des nanoparticules, de leur habillage, de leur taille ou encore de leur organisation sur le potentiel SERS des assemblages tridimensionnels. Nous testerons également le rôle de l'épaisseur de ces assemblages sur leur réponse SERS. La fonctionnalisation de ces assemblages tridimensionnels par des molécules communément utilisées en SERS sera réalisée afin de montrer la viabilité de

ces derniers comme plateforme SERS. Des calculs de facteur d'exaltation seront effectués pour évaluer quantitativement leurs performances.

3.1. La diffusion Raman et l'exaltation de surface

En éclairant une molécule avec une lumière monochromatique, nous nous attendons à observer plusieurs phénomènes :

- Tout d'abord, la majeure partie de la lumière va être transmise.
- Par ailleurs, une infime partie de la lumière est diffusée.
- Enfin, il est possible qu'une certaine quantité de photons soit absorbés par la molécule.

Chacun de ces processus a une certaine probabilité de se produire et dans le cadre de ce chapitre nous allons plus particulièrement nous intéresser au deuxième évoqué ici. Il est connu depuis le IX^{ème} siècle que l'intensité diffusée dépend de la longueur d'onde de la lumière. Cependant, ce n'est pas avant 1871 que ce phénomène a pu être expliqué. En effet, cette année-là, Lord Rayleigh explique la couleur du ciel par la diffusion de la lumière par les molécules constituant l'atmosphère. Il montre ainsi que la puissance du champ électromagnétique rayonné par une molécule se met sous la forme suivante :

$$P = \frac{\text{Constante}}{\lambda^4} \cos^2 \theta_{obs} \quad (3.18)$$

Où C est une constante, θ l'angle d'émission de la lumière par la molécule et λ la longueur d'onde considérée. Le bleu est ainsi 16 fois plus intense que le rouge lorsque la lumière est diffusée. Par ailleurs, il est connu que la diffusion de la lumière n'est pas un processus très efficace. En effet, seulement 0.1% de la lumière incidente va être diffusée dans tous l'espace. L. Brillouin [BRILLOUIN 1914] et A. Smekal [SMEKAL 1923] sont les premiers à prédire qu'au sein de cette lumière diffusée une certaine partie contient des informations sur l'objet diffusant. Et c'est en 1928, 6 ans après son ouvrage sur la diffusion moléculaire, que l'indien Chandrashekhara Venkata Râman [RAMAN 1928] met en évidence l'effet qui portera son nom et lui vaudra le prix Nobel en 1930. Il observe qu'en illuminant un liquide par une lumière monochromatique, la lumière diffusée ne se compose pas uniquement de la longueur d'onde d'illumination mais également de deux familles de raies situées de part et d'autre de la longueur d'onde incidente. Leurs intensités sont très faibles, entre un million et un milliard de fois moins intense que l'intensité incidente. La différence entre l'énergie de ces raies ou bandes et celle de la lumière incidente donne des informations sur la structure vibrationnelle de la molécule diffusant la lumière. Ainsi, il va être possible de déterminer :

- la composition de l'échantillon à partir des différentes bandes
- la structure moléculaire à partir de la largeur des bandes
- La concentration de l'espèce à partir de l'intensité des bandes

De plus, la position des bandes ne dépend ni de la longueur d'onde du laser utilisé, ni de l'intensité du laser. En revanche, elle peut être corrélée à un échauffement de l'échantillon ou à des contraintes que subit l'échantillon. Nous voyons donc apparaître un premier jeu de contraintes expérimentales lors d'une mesure Raman. Il ne faudra pas choisir un laser trop puissant qui risquerait de chauffer l'échantillon et il faudra travailler dans une pièce thermostatée de façon à éviter toute modification du spectre par la température.

Cependant, jusque dans les années 60, la spectroscopie Raman fût peu utilisée du point de vue analytique. En effet, sans source de lumière monochromatique et avec des appareillages peu sensibles, il était difficile d'obtenir un spectre Raman comparativement aux techniques de spectroscopie infrarouge. C'est donc suite à la découverte de l'effet LASER que la spectroscopie Raman a pu connaître un véritable essor, aidée par le développement de l'électronique et de l'informatique entre autres. Conjointement avec le développement de spectromètres Raman plus performants, cette technique qui était confinée dans les laboratoires de recherche, s'est démocratisée et est maintenant utilisée en routine sur les chaînes de production, dans les musées, etc. Bien que la spectroscopie infrarouge soit également une méthode très utilisée, la spectroscopie Raman présente cependant bien des avantages. En effet, elle est non destructive, rapide et peut s'adapter à de très petites surfaces (de l'ordre du μm^2). De plus, il est possible de travailler en milieu aqueux et d'obtenir des spectres très basses fréquence (à partir de 5 cm^{-1}). Aujourd'hui les temps d'acquisitions peuvent être suffisamment courts pour cartographier un échantillon avec une précision de l'ordre de la longueur d'onde du laser utilisé. Ainsi, en utilisant une lumière visible la résolution spatiale en spectroscopie Raman est bien meilleure qu'en spectroscopie infrarouge car la limite de résolution est définie par rapport à la moitié de la longueur d'onde utilisée.

De plus, une grande différence entre la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge provient du type de vibration sondée. Dans le cas de la spectroscopie infrarouge, une vibration sera active si elle conduit à une variation du moment dipolaire. Pour ce qui est du Raman, il faut que la vibration conduise à une variation de la polarisabilité de la molécule. Ainsi une molécule diatomique homomoléculaire, comme N_2 ou O_2 , ne sera pas active en infrarouge mais le sera en Raman.

3.1.1. La diffusion Raman : principe

Pour comprendre l'effet Raman et les principes physiques sous-jacents, deux approches sont possibles. La première est de s'intéresser à l'interaction entre un champ électromagnétique, (\vec{E}_0, \vec{B}_0) , et une molécule polarisable, de polarisabilité $\bar{\alpha}$. Cette approche est appelée l'approche classique par opposition avec l'approche quantique que nous verrons par la suite. Quand une molécule est soumise à un champ électromagnétique extérieur, il apparaît un moment dipolaire, \vec{P} , qui peut se mettre sous la forme suivante :

$$\vec{P} = \bar{\alpha} \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial q}\right)_{q=0} \cdot q_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi(\nu_0 - \nu)t) + \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial q}\right)_{q=0} \cdot q_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi(\nu_0 + \nu)t) \quad (3.19)$$

Le premier terme de l'expression (3.19) correspond à un dipôle oscillant à une fréquence ν_0 , le second terme à un dipôle oscillant à une fréquence $(\nu_0 - \nu)$ et le dernier terme à un dipôle oscillant à la fréquence $(\nu_0 + \nu)$. Comme un dipôle oscillant émet de la lumière à sa fréquence de vibration il y a possibilité de diffuser de la lumière à trois fréquences différentes :

- l'émission à ν_0 est appelée la diffusion Rayleigh
- l'émission à $(\nu_0 - \nu)$ est appelée la diffusion Raman Stokes
- l'émission à $(\nu_0 + \nu)$ est appelée la diffusion Raman Anti-Stokes

A l'aide de ce modèle, l'intensité relative des raies Stokes et anti-Stokes semble être la même. Pourtant, expérimentalement ce n'est pas le cas, comme a pu le montrer Venkateswarlu pour des cristaux de quartz et de calcites [VENKATESWARLU 1940]. Nous allons donc maintenant aborder le traitement quantique de façon à comprendre ces variations d'intensité.

L'approche quantique s'appuie sur les transitions d'électrons d'un niveau énergétique vers un autre. Ici, tout se passe comme si un électron était excité de son niveau fondamental vers un niveau virtuel, la différence d'énergie entre ces deux niveaux correspondant à la longueur d'onde d'excitation de la molécule. Pour se désexciter plusieurs voies sont possibles. La première est de se désexciter vers le niveau fondamental d'où l'électron vient. Il y aura alors émission d'un photon à la même longueur d'onde que l'excitatrice mais dans toutes les directions de l'espace. Ce phénomène correspond à la diffusion Rayleigh. Deux autres processus de désexcitation sont possibles vers des niveaux vibrationnels différents de celui d'où provient cet électron. Si la désexcitation se fait vers un niveau d'énergie plus faible que celui d'où l'électron provient, la longueur d'onde d'émission du photon sera plus petite que celle du photon exciteur et correspondra à la diffusion Raman anti-Stokes. Elle apparaît en bleu sur Figure 3-

33. Enfin, si la désexcitation se fait vers un niveau vibrationnel plus élevé que celui initial, la longueur d'onde d'émission du photon sera plus grande que celle du photon incident. Ce phénomène correspond à la diffusion Raman Stokes et apparaît en rouge sur la Figure 3-33.

Par ailleurs, le remplissage des niveaux vibrationnels suit la statistique de Boltzmann. Dès lors, il est possible de montrer que les rapports d'intensité entre les raies Stokes, I_S , et anti-Stokes, I_{AS} , pour la vibration de fréquence ν_{vib} , peut se mettre sous la forme:

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \left(\frac{\nu_0 - \nu_{vib}}{\nu_0 + \nu_{vib}} \right)^4 \exp\left(\frac{h\nu_{vib}}{k_B T_a}\right) \quad (3.20)$$

Avec ν_0 la fréquence d'excitation, k_B la constante de Boltzmann, T_a la température et h la constante de Planck. Ainsi, il apparaît que l'intensité des raies Stokes est plus grande que celle des raies anti-Stokes, ce qui est en accord avec les observations expérimentales. C'est pourquoi, par la suite, nous nous intéresserons principalement à la partie Stokes du spectre Raman.

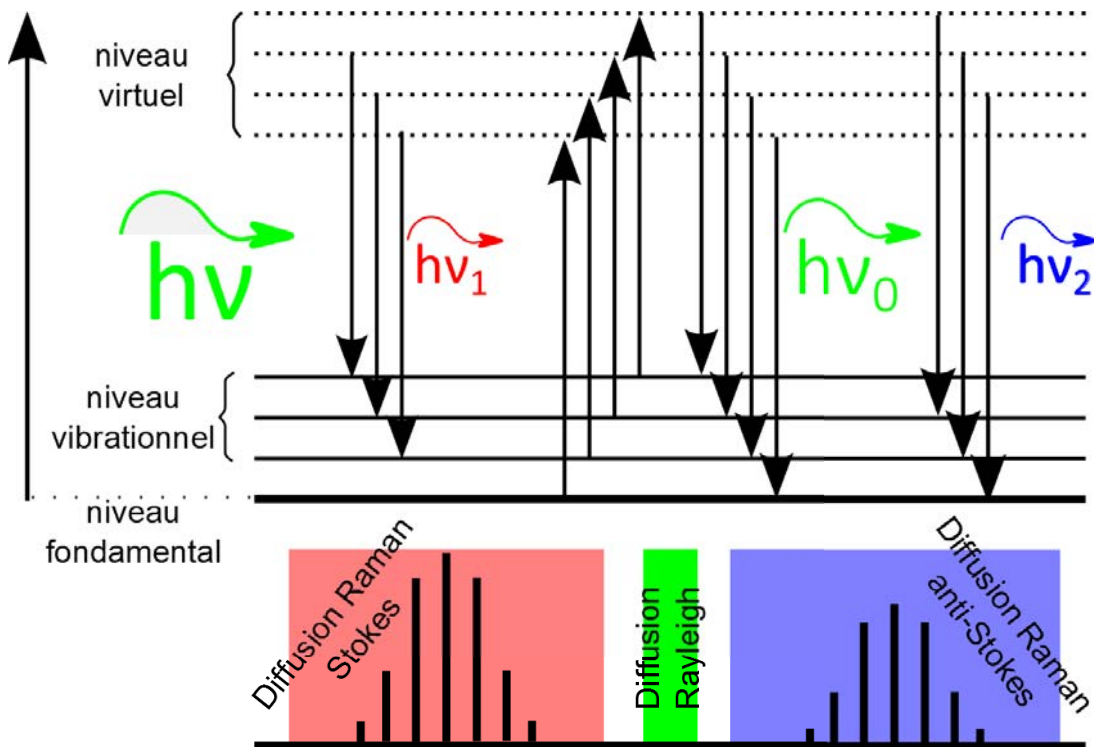


Figure 3-33 : Diagramme énergétique décrivant le processus d'excitation et de désexcitation responsable de la diffusion Raman et Rayleigh et bandes de diffusion Raman correspondantes dans le cas d'une molécule soumise à une excitation électromagnétique de fréquence $h\nu = h\nu_0$.

3.1.2. Spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS)

3.1.2.1. Découverte du SERS

En 1974, Fleischmann [FLEISCHMAN 1974] réalise l'expérience suivante. Il absorbe sur une électrode d'argent rugueuse de la pyridine connue pour sa bonne réponse Raman et enregistre des spectres Raman à différents potentiels. Il se rend alors compte que l'intensité des bandes de la pyridine est bien supérieure à celle attendue. Cependant, cette amplification est tout d'abord attribuée à une augmentation importante de la rugosité plutôt qu'à un nouveau phénomène. Il fallut attendre les travaux du groupe de Vanduyne [VANDUYNE 1977] et ceux du groupe d'Albrecht [ALBRECHT 1977], pour qu'apparaissent les premières hypothèses relatives au rôle que jouait la surface dans cette amplification. En effet, le rapport, rapporté à une molécule, entre le signal obtenu sur électrode rugueuse et celui obtenu avec une solution saturée de pyridine est de l'ordre de 10^5 . Cette amplification ne pouvait provenir, comme il avait été suggéré dans la première publication, d'une augmentation du nombre de molécules sur la surface.

3.1.2.2. Origine du SERS

Les études expérimentales se développent alors, utilisant des surfaces d'or ou d'argent rugueuses, qui permettent une excitation dans le visible. Cependant, l'origine exacte de cette exaltation reste toujours mal comprise. En 1980, Otto et ses collaborateurs [OTTO 1980] associent l'amplification observée à la présence de rugosités nanométriques et mesurent un facteur d'exaltation de 10^6 . La variation du facteur d'exaltation selon la nature de l'espèce chimique, mais aussi avec la longueur d'onde, permet de mettre en évidence l'existence de deux effets collaboratifs participant au processus d'exaltation. L'un est électromagnétique, l'autre est chimique.

La partie électromagnétique de l'exaltation est attribuée à une augmentation du champ électromagnétique dans la zone d'étude. En effet, au voisinage d'une surface métallique le champ électromagnétique peut être amplifié pour deux raisons différentes :

- l'effet de pointe au voisinage des aspérités
- la présence de plasmons de surface

Ainsi, il a pu être montré que le facteur d'exaltation, noté G , est proportionnel au champ électrique à la puissance 4 [SCHATZ 2003] :

$$G \propto \left(\frac{E_{loc}(\omega)}{E_0(\omega)} \right)^4 \quad (3.21)$$

Par conséquent, l'amplification du signal Raman sera d'autant plus importante que le champ électromagnétique au niveau de la molécule, $E_{loc}(\omega)$, sera intense, c'est-à-dire que la

molécule se trouvera au voisinage d'une structure nanométrique métallique [HALAS 2006]. Cette nanostructuration peut provenir de plusieurs phénomènes. Tout d'abord le substrat peut être rugueux du fait de traitement de surface ou de son histoire. Cependant ce phénomène est souvent mal contrôlé. Ensuite, le substrat peut présenter à sa surface des constructions ou encore des cavités nanométriques. Ces différents cas sont représentés sur la Figure 3-34.

Dans mon travail de thèse, je me suis intéressé à l'utilisation de nanoparticules métalliques (argent, or ou cuivre) comme substrats SERS. Il a été montré [CAMPION 1998] que le champ électrique induit à la surface d'une sphère métallique, E_{loc} , est proportionnel au champ électrique incident provenant du laser dont la norme sera notée $E_{0,laser}$:

$$E_{loc} = \frac{\epsilon_{NC} - \epsilon_e}{\epsilon_{NC} + 2\epsilon_e} E_{0,laser} \quad (3.22)$$

Nous retrouvons dès lors le critère, donné au premier chapitre, quant à la réalisation d'un maximum pour l'amplification. Celui-ci apparaît quand la valeur de $(\epsilon_{NC} + 2\epsilon_e)$ est minimale en valeur absolue. Il est à noter que, dès lors que deux nanoparticules seront proches l'une de l'autre, l'amplification de signal Raman sera meilleure si la molécule se trouve dans la zone située entre ces deux nanoparticules. Cette zone est appelée point chaud, en référence à la forte exaltation du champ électromagnétique à cet endroit. Dès lors, dans le cas d'une amplification due à un plasmon, plus le plasmon sera intense et résonnant avec le laser [CHEN 2013], plus l'exaltation sera importante.

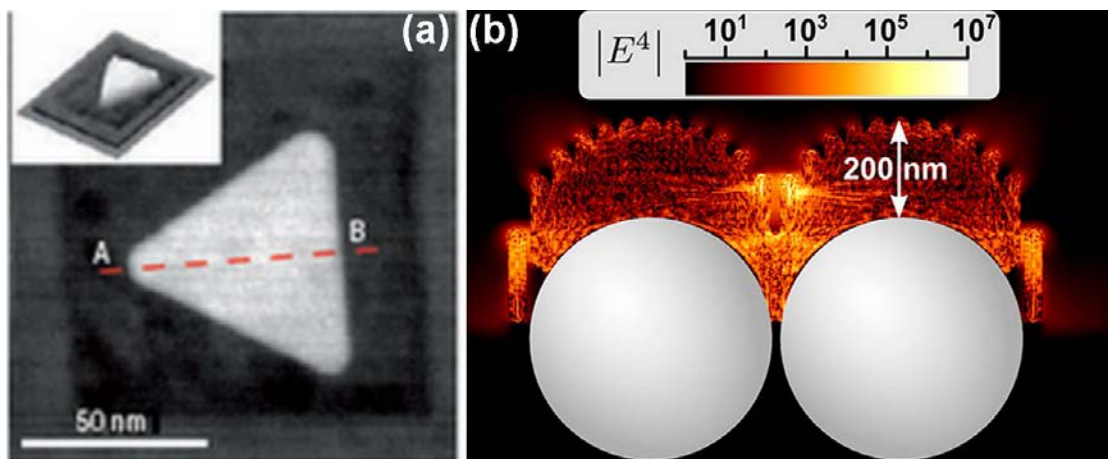


Figure 3-34 : (a) Nanoprisme d'argent [STEPHAN 2007] (b) Dimère de microsphères de silice recouvertes d'une couche de 200 nm d'argent et amplification du champ électrique correspondante [VAN DUYNÉ 2013]

Par ailleurs, l'amplification chimique est attribuée au changement de polarisabilité de la molécule une fois adsorbée sur une surface métallique. La contribution chimique est plus faible que la contribution électromagnétique mais conduit à des modifications d'exaltation d'un facteur 10 à 100. Dans la littérature, l'explication qui revient le plus souvent est la suivante : il

existe un état de transfert de charge entre la molécule adsorbée et le substrat. Cet état de transfert de charge provient d'interaction spécifique entre la molécule adsorbée et le substrat. Différents effets ont été envisagés pour comprendre plus précisément ce phénomène [BRUS 2000] [MARCOS 2000][OTTO 2005], mais les mécanismes de l'exaltation chimique sont encore controversés.

Ces deux amplifications sont multiplicatives. Ainsi, le facteur d'exaltation obtenu par un substrat SERS sera à mettre en lien avec la molécule considérée et pourra être vu comme le produit de deux termes : l'un correspondant à l'exaltation électromagnétique, G_{e-mag} et l'autre à l'exaltation chimique, G_{chim} :

$$G_{SERS} = G_{e-mag} \times G_{chim} \quad (3.23)$$

Enfin, dans notre cas, du fait de l'organisation des nanoparticules, la création de point chaud électromagnétique se fera a priori entre deux nanoparticules, augmentant d'autant l'amplification électromagnétique [EL SAYED 2007]. De plus, la distance entre deux nanoparticules étant de l'ordre de 2 nm cela favorisera l'exaltation du champ électromagnétique.

3.1.2.3. Intérêts et applications de l'effet SERS

Nous venons de voir que l'effet SERS met en jeu des surfaces métalliques rugueuses obtenues par divers procédés (électrochimique, lithographie, ...). Ces substrats présentent des points chauds où le signal Raman est très intense. Ils permettent ainsi d'élucider et de détecter un faible nombre de molécules. Il permet également de s'intéresser aux conformations de molécules situées au niveau du point chaud. Ainsi, il a été réalisé au LISE une étude sur la conformation d'adsorption de l'acide isonicotinique sur l'or <111> [BONDU 2013] mais de nombreux autres exemples sont disponibles dans la littérature [BARTLETT 2012], notamment des études de molécules uniques adsorbées [WANG 1997]. Les exemples d'utilisation de substrats SERS en chimie analytique sont nombreux [SCHATZ 2012] et permettent de détecter des polluants ou des espèces peu concentrées. De plus, l'exaltation obtenue au niveau du substrat va permettre d'abaisser la puissance du laser et donc de réduire l'échauffement au niveau de l'échantillon. Cela est tout particulièrement intéressant car un échauffement trop important peut conduire à un déplacement des bandes Raman caractéristiques, voire à brûler la molécule.

3.2. Amplification de la diffusion Raman par des supracristaux uniques

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux supracristaux de nanoparticules d'argent, d'or puis de cuivre. Nous allons utiliser ces différents supracristaux comme substrat SERS et nous discuterons de l'exaltation du signal Raman en fonction de la nature des nanoparticules et de la molécule adsorbée à leur surface. L'intérêt est d'utiliser des nanoparticules de différentes natures et ayant toutes un plasmon bien défini, mais situé à différentes longueurs d'ondes. Nous

mettrons ainsi en évidence le potentiel SERS de ces substrats. Enfin, nous testerons ces substrats en y ajoutant a posteriori une molécule à détecter.

3.2.1. Dispositif expérimental

Au laboratoire, nous disposons de deux spectromètres Raman. Le plus ancien est un spectromètre LABRAM de la société Jobin-Yvon Horiba auquel est intégré un laser Hélium-Néon rouge à 632.8 nm de 9mW de puissance. Nous disposons également d'un autre laser accordable de façon à avoir accès à d'autres longueurs d'onde (514 nm notamment). Un filtre neutre a été utilisé pour diminuer la puissance d'un facteur 100 de façon à ne pas endommager les supracristaux lors de l'exposition laser. En lien direct avec les mesures optiques, les spectres Raman ont été réalisés pour des longueurs d'onde d'excitation laser égales à 514 nm et 633 nm sur exactement le même supracristal.

Le second est un spectromètre Labram HR Evo (Horiba). Celui-ci est équipé de trois lignes laser : 633 nm, 532 nm, 473 nm.

Enfin, le signal Raman provenant de l'échantillon est acquis sur un détecteur CCD (Charge Coupled Device) refroidit par effet Peltier. Sur le spectromètre Raman le plus récent, le détecteur est un EMCCD (Electron Multiplying Charge Coupled Device) permettant une vitesse d'acquisition plus importante.

3.2.2. Etude de supracristaux d'argent

Cette étude a été réalisée en totalité sur le spectromètre LABRAM. Les lasers ayant été utilisés sont 514 nm et 633 nm. Par ailleurs, les supracristaux sont constitués de nanoparticules d'argent de $5.9 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$ de diamètre, habillées de 1-dodecanethiol ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$, DDT), notées par la suite : $\{\text{SC}_{12}\text{Ag}_{5.9\text{nm}}\}$. De plus, à l'intérieur des supracristaux, la distance interparticule vaut $1.9 \text{ nm} \pm 0.2 \text{ nm}$ [OUHENIA-OUADAHI 2016]. Dans un premier temps, c'est le dodecanethiol qui servira de sonde spectroscopique. Il a été déterminé par diffusion d'électrons secondaires [COURTY 2013] que la proportion entre le nombre d'atomes d'argent de surface et le nombre de molécules est constant pour les tailles que nous synthétisons et vaut :

$$\tau = \frac{N_{\text{Thiol}}}{N_{\text{Ag, surf}}} = 0.9 \quad (3.24)$$

Par ailleurs, l'épaisseur des supracristaux a pu être caractérisée par AFM et une étude optique a permis de déterminer la profondeur sondée par le laser (voir chapitre 2). Nous pouvons ainsi estimer le nombre de molécules de dodecanethiol présentes sous le faisceau laser. En effet, les supracristaux ayant été étudiés quelques jours après leur formation, nous savons que le dodecanethiol présent ne provient que de l'habillage des nanoparticules et non d'un excédent

piégé au sein du supracristal [COURTY 2013]. De ce fait nous pouvons calculer l'exaltation des signaux Raman des thiols afin de quantifier le potentiel SERS des supracristaux de nanoparticules d'argent. Cependant, il est à noter que le dodecanethiol est une molécule aliphatique très peu polarisable en Raman. Nous pouvons ainsi nous attendre à un signal SERS peu intense.

3.2.2.1. Contraintes expérimentales et choix des conditions

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la matière organique des supracristaux peut être amenée à brûler, ce qui polluerait les spectres ainsi que les supracristaux pour la suite des études. Pour éviter cela, nous avons choisi d'utiliser des puissances laser faibles. En contrepartie, nous avons dû allonger le temps d'acquisition. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 3-10.

Longueur d'onde (nm)	Puissance laser (μ W)	Temps d'acquisition (s)
633	70	300
514	20	300

Tableau 3-10 : conditions expérimentales pour l'acquisition des spectres Raman sur les supracristaux constitués de {SC12Ag5.9nm}

3.2.2.2. Spectroscopie Raman sur supracristaux d'argent

La Figure 3-35 présente les spectres Raman du dodecanethiol, d'un supracristal d'argent formé de {SC12Ag5.9nm} et de la triphénylphosphine (PPh₃). Comme cela a déjà été vu précédemment, le dodecanethiol habille la nanoparticule et prévient la coalescence des nanoparticules alors que la triphénylphosphine provient de la décomposition de sel précurseur lors de la synthèse. Elle est présente en très faible quantité à la surface des nanoparticules [ANDRIEUX 2013 (2)].

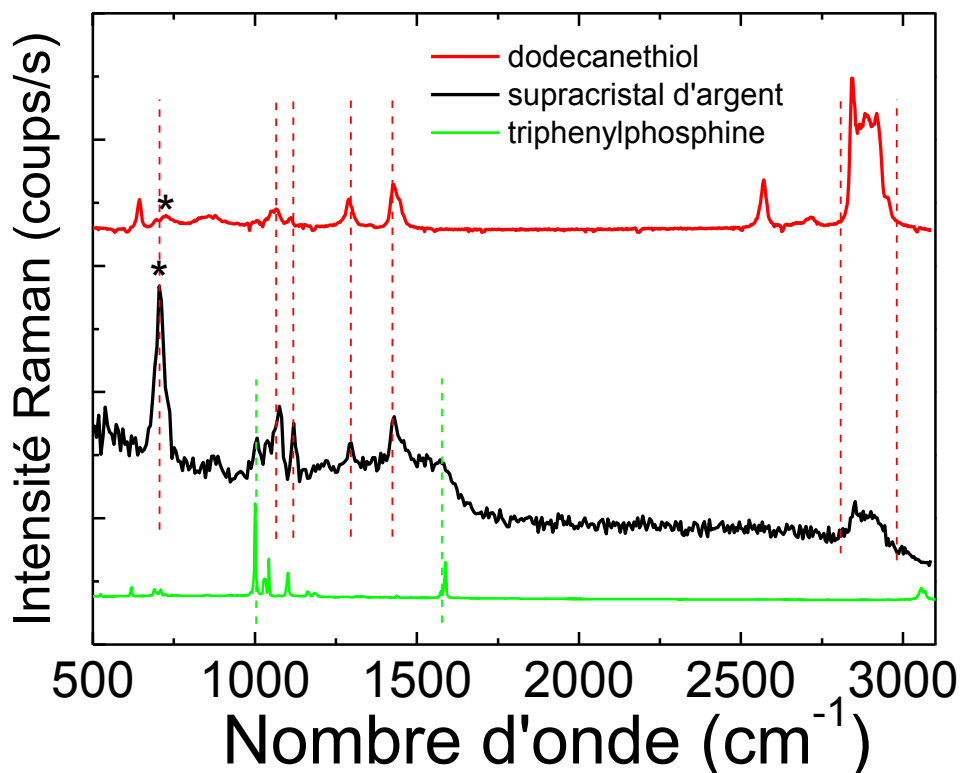


Figure 3-35 : Spectre Raman de la triphenylphosphine et du dodecanethiol pur comparé à celui obtenu sur un supracristal. Les lignes en pointillés rouge indiquent les bande du supracristal appartenant au dodecanethiol et celles en pointillés verts celles appartenant à la triphenylphosphine.

Nombre d'onde	mode vibrationnel	Présente sur le supracristal	Référence
700 cm^{-1} *	élongation trans C-S	oui	(1)
1000 cm^{-1}	vibration cycles aromatiques (PPh_3)	oui	(2)
1070-1200 cm^{-1}	élongation C-C (DDT)	oui	(1)
1300-1500 cm^{-1}	agitation C-H (DDT)	oui	(1)
1586 cm^{-1}	élongation C-C (PPh_3)	oui	(2)
2800-3000 cm^{-1}	élongation C-H (DDT)	oui	(1)

Tableau 3-11 : attribution des bandes de vibration observées sur le supracristal. La référence (1) est [PEMBERTON 1991]. La référence (2) est [CLARK 1987]. *730 cm^{-1} dans le composé pur

L'attribution des différents modes vibrationnels est fournie dans le Tableau 3-11. Les spectres du dodecanethiol et de la triphénylphosphine proviennent des produits purs. Il est notable que la bande apparaissant sur le spectre du dodecanethiol à 2600 cm^{-1} n'apparaît pas sur le supracristal. Celle-ci étant caractéristique de la liaison S-H du dodecanethiol, nous en concluons que sur les nanoparticules d'argent le dodecanethiol est déprotonné. De plus, il est intéressant de noter que la vibration d'élongation gauche de la vibration C-S n'est pas présente, laissant penser que le dodecanethiol forme une monocouche organisée à la surface de la nanoparticule [PEMBERTON 1991]. En revanche, la bande de vibration trans C-S (marquée par une « * » sur la Figure 3-35) est bien présente et est caractéristique du dodecanethiol seul [PEMBERTON 1991]. De plus, cette liaison est au plus proche de la surface et est fortement polarisable. Elle bénéficiera donc d'une exaltation du champ magnétique très intense. Les autres vibrations peuvent appartenir au dodecanethiol ou à PPh_3 . Nous nous servirons donc, dans un premier temps, de cette liaison pour déterminer le facteur d'exaltation obtenu sur les supracristaux d'argent. Il est notable que, conformément à ce qu'a observé Pemberton, ce mode vibrationnel est décalé en nombre d'onde quand le soufre est chimisorbé sur une surface d'argent. En solution, le mode vibrationnel d'élongation trans C-S apparaît à 730 cm^{-1} alors que sur les supracristaux d'argent elle apparaît à 700 cm^{-1} .

Les spectres obtenus peuvent ainsi être analysés en fonction de l'épaisseur du supracristal étudié, en cohérence avec ce qui a été présenté au chapitre 2. A partir de la Figure 3-36, plusieurs constats peuvent être dressés. Tout d'abord, nous observons que la bande située entre 1300 et 1600 cm^{-1} et indiquée par le cadre sur la Figure 3-36, voit son intensité diminuer quand l'épaisseur augmente. Celle-ci correspond à la signature Raman du substrat de dépôt. Pour rappel, celui-ci est constitué d'une fine couche de carbone déposée sur du verre et la bande observée est celle du carbone. Nous constatons qu'elle a totalement disparu des spectres acquis avec un laser vert pour des épaisseurs de 122 nm et plus, alors qu'elle ne disparaît pas pour les spectres acquis avec le laser rouge. Cette observation est en accord avec la Figure 3-37, qui montre l'évolution de l'absorbance avec l'épaisseur. Par ailleurs, l'intensité des autres bandes Raman caractéristiques du dodecanethiol semble augmenter avec l'épaisseur du supracristal, ce qui est cohérent avec le fait que quand l'épaisseur augmente, de plus en plus de nanoparticules se retrouvent sous le faisceau laser et donc le nombre de molécules sondées augmente. De façon à calculer un facteur d'exaltation, il va falloir évaluer ce nombre de molécule, noté $N_{thiol,supra}$.

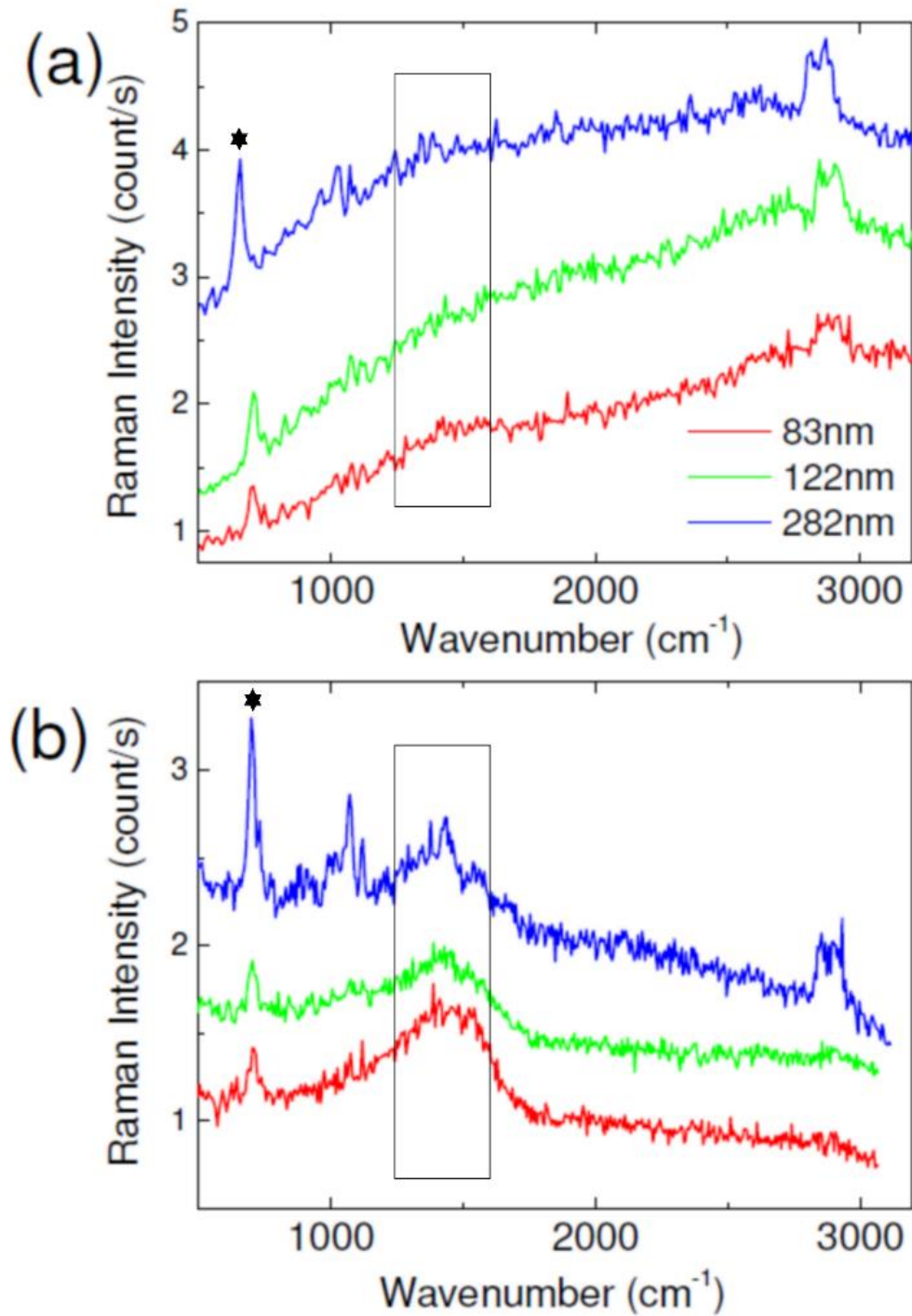


Figure 3-36 : spectres SERS de molécules de dodecanethiol adsorbées sur des nanoparticules d'argent réalisés sur des supracristaux d'épaisseurs différentes. Pour les spectres rouges $h_{supra}=83$ nm, pour les spectres vert $h_{supra}=122$ nm et pour les spectres bleus $h_{supra}=282$ nm. (a) Spectres Raman avec un laser vert ($\lambda=633$ nm, $P= 70 \mu W$, $\Delta T=300$ s). (b) Spectres Raman avec un laser rouge ($\lambda=514$ nm, $P= 20 \mu W$, $\Delta T=300$ s). Les spectres ont été décalés de façon à rendre leur lecture plus claire.

3.2.2.3. Facteur d'exaltation

3.2.2.3.1. 1-dodecanethiol

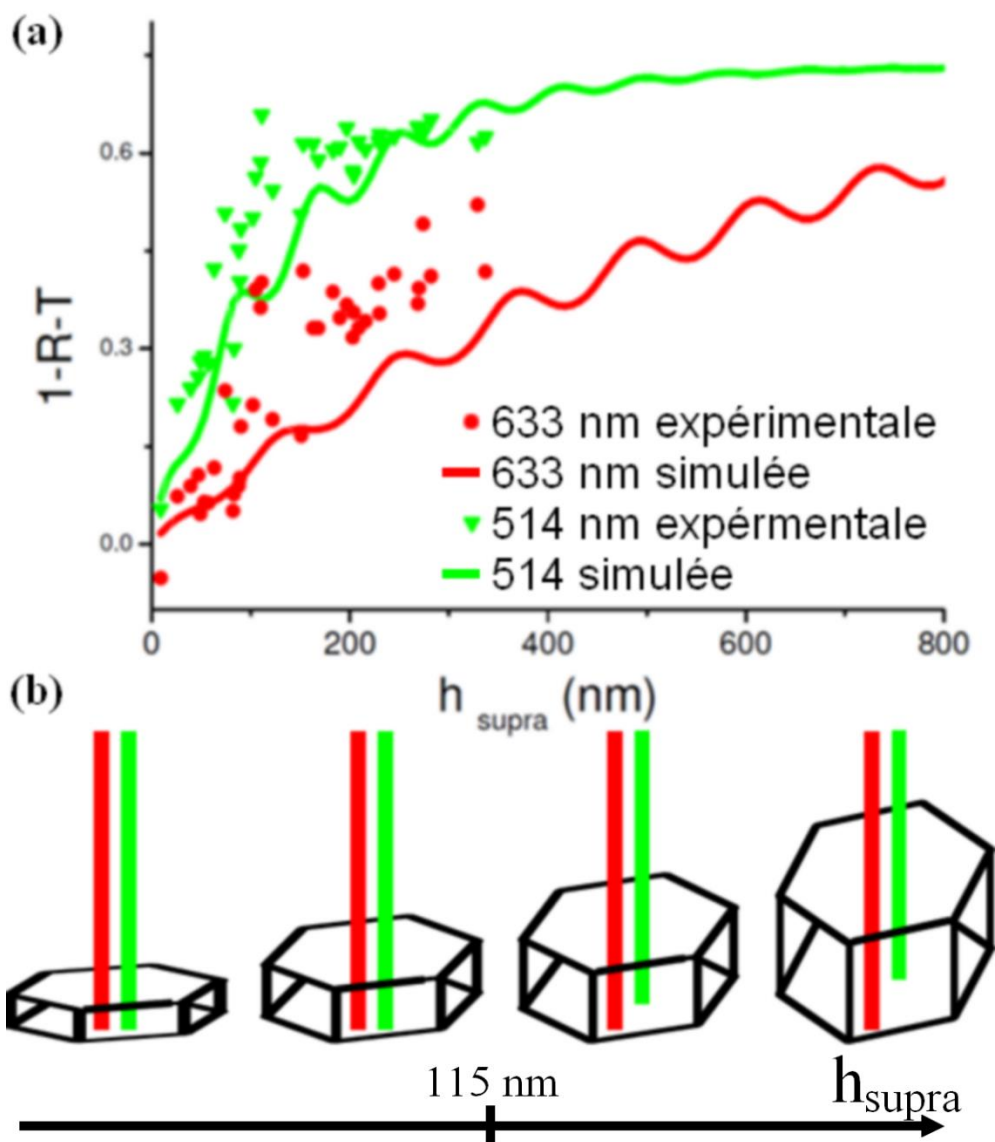


Figure 3-37 : (a) Absorbance de supracristaux d'argent en fonction de leur épaisseur aux deux longueurs d'onde utilisées en spectroscopie Raman. (b) Schéma montrant la profondeur de pénétration du laser selon l'épaisseur.

La détermination d'un facteur d'exaltation est un paramètre important pour comparer et déterminer les couples molécules / substrat métallique les plus efficaces. Cependant, ce calcul n'est pas trivial car il faut déterminer le nombre de molécules sondées. Pour ce faire, nous avons étudié au chapitre 2 l'évolution de l'absorbance en fonction de l'épaisseur. Ainsi nous avons constaté qu'elle augmente au-delà de 0.6 unité. Une fois cette valeur atteinte, nous constatons que l'intensité des bandes Raman n'augmente plus de façon significative.

L'épaisseur sondée est donc de 115 nm pour le laser vert soit 17 couches de nanoparticules et tout le supracristal pour le laser rouge. Par conséquent, connaissant l'épaisseur des supracristaux étudiés d'après l'étude AFM préalablement détaillée au chapitre 2, leur

structure cristalline ainsi que le nombre de molécules adsorbées à la surface d'une nanoparticule, nous pouvons déterminer $N_{thiol,supra}$.

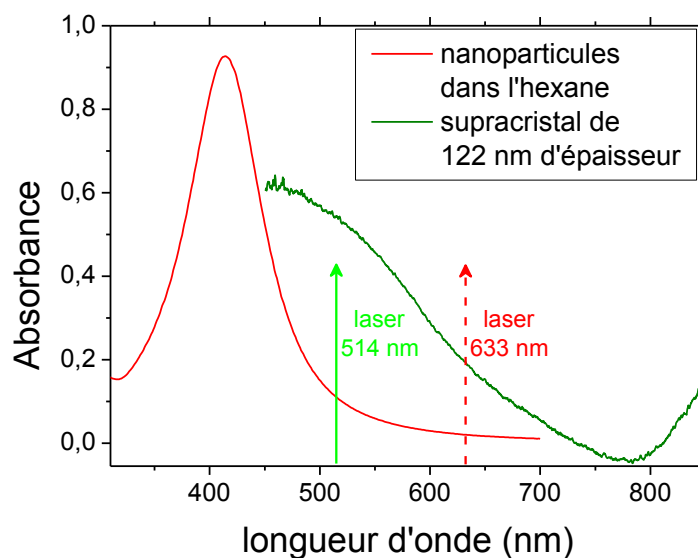


Figure 3-38 : Spectre d'absorption UV-visible des nanoparticules d'argent en solution et spectre d'absorbance d'un supracristal comparativement aux positions des deux longueurs d'onde d'excitation laser utilisées.

Dès lors, le facteur d'exaltation se calcule en normalisant l'intensité obtenue pour la bande Raman envisagée marquée d'une étoile sur la Figure 3-36. Celle-ci correspond à la bande de vibration d'élongation trans de la liaison C-S dans la molécule de thiol et son intensité sera notée par la suite $I_{CS,supra}$. La normalisation consiste à diviser $I_{CS,supra}$ par le nombre de thiols sondés et la puissance laser utilisée. Cette puissance est mesurée en prenant l'intensité obtenue sur la bande du silicium se situant à 522 cm^{-1} et est notée $I_{laser,supra}$. De façon à normaliser cette grandeur, celle-ci va alors être divisée par celle obtenue pour le composé pur, dont les valeurs correspondante sont notées avec l'indice « pur » à la place de « supra ». Nous obtenons alors le facteur d'exaltation d'un supracristal, noté G_{SP} , dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$G_{SP} = \frac{I_{CS,supra}}{N_{thiol,supra} \times I_{laser,supra}} \times \frac{N_{thiol,pur} \times I_{laser,pur}}{I_{CS,pur}} \quad (3.25)$$

A partir de la relation (3.25), nous avons calculé le facteur d'exaltation de la vibration d'élongation trans C-S du dodecanethiol. Pour le laser vert, nous calculons un facteur

d'exaltation autour de $3 \cdot 10^4$ alors que pour le laser rouge celui-ci est d'environ $1 \cdot 10^4$ (Figure 3-39). Cette différence peut s'expliquer par la position de la résonance plasmon des nanoparticules en solution et déposées représenté sur la Figure 3-38 comparativement aux positions des longueurs d'onde des lasers utilisés. La source d'excitation laser dans le vert est ainsi résonnante avec le plasmon des nanoparticules déposées alors que le laser rouge est dans le pied de la bande plasmon. L'incertitude sur la valeur calculée du facteur d'exaltation n'a pas été précisée ici du fait qu'il est difficile d'évaluer l'incertitude sur la mesure de l'intensité de la vibration de la liaison C-S.

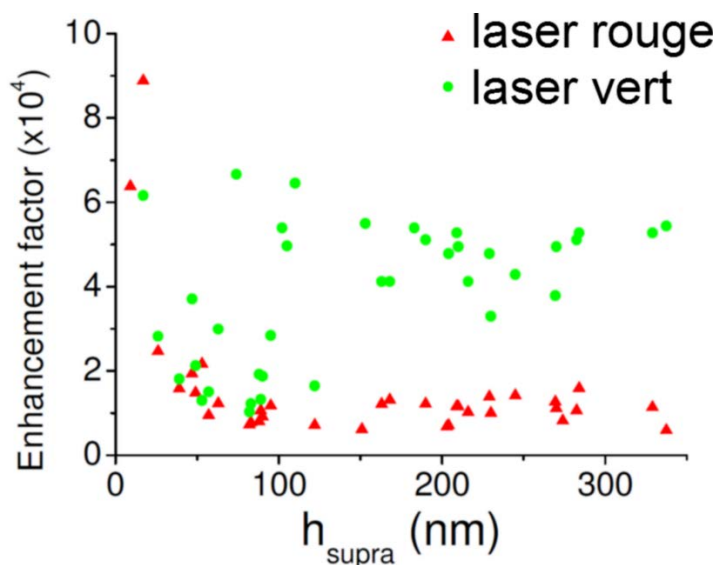


Figure 3-39 : facteur d'exaltation obtenu sur des supracristaux d'argent constitués de nanoparticules d'argent de 5,9 nm habillé de dodecanethiol

De plus, l'incertitude sur le nombre de molécules sondées, $N_{thiol,supra}$, est d'autant plus grande que les supracristaux sont fins. En effet, l'incertitude sur l'épaisseur étant de l'ordre d'une monocouche de nanoparticules, comme cela a été montré au chapitre 2, l'incertitude sur le nombre de molécules sondées devient non négligeable. Le facteur d'exaltation calculé, de l'ordre de 10^4 , est notable pour un système aliphatique et des nanoparticules de petites tailles (5.9 nm). Cette sensibilité extrême résulte d'un grand nombre de points chauds répartis à l'intérieur du supracristal d'argent. A la surface d'une structure supracristalline cubique faces centrées, il est possible de calculer une densité de points chauds de l'ordre de $5 \cdot 10^{16} \text{m}^{-2}$, ce qui correspond à $5,8 \cdot 10^4$ points chauds pour une surface de $1 \mu\text{m}^2$. Notons de plus, qu'à la différence des facteurs d'exaltation calculés sur des molécules uniques, nous obtenons ici une grandeur moyennée sur toutes les configurations que les molécules peuvent avoir au sein du supracristal.

3.2.2.3.2. Cas du thiophénol

Pour mieux mettre l'accent sur l'efficacité SERS de nos supracristaux d'argent nous avons utilisé le thiophénol, molécule utilisée comme système modèle en Raman [EL SAYED 2013]. Les supracristaux déposés sur verre/carbone sont ainsi plongés dans 4 mL d'une solution de thiophénol dans l'éthanol à une concentration de 10 $\mu\text{mol/L}$. L'éthanol a été choisi car il ne solubilise pas les nanoparticules, tout en étant un bon solvant pour le dodecanethiol et le thiophénol. Ces conditions favorisent en effet l'échange de ligand. Faute de pouvoir déterminer le taux d'échange, nous avons supposé qu'au maximum le thiophénol recouvrirait intégralement la surface supérieure du supracristal. Dès lors, connaissant le taux de couverture du thiophénol [HUBBARD 1991], noté Γ_{SPh} , nous pouvons calculer le nombre de molécules sondées au maximum dans un supra :

$$N_{SPh, supra} = S_{laser} \times \Gamma_{SPh} \quad (3.26)$$

Pour le thiophénol, $\Gamma_{SPh} = 0.554 \text{ nmol. cm}^{-2}$ et $S_{laser} = 1.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$. Cette évaluation de la quantité de thiophénol présent sous le faisceau laser permet de calculer un facteur d'exaltation. Les spectres SERS correspondant à un supracristal modifié avec le thiophénol pour les deux longueurs d'onde d'excitation sont représentés sur la Figure 3-40. Ils révèlent la présence du dodecanethiol et du thiophénol en accord avec les spectres du composé pur. La bande Raman utilisée pour calculer le facteur d'exaltation est celle située à 1571 cm^{-1} , qui correspond au mode de vibration symétrique d'élongation de la liaison C-C du cycle aromatique. Celle-ci est bien définie et ne recouvre pas de bandes du dodecanethiol, comme nous pouvons le voir sur la Figure 3-40.

Comme nous ne connaissons pas la quantité exacte de thiophénol sondée par le faisceau laser et que celle-ci a été estimée par excès (surface totalement couverte), nous ne pouvons déterminer qu'un facteur d'exaltation minimal. Celui-ci, vaut 4.10^6 pour le laser vert et 1.10^6 pour le laser rouge. Comparativement aux résultats obtenus pour le dodecanethiol, ce facteur est cent fois plus important. Il est donc possible de détecter une molécule présente adsorbée en faible quantité à la surface du supracristal ceci malgré la présence des ligands adsorbés à la surface des nanoparticules. De plus, ceci montre que les supracristaux d'argent peuvent être utilisés comme plateforme SERS avec une grande reproductibilité et sensibilité.

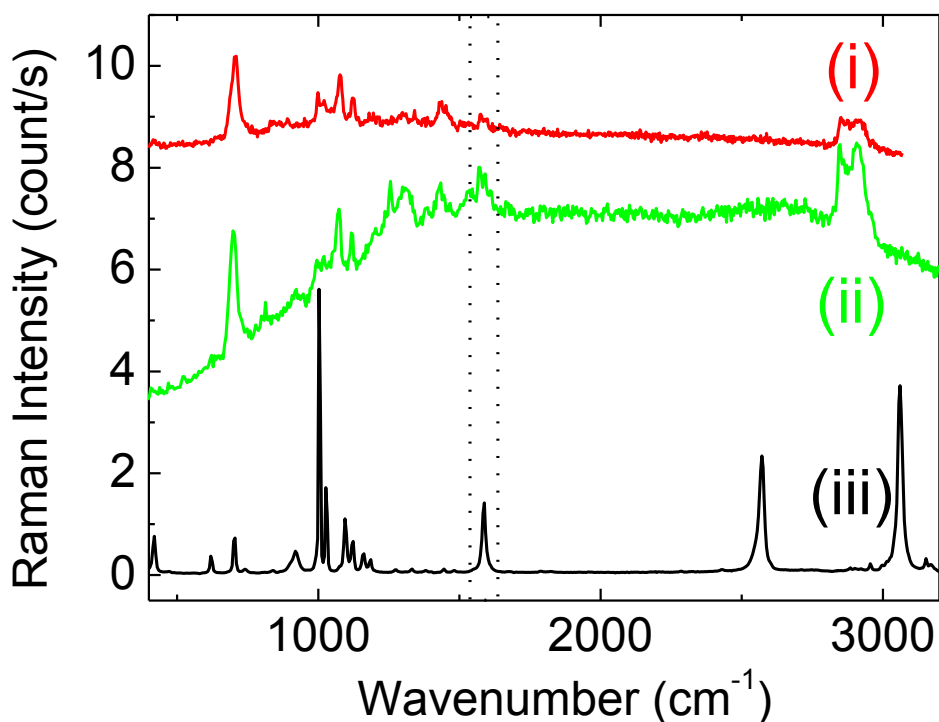


Figure 3-40 : Spectre Raman du thiophénol. (i) acquis sur un supracristal, $\lambda = 633$ nm. (ii) acquis sur un supracristal, $\lambda = 514$ nm. (iii) acquis sur le thiophenol pur. La bande utilisée pour calculer un facteur d'exaltation est celle située dans le cadre pointillé.

3.2.3. Supracristaux d'or

Après avoir évalué l'efficacité SERS de supracristaux de nanoparticules d'argent que ce soit avec le dodecanethiol ou avec le thiophénol, nous avons étendu notre approche à des supracristaux constitués de nanoparticules d'or de tailles similaires et habillées de dodecanethiol ($\{SC_{12}Au_{5,3nm}\}$) et d'autres constitués de nanoparticules de 11 nm habillées d'oleylamine ($\{NC_{18}Au_{11nm}\}$). Dans chaque cas, de façon à tester le potentiel SERS de ces assemblages avec d'autres molécules que celle initialement présentes à la surface des nanoparticules, une fonctionnalisation post-dépôt a été réalisée avec du 4-nitrothiophénol (4NTP). Pour cette étude, les deux spectromètres ont été utilisés. Le plus ancien (Labram) a servi à acquérir les spectres Raman dans le rouge ($\lambda = 633$ nm) ainsi que les spectres d'absorbances. Le plus récent (Labram HR Evo) a permis d'acquérir des spectres avec un laser bleu (473 nm) et un laser vert (532 nm). Les conditions expérimentales sont détaillées ci-dessous :

longueur d'onde	temps d'acquisition	Puissance laser	répétition
473 nm	5 s	13 μ W	9 points différents du supracristal
532 nm	5 s	30 μ W	
633 nm	300 s	70 μ W	1 fois

Tableau 3-12 : Conditions expérimentales dans lesquelles les spectres Raman ont été acquis pour les supracristaux d'or.

3.2.3.1. SERS du dodecanethiol

Les spectres Raman obtenus sur les supracristaux d'or présentent beaucoup moins de bandes que ceux réalisés sur les supracristaux d'argent. En effet, sur la Figure 3-41, nous voyons que la bande caractéristique de la vibration de la liaison C-S n'apparaît pas, tout comme il est difficile de distinguer des bandes qui appartiennent sans équivoque à la triphenylphosphine. Nous avons donc choisi de travailler avec les modes de vibration d'élongation C-H présents entre 2800 et 3000 cm^{-1} . Par ailleurs, au vu de la Figure 3-42 et conformément aux résultats obtenus sur les supracristaux d'argent, l'intensité des bandes augmente avec l'épaisseur du supracristal. Ainsi, la même méthode va être utilisée pour déterminer le nombre de molécules sondées en fonction de l'épaisseur.

Les valeurs d'absorbances expérimentales et simulées en fonction de l'épaisseur des supracristaux d'or sont représentées sur la Figure 3-43 (a) pour les trois longueurs d'onde d'excitation laser utilisées. Nous avons refait en parallèle les mesures d'absorbance sur les supracristaux d'argent (Figure 3-43 (b)) ainsi que les calculs. Par la même méthode que celle utilisée pour les supracristaux d'argent, nous avons calculé l'épaisseur sondée pour différentes longueurs d'onde d'excitation et nous l'avons comparée à celles calculées pour les supracristaux d'argent (Tableau 3-13). Quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, l'épaisseur sondée dans les supracristaux d'or est inférieure à celle sondée dans les supracristaux d'argent et ceci est d'autant plus vrai pour une source d'excitation laser dans le rouge.

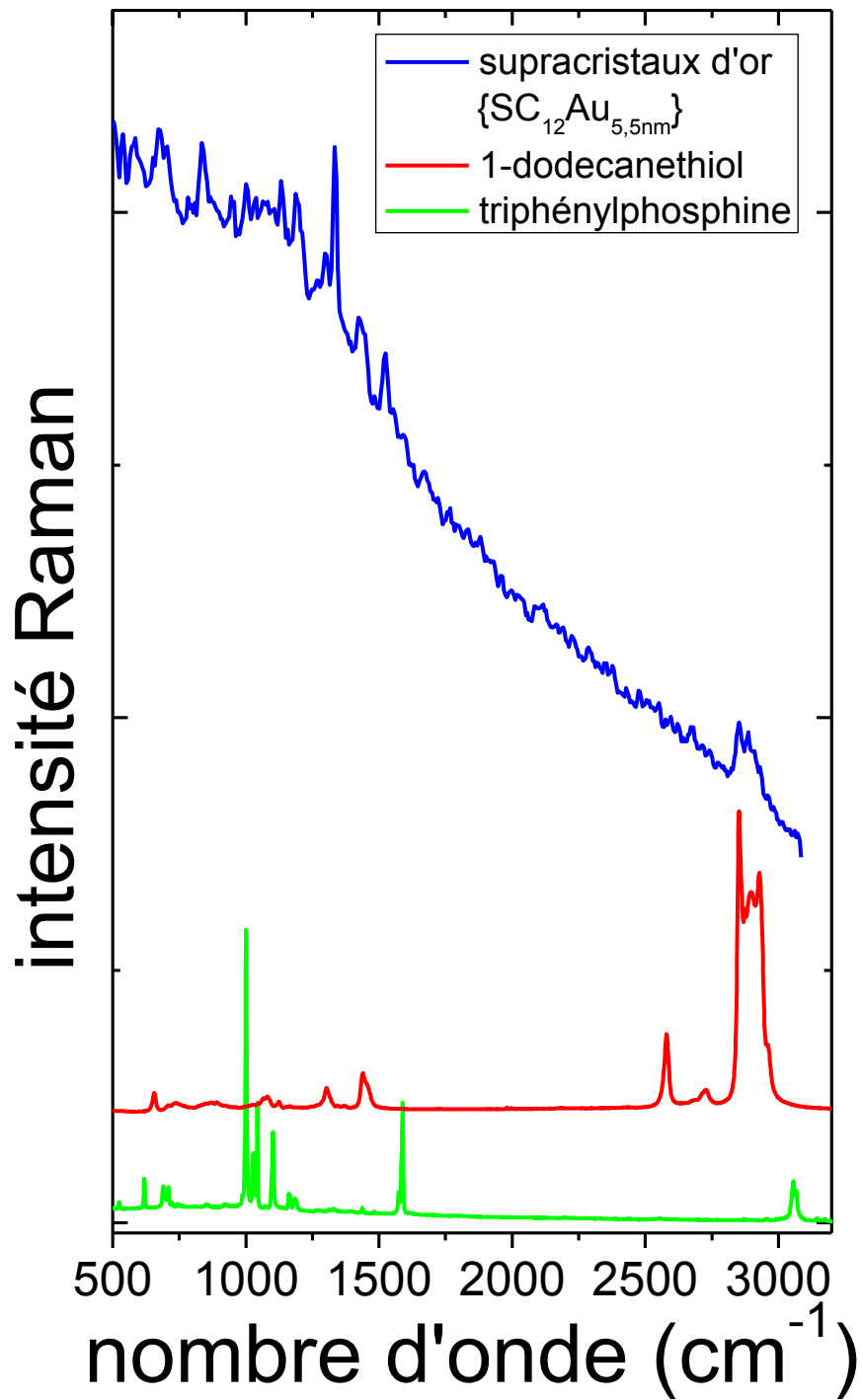


Figure 3-41 : Spectres Raman de la triphénylphosphine, du dodecanethiol pur et d' un supracristal de $\{SC_{12}Au_{5.3nm}\}$. ($\lambda=532\text{ nm}$)

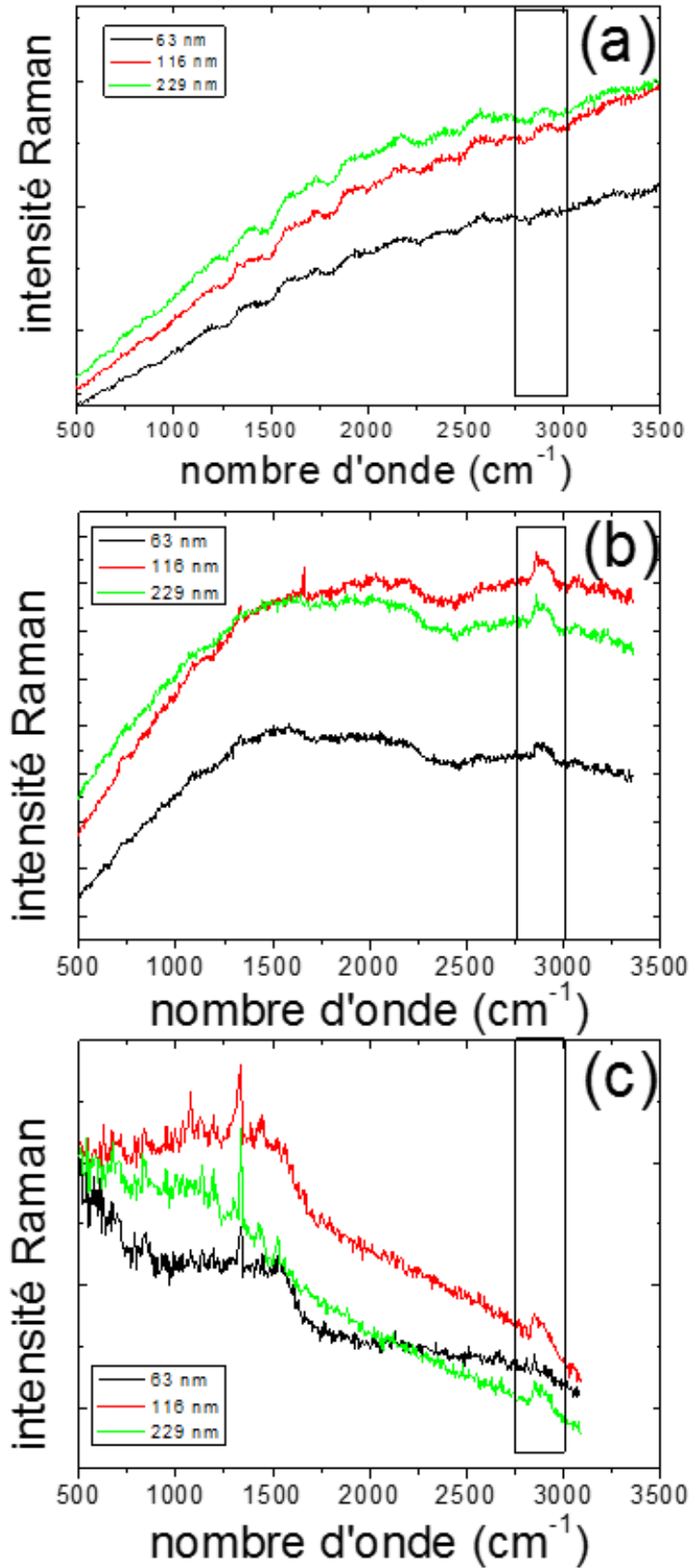


Figure 3-42 : Spectres Raman de supracristaux d'or $\{SC_{12}Au_{5,3nm}\}$ avec différentes longueurs d'onde d'excitation laser : (a) $\lambda=473 \text{ nm}$, $P=13 \mu\text{W}$, $T=5 \text{ s}$ moyenné sur 9 points du supracristal ; (b) $\lambda=532 \text{ nm}$, $P=30 \mu\text{W}$, $T=5 \text{ s}$ moyenné sur 9 points du supracristal ; (c) $\lambda=633 \text{ nm}$, $P=70 \mu\text{W}$, $T=300$, moyenné 1 fois.

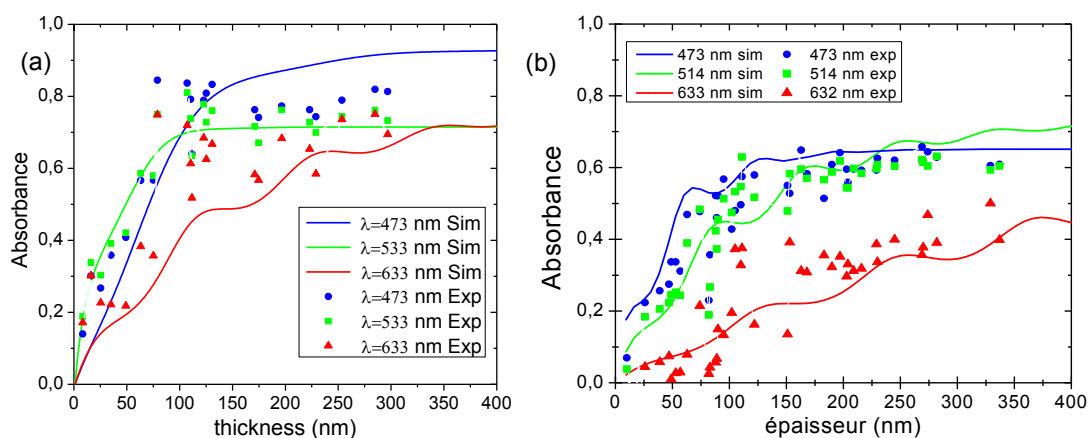


Figure 3-43 : (a) Absorbance des supracristaux d'or en fonction de leur épaisseur pour trois longueurs d'onde différentes : 473 nm, 532 nm et 633 nm. (b) Absorbance des supracristaux d'argent en fonction de leur épaisseur pour trois longueurs d'onde différentes : 473 nm, 532 nm et 633 nm.

Au MONARIS, des simulations numériques du taux de couverture de nanoparticules d'or par des thiols ont été réalisées par T. Djebaili durant sa thèse [DJEBAILI 2013]. Dès lors, nous pouvons en déduire la quantité de molécules sondées selon l'épaisseur du supracristal et ainsi calculer les facteurs d'exaltation pour la bande C-H du dodecanethiol (la Figure 3-44).

longueur d'onde d'excitation laser (nm)	473	532	633
épaisseur sondée pour des supracristaux de {SC ₁₂ Au _{5,3nm} }	90 nm	84 nm	129 m
épaisseur sondée pour des supracristaux de {SC ₁₂ Ag _{5,5nm} }	102 nm	171 nm	> 400 nm
épaisseur sondée pour des supracristaux de {NC ₁₈ Au _{11nm} }	72 nm	84 nm	139 m

Tableau 3-13 : épaisseur sondée par le laser utilisé pour obtenir le spectre Raman selon sa longueur d'onde et la nature de la nanoparticule constituant le supracristal.

De façon à pouvoir comparer le facteur d'exaltation obtenu sur l'or à celui de l'argent, les calculs présentés ci-dessus pour la bande C-S ont été effectués de nouveau pour la bande C-H. Le jeu d'échantillon a été réalisé à partir de nanoparticules d'argent de types {SC₁₂Ag_{5,5nm}}. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 3-44.

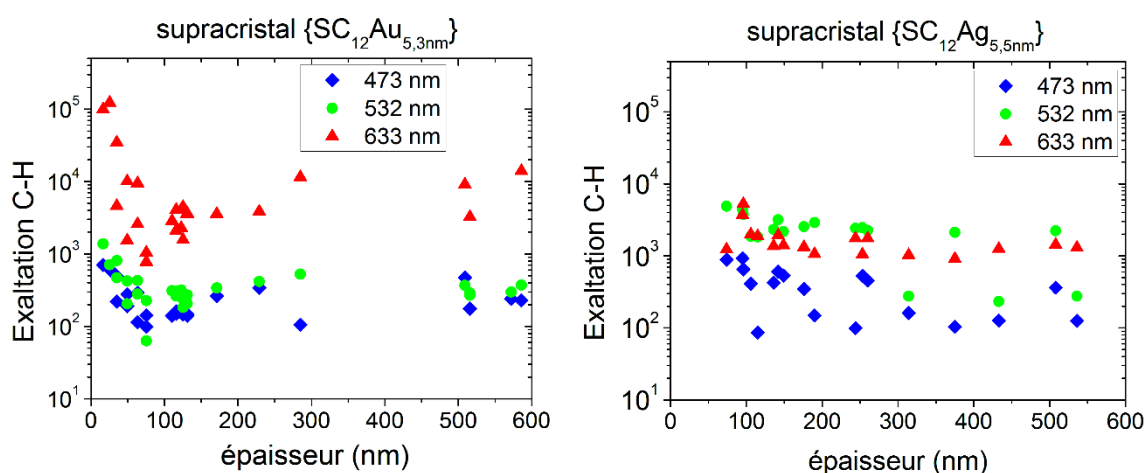


Figure 3-44 : Facteur d'exaltation calculés pour la bande C-H du dodecanethiol (a) supracristaux constitués de $\{SC_{12}Au_{5,3nm}\}$. (b) supracristaux constitués de $\{SC_{12}Ag_{5,5nm}\}$.

Les facteurs d'exaltation ont été calculés à partir de la bande associée au mode de vibration d'élongation C-H du dodecanethiol, la bande associée au mode de vibration d'élongation trans C-S n'étant pas visible sur les spectres des supracristaux d'or. Nous constatons que l'exaltation de la liaison C-H est comparable pour l'argent et pour l'or. Il est intéressant de comparer le nombre de thiols sondés pour des supracristaux de la même épaisseur. Nous considérons donc un supracristal de 50 nm de hauteur. Pour celui constitué de $\{SC_{12}Au_{5,3nm}\}$, il y a 9.9×10^7 thiol sondé et pour un supracristal constitué de $\{SC_{12}Ag_{5,5nm}\}$, il y a 1.0×10^8 thiols sondés. Aux erreurs expérimentales près, nous pouvons considérer que la quantité de thiols présents au sein de chaque supracristal est comparable. Néanmoins, comme cela est montré dans le Tableau 3-13, les épaisseurs sondées sont plus importantes dans le cas de l'argent que dans le cas de l'or. Les valeurs moyennes des facteurs d'exaltations calculés pour les supracristaux de $\{SC_{12}Au_{5,3nm}\}$ et de $\{SC_{12}Ag_{5,5nm}\}$ sont fournies dans le Tableau 3-14 en fonction de la longueur d'onde d'excitation laser.

Supracristal	$\lambda = 473 \text{ nm}$	$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda = 633 \text{ nm}$
$\{SC_{12}Au_{5,3nm}\}$	$0,2 \times 10^3$	$0,4 \times 10^3$	6×10^3
$\{SC_{12}Ag_{5,5nm}\}$	$0,4 \times 10^3$	2×10^3	2×10^3
$\{NC_{18}Au_{11nm}\}$	0.9×10^3	1.5×10^3	2×10^3

Tableau 3-14 : Facteurs d'exaltations moyens des supracristaux de $\{SC_{12}Au_{5,3nm}\}$, de $\{SC_{12}Ag_{5,5nm}\}$ et de $\{NC_{18}Au_{11nm}\}$ en fonction de la longueur d'onde d'excitation du laser utilisé.

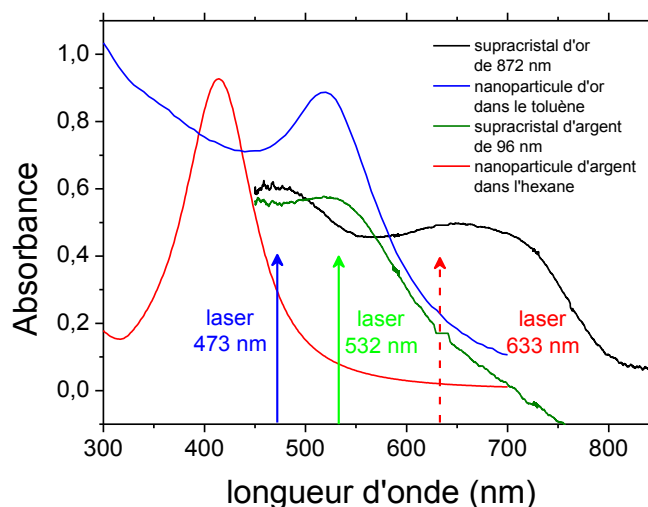


Figure 3-45 : Spectre d'absorption UV-visible des nanoparticules d'argent et d'or en solution et spectre d'absorbance d'un supracristal d'argent et d'un supracristal d'or comparativement aux positions des trois longueurs d'onde d'excitation laser utilisées.

Le facteur d'exaltation calculé pour les supracristaux d'argent est deux fois plus important que pour les supracristaux d'or pour le laser bleu. Pour une longueur d'onde d'excitation laser de 532 nm, le facteur d'exaltation sur les supracristaux d'argent est alors cinq fois plus grand que sur les supracristaux d'or alors qu'avec le laser rouge, il devient trois fois moins important. Enfin quelle que soit la nature du supracristal, le laser bleu donne des facteurs d'exaltation les plus bas. Ceci peut s'expliquer par la position de la bande plasmon des nanoparticules d'or et d'argent déposées (Figure 3-45). La source laser d'excitation dans le rouge est ainsi optimum pour le supracristal d'or alors que celle dans le vert l'est pour l'argent.

Comme nous l'avons vu précédemment, la bande de vibration C-S du dodecanethiol n'est pas visible sur les supracristaux d'or quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. Cela peut provenir de deux phénomènes. Le premier est une exaltation plus faible que pour l'argent. Cependant, nous venons de voir que pour les bandes de vibrations C-H, l'exaltation est comparable sur l'or et sur l'argent. La seconde possibilité est une accroche différente du dodecanethiol à la surface d'une nanoparticule d'or que dans le cas d'une nanoparticule d'argent. Dès lors, la vibration C-S serait moins active en Raman pour l'or que pour l'argent. Cette hypothèse est soutenue par l'étude réalisée en 1991 par Pemberton *et al.* [PEMBERTON 1991]. Au vu de la Figure 3-46 (a) extraite de cette publication, nous voyons qu'il a été plus difficile d'obtenir un spectre dans le cas de l'or que dans le cas de l'argent. En effet, pour le dodecanethiol adsorbé sur l'argent le spectre n'est pas bruité, acquis en 1 minute avec une puissance de 250 mW alors que dans le cas de l'or, le spectre est très bruité, acquis en 5 min avec une puissance de 50 mW. Cela est confirmé par des intensités relatives des bandes plus

importantes sur l'argent que sur l'or (Figure 3-46 (b)). De plus, il montre sur la Figure 3-46 (c) que les thiols ne s'accrochent pas de la même façon sur l'or et sur l'argent. En effet, pour les nanoparticules d'or, la liaison C-S est parallèle à la surface et donc moins facilement polarisable par l'exaltation du champ électromagnétique à la surface de la nanoparticule que dans le cas de l'argent où elle est presque normale à la surface. Cela montre que le choix du métal constituant les nanoparticules peut se faire également selon la façon dont la molécule s'adsorbe à sa surface car il peut exister des configurations où elle ne profitera d'aucune exaltation de la part de la surface métallique.

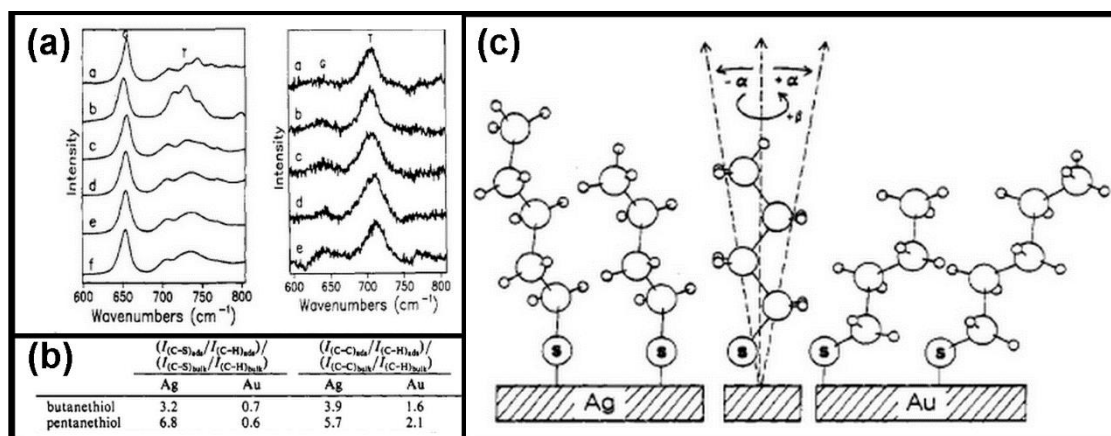


Figure 3-46 : Image extraite de [PEMBERTON 1991] (a) spectres Raman de différents thiols adsorbés sur une surface métallique. A gauche sur de l'argent, à droite sur de l'or. Le dodecanethiol est le spectre d. (b) Rapport des bandes de vibration C-S et C-H dans le cas adsorbés sur or et sur argent. (c) Orientation des thiols adsorbés sur une surface d'argent et d'or.

3.2.3.2. Nanoparticules d'or de 11 nm habillées d'oleylamine

Des supracristaux d'or, constitués de nanoparticules de 11 nm de diamètre et habillées d'oleylamine, ont été analysés de la même façon que précédemment. La principale différence ici se situe dans le changement de ligand et la taille des nanoparticules. Ces nanoparticules sont obtenues par une synthèse développée par Goubet *et al.* [GOUBET 2015] et s'appuie sur la croissance de nanoparticules à partir de nanoparticules plus petites. Les nanoparticules servant à la germination sont obtenues à partir d'un sel d'or ($AuClPPH_3$) réduit par le tert-butylamine borane en présence de dodecanethiol. A la solution est ajoutée un complexe d'or et d'oleylamine. La solution est chauffée à 90°C pendant 6h. Afin de déterminer la nature des ligands après croissance des nanoparticules d'or des mesures XPS ont été réalisées. Nous observons alors qu'elles sont majoritairement habillées d'oleylamine et non de dodecanethiol. Par ailleurs, la distance interparticule a été déterminée par Microscopie Electronique à Transmission par L. Chapus au cours de sa thèse et est égale à 2.8 nm.

Cependant, n'ayant pas la valeur du rapport entre la quantité d'oleylamine adsorbée à la surface de la nanoparticule et la quantité d'atomes d'or, nous avons effectué nos calculs en considérant que l'espace situé entre les nanoparticules est rempli d'oleylamine liquide. Connaissant la densité du liquide ($d=0.813 \text{ g.cm}^{-3}$) et sa masse molaire ($M=267.5 \text{ g.mol}^{-1}$), nous

pouvons en déduire le nombre de molécules par unité de volume et donc la quantité de molécules sondées.

Les spectres Raman réalisés sur les supracristaux d'or, l'oleylamine pure et la triphénylphosphine pure, montrent que les nanoparticules d'or sont habillées d'oleylamine et de triphénylphosphine provenant de la décomposition du sel d'or. Il est difficile d'estimer avec précision les quantités d'oleylamine et de triphénylphosphine adsorbées à la surface des nanoparticules. Il nous faudra avoir conscience de ce fait dans l'analyse des résultats. Les conditions d'acquisition des spectres Raman sont les mêmes que celles indiquées dans le Tableau 3-12.

De plus, par la même méthode que vu précédemment, nous avons pu déterminer l'épaisseur des supracristaux d'or sondés pour les différentes longueurs d'onde d'excitation (Figure 3-48 et Tableau 3-13). Il apparaît que l'épaisseur sondée ne dépend pas significativement de la taille des nanoparticules d'or.

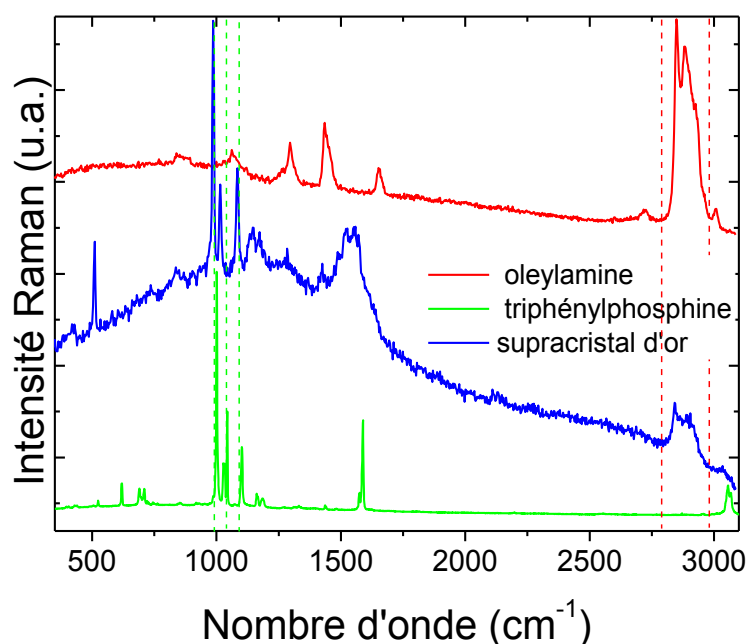


Figure 3-47: Spectres Raman de la triphénylphosphine, de l'oleylamine et d'un supracristal de nanoparticules d'or de 11 nm de diamètre.

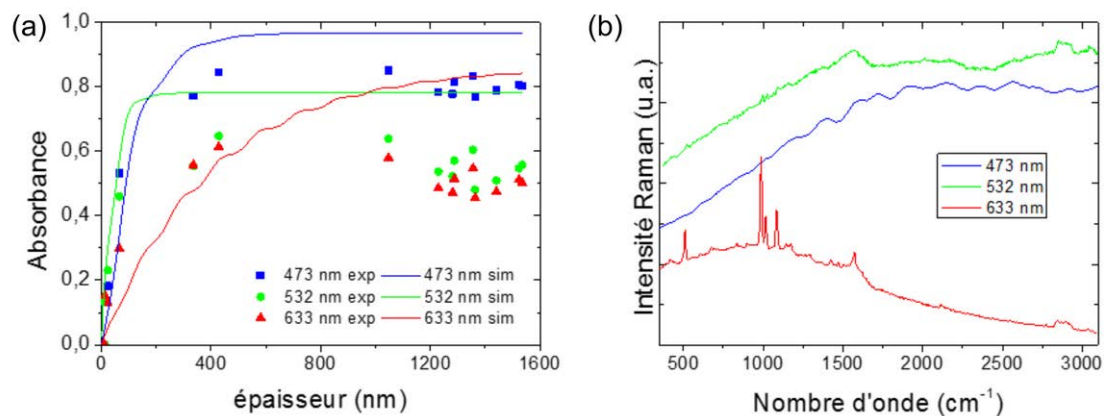


Figure 3-48 : (a) absorbance de supracristaux d'or selon leur épaisseur. (b) spectre Raman obtenu sur un supracristal d'or, de 1281 nm de hauteur, constitués de nanoparticules d'or de 11 nm habillées d'oleylamine. — $\lambda=473$ nm ; — $\lambda=532$ nm ; — $\lambda=633$ nm.

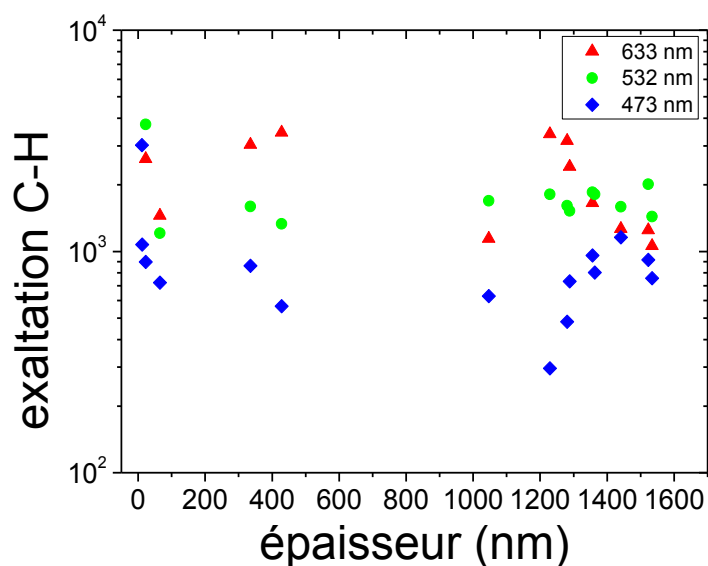


Figure 3-49 : facteurs d'exaltations calculées pour divers supracristaux de $\{NC_{18}Au_{11nm}\}$ pour la bande C-H de l'oleylamine à trois longueurs d'ondes : 473 nm, 532 nm et 633 nm.

A partir de ces données et la relation (3.25), nous pouvons calculer le facteur d'exaltation pour les bandes C-H de l'oleylamine, en supposant que l'espace inter-nanoparticule est rempli d'oleylamine liquide. Les valeurs, obtenues pour différentes épaisseurs de supracristal et longueur d'onde d'excitation, sont reportées sur la Figure 3-49. Les facteurs d'exaltations calculés pour des longueurs d'ondes d'excitation laser dans le vert ou dans le bleu sont similaires et autour de 10^3 (Tableau 3-14). Pour une source d'excitation laser dans le rouge, nous observons un facteur d'exaltation moyen légèrement supérieur. Le facteur d'exaltation calculé est à nouveau plus élevé pour une longueur d'onde d'exaltation dans le rouge comme pour les supracristaux de nanoparticules d'or de 5.3 nm de diamètre. Il est vrai en effet que la position

de la bande plasmon varie peu pour un diamètre de nanoparticules allant de 5 à 11 nm de diamètre. Nous en déduisons que le couplage du champ électromagnétique entre les nanoparticules d'or séparées de 2,8 nm (au lieu de 1,9 nm précédemment) reste effectif.

3.2.3.3. Fonctionnalisation de supracristaux d'or {SC₁₂Au_{5.5nm}} :

La fonctionnalisation des supracristaux a été réalisée de la même manière que pour les supracristaux d'argent. Cependant, nous avons utilisé le 4-nitrothiophénol pour tester l'efficacité SERS des supracristaux d'or. Par effet SERS sur les supracristaux d'or nous observons les bandes caractéristiques du nitrothiophénol (Figure 3-50 et Tableau 3-16) et ceci quelle que soit la longueur d'onde d'excitation laser. Les conditions expérimentales d'acquisition des spectres sont données dans le Tableau 3-15. Nous remarquons notamment la bande Raman associée à la vibration d'élongation C-S que nous n'avons pas pu observer dans le cas du dodécane-thiol adsorbé à la surface des nanoparticules d'or ce qui suggère une orientation différente de la liaison C-S par rapport à la surface de la nanoparticule d'or. De plus, nous distinguons également dans le spectre Raman (Figure 3-50) la bande associée à la vibration d'élongation de la liaison S-H (autour de 2600 cm⁻¹). Ceci laisse à penser qu'au moins une partie des molécules de 4-nitrothiophénol n'est pas chimisorbée sur les nanoparticules d'or mais seulement physisorbée. Une orientation de la molécule de façon orthogonale à la surface peut alors être envisagée dans cette configuration.

longueur d'onde	temps d'acquisition	Puissance laser	répétition
473 nm	0.1 s	13 μW	1
532 nm	0.1 s	30 μW	1
633 nm	0.1 s	70 μW	1

Tableau 3-15 : Conditions expérimentales dans lesquelles les spectres Raman ont été acquis pour les supracristaux d'or fonctionnalisés par le 4-nitrothiophénol.

Par ailleurs, nous avons réalisé des cartographies Raman de différents supracristaux de nanoparticules d'or aux trois longueurs d'onde d'excitation disponibles (633 nm, 532 m et 473 nm et respectivement Figure 3-51, Figure 3-52, et Figure 3-53). Les cartographies obtenues sont représentées pour plusieurs modes de vibration de la molécule de 4-nitrothiophénol. Nous observons clairement un recouvrement homogène des supracristaux d'or par la molécule d'intérêt. Les zones cartographiées correspondent ainsi bien aux images optiques présentées à la Figure 3-54. De plus, en accord avec les résultats obtenus sur le dodécane-thiol, le contraste des cartographies est bien meilleur avec le laser rouge qu'avec le vert ou le bleu.

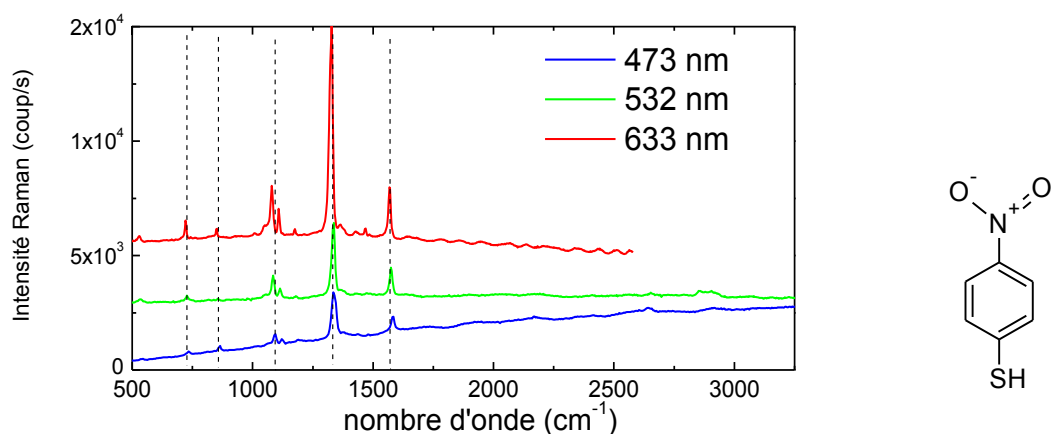


Figure 3-50 : à gauche : spectre Raman du 4-nitrothiophénol pour les trois lasers utilisés acquis sur des supracristaux de $\{SC_{12}Au_{5.5nm}\}$; à droite : structure du 4-nitrothiophénol.

Nombre d'onde	mode vibrationnel sondé	cartographie correspondante
700 cm ⁻¹	élongation C-S	(a)
826 cm ⁻¹	déformation NO ₂ [THOMAS 2013] respiration du cycle [THOMAS 2013]	
1010-1130 cm ⁻¹	déformation C-H [THOMAS 2013] élongation C-N [THOMAS 2013] respiration du cycle [THOMAS 2013]	(b)
1340 cm ⁻¹	élongation N-O [THOMAS 2013] élongation C-N [THOMAS 2013]	(c)
1586 cm ⁻¹	élongation C-C [THOMAS 2013]	(d)
2600 cm ⁻¹	élongation S-H	

Tableau 3-16 : attribution des bandes de vibration observées sur le spectre du 4-nitrothiophenol adsorbé sur un supracristal de $\{SC_{12}Au_{5.5nm}\}$. [THOMAS 2013]

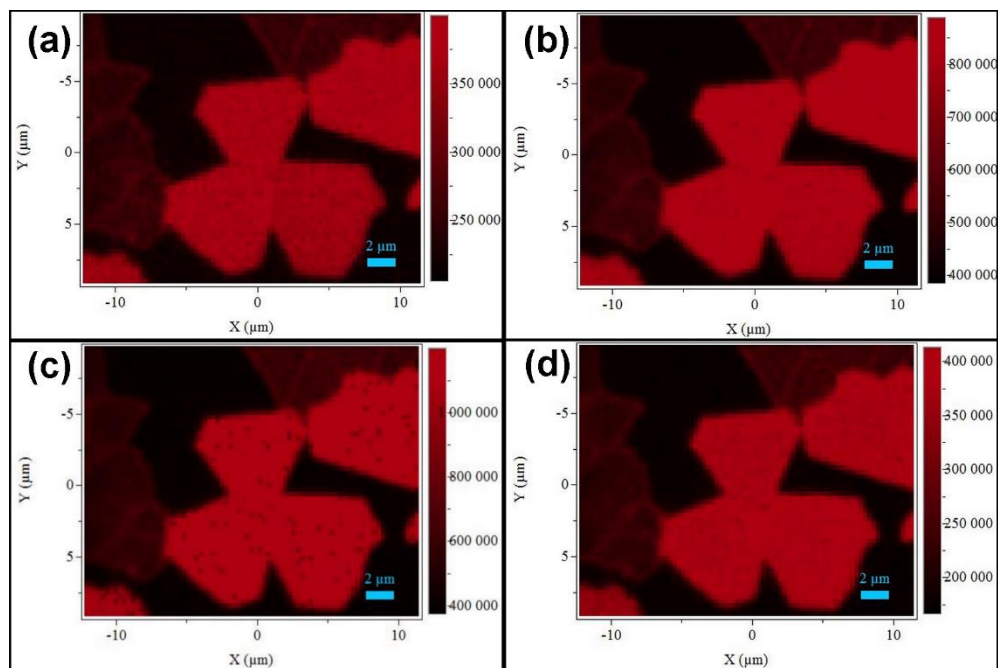


Figure 3-51 : cartographie Raman de supracristaux d'or de $\{SC_{12}Au_{5.5nm}\}$ fonctionnalisés par le 4-Nitrothiophénol. $\lambda=633$ nm. (a) vibration d'élongation C-S. (b) vibration d'élongation des C-C aromatiques. (c) vibration d'élongation symétrique du groupement NO_2 . (d) vibration d'élongation des C=C aromatiques

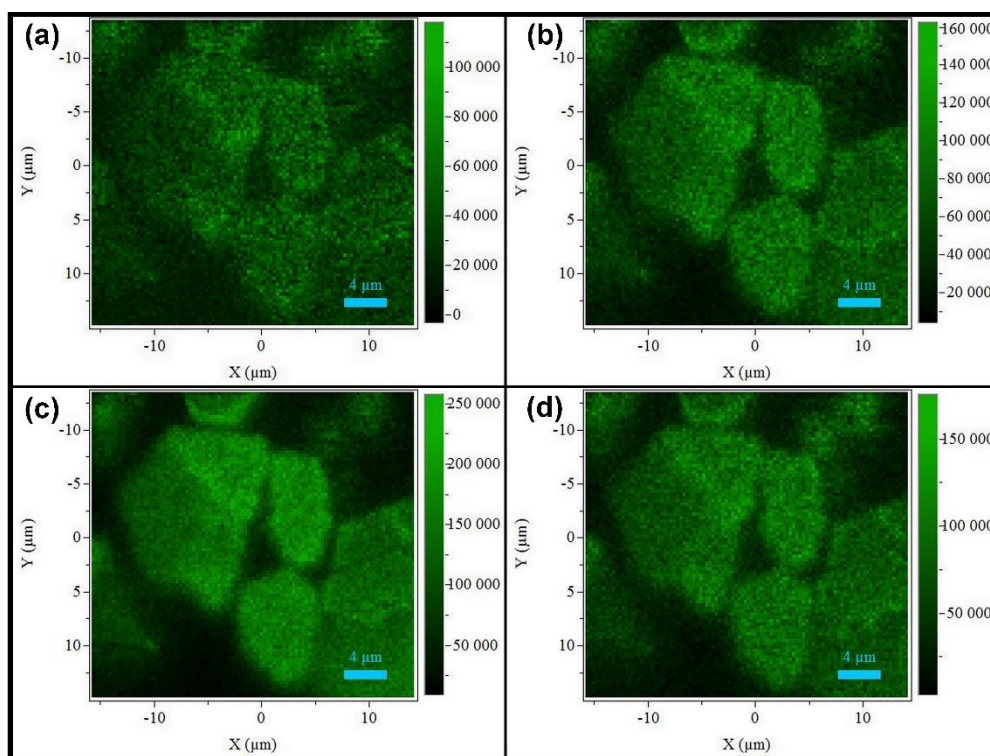


Figure 3-52 : cartographie Raman de supracristaux d'or de $\{SC_{12}Au_{5.5nm}\}$ fonctionnalisés par le 4-Nitrothiophénol. $\lambda=532$ nm. (a) vibration d'élongation C-S. (b) vibration d'élongation des C-C aromatiques. (c) vibration d'élongation symétrique du groupement NO_2 . (d) vibration d'élongation des C=C aromatiques.

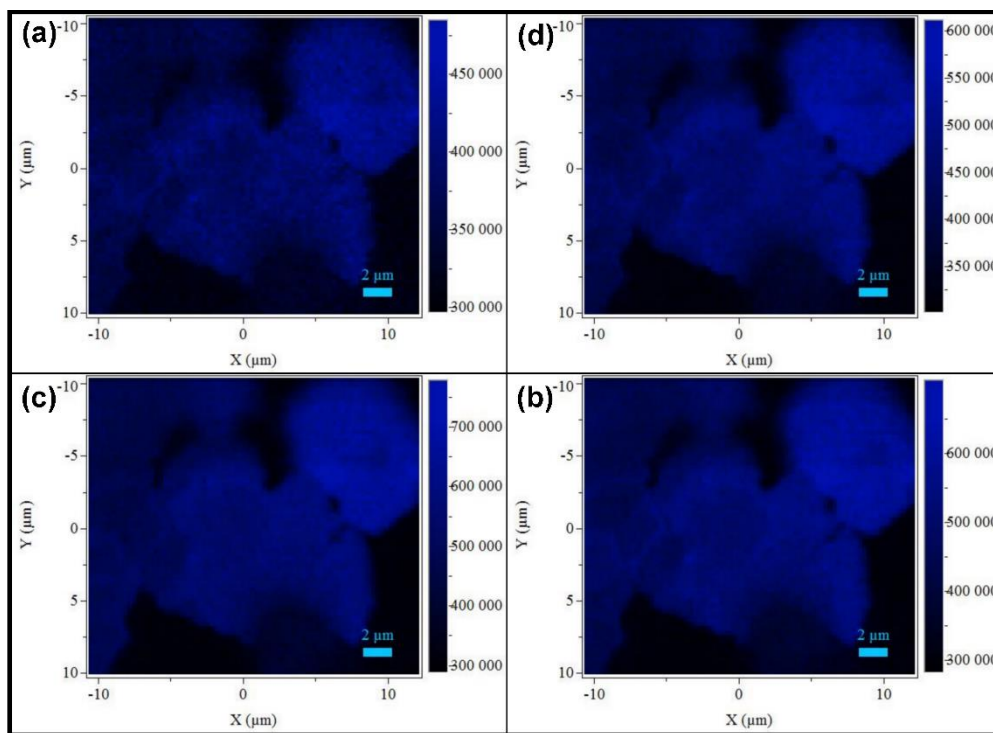


Figure 3-53 : cartographie Raman de supracristaux d'or de $\{SC_{12}Au_{5.5nm}\}$ fonctionnalisés par le 4-Nitrothiophénol. $\lambda=473$ nm. (a) vibration d'élongation C-S. (b) vibration d'élongation des C=C aromatiques. (c) vibration d'élongation symétrique du groupement NO_2 . (d) vibration d'élongation des C=C aromatiques.

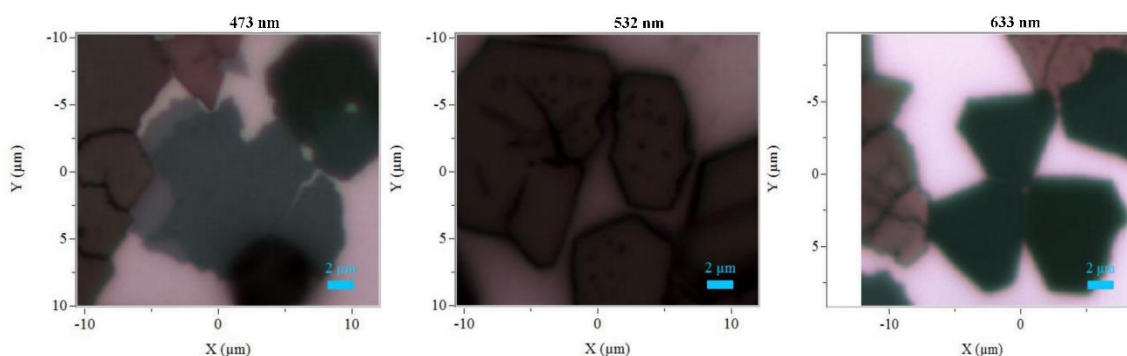


Figure 3-54 : image optique des zones cartographiées. La longueur d'onde du laser utilisé pour cartographier la zone est indiquée au-dessus de l'image optique.

Toutefois, nous observons un contraste différent en fonction de l'épaisseur du supracristal (Figure 3-51). A ce stade de notre étude, il est difficile de faire la part des choses entre une pénétration en profondeur du 4-nitrothiophénol dans le supracristal et des facteurs d'exaltation différents. A la différence de ce que nous avons présenté ci-dessus pour le thiophénol, les échantillons ont été immergés plus longtemps dans une solution plus concentrée de 4-nitrothiophénol. Ainsi, n'ayant pu déterminer la quantité de 4-nitrothiophénol adsorbée à la surface des supracristaux, le facteur d'exaltation n'a pas pu être calculé.

3.2.4. Assemblages tridimensionnels de nanoparticules de cuivre

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, les nanoparticules de cuivre, notées $\{NC_{12}Cu_{10nm}\}$, utilisées sont habillées de dodecylamine et ont un diamètre de 10 nm. Ces assemblages à trois dimensions présentent une différence importante par rapports à ceux étudiés précédemment. En effet, par SAXRD, il est montré qu'ils ne sont pas ordonnés. Nous observons en effet un anneau de diffusion caractéristique d'un assemblage amorphe. Il ne nous sera donc pas possible de calculer la compacité de ces assemblages et d'en déduire le nombre de molécules sondées. Par conséquent, nous ne pourrons pas calculer le facteur d'exaltation induit par ces assemblages.

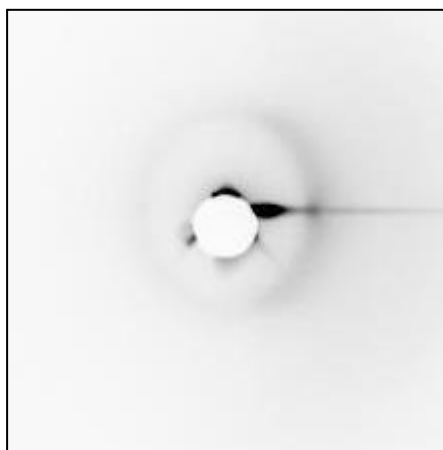


Figure 3-55 : figure de diffraction des assemblages tridimensionnels de nanoparticules cuivre de type $\{NC_{12}Cu_{10nm}\}$

Néanmoins, un signal SERS des molécules adsorbées à la surface des nanoparticules de cuivre est clairement observé (Figure 3-56). Par comparaison avec les spectres de la dodecylamine et de la triphénylphosphine pure, nous en déduisons que les nanoparticules de cuivre sont habillées de ces deux molécules. Les bandes Raman associées aux modes de vibration d'élongation de la liaison C-H (entre 2800 et 3000 cm^{-1}) sont clairement identifiées.

Les spectres obtenus pour différentes longueur d'onde d'excitation (Figure 3-57) montrent que le signal SERS est meilleur avec le laser rouge qu'avec le laser vert ou le laser bleu. Ce comportement est similaire à celui des supracristaux de nanoparticules d'or et différents de celui des supracristaux de nanoparticules d'argent, en accord avec le déplacement vers le rouge du maximum d'absorbance pour les nanoparticules et les supracristaux de cuivre (Figure 3-57), comparativement à l'or et à l'argent.

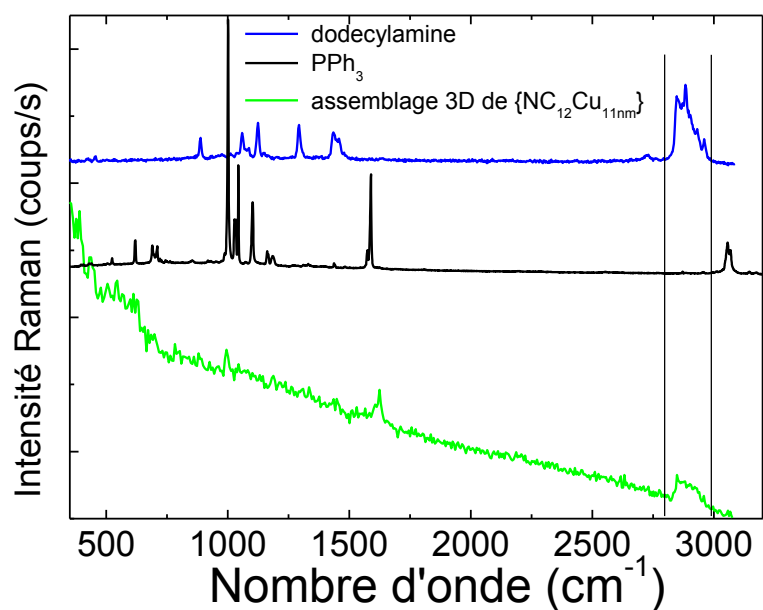


Figure 3-56 : Spectre Raman de la dodecylamine, de la triphenylphosphine, et d'un assemblage tridimensionnel de nanoparticules de cuivre de type {NC₁₂Cu_{10nm}}.

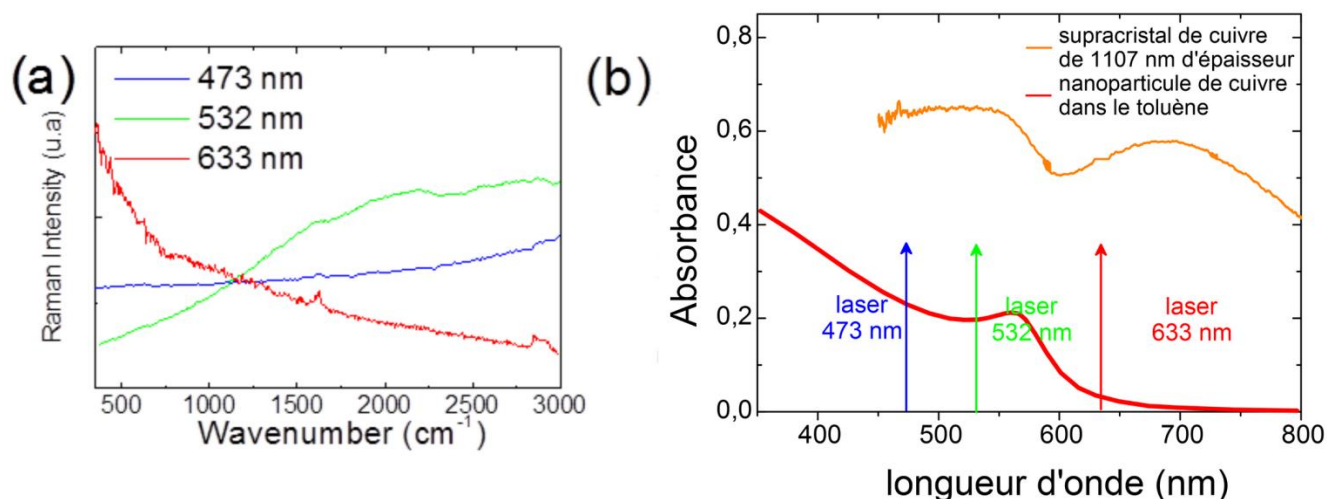


Figure 3-57 : (a) spectre Raman de supracristaux constitués de nanoparticules de nanoparticules de cuivre de 10 nm de diamètre habillés de dodecylamine. (b) Spectre d'absorption UV-visible des nanoparticules de cuivre en solution et spectre d'absorbance d'un supracristal de cuivre comparativement aux positions des trois longueurs d'onde d'excitation laser utilisées.

Bien que les nanoparticules soient habillées de dodecylamine, nous avons observé dans le temps l'oxydation des nanoparticules de cuivre et la formation d'une couche de tenorite (CuO) et de cuprite (Cu₂O) observable optiquement. Des traces noires sont en effet visibles sur l'image optique présentée au chapitre 2 (Figure 2.18). Sur les spectres Raman (Figure 3-58), Nous

constatons l'apparition d'un massif vibrationnel non résolu entre 500 et 650 cm^{-1} , caractéristique des oxydes de cuivre.

Ces résultats montrent clairement qu'un signal SERS a été obtenu sur des assemblages tridimensionnels désordonnés de nanoparticules de cuivre. Bien que n'ayant pu calculer de facteur d'exaltation, il apparaît que les spectres SERS des assemblages désordonnés soit tout de même moins bien résolu (nombre de bandes Raman caractéristiques de la molécule d'intérêt moins importants) que ceux obtenus sur des supracristaux d'argent ou d'or. Ces nanoparticules étant en moyenne plus éloignées, ceci revient à une diminution du couplage entre les modes plasmon des nanoparticules et donc de l'exaltation. De plus, la bande plasmon des nanoparticules individuelles est également moins bien définie que pour les deux autres métaux, d'où également une atténuation du signal.

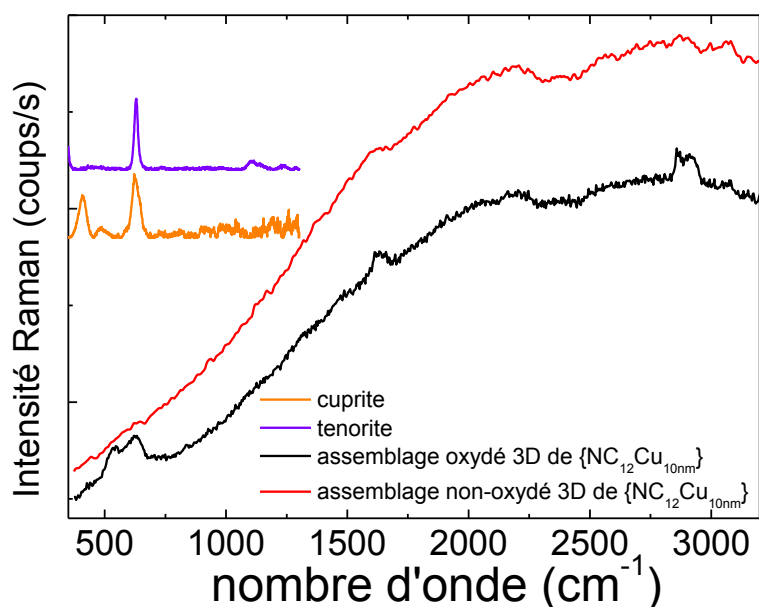


Figure 3-58 : Spectre Raman de la cuprite, de la ténorite, et d'un assemblage tridimensionnel de nanoparticules de cuivre de type $\{NC_{12}Cu_{10nm}\}$ oxydé et non-oxydé.

3.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les supracristaux de nanoparticules d'argent ou d'or constituent de nouveaux substrats présentant un grand intérêt pour des applications SERS. Les tailles des nanoparticules utilisées (entre 5 et 10 nm de diamètre) sont en effet beaucoup plus petites que celle reportées dans la littérature (entre 10 et 80 nm de diamètre).

En utilisant le signal SERS des ligands adsorbés à la surface des nanoparticules d'argent ou d'or, nous avons pu mettre en évidence la grande sensibilité de ces supracristaux. Les facteurs d'exaltation calculés entre 10^3 et 10^4 bien qu'inférieurs à ceux reportés dans la littérature sont importants compte tenu de la faible polarisabilité des ligands (chaîne alkyl) et de la petite taille des nanoparticules constituant les supracristaux. Cette extrême sensibilité résulte de la présence d'un grand nombre de points chauds à la surface des supracristaux ordonnés à longue distance en structure compacte cfc.

Nous avons montré qu'il est possible d'échanger les ligands par d'autres molécules. Nous avons ainsi obtenu un signal SERS important pour le thiophenol (molécule communément utilisée en SERS) adsorbé à la surface des supracristaux d'argent, un facteur d'exaltation minimum de l'ordre de 10^6 a été calculé.

Il est à noter que le signal SERS est uniforme sur toute la surface des supracristaux d'or ou d'argent. Bien que ces derniers soient facettés nous n'avons pas observé "d'effets de pointes" car nous ne sommes pas dans le cas d'un cristal massif. Son intensité dépend de la longueur d'onde d'excitation laser et de la nature des nanoparticules constituant le supracristal ; ainsi une longueur d'onde d'excitation dans le vert est optimum pour les supracristaux d'argent alors qu'elle est dans le rouge pour les supracristaux d'or. De plus l'efficacité SERS des supracristaux apparaît plus importante pour l'argent comparé à l'or.

Enfin, dans le cas des assemblages 3D de nanoparticules de cuivre non ordonnées nous avons obtenu un signal SERS des ligands bien moins important que pour l'or ou l'argent. Ceci était attendu car comme l'ont montré Xu et ses coauteurs [Xu 2000], plus les particules sont éloignées, moins bon est le couplage entre les modes plasmon de chaque nanoparticules.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent ces supracristaux sont relativement transparents dans le rouge, ainsi en plus de leur potentiel comme plateforme SERS nous allons par la suite étudier leurs propriétés de conduction, ils pourraient ainsi représenter une nouvelle génération d'électrodes adaptées à des études mécanistiques [LIMOGES 2014].

Chapitre 4 : Etude électrochimique de supracristaux d'argent

Ce chapitre est dédié à l'étude de la conduction électronique au sein des supracristaux d'argent. L'objectif à terme serait d'utiliser ces structures comme plateformes SERS couplées à l'électrochimie. Pour travailler au niveau local, nous utiliserons la microscopie à force atomique en mode conducteur (C-AFM) ainsi que la microscopie électrochimique à balayage, Scanning ElectroChemical Microscopy ou SECM en anglais. En effet, les nanoparticules sont largement utilisées en électrochimie. Elles sont couramment employées pour fonctionnaliser des électrodes et ainsi pour apporter des propriétés catalytiques [SANCHEZ-SANCHEZ 2010], plasmoniques [LACROIX 2005] ou photovoltaïques [GRAETZEL 2006]. Citons encore leur utilisation dans le domaine des biocapteurs [VAN DUYN 2002].

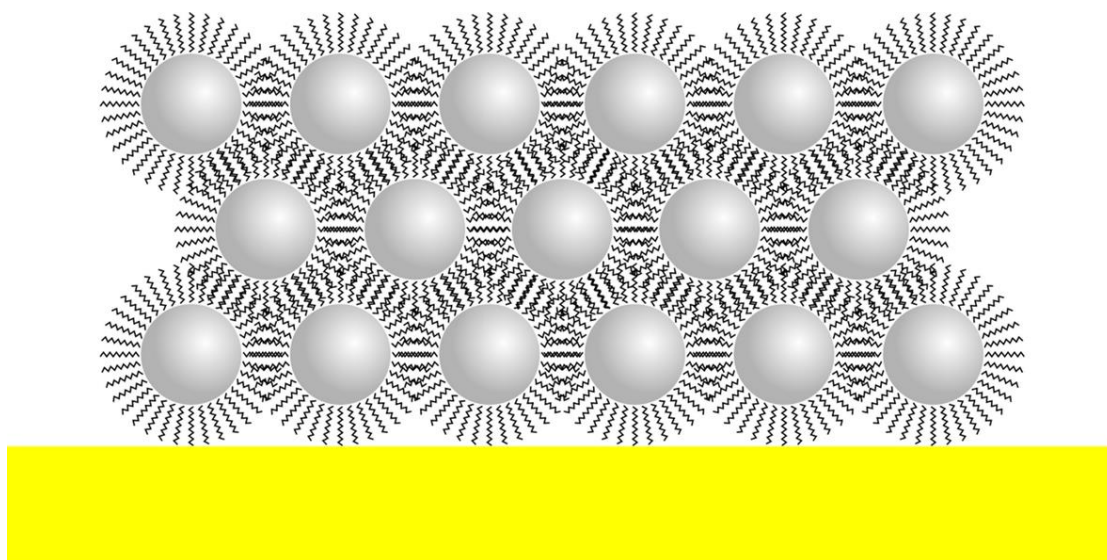


Figure 4-59 : schéma d'un assemblage organisé de nanoparticules déposé sur une électrode d'or.

Plus précisément, dans le cadre de l'électronique et de l'optronique moléculaire, la compréhension du comportement des électrons au sein d'assemblages de nanoparticules a déjà fait l'objet de plusieurs travaux récents reposant sur diverses approches expérimentales. Nous pouvons notamment citer la réflectivité [HEATH 2000] la microscopie à effet tunnel (STM) [PILENI 2012], la SECM [QUINN 2004] ou encore l'AFM conducteur [DHARMADHIKARI 2009]. Par ailleurs, des études plus théoriques ont été menées sur la conduction au sein des milieux granulaires, par exemple par Vinokur [VINOKUR 2007]. En électrochimie, comme cela a été présenté au chapitre 1, Allongue *et al* [ALLONGUE 2011] et Bard *et al* [BARD 2015] ont montré que pour une électrode recouverte d'une monocouche auto-organisée (SAM) de thiol, l'électrode devenait isolante alors qu'en présence de nanoparticules, elle est assez bonne conductrice. Cependant, notre système diffère légèrement de ceux considérés dans ces articles. En effet, les nanoparticules sont habillées de dodécane-thiol et il y a donc comparativement au

système modèle présenté par ces auteurs, une SAM de dodécane-thiol supplémentaire. Le système correspondant peut être schématisé par la Figure 4-59. Toutefois, à ce jour, aucune étude électrochimique sur des systèmes multicouches très bien organisés n'est disponible.

Les nanoparticules d'argent étant facilement oxydables dans l'eau, nous avons suivi leur stabilité dans l'acétonitrile en fonction du potentiel. Après avoir déterminé le potentiel au-delà duquel les nanoparticules s'oxydent dans l'acétonitrile, nous suivront l'évolution de la bande plasmon des supracristaux par électroréflexance [SAGARA 2004]. Ce travail, présenté dans la première partie, nous donnera une quantification des propriétés optiques en fonction du potentiel, ce qui est important également pour les futures expériences de spectroscopie Raman couplées à l'électrochimie. Ensuite, nous évaluerons la résistance des supracristaux en fonction de leur épaisseur par C-AFM. Dans une dernière partie, la constante de transfert d'électron entre le supracristal et un médiateur redox en solution sera évaluée par SECM.

4.1. Stabilité des supracristaux d'argent en solution électrolytique

La méthodologie sur les mesures optiques a été présentée au chapitre 2. Elle a été ici adaptée pour travailler en solution et uniquement en réflexion. Nous détaillerons donc en premier lieu la mise en œuvre de l'électrochimie, puis les mesures de réflectance effectuées sur les supracristaux.

4.1.1. Mesures électrochimiques

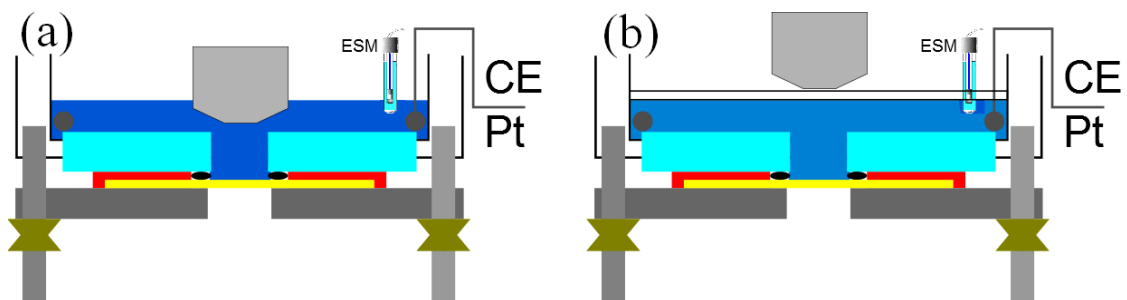


Figure 4-60 : Montage expérimental à trois électrodes utilisé en électroréflexance (a) dans l'eau avec un objectif à immersion. (b) dans l'acétonitrile avec un objectif longue distance. Dans le cas (b) une lamelle de microscope vient protéger l'objectif de la solution d'acétonitrile.

En électrochimie usuelle, nous mesurons le courant circulant dans une électrode d'intérêt appelée électrode de travail en fonction de son potentiel. Ce potentiel est lui-même appliqué par rapport à une électrode de référence. Pour que le potentiel de la référence reste fixe, celle-ci doit n'être parcourue par aucun courant, ce dernier circulant donc entre l'électrode de travail et une troisième électrode appelée contre électrode ou électrode auxiliaire. La régulation du potentiel et la mesure du courant se fait à l'aide d'un circuit électronique à rétroaction appelé potentiostat. La Figure 4-60 représente un schéma du montage. Nous travaillerons dans cette partie avec trois électrodes, mais nous pourrons grâce à ce montage ne raisonner que sur ce qui

se passe sur l'électrode de travail [MIOMANDRE 2014]. La taille de l'électrode ($19,6 \text{ mm}^2$) est définie par celle du joint utilisé pour réaliser l'étanchéité de la cellule.

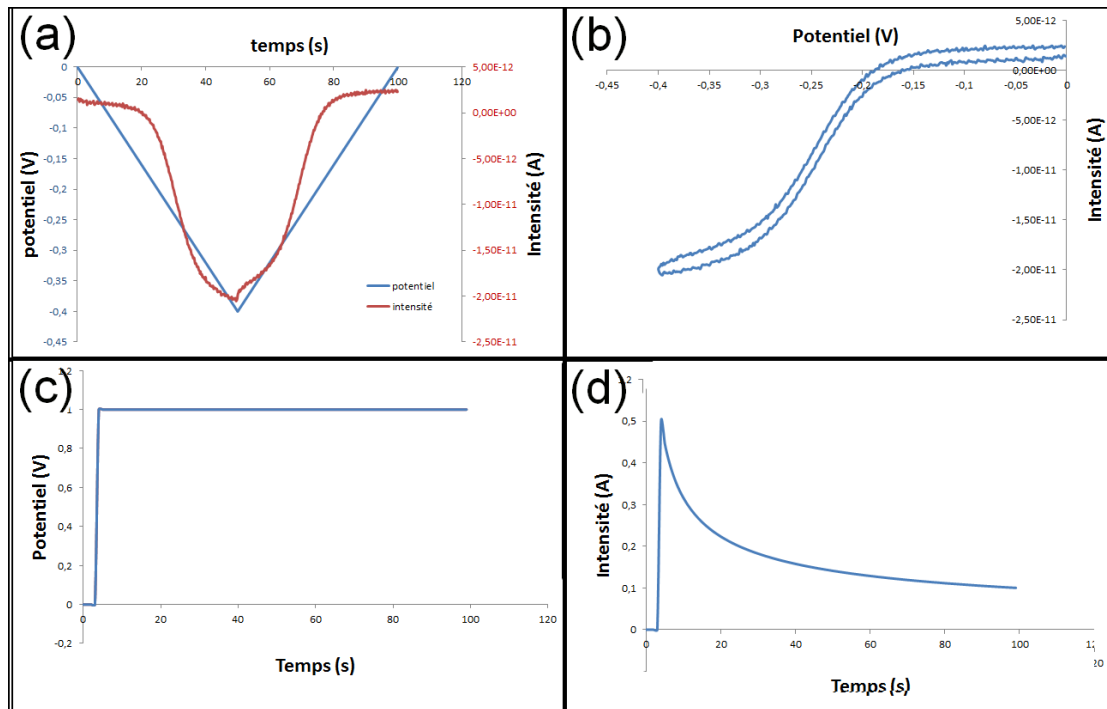


Figure 4-61 : (a) Rampe de potentiel triangulaire (en bleu) et courant (en rouge) en fonction du temps lors d'une expérience de voltammétrie cyclique (b) Représentation conventionnelle du voltamogramme (intensité en fonction du potentiel)(c) et (d) Expérience de chronoampérométrie. (c) potentiel en fonction du temps. (d) intensité en fonction du temps.

La Figure 4-61 présente les deux techniques électrochimiques les plus courantes, que sont la chronoampérométrie et la voltammétrie cyclique. En voltammétrie cyclique, une rampe triangulaire est appliquée à l'échantillon (Figure 4-61 (a)). Un voltamogramme se caractérise par sa vitesse de balayage ν (Figure 4-61 (b)). Une expérience de chronoampérométrie (Figure 4-61 (c) et (d)) consiste à imposer un potentiel fixe et à mesurer l'intensité en fonction du temps de polarisation. Ces deux méthodes sont complémentaires, et ont grandement participé au développement de l'électrochimie moléculaire [SAVEANT 2006]. En effet, le concept commun est de comparer le temps caractéristique du phénomène que l'on étudie (transfert d'électron, réaction chimique, etc) à la fenêtre temporelle τ de la mesure. Si en chronoampérométrie le rapport au temps est évident, en voltammétrie cyclique $\tau = (RT/F\nu)$. Lorsque qu'une espèce redox est présente en solution, il apparaît lors d'une réaction sur l'électrode un gradient de concentration. La zone où ce gradient est important, dépendante de τ à travers les lois de Fick, définit ce que l'on appelle la couche de diffusion, notée δ . Nous reviendrons plus avant sur ces concepts dans la troisième partie.

4.1.2. Voltammétrie cyclique sur les supracristaux d'argent

Les supracristaux étudiés sont obtenus par la méthode d'immersion inclinée, décrite au chapitre 1. Le substrat est du mica recouvert de 200 nm d'or. Le solvant choisi pour le dépôt est le toluène. Les nanoparticules font 5.2 ± 0.3 nm de diamètre et sont habillées de dodécane-thiol. Les images de microscopies optiques et électronique à balayage d'un supracristal caractéristique sont présentées sur la Figure 4-62.

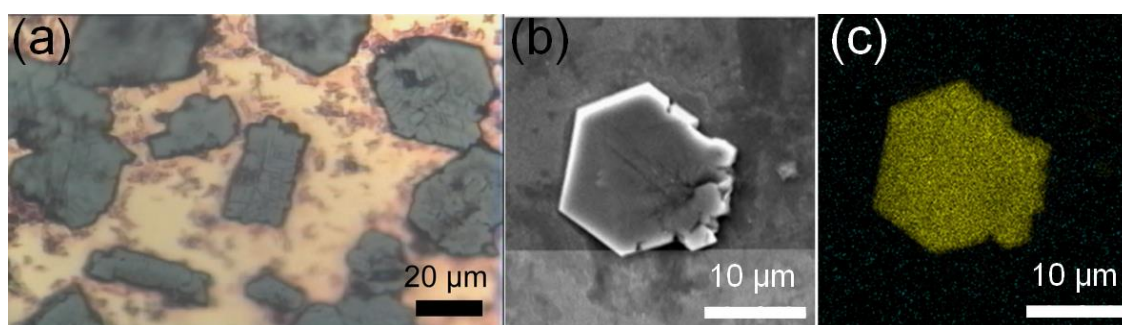


Figure 4-62 : (a) Image optique des supracristaux d'argent utilisés pour la voltamétrie cyclique. (b) Image MEB (c) Microanalyse par EDS : en jaune l'argent et en vert l'or (par soucis de clarté la contribution de l'or a été diminuée).

Nous remarquons sur la Figure 4-62 (c) que l'argent est uniquement présent dans les supracristaux.

Le montage expérimental utilisé est celui de la Figure 4-60 (b). En effet, pour commencer nous souhaitions utiliser un solvant organique, en l'occurrence l'acétonitrile, pensant plus facilement éviter l'oxydation spontanée des supracristaux observée en solution aqueuse [COURTY 2013]. Le sel porteur utilisé est le tétrabutylammonium tétrafluoroborate à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'électrode de référence est l'électrode au sulfate mercureux (ESM) dont le potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) vaut $0,653 \text{ V}$.

Les voltamogrammes obtenus avec une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} sont représentés sur la Figure 4-63. Les premiers cycles ont été réalisés sur une plage de potentiels plus large que les suivants de façon à trouver l'intervalle de potentiel le plus adapté pour nos mesures (Figure 4-63 scan 1 à 4). Nous constatons une vague d'oxydation à $-0,19 \text{ V vs ESM}$ et une vague de réduction à $-0,25 \text{ V vs ESM}$. Nous attribuons ces vagues à l'oxydation puis à la réduction des nanoparticules. Pour étudier ce phénomène optiquement, nous avons restreint pour les voltamogrammes suivants la plage de potentiel à l'intervalle $[-0,1 \text{ V}; -0,35 \text{ V}]$. Nous observons que les voltamétries cycliques présentent une ligne de base fortement inclinée. Nous attribuons cet effet à la chute ohmique entraînée par la taille importante de l'électrode de travail. Au fur et à mesure des cycles, l'intensité recueillie diminue suggérant un appauvrissement du substrat en nanoparticules réactives.

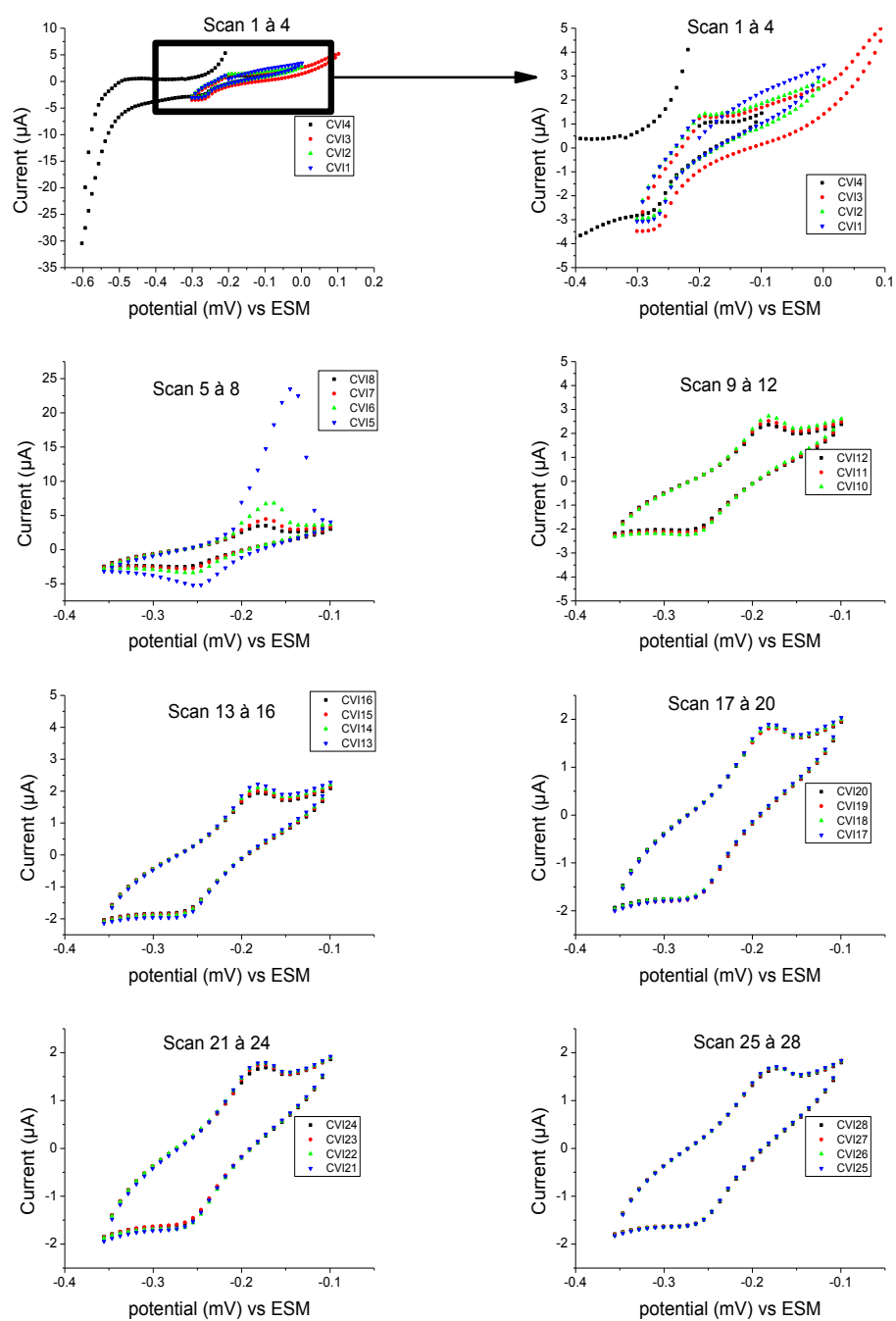


Figure 4-63 : Voltammétrie cyclique d'une électrode d'or recouverte de supracristaux dans une solution de tétrabutylammonium tétrafluoroborate (0.1 mol.L-1) dans l'acétonitrile (montage (b) Figure 4-60) à $v=0.01V.s^{-1}$.

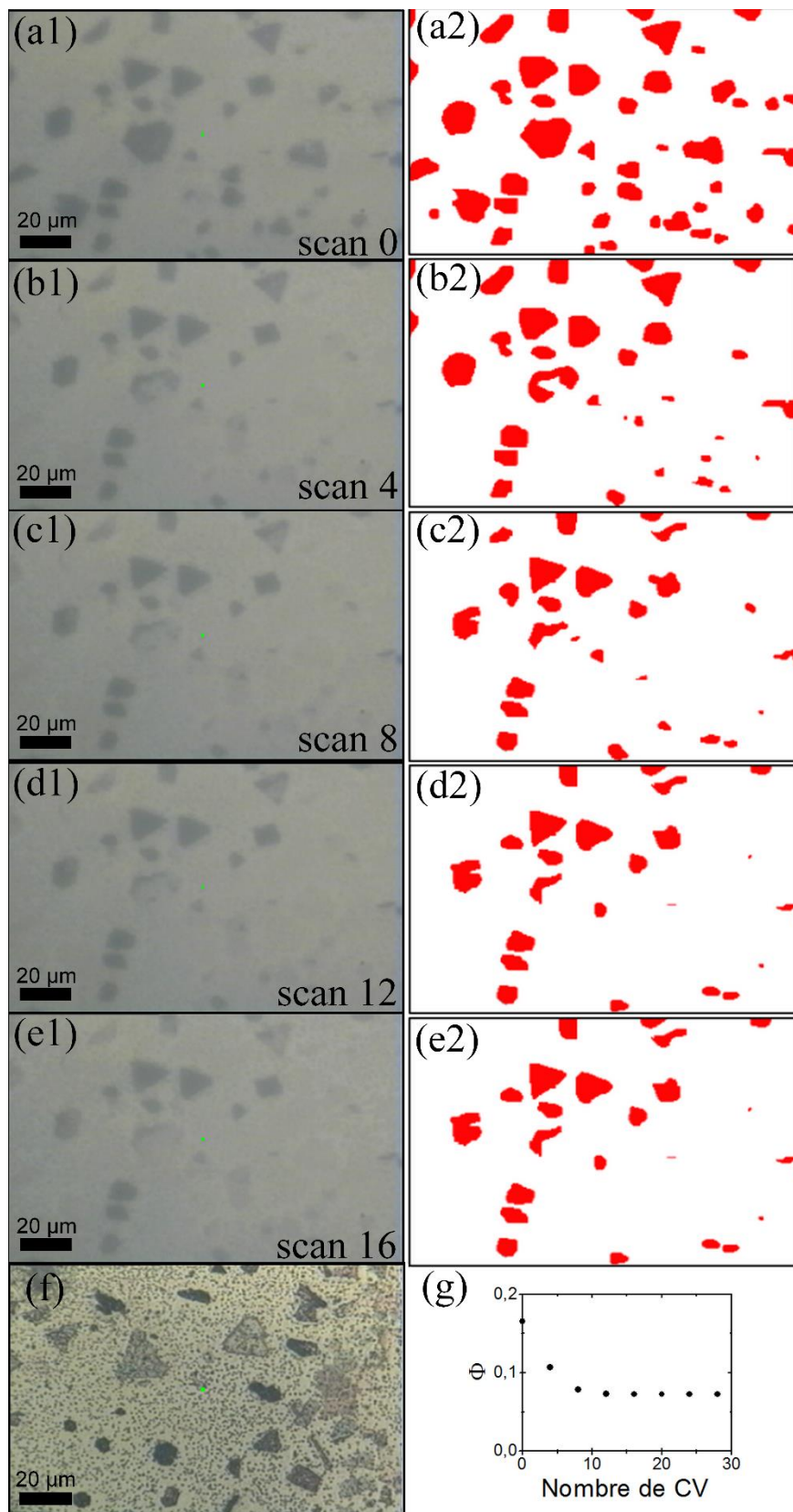


Figure 4-64 : (a1) à (e1) images optiques des supracristaux après la voltammétrie cyclique, le numéro du scan est indiqué en bas droite de l'image et (a2) à (e2) image en contraste. Les supracristaux apparaissent rouge, le substrat blanc. (f) image optique après la dernière voltamétrie cyclique. (f) Φ : rapport entre la surface occupée par les supracristaux et la surface totale en fonction du nombre de voltamétrie cyclique (CV).

Conjointement à ces voltamogrammes des images optiques des supracristaux ont été enregistrées après chaque cycle. Celles prises après les scans multiple de 4 sont présentées sur la Figure 4-64. Sur les figures numérotées de (a2) à (e2), nous avons reporté en rouge les supracristaux jugés, via les images optiques, encore « intacts ». A partir de ces images, nous avons calculé le rapport entre la surface occupée par les supracristaux et la surface totale (Figure 4-64 (g)). Nous constatons que celui-ci devient constant après 12 cycles ce qui est cohérent avec les résultats de la Figure 4-63 où nous observons que les intensités mesurées dans les voltamogrammes cessent également de diminuer. Les supracristaux ont ensuite été inspectés au microscope optique ex-situ et au microscope électronique à balayage (Figure 4-65). Nous constatons que des dépôts d'argent apparaissent à la surface de l'or (Figure 4-65 (c)) et que les supracristaux sont devenus poreux. Cela confirme qu'au potentiel déterminé précédemment (-0,23 V vs ESM) les nanoparticules d'argent sont oxydées puis que les ions argent se réduisent sur la surface de l'électrode pour former d'autres nanostructures d'Ag⁰.

Nous observons que, malgré l'utilisation d'un solvant organique, les supracristaux ne sont stables que sur une petite plage de potentiel n'allant pas au-delà de -230 mV vs ESM. De plus, nous constatons que leur résistance à l'oxydation n'est pas homogène. Il serait intéressant de poursuivre cette étude en réalisant une image AFM après chaque cycle d'oxydation et de réduction pour éventuellement corrélérer cette sensibilité à l'épaisseur. Toutefois, nous n'avons pas cette possibilité au moment de cette étude, et de façon à quantifier le phénomène d'oxydation, nous avons décidé d'enregistrer le spectre optique en fonction du potentiel. Nous avons également travaillé sur des dépôts plus fins. Enfin, comme l'utilisation d'un solvant organique n'a pas empêché l'oxydation des supracristaux, nous avons opté dans la suite pour l'utilisation de l'eau comme solvant.

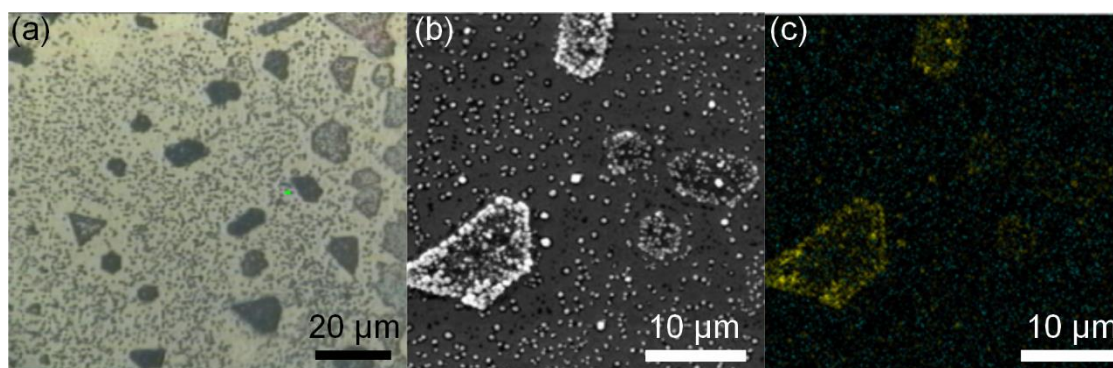


Figure 4-65 : Supracristaux d'argent après les voltamétries cyclique : (a) Image optique. (b) Image MEB (c) Microanalyse par EDS : en jaune l'argent et en vert l'or (par soucis de clarté la contribution de l'or a été diminuée).

4.1.3. Electroréflectance des supracristaux.

L'électroréflectance a déjà été utilisée par le passé pour mettre en évidence des effets de double couche électrochimique [DHAR 1977] et par le groupe de F. Kanoufi pour observer l'électrodépôt de sels d'aryldiazonium sur des électrodes d'or [KANOUFI 2010]. Ici, nous cherchons à détecter les prémices de l'oxydation des nanoparticules. Pour cela, l'expérience du chapitre 2 a été adaptée au milieu liquide. Nous utilisons ici une solution d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau en partant des potentiels négatifs (-0.5 V vs ESM) vers les potentiels positifs (-0.1 V vs ESM). Le montage utilisé est celui de la Figure 4-60 (a). Nous utilisons un objectif x40 à immersion pour collecter la lumière (LUMPlan FLN x40 0.80w de chez Olympus). L'échantillon est obtenu par dépôt DEG sur une surface d'or comme cela a été décrit dans le chapitre 1. Après quelques secondes de polarisation, des spectres sont acquis à différents endroits de l'échantillon représenté sur la Figure 4-66 numérotés de 1 à 3. La zone 1 correspond à la surface d'or nu qui nous sert de référence, la zone 2 est une couche fine de nanoparticules et la zone 3 correspond à quelques couches de nanoparticules. Nous avons procédé par pas de 10 mV.

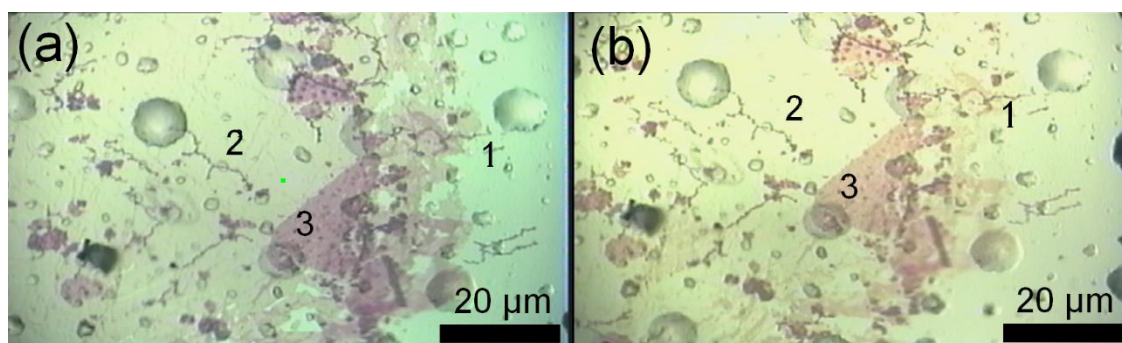


Figure 4-66 : Image optique de supracristaux déposés sur or (a) avant (b) pendant la manipulation d'électroréflectance. La zone 1 est de l'or, la zone 2 une surface recouverte d'une couche fine de nanoparticules et la zone 3 est plus épaisse.

Les spectres en réflectance obtenus sur les zones 2 et 3 sont représentés sur la Figure 4-67. Nous avons également représenté les spectres normalisés sur cette figure pour mieux détecter un éventuel décalage du maximum. Optiquement la zone 2 correspond à une monocouche de nanoparticules et la zone 3 à une multicouche fine. En premier lieu, les spectres obtenus sur l'or (zone 1 de la Figure 4-66) ne varient pas en fonction du potentiel. Ce résultat est cohérent avec le fait que compte tenu des conditions de dépôts, l'or soit recouvert de dodecanethiol provenant de la solution de dépôt.

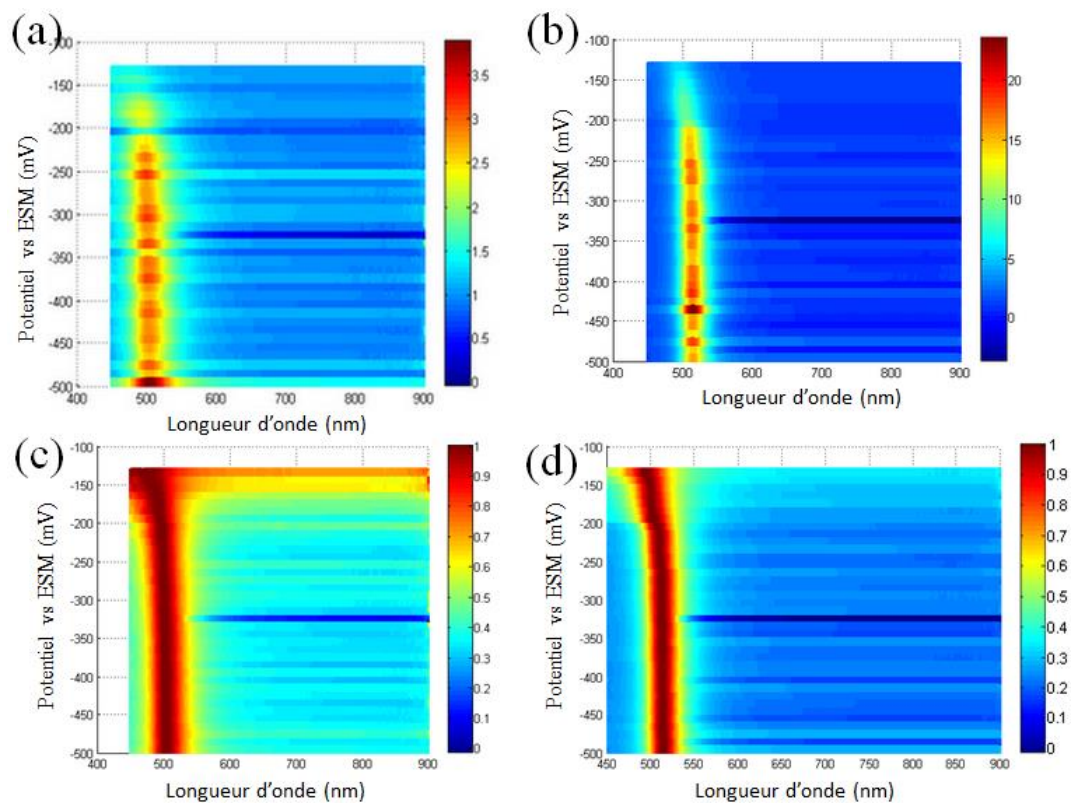


Figure 4-67 : Spectres en réflectance mesurés sur des assemblages de nanoparticules (a) et (c) zone 2 de la Figure 4-66. (b) et (d) zone 3 de la Figure 4-66. Les figures (c) et (d) correspondent aux spectres normalisés par rapport au maximum de chaque spectre.

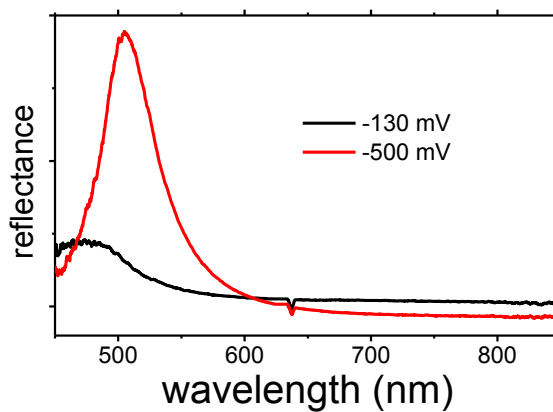


Figure 4-68 : Spectres optiques en réflectance extraits de la Figure 4-67 (a) avant que les nanoparticules soient oxydées (-500 mV) et après avoir passé le potentiel d'oxydation (-130 mV).

Sur les auto-assemblages, nous constatons que quelle que soit l'épaisseur considérée, le spectre de réflectance varie peu entre -0.5 V et -0.2 V avant d'être décalée vers les basses longueurs d'onde. Au-delà de -0.2 V vs ESM, ce décalage s'accompagne également d'une diminution d'intensité ce qui est conforme à une oxydation des nanoparticules de manière analogue à ce qui été présenté à la section précédente. Ce phénomène est mis plus clairement en

évidence par la comparaison des deux spectres extraits de la Figure 4-67 à -0.5 V et -0.13 V vs ESM qui sont représentés sur la Figure 4-68.

Au vu des images optiques de la Figure 4-66 et des spectres en réflectance de la Figure 4-67, nous concluons que la position de la bande plasmon des assemblages de nanoparticules ne dépend pas du potentiel considéré contrairement à ce qui a pu être observé par Schiffrin *et al* [SCHIFFRIN 1996] avec des nanoparticules d'or de 6 nm habillées de citrate.

Dans leur cas, les nanoparticules étaient liées à la surface par des ferrocènes dithiolés ce qui favorise le transfert d'électron vers la nanoparticule et donc un changement dans la position du plasmon de surface. Cependant, même en faisant varier le potentiel de 0,7 V, ces auteurs n'observent une variation du maximum de la bande plasmon que d'une vingtaine de nanomètre. Une interprétation très intéressante, mais néanmoins ne considérant que des nanoparticules isolées a été proposée [SAGARA 2008]. Les auteurs ont modifié l'expression de ω_p décrite dans l'équation 1.4 du chapitre 1 pour tenir compte du fait que la densité d'électrons au niveau de la nanoparticule change en fonction du potentiel. La formulation proposée dans l'équation (4.1) est similaire et met en jeu le terme ΔN dépendant du potentiel qui représente le nombre d'électrons injectés dans chaque nanoparticule :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{(N_e + \Delta N)e^2}{m_{eff}\epsilon_0}} \quad (4.27)$$

Pour essayer d'être quantitatifs, nous avons tout de même appliqué ce modèle à notre système, en réinjectant dans la théorie présentée au chapitre 2 l'équation 4.1. Les résultats de cette modélisation sont représentés sur la Figure 4-69. Nous avons de plus tenu compte que cette fois les nanoparticules sont déposées sur de l'or et que l'échantillon se trouve en solution aqueuse d'indice optique 1.33. Le nombre d'électron injecté varie entre -300 et 300 et correspond à ce qui a été calculé par Sagara *et al* pour d'autres nanoparticules, constituées d'or dans leur étude. Il est à noter que ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus à la Figure 4-67 pour $\Delta N = 0$. Cela montre que le nombre d'électrons libres dans les nanoparticules n'est pas sensiblement modifié lors d'un changement de potentiel, tant que l'édifice reste stable. Nous pouvons potentiellement relier cela à une capacité de double couche très faible au-dessus de ces assemblages. Il serait intéressant par la suite de pouvoir mesurer localement cette capacité. Néanmoins, en première approche nous pouvons considérer notre système comme étant constitué de deux surfaces conductrices (l'or et le film de nanoparticule) séparées par un film diélectrique. Pour un condensateur plan, la capacité surfacique $C_{eff, s}$ est donnée par l'équation (4.28) :

$$C_{eff, s} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_m}{L} \quad (4.28)$$

Où L (1.6 nm) représente la longueur de la couche de thiol et ϵ_m la constante diélectrique du dodécane-thiol. L'application numérique donne $C_{eff, s} = 1,2 \mu F.cm^{-2}$. Dans les débuts de la recherche sur les monocouches autoassemblées, Porter *et al.* [PORTER 1987] ont mesuré la capacité surfacique d'électrodes d'or recouvertes d'alkylthiols. Pour le dodécane-thiol, une capacité surfacique de $1,5 \mu F.cm^{-2}$, en accord avec notre calcul a été déterminée. L'effet bloquant de la couche passivante est donc responsable d'une capacité bien plus faible que pour une électrode nue (très variable mais toujours supérieure à $10 \mu F.cm^{-2}$ dans les conditions usuelles). L'interface électrode/nanoparticules/solution étant au moins double, la capacité sera encore plus faible. En conséquence, la charge qui peut être stockée est bien moindre, ce qui explique l'invariance du spectre. Toutefois, nous nous référons ici à des systèmes pour lesquels la compacité des thiols est plus importante que pour les nanoparticules, pour lesquelles par conséquent $C_{eff, s}$ pourrait augmenter légèrement si des ions ou de la solution pouvaient pénétrer dans la couche de thiol.

Dans cette partie, nous avons donc déterminé une gamme de potentiels pour lesquels les supracristaux sont stables. Nous avons également montré que ceux-ci sont sensibles à des variations de potentiel puisqu'il est possible de les oxyder. Cette méthode optique représente donc une première approche pour appréhender les propriétés de conduction au sein des organisations.

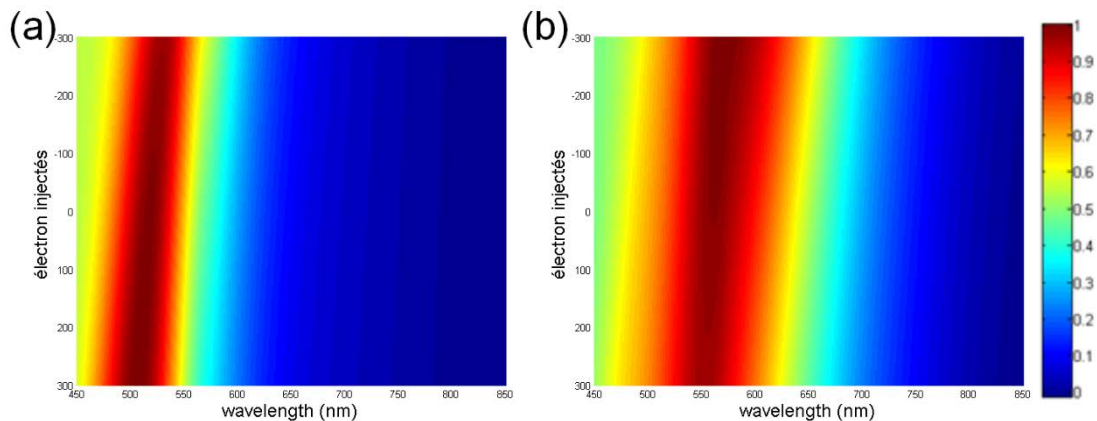


Figure 4-69 : Réflectance modélisée en fonction du nombre d'électron injectés pour (a) une monocouche, (b) une bicouche.

4.2. Conductivité locale des supracristaux d'argent.

Nous présentons dans cette partie tout d'abord le principe des mesures de conductivité par AFM, puis les résultats que nous avons obtenus sur nos systèmes.

4.2.1. Mesures C-AFM

Les mesures C-AFM consistent à utiliser des pointes AFM recouvertes d'un matériau conducteur. Dans notre cas, deux types de pointes ont été utilisés. Le support d'échantillon permet une polarisation, si bien qu'une mesure de courant est possible en parallèle des mesures AFM. Parfois, une résistance est placée en série dans la chaîne de mesure de sorte à limiter le courant à une valeur maximale. Ceci permet d'obtenir un meilleur contraste dans les images en courant. Notre objectif sera de mesurer l'épaisseur des supracristaux et en parallèle le courant les traversant.

Le modèle le plus simple pour décrire un contact en C-AFM est celui développé par Maxwell en 1891 [BOYER 2003] pour deux matériaux identiques. Ainsi la résistance de contact R_C prend l'expression de l'équation (4.29)

$$R_C = \frac{\rho}{2a_{app}} \quad (4.29)$$

Où ρ est la résistivité du matériau et a_{app} le rayon apparent de la sphère en contact avec la surface. Indirectement, la force joue un rôle car c'est elle qui conditionne la valeur de a_{app} . L'ajustement du modèle pour deux matériaux de conductivité différente (par exemple une pointe infiniment conductrice) est aisé. Nous devinons néanmoins facilement que celui-ci est en pratique rarement vérifié pour les mesures AFM. Premièrement, a_{app} n'est a priori pas connu, puisqu'il dépend du rayon de courbure de la pointe, de la force appliquée et des propriétés mécaniques (module d'Young) du matériau étudié. De plus, pour des couches minces, la résistance sera plus faible que pour un matériau épais. Par ailleurs, l'interface au niveau du contact est souvent imparfaite, ce qui rajoute une résistance supplémentaire. Enfin, si le matériau n'est pas homogène, il sera souvent impossible d'être quantitatif. Aussi, comme souvent en AFM, les mesures de conductivités locales que nous présenterons seront en fait des mesures relatives pour lesquelles nous essayons de ne faire varier qu'un seul paramètre, ici la force, l'épaisseur ou le potentiel.

4.2.2. Résultats et interprétation

De façon à évaluer la conductivité locale des arrangements tridimensionnels de nanoparticules d'argent nous avons réalisé plusieurs expériences en C-AFM. Pour ce faire nous avons procédé à des dépôts de type « DEG » (voir chapitre 2) avec des nanoparticules d'argent de $5,8 \text{ nm} \pm 0,4 \text{ nm}$ de diamètre sur un substrat de platine. Nous obtenons ainsi des dépôts de quelques couches d'épaisseurs. Le platine a été choisi pour minimiser l'accroche du dodécane-thiol et pour avoir une surface conductrice de référence.

Pointes AFM	PF TUNA	μmash
rayon de courbure	25 - 35 nm	< 35 nm
habillage	Platine Iridium	Or sur Chrome
Raideur du levier	0.2 - 0.8 N.m ⁻¹	5 N.m ⁻¹
Fréquence de résonance	45 – 95 kHz	110 - 220 kHz
Forme du levier	triangle	poutre

Tableau 4-17 : caractéristiques des points AFM utilisées pour les mesures en AFM conducteur

Expérimentalement, nous avons utilisé deux appareils. Les courbes de force présentées au paragraphe 4.2.2.1 ont été réalisées avec un AFM Bruker Multimode pour lequel la force appliquée est proportionnelle à la déflexion de la pointe. La pointe AFM utilisée est une PFTUNA. Les courbes intensité-potentiel (I-V) données au paragraphe 4.2.2 ont quant à elles été effectuées avec un système Smart SPM d'AIST avec des pointes de type HQ :NSC14/Cr-Au de chez μMash . Ici, la déflexion est en unité arbitraire notée Nf. Les caractéristiques de ces pointes AFM sont décrites dans le Tableau 4-17.

4.2.2.1. Courbes intensité – distance (I-Z)

Ces premières expériences consistent à approcher la pointe AFM (PFTUNA) de la surface en mesurant conjointement le courant et la déflexion de la pointe. Cela nous permet de remonter aux forces que subit la pointe mais également aux différentes contraintes qu'elle va subir quand elle pénètre dans un supracristal. La Figure 4-70 représente un échantillon d'une cinquantaine de courbes d'approche réalisées. Nous observons clairement sur toutes ces courbes une déviation par rapport à la ligne de base bien avant le contact avec la surface représenté par une droite aux distances les plus grandes. De plus, les portions de rampes observées sont caractéristiques de phénomènes d'indentation.

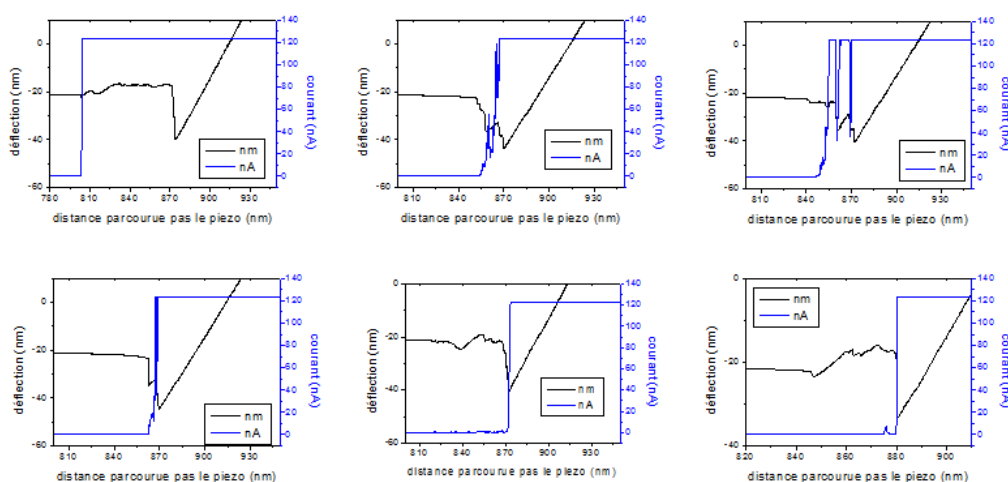


Figure 4-70 : Quelques courbes I-Z obtenue sur un dépôt DEG sur platine. La distance totale parcourue par le moteur piézoélectrique est de 2 μm . Seul la partie où le contact se produit est reproduite ici

Sur la cinquantaine de courbes obtenues, nous avons donc mesuré la distance entre deux phénomènes d'indentation, comme indiqué sur la Figure 4-71 (a), puis nous les avons reportées dans l'histogramme de la Figure 4-71 (b). Cet histogramme semble présenter trois maxima pour des distances de 7,9, 14,9 et 23,0 nm, compatibles avec des épaisseurs d'1, 2 ou 3 couches de nanoparticules traversées lors de l'indentation, en accord avec les distances qui peuvent être calculées à l'aide de l'équation (2.12) du chapitre 2. La tension appliquée dans ces mesures était de -2 V. Nous constatons que le courant passe de 0 à sa valeur de saturation (120 nA dans nos conditions) souvent avant de toucher la surface. Pour explorer plus avant les propriétés de conduction, nous avons enregistré des courbes Intensité-Potentiel qui sont présentées dans la section suivante.

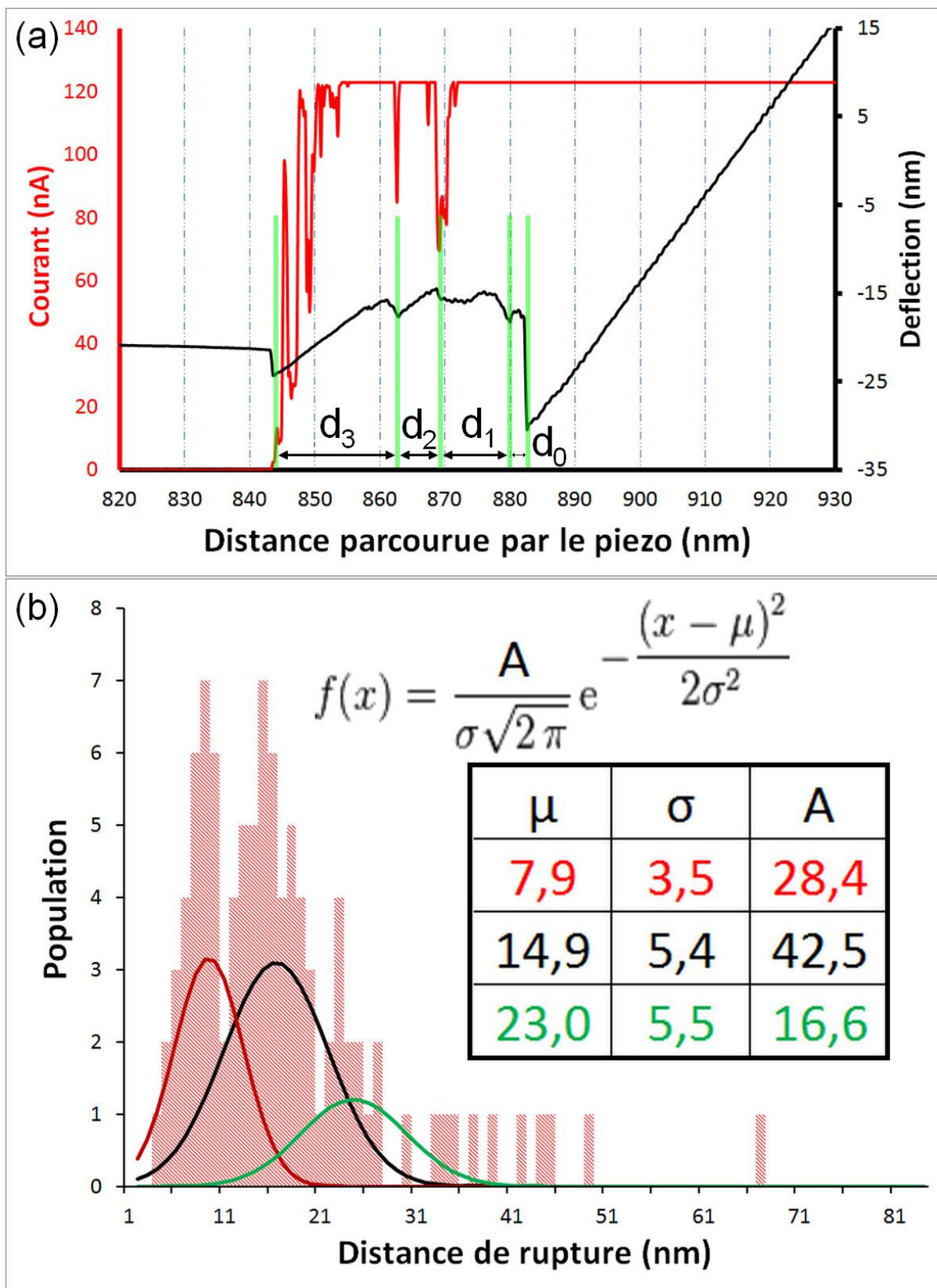


Figure 4-71 : (a) Exemple de courbes d'approche I-Z ainsi que la façon dont les distances de ruptures (d_i) sont mesurées (b) histogramme sur 50 courbes des distances de ruptures observées sur les courbes F-Z sur un dépôt DEG sur platine et les gaussiennes correspondants à chaque pic.

4.2.2.2. Courbes Intensité-Potentiel (I-V)

Dns un premier temps, nous avons réalisé des cartographies C-AFM (Figure 4-72). Pour cela, nous avons fixé une force d'appui correspondant à un Nf de 70 et une tension de -1 V. Il faudra également tenir compte dans le reste de notre analyse de la présence d'une résistance de 10 M Ω entre le porte échantillon et l'amplificateur de courant. Il y a un bon accord entre les deux cartographies mais les courants mesurés restent très faibles. Nous avons ensuite cherché à mesurer des courbes I-V pour différentes épaisseurs du supracristal.

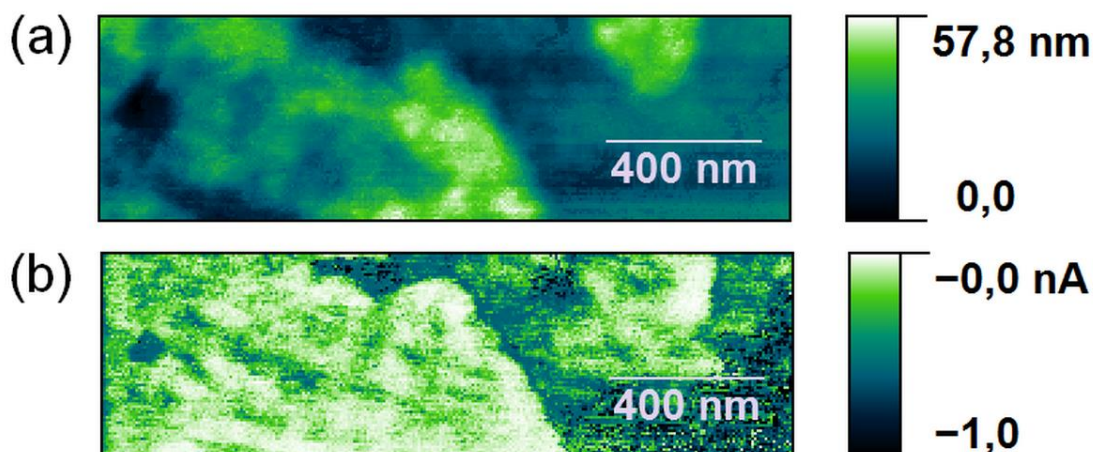


Figure 4-72 : Image AFM de la surface de platine recouverte de supracristaux de nanoparticules d'argent. (a) image en hauteur (b) image en courant.

Nous nous sommes donc placés sur les zones 1 à 4 de l'image AFM de la Figure 4-73, correspondant respectivement à 0, 1, 2 ou 4 couches. Quatre consignes pour la force d'appui ont été testées, représentées par la grandeur Nf proportionnelle à la force dans la Figure 4-74.

Les courbes I-V obtenues sont représentées sur la Figure 4-74. Le Tableau 4-18 représente les résistances équivalentes R_C pour ces mesures (pente moyenne à $V = 0$ des courbes I-V). Nous constatons que les valeurs des résistances diminuent lorsque la force d'appui (Nf) augmente, ce qui est cohérent avec une augmentation de la surface de contact de la pointe AFM. La résistance diminue également lorsque l'on passe d'une zone sans nanoparticules à celles où les nanoparticules sont présentes. Hors des zones couvertes de nanoparticules, R_C reste importante, probablement de part une couche de thiol superficielle. A force importante, il semble possible de percer cette couche puisque la courbe pour Nf = 100 présente une zone où le courant sature. En revanche, il semble difficile de discerner une tendance en fonction de l'épaisseur pour les différentes zones. Il faudrait pour cela pouvoir s'assurer qu'il ne se produit pas d'indentation lors de la mesure de la courbe I-V.

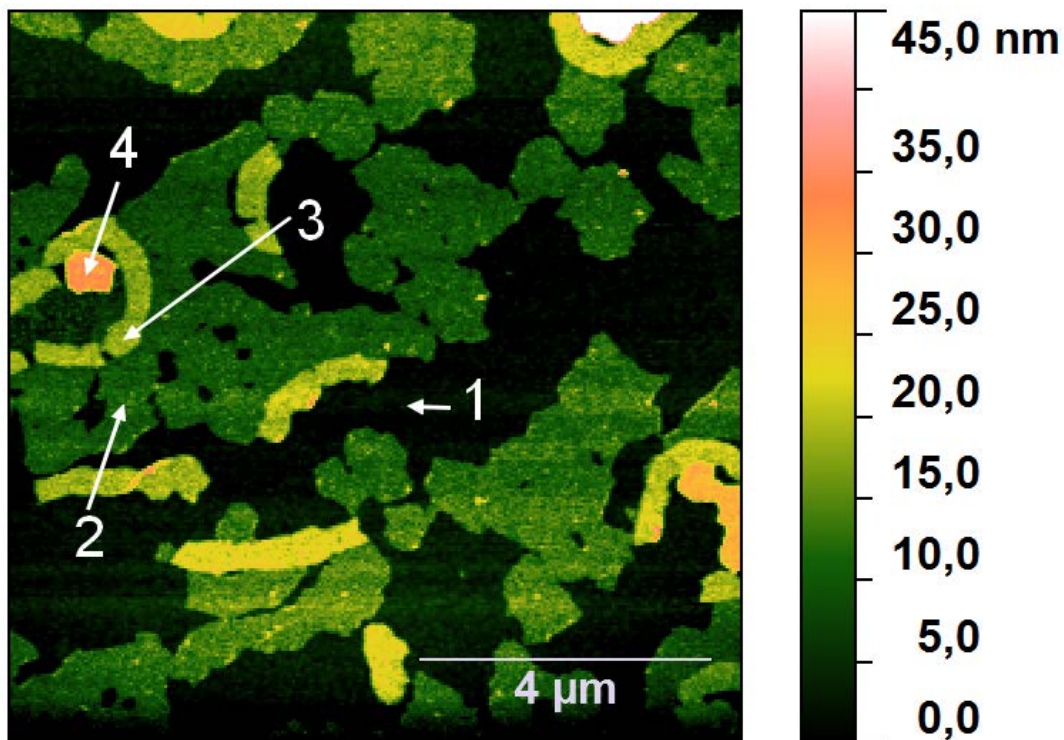


Figure 4-73 : Image AFM de la surface de platine recouverte de supracristaux de nanoparticules d'argent. Les zones marquées 1 à 4 sont celles observées sur la Figure 4-74.

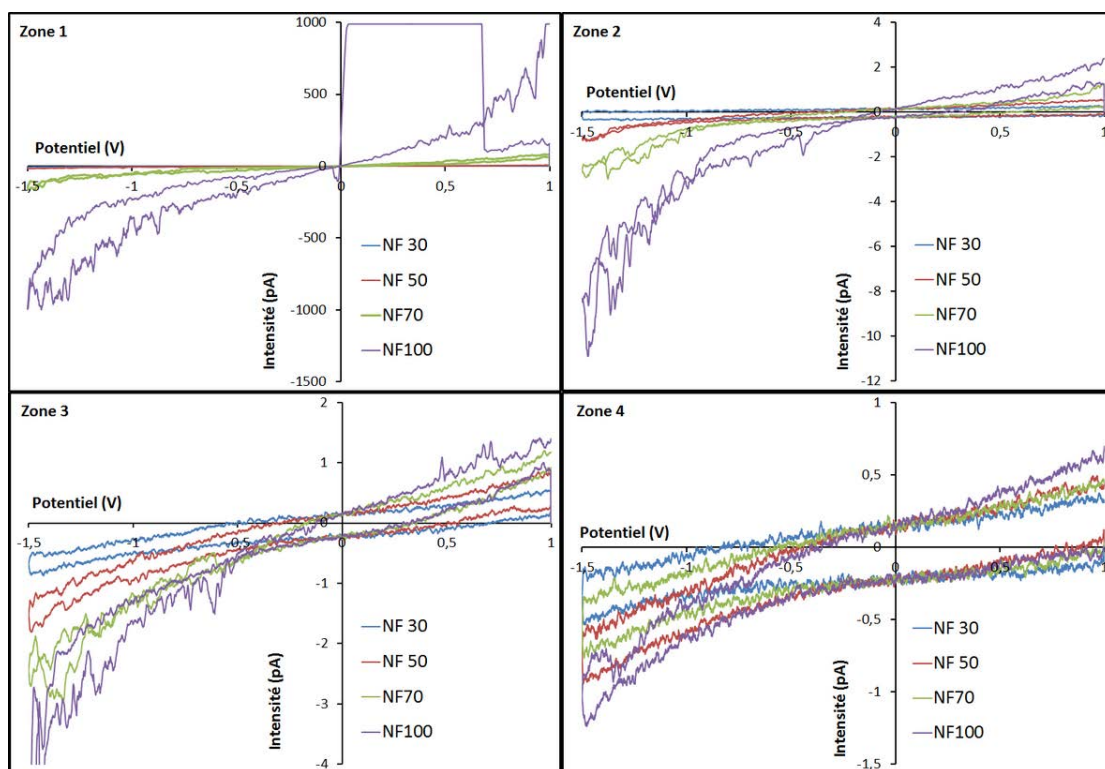


Figure 4-74 : Courbe I-V des zones 1, 2, 3 et 4 de la Figure 4-73.

Les mesures de conduction électrique par AFM ont confirmé que la conductivité des supracristaux était faible. Toutefois, ces mesures seraient encore à améliorer pour mieux contrôler la surface de contact entre la pointe et la surface et surtout s'assurer que la pointe ne pénètre pas à l'intérieur du substrat. L'objectif serait d'obtenir la résistivité du metamatériau formé de coquilles conductrices dans une matrice isolante.

Résistance				
zone	1	2	3	4
couches	0	1	2	4
Nf 30	0,58 TΩ	7,0 TΩ	3,8 TΩ	6,2 TΩ
Nf 50	0,27 TΩ	4,5 TΩ	2,2 TΩ	4,0 TΩ
Nf 70	27 GΩ	2,3 TΩ	1,1 TΩ	5,1 TΩ
Nf 100	2,6 GΩ	0,7 TΩ	1,1 TΩ	3,7 TΩ

Tableau 4-18 : valeur de résistance en TΩ mesurée sur les différentes zones de la Figure 4-74.

4.3. Les ultramicroélectrodes

Les ultramicroélectrodes (UME) sont des électrodes de tailles réduites, mais leur définition précise fait encore débat [AMATORE 2004]. Nous pouvons dans un premier temps les définir comme des électrodes dont au moins une dimension est micrométrique mais cette approche ne met pas l'accent sur leurs propriétés physiques particulières. Par ailleurs, nous pouvons également les définir comme des électrodes pour lesquelles la diffusion radiale est prédominante. Considérons le cas le plus courant d'une électrode disque de rayon r_{UME} . Aux temps longs, si la taille de l'électrode est assez petite devant celle de la couche de convection, la couche de diffusion s'étend radialement sur des distances de l'ordre de $10r_{UME}$. Le courant stationnaire obtenu, quand la diffusion est limitante, est alors donné par :

$$i_D = 4r_{UME}n_eD_{sol}C_{sol}F \quad (4.30)$$

Dans cette expression, C_{sol} est la concentration de l'espèce électroactive, D_{sol} son coefficient de diffusion, n_e le nombre d'électron échangés lors de la réaction et F la constante de Faraday.

En revanche, pour une électrode plus grande, typiquement millimétrique, les lignes de diffusion restent normales à l'électrode, et le courant stationnaire atteint pour des temps longs est imposé par la convection. Toutefois, cette dernière définition des UMEs revêt intrinsèquement une contradiction puisque justement aux temps courts la diffusion est à nouveau plane, si bien que notre UME n'en serait plus une (Figure 4-75).

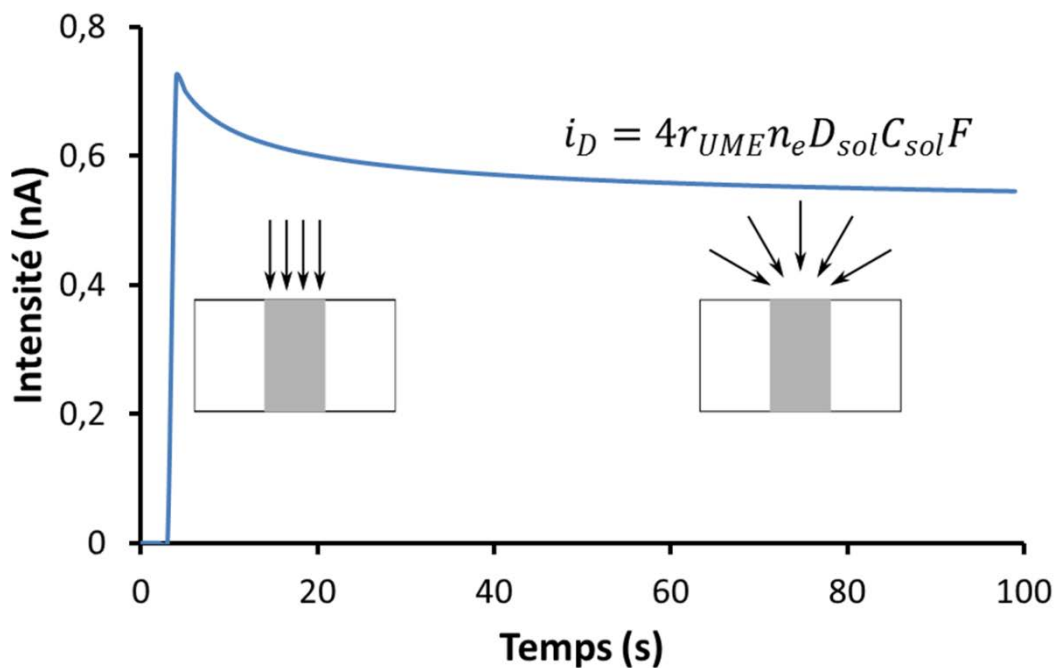


Figure 4-75 : évolution du courant et de la diffusion à la surface d'une UME

Quoiqu'il en soit, travailler avec des électrodes de tailles réduites (bref des UME...) présente de nombreux avantages dont certains sont donnés ci-dessous :

- Le bruit étant proportionnel à la surface de l'électrode (donc à r_{UME}^2), le rapport signal/bruit est meilleur en conditions stationnaires.
- Les pertes ohmiques sont minimisées, ce qui ouvre la voie pour travailler en milieu non conducteur ou à des temps très courts [MAISONHAUTE 2005].
- En réduisant la taille de l'électrode, il est possible de sonder un nombre de molécules très petit. Ainsi, Amatore *et al.* [AMATORE 2003] ont pu détecter seulement 7000 molécules adsorbées sur une nanoélectrode de platine. En bénéficiant d'une amplification liée au cyclage d'un médiateur redox entre deux électrodes, Bard *et al.* [BARD 1995], ou Lemay *et al.* [LEMAY 2011] dans une autre configuration ont pu mesurer le courant lié à une seule molécule.
- Leur taille étant intrinsèquement petite, il est possible de travailler sur des objets également petits et en milieu biologique sans le perturber.
- Celles-ci permettent d'effectuer des mesures locales, par exemple en SECM.

4.3.1. Fabrication

Nous allons nous intéresser à la fabrication d'UMEs sous forme de disque. L'une des méthodes les plus simples pour obtenir de telles électrodes est de sceller un fil de métal dans un capillaire. Ainsi, afin d'obtenir des UME de petites tailles avec un faible diamètre d'isolant autour du métal nous avons suivi le protocole de Mirkin *et al* [MIRKIN 2012] qui est adapté à des électrodes de platine. Pour obtenir ces UMEs, nous avons choisi d'utiliser des capillaires de quartz d'un diamètre de 1 mm ayant un diamètre intérieur de 0,3 mm et de 15 cm de long (Sutter Instrument Company), du fil de platine d'un diamètre de 25 μm (pureté 99,99%, Hard, Goodfellow, USA) et une étireuse de capillaire de type P-2000 (Sutter Instrument Company). Le polissage est effectué avec une électrode tournante faisant tourner l'électrode sur un disque dur, sur lequel a été déposé de l'alumine (0,3 μm , ESCIL, France). La fabrication des électrodes se déroule selon le protocole suivant dont certaines étapes clés sont représentées sur la Figure 4-76.

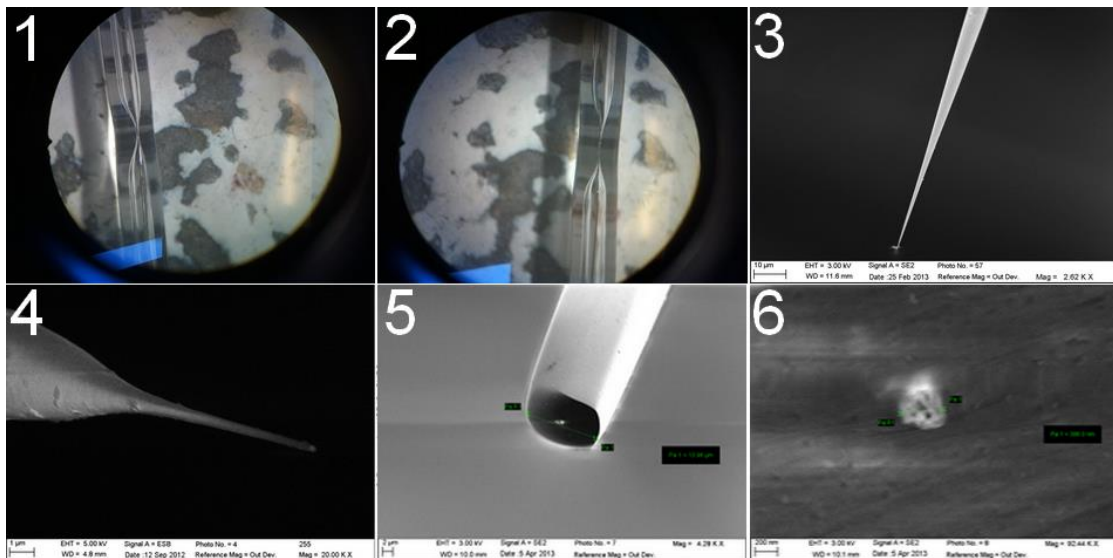


Figure 4-76 : Image optiques (1 et 2) et MEB (4 à 6) décrivant la fabrication d'une électrode de platine. (1) Capillaire après le premier rétrécissement. (2) Capillaire après scellement du platine. (3) pointe de l'électrode avant le polissage. (4), (5) et (6) Pointe de l'électrode après polissage.

L'étireuse de capillaire permet de contrôler un certain nombre de paramètres : la température du laser (Heat), la largeur du laser (Fil), le délai (Del) entre la fin du chauffage et le déclenchement de la force qui étire le capillaire, la vitesse à partir de laquelle cette force s'applique (Vel) et la valeur de cette force (Pul). Cependant, les valeurs fournies par la suite peuvent ne pas correspondre à celles utilisées avec une autre étireuse car elles sont propres à chaque étireuse. La fabrication des microélectrodes nécessite plusieurs étapes décrites ci-dessous.

La première sert à réduire la largeur intérieure du capillaire. De cette façon, lors de l'insertion du fil de platine celui-ci restera droit et lors des étapes ultérieures subira moins de

contraintes. Les paramètres choisis pour cette étape sont les suivants : [Heat 850 Fil 3 Vel 100 Del 100 Pul 0]. Elle est répétée deux fois à 20 secondes d'intervalles. Nous vérifions ensuite que le capillaire a bien été réduit convenablement (Figure 4-76 (1)).

Après le rétrécissement, nous insérons le fil de platine d'une longueur d'environ 3 cm en tapotant le capillaire sur une surface dure de façon à placer le fil au centre du capillaire, au niveau du rétrécissement. Le capillaire est ensuite abondamment lavé à l'éthanol puis à l'acétone et enfin séché à l'azote, afin d'être sûr d'éliminer les poussières qui ont pu se glisser à l'intérieur du tube.

Puis, le capillaire est replacé dans l'étireuse au même endroit que précédemment et connecté à une pompe à vide. Le vide est fait à l'intérieur du capillaire. Ce dernier subit alors 5 fois la même étape ayant pour but de sceller le quartz et le platine. Cette étape a les paramètres suivants : [Heat 745 Fil 3 Vel 100 Del 100 Pul 0] (Figure 4-76 (2)).

Après cette étape, le capillaire est étiré sous chauffage pour obtenir une pointe la plus fine possible. Cette procédure a les caractéristiques suivantes : [Heat 825 Fil 1 Vel 100 Del 100 Pul 220] (Figure 4-76 (3)).

Pour finir une étape de polissage est nécessaire pour retirer le quartz qui s'est déposé sur le fil de platine après l'étirage et obtenir la géométrie finale de l'UME. Cette étape est celle qui conduit à la plus grande variation du diamètre du platine (Figure 4-76 (4), (5) et (6)).

Une fois l'électrode polie, elle est caractérisée par voltammétrie cuclique et HRMEB. Elle est repolie jusqu'à ce que les caractéristiques de l'électrode correspondent à celles attendues comme présenté ci-dessous.

4.3.2. Caractérisation

4.3.2.1. Voltammétrie cyclique

La première des caractérisations est réalisée par voltammétrie cyclique dans une solution de Ruthénium hexaamine III à 1 mmol.L^{-1} en présence également de nitrate de potassium 0.1 mol.L^{-1} qui sert d'électrolyte support. Le montage utilisé est un montage à deux électrodes en utilisant un fil de platine qui sert à la fois de contre électrode et d'électrode de référence. En toute rigueur, un montage à trois électrodes serait préférable, mais l'électrode de travail étant considérablement plus petite que le fil de platine. Le potentiel de ce dernier ne varie pas, car la densité de courant qui passe dans la référence est très faible par rapport à sa taille. Cette étape est répétée jusqu'à obtenir un voltamogramme présentant un plateau de diffusion en réduction similaire à celui observé sur la Figure 4-77.

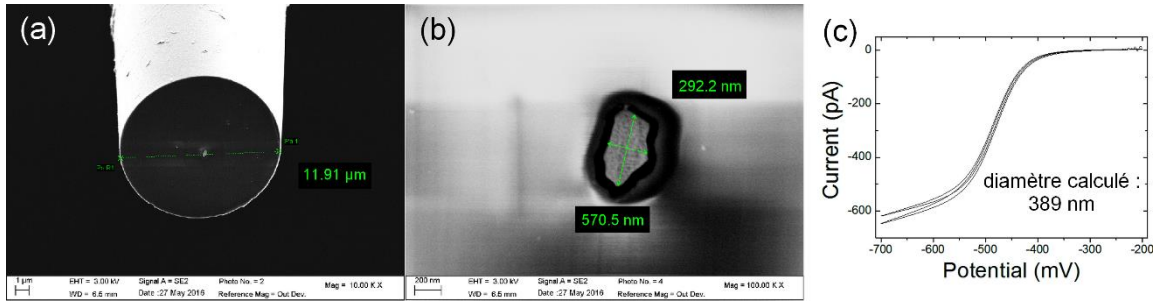


Figure 4-77 : (a) et (b) image MEB de l'extrémité d'une UME. (c) voltamogramme obtenu avec cette UME dans une solution aqueuse de $Ru(NH_3)_6^{3+}$ à 1 mmol.L^{-1} , avec pour sel porteur KNO_3 à 0.1 mol.L^{-1} . Le diamètre est calculé à partir de l'équation (4.30).

4.3.2.2. HR-MEB

Suite à cette première caractérisation, les électrodes sont observées par microscope électronique à balayage à haute résolution (HR MEB) de façon à vérifier plusieurs points. Tout d'abord, nous nous assurons que le platine est bien scellé au quartz et que l'électrode n'est pas partiellement fendue. Ensuite, nous mesurons le rayon total de l'électrode, r_{tot} (quartz + platine) et le rayon du platine. En effet, la connaissance de ces deux rayons nous permet de calculer leur rapport, noté R_G :

$$R_G = \frac{r_{tot}}{r_{UME}} \quad (4.31)$$

Nous reviendrons par la suite sur le rôle que joue ce paramètre. Enfin les images MEB permettent parfois de repérer si le fil de platine est en retrait à l'intérieur du quartz ou au contraire s'il dépasse de sa gangue isolante. Dans le cas de la Figure 4-77, R_G vaut 20.

4.3.2.3. AFM (en cours de développement au laboratoire)

En 2012, Nogola et son équipe [NOGOLA 2012] proposent d'imager la surface de nanoélectrodes en utilisant la microscopie à force atomique. Pour cela, ils placent sous la pointe AFM une électrode préalablement polie et testée en voltammétrie cyclique de façon à vérifier si elle est bien plane. Ils ont ainsi pu vérifier si le platine était bien affleurant du quartz avec une précision jusque-là inégalée. Au cours de ma thèse, ces caractérisations n'ont pu être effectuées mais sont en cours de développement au sein du laboratoire.

4.4. La Microscopie ElectroChimique à balayage

4.4.1. Approche d'une UME vers un substrat

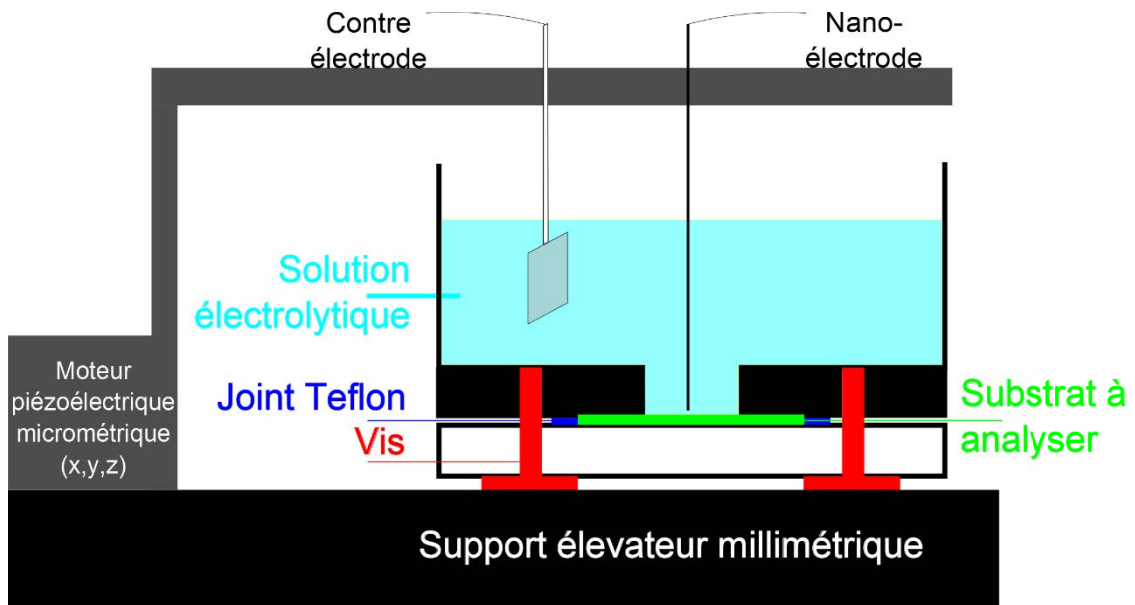


Figure 4-78 : montage expérimental utilisé en SECM. Ici un montage à deux électrodes a été choisi pour diminuer l'encombrement de la cellule. Les vis permettent de régler la planéité.

La Microscopie ElectroChimique à balayage (SECM pour Scanning ElectroChemical Microscopy) a été mise au point au début des années 1990 [BARD 1989] à la suite du développement des microscopies en champ proche, STM et AFM. Le montage utilisé en SECM est décrit sur la Figure 4-78. Dans une cellule électrochimique où le substrat à analyser se situe au fond, un moteur pas à pas sert à amener l'UME au voisinage de l'interface à étudier. Souvent cette interface est une interface liquide solide mais cela peut être également une interface liquide-liquide [BARD 2001] ou encore liquide gaz [SLEVIN 1997]. Un autre ensemble de moteurs piézoélectriques permet une approche plus fine de la surface. De plus, ces moteurs permettent également de se déplacer parallèlement à la surface pour réaliser des cartographies. L'électrode pouvant être amenée à se déplacer parallèlement à la surface tout en étant très près de celle-ci, il est essentiel de régler la planéité du montage à l'aide de vis micrométriques.

En général, dans les expériences de SECM, l'UME est polarisée sur le plateau de réduction (ou symétriquement sur celui d'oxydation mais nous considérerons dans la suite une réduction). Le courant i_D obtenu proche de l'échantillon est comparé à celui obtenu loin de la surface de l'échantillon, donné par l'équation (4.30). i_D est compris entre deux situations limites:

- Substrat isolant : dans ce cas, observé sur la Figure 4-79 (c), le substrat bloque l'arrivée des espèces électroactives vers la surface de l'électrode. Par conséquent, le courant sera plus faible au fur et à mesure que l'on se rapproche de la surface. Nous parlons alors de rétroaction négative.

- Substrat conducteur : le médiateur redox peut être régénéré sur la surface comme indiqué sur la Figure 4-79. Ceci conduit à une amplification du courant quand la distance substrat électrode, noté d , diminue. Nous parlons alors de rétroaction positive.

Dans la plupart des cas, le système se trouve dans un état intermédiaire. La rétroaction positive ou négative du courant dépend alors de la constante de vitesse locale de transfert d'électron k_{app} pour la régénération du médiateur redox.

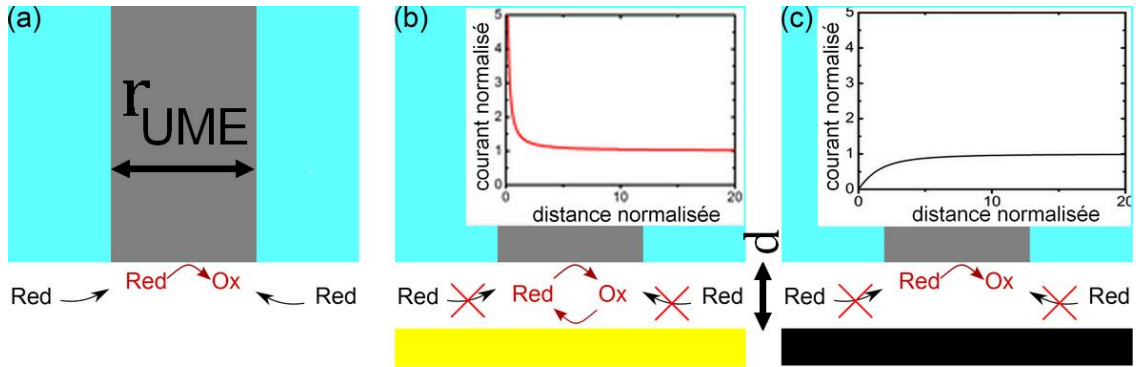


Figure 4-79 : Réactivité au niveau de l'électrode. (a) loin de la surface. (b) au voisinage d'une surface conductrice. (c) au voisinage d'un substrat résistif. En encart sont représentés les courbes d'approches montrant le courant en fonction de la distance au substrat (équation (4.34) et (4.35)).

Les informations cinétiques quantitatives se trouvent donc dans les courbes d'approche vers le substrat. C'est pourquoi la SECM constitue la "microscopie des chimistes" puisqu'elle donne accès à la réactivité (électro)chimique locale. Elle est utilisée dans de nombreux domaines, de l'énergie aux systèmes biologiques [SCHULTE 2007]. Soulignons que la forme précise de la courbe d'approche obtenue dépend également du facteur R_G défini ci-dessus (équation (4.31)). En effet, l'épaisseur de l'isolant bloque plus ou moins la diffusion vers l'électrode. C'est d'ailleurs une courbe de référence sur substrat isolant qui nous permettra de déterminer R_G . D'autre part, en SECM, la résolution spatiale dépend de la taille de l'électrode et de la distance électrode surface. La SECM permet donc d'imposer la taille de la couche de diffusion ;

Pour chacune des situations limites mais aussi pour le cas intermédiaire, plusieurs modèles théoriques ont été proposés. Nous avons choisi d'utiliser celui de Lefrou *et al.* [LEFROU 2006] [LEFROU 2007] car il fournit des expressions analytiques valables dans une large gamme de distances. Dans chacune de ces expressions, z est la distance normalisée, c'est-à-dire le rapport entre la distance électrode-surface d et le rayon de l'UME r_{UME} :

$$z = \frac{d}{r_{UME}} \quad (4.32)$$

La réactivité de la surface k_{app} (en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) est transcrite dans ces expressions adimensionnelles à travers le facteur κ défini par la relation (4.33)

$$\kappa = \frac{k_{app} r_{UME}}{D_{sol}} \quad (4.33)$$

Les équations que nous avons utilisées sont donc les suivantes:

- Cas du substrat isolant

$$I_{iso}(z, R_G) = \frac{\frac{2,08}{R_G^{0,358}} \left(z - \frac{0,145}{R_G} \right) + 1,585}{\frac{2,08}{R_G^{0,358}} (z + 0,0023R_G) + 1,57 + \frac{\ln(R_G)}{z} + \frac{2}{\pi R_G} \ln\left(1 + \frac{\pi R_G}{2z}\right)} \quad (4.34)$$

- Substrat conducteur

$$I_{cond}(z, R_G) = \alpha(R_G) + \frac{\pi}{4\beta(R_G) \arctan(z)} + \left(1 - \alpha(R_G) - \frac{1}{2\beta(R_G)}\right) \frac{2}{\pi} \arctan(z) \quad (4.35)$$

avec

$$\alpha(R_G) = \ln(2) + \ln(2) \left(1 - \frac{2}{\pi} \arccos\left(\frac{1}{R_G}\right)\right) - \ln(2) \left(1 - \left(\frac{2}{\pi} \arccos\left(\frac{1}{R_G}\right)\right)^2\right) \quad (4.36)$$

et

$$\beta(R_G) = 1 + 0,639 \left(1 - \frac{2}{\pi} \arccos\left(\frac{1}{R_G}\right)\right) - 0,186 \left(1 - \left(\frac{2}{\pi} \arccos\left(\frac{1}{R_G}\right)\right)^2\right) \quad (4.37)$$

- Cas intermédiaire

$$I_{int}(z, \kappa, R_G) = I_{cond}(z, R_G) + \frac{(I_{iso}(z, R_G) - 1)}{(1 + 2,47R_G^{0,31} z \kappa)(1 + z^{0,006R_G + 0,113\kappa - 0,0236R_G + 0,91})} \quad (4.38)$$

Ces expressions peuvent être directement introduites dans un tableur, ce qui accélère grandement l'analyse par rapport à un ajustement réalisé à l'aide de simulations numériques.

4.4.2. Cartographie

Un des grands succès de la SECM est de pouvoir cartographier la réactivité d'un substrat. Une des problématiques est néanmoins d'ajuster la distance d de manière optimale. Soulignons que par défaut, la valeur de d n'est pas connue de manière absolue même si plusieurs approches proposent un moyen de la déterminer [HAPIOT 2013]. D'autre part, l'imagerie SECM ne fait pas appel à une rétroaction comme en AFM ou en STM sauf exception [FRITSCH 2006]. Par conséquent, après avoir réalisé une première courbe d'approche avec une électrode dont nous avons préalablement déterminé le R_G , donc pour laquelle il est possible d'estimer grossièrement la distance de manière absolue, la distance est choisie en fonction de la rugosité du substrat. En effet, il faut éviter à tout prix de percuter l'échantillon lorsque l'on réalise l'image.

4.4.3. Application aux supracristaux

Pour déterminer la constante de transfert électronique de supracristaux nous avons choisi d'utiliser des échantillons identiques à ceux étudiés au paragraphe 4.2.2. L'électrode qui a servi à faire ces mesures est présentée sur la Figure 4-77 et la solution utilisée est celle décrite au paragraphe 4.3.2.1.

4.4.3.1. Cartographie

Les cartographies SECM, comme celle de la Figure 4-80, ont été réalisées après une première courbe d'approche qui permet de déterminer la distance par rapport au substrat. Le point d'inflexion observé sur les courbes d'approches (Figure 4-81) correspond à la distance à laquelle l'électrode touche le substrat. Dans le cas de la Figure 4-80, la distance choisie est de 440 nm. Elle correspond à la distance pour laquelle le courant mesuré est égale à la moyenne entre le courant à l'infini et celui mesuré quand l'électrode est au contact. Habituellement, cette distance est relativement proche du diamètre de l'électrode utilisée. Comme nous avons choisi de travailler sur des supracristaux fins et sur un substrat peu rugueux, cette distance ne présente pas de risque pour l'électrode. Nous constatons sur la Figure 4-80, que les variations de courant mesurées sont en accord avec les images optiques acquises pour un dépôt de type DEG.

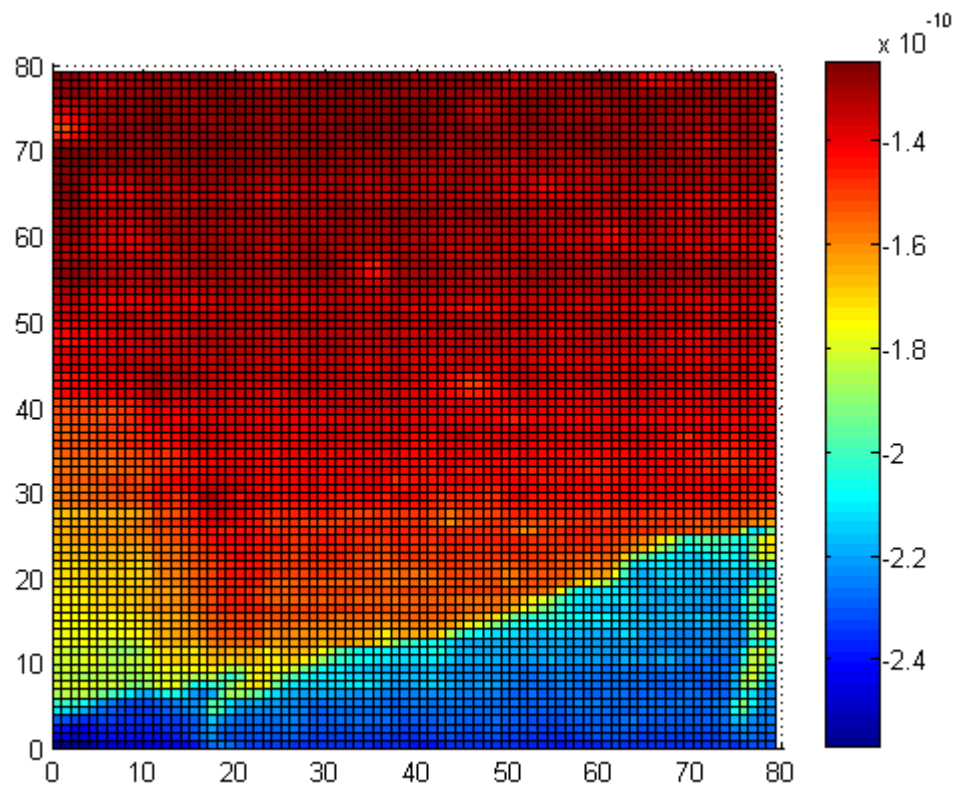


Figure 4-80 : Cartographie, de $80\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$, par SECM d'un dépôt de type DEG sur substrat de platine. L'électrode était à une distance de 440 nm de la surface par rapport au contact détecteur par la courbe d'approche. L'échelle donnée à droite est en ampère

4.4.3.2. Courbe d'approche

Après avoir réalisé une cartographie, nous réalisons une série de courbes d'approches en différents points de l'échantillon, comme cela est représenté sur la Figure 4-81 (b). Ces courbes d'approches sont ensuite recalculées en utilisant l'équation (4.38) correspondant au cas intermédiaire. Pour cette optimisation, R_G a été fixé à sa valeur mesurée par microscopie électronique à balayage soit 20.

Les équations permettant de calculer les courbes d'approche sur verre et sur platine de la Figure 4-81 (a) sont respectivement les formules (4.34) et (4.35). Les simulations obtenues sont cohérente avec un R_G de 20 et un rayon d'électrode de 400 nm comme observé en microscopie électronique à balayage.

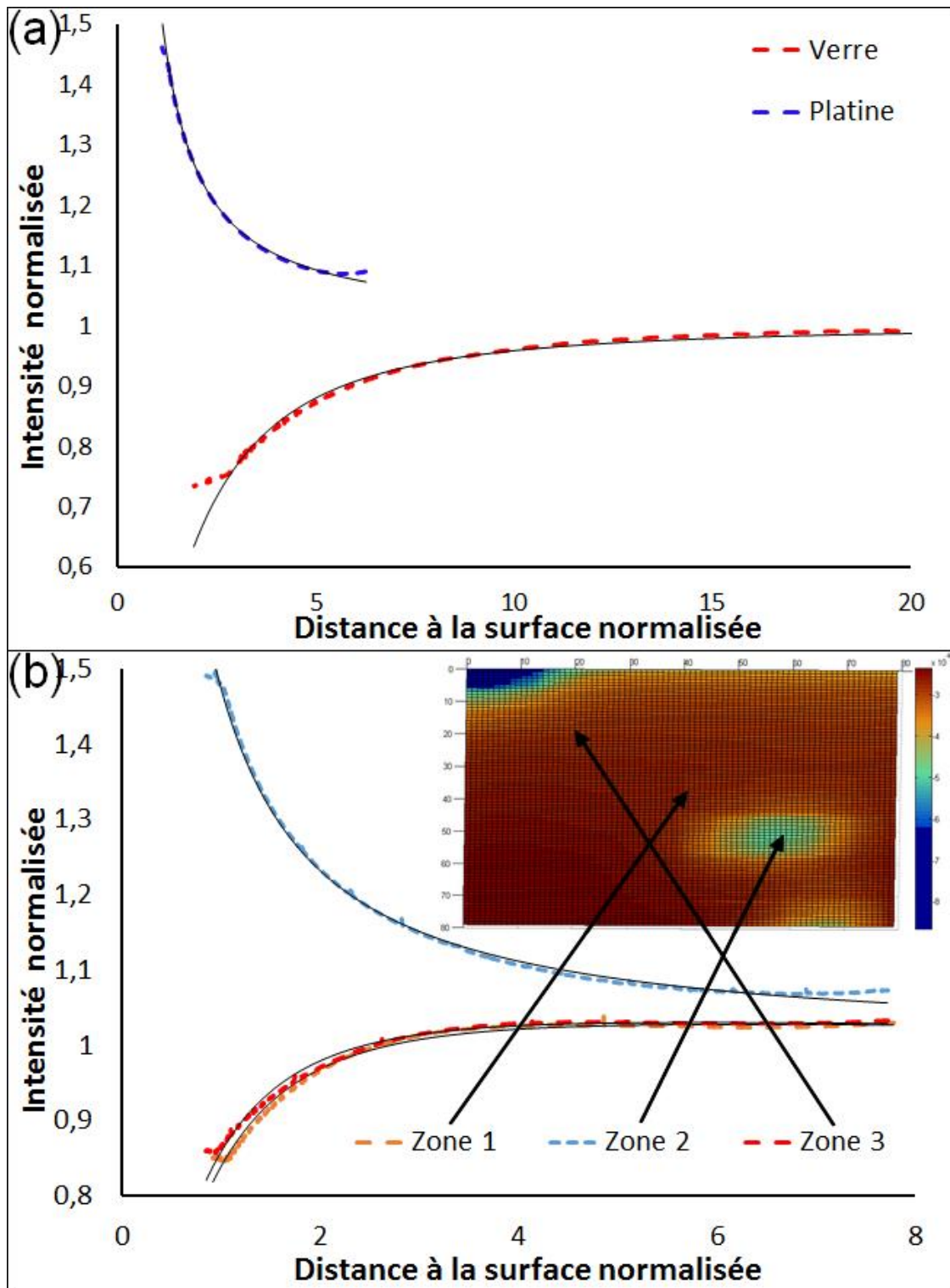


Figure 4-81 : courbes d'approches obtenues sur (a) verre et platine et (b) le substrat étudié. Les différents endroits où les courbes d'approches ont été acquises sont indiqués sur la cartographie présentée en encart de la figure b.

Nous avons ainsi pu déterminer des valeurs de k_{app} , caractérisant la vitesse de transfert d'électron, (Tableau 4-19) pour les différentes zones observées, c'est-à-dire celles avec une rétroaction positive et celles avec une rétroaction négative. Nous avons attribué le cas où la

réroaction est faible, et donc le transfert de charge limité, à la présence de supracristaux. La valeur de k_{app} plus élevée, traduisant un transfert de charges plus efficace correspond alors à un faible taux de couverture du platine par les nanoparticules. Toutefois, nous obtenons $k_{app} = 0,90 \text{ cm.s}^{-1}$ pour la réroaction positive, alors que pour une surface de platine nue servant de référence nous obtenons $k_{app} = 412 \text{ cm.s}^{-1}$ par la modélisation. Cette dernière valeur est en fait irréaliste car très supérieur aux valeurs les plus élevées mesurées à ce jour ($k_{app} = 17 \text{ cm.s}^{-1}$, par Mirkin *et al*) [MIRKIN 2006]. Cela montre que dans ce dernier cas nous nous trouvons dans le cas limite pour lequel la régénération du médiateur est maximale. Une valeur de 17 cm.s^{-1} donne également un bon accord par exemple. Ces résultats confirment ce qui a été observé en C-AFM, à savoir la présence de thiols sur la surface du platine.

Il est intéressant de comparer ces valeurs à celle obtenue par Mirkin *et al*. [MIRKIN 2004] avec le même médiateur mais au travers d'une monocouche de dodecanethiol. Les valeurs obtenues pour des supracristaux (réroaction négative) sont alors 20 fois supérieures à celle de Mirkin *et al*. pour le dodecanethiol. Ce résultat semble surprenant car le transfert d'électron s'effectue à travers une interface double. Nous formulons deux hypothèses pour expliquer ce résultat. En premier lieu, il est possible que la zone exposée sous l'électrode comprenne des trous sans nanoparticules, si bien que la valeur de k_{app} résulterait en fait d'une combinaison entre les transferts d'électrons à travers la couche mais également à travers les défauts de celle-ci. Une autre possibilité serait que la couverture en thiols étant plus faible sur les nanoparticules, le transfert d'électron soit favorisé, le médiateur redox pouvant s'approcher plus près de la nanoparticule.

	réroaction négative	réroaction positive	platine	Dodecanethiol*
κ	0,17	4.50	2061	
k_{app}	0.034 cm.s^{-1}	0.90 cm.s^{-1}	412 cm.s^{-1}	$0,0015 \text{ cm.s}^{-1}$

Tableau 4-19 : valeur de κ et de k_{app} moyen pour les différentes courbes d'approches obtenues en SECM. *La valeur obtenue sur une monocouche de dodecanethiol est extraite des travaux de Mirkin *et al* [Mirkin 2004].

Une valeur de $0,034 \text{ cm.s}^{-1}$ pour k_{app} traduit un blocage de la surface par les nanoparticules. Une telle valeur ne permet pas d'envisager des expériences nécessitant une commutation rapide. Néanmoins, les transferts d'électrons sont tout de même possibles et nous pouvons raisonnablement envisager certaines applications en électrochimie couplée à la spectroscopie Raman. Pour améliorer les propriétés de conduction, plusieurs pistes sont possibles et actuellement explorées par mon collègue Lionel Chapus. Nous pouvons ainsi penser raccourcir la longueur de la chaîne alkyl ou bien encore augmenter la taille des nanoparticules. D'autre part, k_{app} augmentera également si nous fonctionnalisons les nanoparticules avec des molécules électroactives

4.5. Conclusion

Nous avons dans ce chapitre exploré l'interface électrode/nanoparticules/solution avec des approches expérimentales très différentes. En premier lieu, les mesures optiques montrent que les supracristaux sont oxydables, donc que les transferts d'électrons sont possibles. Néanmoins, les assemblages les plus épais semblent plus stables, ce qui démontre une conduction limitée lorsque l'épaisseur augmente. Cette sensibilité au potentiel de l'électrode a été testée également en mesurant l'évolution de la réflectance. L'oxydation s'accompagne en effet d'un décalage et d'une diminution de la bande plasmon. Dans la gamme de potentiels où les nanoparticules sont stables, il est notable que le spectre est inchangé, par contraste avec ce qui a été observé par d'autres auteurs sur des nanoparticules d'or moins bien protégées. Ceci reflète que le nombre d'électrons libres dans les nanoparticules ne varie pas. Nous pouvons corrélérer ce phénomène à une capacité très faible des assemblages. Ceci rendra les expériences futures d'électrochimie couplées à la spectroscopie Raman plus facilement interprétables puisque le rapport courant faradique/courant capacitif sera plus important.

Les mesures par AFM conducteur nous ont appris que la résistivité des supracristaux est relativement grande. Nous pouvons nous attendre à ce que celle-ci diminue avec des nanoparticules légèrement plus grosses. Optimiser ce paramètre serait effectivement important pour envisager des dispositifs optoélectroniques mais aussi électrochimiques. A cette fin, nous avons imagé nos supracristaux par microscopie électrochimique à balayage et déterminé la constante de vitesse de transfert d'électrons locale. En accord avec les autres méthodologies, celle-ci diminue fortement au-dessus des supracristaux mais des transferts d'électrons vers une sonde redox en solution sont néanmoins possibles, et même plus rapides que pour le même ligand recouvrant une surface macroscopique d'or. Il est notable que par rapport aux substrats aujourd'hui utilisés dans notre laboratoire ou dans d'autres, les électrodes fonctionnalisées par des supracristaux devraient apporter une bien meilleure reproductibilité puisque les points chauds seront plus nombreux et répartis de manière homogène.

Chapitre 5 : Vers le suivi de la croissance de supracristaux par holographie

L'auto-organisation de nanostructures est une stratégie pertinente et à faible coût permettant de construire des matériaux macroscopiques avec des propriétés, optiques, magnétiques ou électroniques collectivement améliorées ou pour fabriquer des composants électroniques plus petits. Jusqu'à présent, la plupart des structures auto-assemblées à deux ou trois dimensions faites de nanoparticules inorganiques (à savoir les supracristaux à deux ou trois dimensions) sont formées dans des conditions de séchage empiriquement optimisées (voir chapitre 2). Par conséquent, avant d'exploiter leurs propriétés et leurs applications possibles, il existe un besoin crucial de comprendre les mécanismes fondamentaux de la formation d'assemblages [COMPTON 2007] afin de contrôler l'espacement et l'alignement des nanoparticules individuelles. Récemment il a été réalisé des observations in situ par microscopie électronique à transmission en cellule liquide sur la croissance de supracristaux de nanoparticules d'argent [OUHENIA-OUADAHI 2016]. Il a été clairement mis en évidence un effet de la nature du solvant sur leur croissance en solution. Récemment F. Kanoufi du laboratoire ITODYS à l'université Paris Diderot et G. Tessier du laboratoire Neurophotonique à l'université Paris Descartes ont développé un montage expérimental combinant l'holographie et électrochimie qui leur a permis de suivre in situ le déplacement et l'oxydation de nanoparticules d'argent (23 ± 9 nm de diamètre) à la surface d'une électrode d'or [KANOUFI 2014].

Dans ce chapitre nous avons utilisé ce montage pour suivre in situ la croissance de supracristaux de nanoparticules d'argent (5.8 ± 0.4 nm de diamètre) dans un mélange toluène/hexane. Nous remercions nos collègues de Paris-Diderot et Paris-Descartes pour cette fructueuse collaboration.

5.1. Présentation de l'expérience

L'expérience se base sur l'utilisation de l'holographie numérique développée en 1994 par Jüptner *et al* [JUPTNER 1994]. Pour ce faire un hologramme est enregistré directement sur une caméra CCD et peut ensuite être reconstruit numériquement. Un des avantages de cette technique est de pouvoir enregistrer des hologrammes avec une vitesse d'acquisition suffisante pour pouvoir faire de la vidéo. Dans notre cas, nous nous intéressons à suivre in situ le processus de croissance de supracristaux de nanoparticules d'argent en solution. Le montage développé par F. Kanoufi et G. Tessier possède une résolution de 10 nm pour les objets statiques et 30 nm pour ceux en mouvement.

5.1.1. L'holographie

Une onde lumineuse est caractérisée par quatre grandeurs principales : la fréquence, l'intensité, la phase et la polarisation. En photographie classique, l'expérimentateur enregistre l'intensité lumineuse arrivant sur le détecteur ainsi que la fréquence. De façon à pouvoir enregistrer la phase, il est possible d'avoir recours à l'holographie qui fait interagir l'onde lumineuse diffusée par l'objet (appelé par la suite faisceau objet) avec une onde lumineuse de référence. Pour qu'il y ait interférence possible entre ces deux ondes lumineuses, il faut qu'elles soient cohérentes, c'est-à-dire monochromatiques, en phase et directives. Dès lors, l'interférence réalisée sur le support holographique (plaque photographique ou caméra CCD) fournira les informations sur l'intensité et la phase de la lumière diffusée par l'objet, c'est-à-dire sur la forme et la position de l'objet. Pour lire l'image ainsi acquise, il suffit de l'éclairer avec l'onde de référence. Comme dans notre cas l'acquisition se fait sur capteur CCD, la reconstruction de l'image se fait par un traitement numérique [JUPTNER 1994]

5.1.2. Le montage expérimental

Le montage optique est représenté sur la Figure 5-82. Le trajet des faisceaux lasers est représenté par un trait rouge (faisceau objet) et vert (faisceau référence). Le faisceau laser passe tout d'abord au travers d'une lame demi-onde pour polariser la lumière puis un filtre en densité optique variable de façon à régler la puissance de la lumière envoyée sur l'échantillon. Suite à cela, le faisceau laser est séparé en deux. Avant de venir interférer sur la caméra CCD, le faisceau objet passe à nouveau à travers une lame demi-onde, puis l'échantillon et enfin un microscope. Quant au faisceau référence, il passe également à travers une lame demi-onde mais aussi un élargisseur de faisceau puis arrive sur la caméra CCD pour interférer avec la lumière provenant de l'échantillon. Au cours de l'expérience, il est possible de faire se déplacer le point focal du faisceau objet dans les trois directions de l'espace. Cette expérience permet donc de reconstituer le mouvement des objets dans les trois directions de l'espace. De plus, des films réalisés dans le plan focal de l'objectif peuvent être réalisés en microscopie à champ sombre pour une visualisation dans l'espace direct. La résonance plasmon des supracristaux d'argent sera ici mise à profit pour visualiser leur croissance.

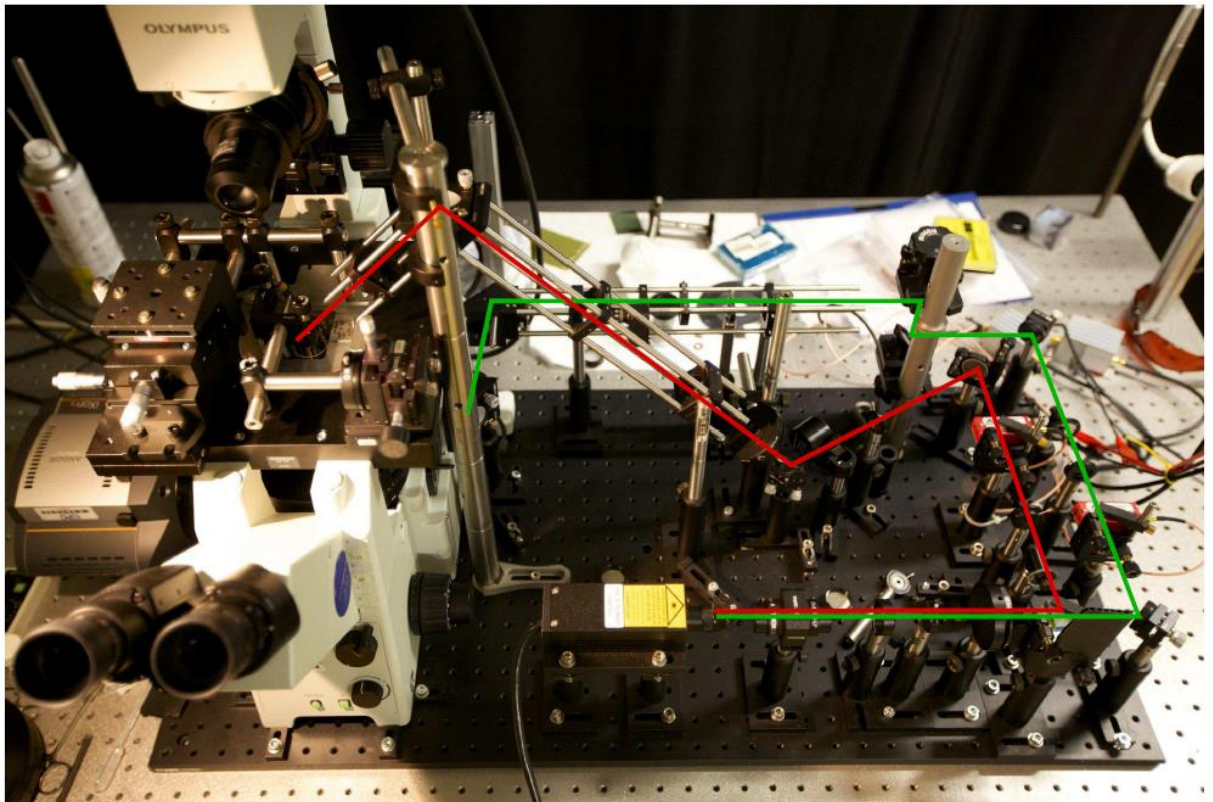


Figure 5-82 : Image extraite de la thèse de Ariadna Martinez-Marrades [MARTINEZ-MARRADES 2015]. Montage expérimental de l'expérience d'holographie, comprenant la source laser, les deux trajets optiques et le microscope servant à observer l'échantillon. Celui-ci peut être remplacé par une caméra CCD. En rouge est représenté le faisceau laser objet et en vert celui de référence. Le laser utilisé est un laser vert dont la longueur d'onde d'émission est 532 nm.

5.1.3. Conditions expérimentales

5.1.3.1. Nanoparticules utilisées

Les nanoparticules utilisées dans cette étude ont un diamètre de 5.8 ± 0.4 nm et sont habillées de dodecanethiol. Elles sont dispersées dans un mélange hexane : toluène (30:60). Ce mélange a été choisi car ces nanoparticules ne sont pas solubles dans le toluène seul. Etant donné la résolution du montage d'holographie (la limite de détection pour des objets se déplaçant est de 30 nm), nous ne pourrions pas observer le déplacement de nanoparticules individuelles mais uniquement de leurs assemblages à tridimensionnels. Cet inconvénient permettra de ne s'intéresser qu'aux supracristaux et non aux nanoparticules en solution.

5.1.3.2. Cellules d'étude

La solution de nanoparticules est injectée dans une cellule qui est constituée de deux lames de verre séparées d'un millimètre par deux lamelles de Teflon. Deux embouts de pipettes permettent l'injection de la solution dans la cellule (Figure 5-83).

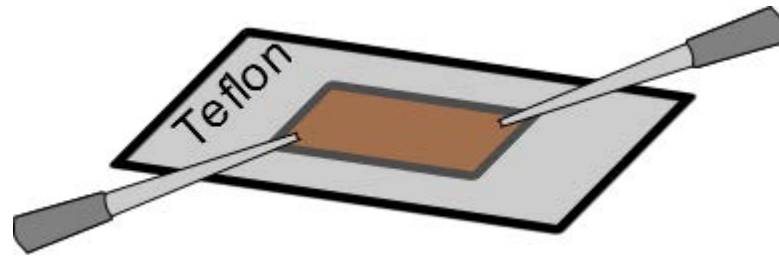


Figure 5-83 : Cellule utilisée pour réaliser les mesures holographiques de nanoparticules en solution.

5.2. Résultats obtenus

5.2.1. Suivi in situ de la formation de supracristaux

Au cours de cette expérience, le faisceau laser est laissé immobile. La solution est préalablement agitée, à l'aide d'un bain à ultrason, avant d'être injectée dans la cellule. De cette façon, nous dissolvons les assemblages qui ont pu se former dans la solution [OUHENIA-OUADAHI 2016]. Nous enregistrons alors le signal provenant de la caméra CCD de façon à pouvoir reconstituer l'image holographique des nanoparticules dans la solution. Un extrait du film réalisé est représenté sur la Figure 5-84.

Nous observons sur ce film des assemblages de nanoparticules de différentes tailles allant du micromètre à plusieurs dizaine de micromètres. Au cours du temps il apparaît clairement que les assemblages de plus petites tailles se dirigent vers l'assemblage de plus grande taille (hachuré en vert). Deux assemblages ont été entourés en vert et en bleu sur la Figure 5-84.

Cette observation est à comparer avec les résultats récents obtenus par microscopie électronique à transmission en cellule liquide (LCEM) [OUHENIA-OUADAHI 2016]. Il a en effet été observé pour des tailles similaires de nanoparticules, que la croissance des supracristaux s'effectuait en solution, les plus petits disparaissant au profit des plus grands. Toutefois, les mouvements des assemblages donnaient lieu à des mouvements browniens. Par holographie, ce mouvement brownien est superposé à un autre dirigé vers l'assemblage le plus gros. De plus, une preuve indirecte de la présence de facettes est visible dans le film puisque certains supracristaux clignotent du fait de la rotation de l'assemblage par rapport à l'éclairement en champ sombre. Nous remarquons également une structuration progressive de l'assemblage le plus grand au cours du temps. A l'instant final ($t = 220.20$ s) du film, celui-ci (hachuré en vert) apparaît légèrement facetté, avec des angles entre ses arrêtes de l'ordre de 120° en accord avec les observations d'assemblages ordonnés que nous avons vu au chapitre 2. Il est à noter que de par les conditions de l'holographie, le laser est focalisé bien après la solution. Nous avons joué sur ce point dans le paragraphe suivant pour mieux étudier ce phénomène mystérieux.

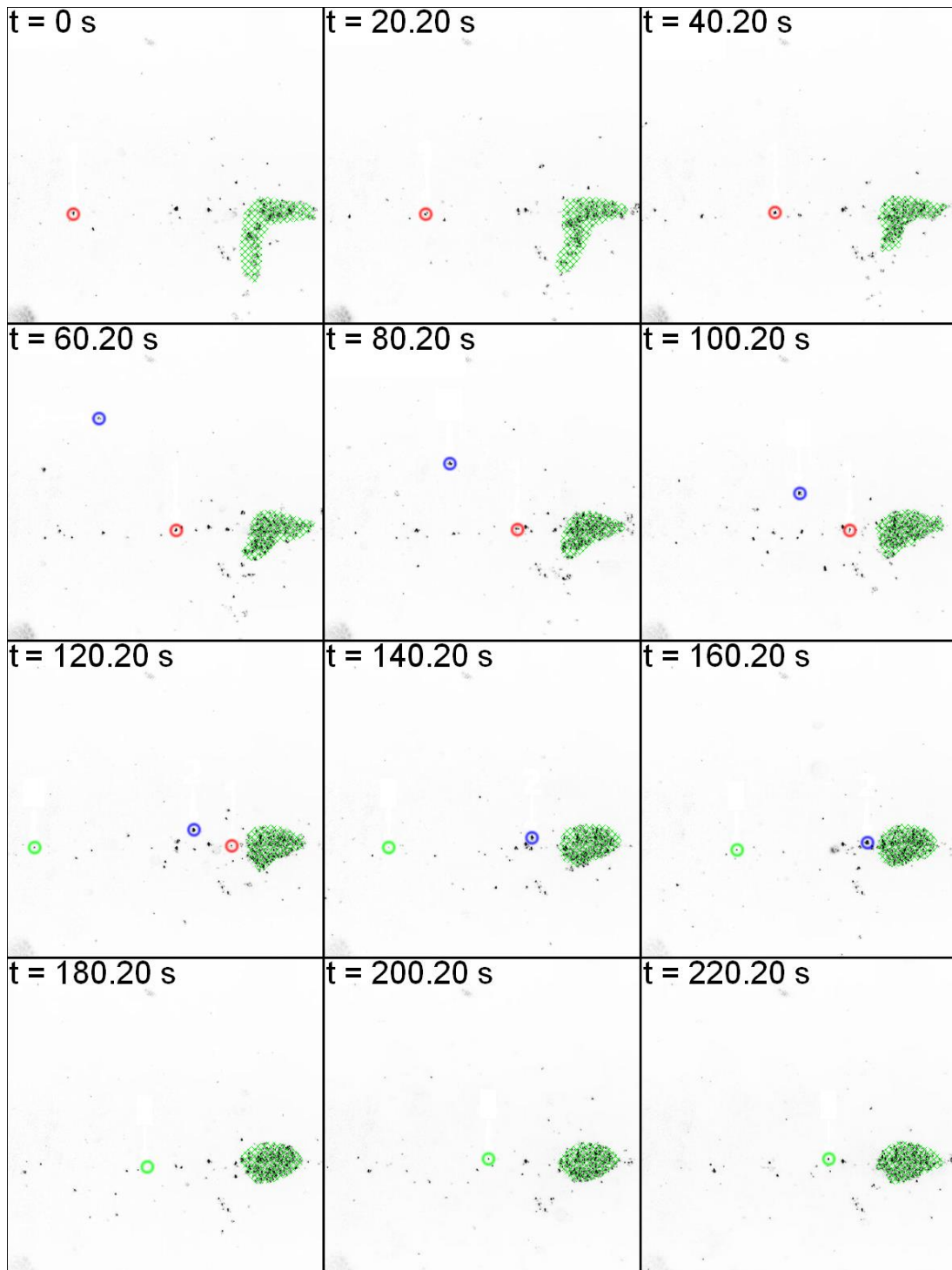


Figure 5-84 : Extrait d'un film holographique acquis. Le pas de temps choisi est 20 s. Chaque image mesure $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$. Les cercles colorés mettent en évidence un même édifice tridimensionnel.

Cette expérience confirme donc la croissance des supracristaux de nanoparticules d'argent dans un mélange toluène/hexane.

5.2.2. Déplacement de supracristaux induits par le laser

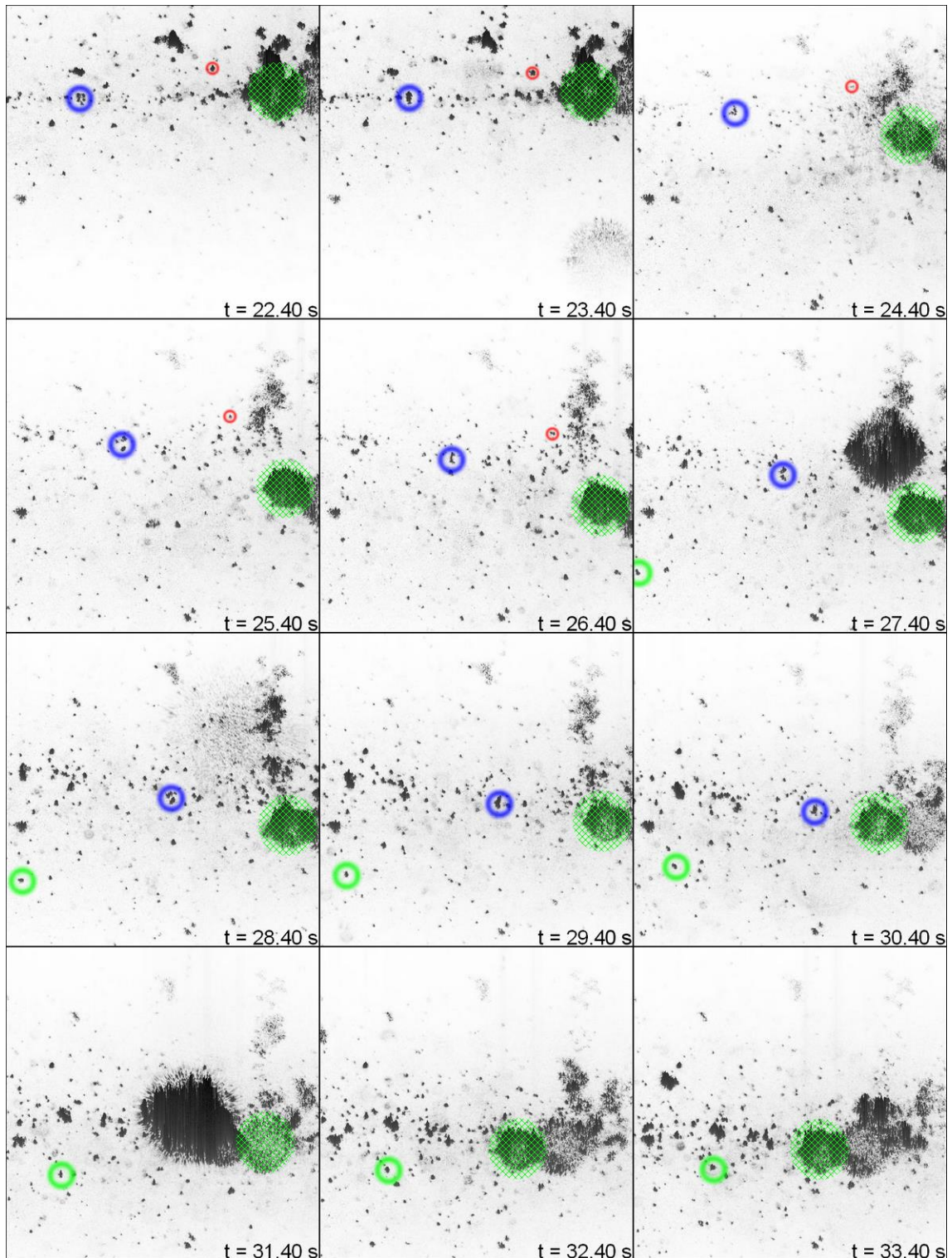


Figure 5-85 : Extrait d'un film holographique acquis alors que le laser est mobile. Le pas de temps choisi est 1 s. Chaque image mesure 400 μm x 400 μm . Les cercles colorés mettent en évidence un même édifice tridimensionnel. La position du laser est indiquée par la zone hachurée.

Nous avons enregistré comme précédemment un film montrant la croissance in situ des supracristaux de nanoparticules d'argent mais cette fois-ci le laser est légèrement mieux focalisé et mobile au cours de l'expérience. Sur la Figure 5-85, sa position est indiquée par le cercle vert

hachuré. Nous observons sur le film que les assemblages de nanoparticules se dirigent vers la position du laser, créant un flux d'agrégats. Leur vitesse est également plus grande que lors de l'expérience précédente. Lors d'une troisième expérience pour laquelle nous avons observé en champ sombre différentes hauteurs, nous avons mis en évidence des mouvements qui semblent indiquer que de la convection s'opère. Cela se voit également sur le film présenté sur la Figure 5-85 où des bulles passent très vite à l'image avec un mouvement vertical. A l'heure actuelle, nous n'avons pas d'explication bien définie. Il est possible que les effets observés proviennent de gradients de température provoqués par l'absorption lumineuse des supracristaux. Nous notons néanmoins que les puissances locales sont très inférieures à celles utilisées dans des configurations de type pinces optiques. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre ce phénomène. Nous pourrions en effet jouer sur la concentration initiale des nanoparticules et sur le solvant, ou bien illuminer l'échantillon avec un laser de façon intermittente pour diminuer la dissipation thermique. Ce résultat est très intéressant du point de vue fondamental mais également prometteur pour d'autres applications. Il permet d'envisager de contrôler la direction de déplacement des nanoparticules et le lieu de leur assemblage et il ouvre également la voie vers la possibilité d'obtenir une sonde SERS mobile en solution. Les supracristaux de nanoparticules d'argent se sont en effet révélés au chapitre 3 comme de très bons substrats pour le SERS.

5.3. Conclusion

Des résultats préliminaires et prometteurs ont ainsi été obtenus confirmant les observations récentes réalisées par microscopie électronique à transmission en cellule liquide. La croissance en solution des assemblages tridimensionnels de nanoparticules d'argent a pu être suivie in situ par microscopie champ sombre et holographie digitale.

Les premiers résultats obtenus montrent un accord avec les études précédentes par MET que les assemblages de plus petites tailles fusionnent avec les plus gros. De plus, nous avons pu observer que ces assemblages pouvaient être dirigés à l'aide du faisceau laser.

Dans l'avenir, il s'agira d'une part d'étudier plus en détails les processus de croissance des supracristaux de nanoparticules d'argent au travers du rôle du solvant, de la taille des nanoparticules ou encore des impuretés [OUHENIA-OUADAHI 2016]. Enfin, le rôle du laser sur le contrôle du mouvement de ces assemblages reste à élucider. Par ailleurs, l'ajout d'une analyse spectroscopique devrait permettre l'enregistrement en temps réel de l'évolution des spectres optiques des supracristaux individuels. Cela permettrait de suivre l'évolution du plasmon de surface pendant la formation des supracristaux.

Conclusions et perspectives :

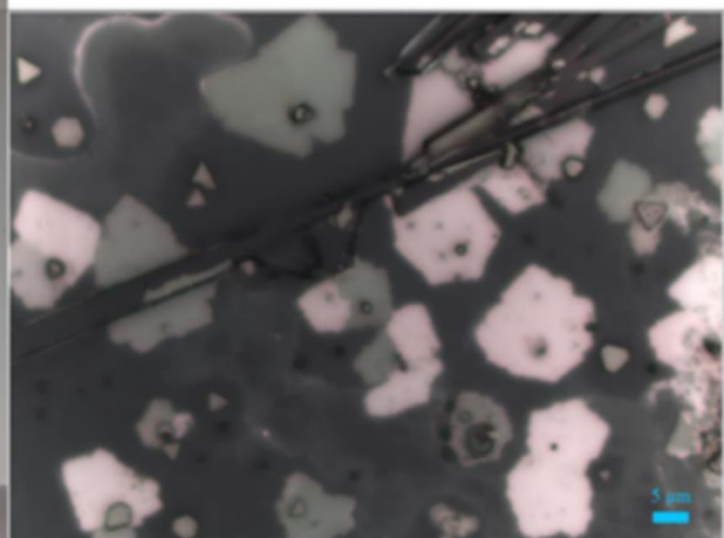
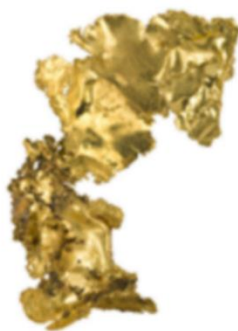
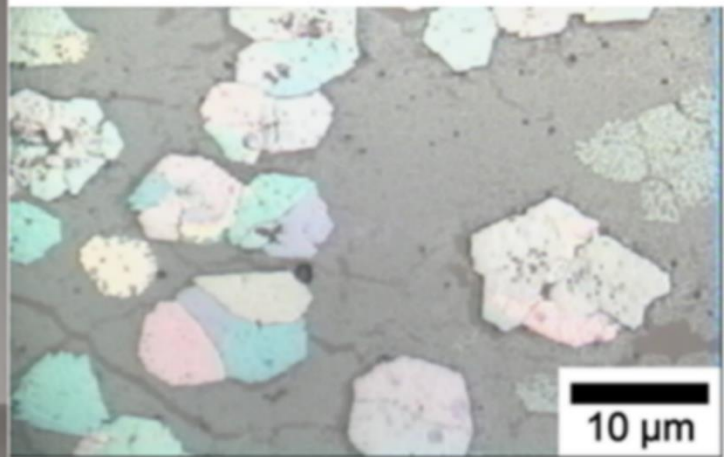
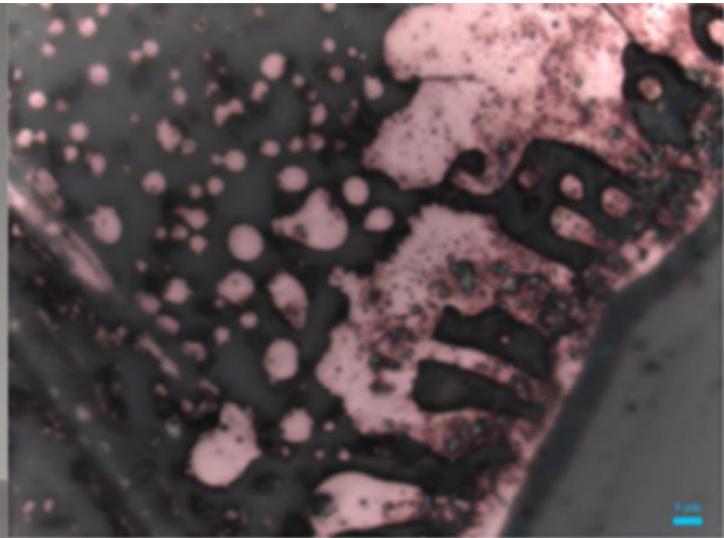


Figure C-86 : De bas en haut : Propriétés optiques du cuivre, de l'argent et d'or. De gauche à droite : métal massif, nanoparticules en solution, supracristaux déposés sur verre carbone. Crédit photo des métaux massif : Alain Jeanne-Michaud, collection du Musée des Minéraux de l'Université Pierre et Marie Curie. Les différences de couleurs sont liées aux propriétés optiques des différents matériaux.

Ce travail a tiré profit des nouvelles synthèses de nanoparticules d'argent et de cuivre mises au point au laboratoire MONARIS avant mon arrivée en thèse. Ces nanoparticules de tailles relativement petites (< 11 nm de diamètre) possèdent une distribution en taille très faible ce qui permet leur organisation à trois dimensions. Ces assemblages organisés à trois dimensions sont appelés supracristaux et divers modes de dépôts des nanoparticules sur un substrat solide permettent de contrôler leur épaisseur.

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés aux propriétés optiques des supracristaux individuels. Un modèle simple considérant des sphères métalliques dans une matrice organique a permis de comprendre l'évolution de leurs propriétés optiques avec leur épaisseur. Celles-ci sont en effet très différentes de celles de la nanoparticule isolée. La profondeur de pénétration de la lumière en fonction de la longueur d'onde a aussi pu être déterminée. En nous appuyant sur ces propriétés optiques, nous avons pu mieux comprendre les spectres SERS observés pour ces organisations. Des facteurs d'exaltation moyens ont pu être déterminés. Ceux-ci sont relativement importants compte-tenu du fait que les molécules sondées, qui sont également les ligands des nanoparticules, possèdent une faible section efficace Raman. Le signal est d'autant plus intense que le nombre de points chauds dans la structure est très grand. Avec des molécules tests possédant cette fois-ci une très bonne réponse, nous avons pu fonctionnaliser nos assemblages et détecter des concentrations faibles.

Pour des applications futures couplant l'électrochimie et la spectroscopie Raman, nous avons tout d'abord évalué optiquement la stabilité des assemblages constitués de nanoparticules d'argent face à des modifications de potentiel. La mesure du spectre de réflectance permet d'être plus quantitatif et montre que tant que les assemblages sont stables les propriétés optiques sont inchangées. La conduction électrique a été testée par des mesures d'AFM conducteur. Il a été observé que la résistivité du matériau est relativement grande, ce qui est problématique si l'on veut utiliser des assemblages épais. Sur des assemblages fins correspondant à l'empilement de quelques couches, nous avons évalué la constante de vitesse du transfert d'électrons par microscopie électrochimique à balayage. Même si celle-ci est assez faible, il en résulte que des transferts d'électrons vers des espèces redox en solution sont néanmoins envisageables. Enfin, nous avons pu observer la formation en temps réel de supracristaux d'argent au sein d'une solution par holographie numérique et montrer que ces assemblages pouvaient être dirigés par un laser.

Les différentes facettes de ce manuscrit représentent donc un premier pas vers des utilisations pratiques des supracristaux dans divers domaines tels la chimie analytique, l'électronique moléculaire ou l'électrochimie. Ce travail ouvre également la voie à d'autres questionnements qui pourront chacun constituer une poursuite de cette thèse. Il peut être intéressant de se demander comment rendre les supracristaux plus conducteurs : changement de ligand, augmentation de taille, assemblage binaire. Les observations en microscopie

holographique peuvent conduire à s'interroger sur leurs intérêts par rapport à la Microscopie Electronique à Transmission en Cellule Liquide (LCEM) et sur ce qu'elles permettront d'obtenir comme information sur la croissance des supracristaux en solution.

Bibliographie

A

[ALBRECHT 1977] M. G. Albrecht et J. A. Creighton, « Anomalous intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, n° 15, p. 5215–5217, 1977.

[ALVAREZ PUEBLA 2010] A. Alvarez-Puebla, A. Agarwal, P. Manna, B. P. Khanal, P. Aldeanueva-Potel, E. Carbó-Argibay, N. Pazos-Pérez, L. Vigderman, E. R. Zubarev, N. A. Kotov, et others, « Gold nanorods 3D-supercrystals as surface enhanced Raman scattering spectroscopy substrates for the rapid detection of scrambled prions », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 108, n° 20, p. 8157–8161, 2011.

[ANDRIEUX 2013 (1)] A. Andrieux, « Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques », UNIVERSITE PARIS VI - PIERRE ET MARIE CURIE, 2013.

[ANDRIEUX 2013 (2)] A. Andrieux-Ledier, B. Tremblay, et A. Courty, « Synthesis of Silver Nanoparticles Using Different Silver Phosphine Precursors: Formation Mechanism and Size Control », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 28, p. 14850-14857, juill. 2013.

[ALLONGUE 2011] J.-N. Chazalviel et P. Allongue, « On the Origin of the Efficient Nanoparticle Mediated Electron Transfer across a Self-Assembled Monolayer », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n° 4, p. 762-764, févr. 2011.

[AMATORE 2003] J. J. Watkins, J. Chen, H. S. White, H. D. Abruña, E. Maisonhaute, et C. Amatore, « Zeptomole Voltammetric Detection and Electron-Transfer Rate Measurements Using Platinum Electrodes of Nanometer Dimensions », *Analytical Chemistry*, vol. 75, n° 16, p. 3962-3971, août 2003.

[AMATORE 2004] C. Amatore, S. Arbault, E. Maisonhaute, S. Szunerits, et L. Thouin, « Electrochemistry at ultramicroelectrodes: Small and fast may be useful », présenté à Symposium on New Trends in Molecular Electrochemistry/12th Meeting of the Portuguese-Electrochemical-Society, Lisbonne, 2004, p. 385-411.

[ASHCROFT 2002] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Physique des solides*, EDP Sciences. 2002.

B

[BARD 1989] A. J. Bard, F. R. F. Fan, J. Kwak, et O. Lev, « Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles », *Analytical Chemistry*, vol. 61, n° 2, p. 132–138, 1989.

[BARD 1995] F.-R. F. Fan et A. J. Bard, « Electrochemical Detection of Single Molecules », *Chemical Communications*, vol. 267, p. 871-874, 1995.

[BARD 2001] Z. Ding, B. M. Quinn, et A. J. Bard, « Kinetics of Heterogeneous Electron Transfer at Liquid/Liquid Interfaces As Studied by SECM », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, n° 27, p. 6367-6374, juill. 2001.

[BARD 2015] C. M. Hill, J. Kim, et A. J. Bard, « Electrochemistry at a Metal Nanoparticle on a Tunneling Film: A Steady-State Model of Current Densities at a Tunneling Ultramicroelectrode », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, n° 35, p. 11321-11326, sept. 2015.

[BARTLETT 2012] R. P. Johnson, J. A. Richardson, T. Brown, et P. N. Bartlett, « A Label-Free, Electrochemical SERS-Based Assay for Detection of DNA Hybridization and Discrimination of Mutations », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, n° 34, p. 14099-14107, août 2012.

[BARTON 1983] A. F. M. Barton, *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press: Boca Raton, 1983.

[BLOOMER 1986] A. R. Forouhi et I. Bloomer, « Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics », *Physical Review B.*, vol. 34, n° 10, p. 7018-7026, 1986.

[BONDU 2013] F. Bondu, « Etude de la conformation d'adsorption de l'acide isonicotinique sur Au<111> par spectroscopie d'impédance-Raman et modulation de capacité. », Université Pierre et Marie Curie, 2013.

[BOYER 2003] L. Boyer, P. Chrétien, F. Houze, R. Meyer, et O. Schneegans, « Un cas extrême de contact électrique miniature : l'A.F.M. à pointe conductrice », *J3eA*, vol. 2, n° HORS SÉRIE 2, 2003.

[BRIGNON 2014] J.-M. Brignon, A. Gouzy, et C. Denize, « Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Argent et Nano-argent ». INERIS, 2014.

[BRILLOUN 1914] L. Brillouin, « Über die Fortpflanzung des Lichtes in dispergierenden Medien », *Annalen der Physik*, vol. 349, n° 10, p. 203–240, 1914.

[BRUGGEMAN 1935] V. D. Bruggeman, « Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen », *Annalen der physik*, vol. 416, n° 7, p. 636–664, 1935.

[BRULE 2014] T. Brulé, H. Yockell-Lelièvre, A. Bouhélier, J. Margueritat, L. Markey, A. Leray, A. Dereux, et E. Finot, « Sorting of Enhanced Reference Raman Spectra of a Single Amino Acid Molecule », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, n° 31, p. 17975-17982, août 2014.

[BRUS 2000] A. M. Michaels, Jiang, et L. Brus, « Ag Nanocrystal Junctions as the Site for Surface-Enhanced Raman Scattering of Single Rhodamine 6G Molecules », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, n° 50, p. 11965-11971, déc. 2000.

[BRUST 1994] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, et R. Whyman, « Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system », *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n° 7, p. 801–802, 1994.

C

[CAMPION 1998] A. Campion et P. Kambhampati, « Surface-enhanced Raman scattering », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 27, n° 4, p. 241–250, 1998.

[CHAUDRET 1985] B. Chaudret et R. Poilblanc, « Preparation of polyhydride complexes of ruthenium by direct hydrogenation of zerovalent olefinic derivatives. Mononuclear complexes of the type RuH₆L₂ and RuH₄L₃. Spontaneous hydrogen-deuterium exchange between the phosphine protons and the solvent catalyzed by RuH₄L₃ », *Organometallics*, vol. 4, n° 10, p. 1722–1726, 1985.

[CHAUDRET 2005] D. Wostek-Wojciechowska, J. K. Jeszka, C. Amiens, B. Chaudret, et P. Lecante, « The solid-state synthesis of metal nanoparticles from organometallic precursors », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 287, n° 1, p. 107-113, juill. 2005.

[CHEN 2013] X. Ye, J. Chen, B. T. Diroll, et C. B. Murray, « Tunable Plasmonic Coupling in Self-Assembled Binary Nanocrystal Superlattices Studied by Correlated Optical Microspectrophotometry and Electron Microscopy », *Nano Letters*, vol. 13, n° 3, p. 1291-1297, mars 2013.

[CLARK 1987] A. J. Hempleman, C. D. Flint, et R. J. H. Clark, « F.t.i.r. and Raman spectra of triphenylphosphine, triphenylarsine, triphenylstibine, and dibenzylsulphide », *Spectrochimica Acta*, vol. 43A, n° 6, p. 805-816, 1987.

[CNHS] CNHS, « Les métaux au fil de l'histoire ».

[COMPTON 2007] O. C. Compton et F. E. Osterloh, « Evolution of Size and Shape in the Colloidal Crystallization of Gold Nanoparticles », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, n° 25, p. 7793-7798, juin 2007.

[COURTY 2001] A. Courty, C. Fermon, et M.-P. Pileni, « Supra Crystals Made of Nanocrystals », *Advanced Materials*, vol. 13, n° 4, p. 254-258, 2001.

[COURTY 2002] A. Courty, I. Lisiecki, et M. P. Pileni, « Vibration of self-organized silver nanocrystals », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, n° 18, p. 8074, 2002.

[COURTY 2010] A. Courty, « Silver Nanocrystals: Self-Organization and Collective Properties », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, n° 9, p. 3719-3731, mars 2010.

[COURTY 2011] A. Courty, J. Richardi, P.-A. Albouy, et M.-P. Pileni, « How To Control the Crystalline Structure of Supracrystals of 5-nm Silver Nanocrystals », *Chemistry of Materials*, vol. 23, n° 18, p. 4186-4192, sept. 2011.

[COURTY 2013] A. Andrieux-Ledier, B. Tremblay, et A. Courty, « Stability of Self-Ordered Thiol-Coated Silver Nanoparticles: Oxidative Environment Effects », *Langmuir*, vol. 29, n° 43, p. 13140-13145, oct. 2013.

[COURTY 2015] M. A. Ben Aissa, B. Tremblay, A. Andrieux-Ledier, E. Maisonhaute, N. Raouafi, et A. Courty, « Copper nanoparticles of well-controlled size and shape: a new advance in synthesis and self-organization », *Nanoscale*, vol. 7, n° 7, p. 3189-3195, 2015.

D

[DEEGAN 2000] R. D. Deegan, « Pattern formation in drying drops », *Physical review E*, vol. 61, n° 1, p. 475, 2000.

[DE LA CHAPELLE 2005] J. Grand, M. L. de la Chapelle, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, A. Vial, et P. Royer, « Role of localized surface plasmons in surface-enhanced Raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays », *Physical Review B*, vol. 72, n° 3, juill. 2005.

[DEMORTIERE 2007] A. Demortiere et C. Petit, « First Synthesis by Liquid-Liquid Phase Transfer of Magnetic Co x Pt100-x Nanoalloys », *Langmuir*, vol. 23, n° 16, p. 8575–8584, 2007.

[DHAR 1977] H. P. Dhar, « STUDY OF COMBINED ELECTROREFLECTANCE AND DOUBLE LAYER EFFECTS AT LEAD ELECTRODES », *Surface Science*, vol. 66, p. 449-462, 1977.

[DHARMADHIKARI 2009] M. Chaudhary, S. Dey, K. Date, S. B. Iyyer, et C. V. Dharmadhikari, « Electron Transport in Dodecylamine Capped Gold Nanocluster Films Using Current Sensing Atomic Force Microscope (C-AFM) », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, no 9, p. 5467-5470, sept. 2009.

[DJEBAILI 2013] T. Djebaili, J. Richardi, S. Abel, et M. Marchi, « Atomistic Simulations of the Surface Coverage of Large Gold Nanocrystals », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 34, p. 17791-17800, août 2013.

[DRUDE 1900] P. Drude, « Zur elektronentheorie der metalle », *Annalen der Physik*, vol. 306, n° 3, p. 566–613, 1900.

[DUJARDIN 2013] E. Le Moal, S. Marguet, B. Rogez, S. Mukherjee, P. Dos Santos, E. Boer-Duchemin, G. Comtet, et G. Dujardin, « An Electrically Excited Nanoscale Light Source with Active Angular Control of the Emitted Light », *Nano Letters*, vol. 13, n° 9, p. 4198-4205, sept. 2013.

E

[EL SAYED 2006] K.-S. Lee et M. A. El-Sayed, « Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n° 39, p. 19220-19225, oct. 2006.

[EL SAYED 2007] P. K. Jain, W. Huang, et M. A. El-Sayed, « On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation », *Nano Letters*, vol. 7, n° 7, p. 2080-2088, juill. 2007.

[EL SAYED 2013] M. A. Mahmoud et M. A. El-Sayed, « Substrate Effect on the Plasmonic Sensing Ability of Hollow Nanoparticles of Different Shapes », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, n° 16, p. 4468-4477, avr. 2013.

F

[FARADAY 1857] M. Faraday, « The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light », *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 147, p. 145-181, 1857.

[FITZMAURICE 1998] B. A. Korgel, S. Fullam, S. Connolly, et D. Fitzmaurice, « Assembly and Self-Organization of Silver Nanocrystal Superlattices: Ordered “Soft Spheres” », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, n° 43, p. 8379-8388, oct. 1998.

[FLEISCHMAN 1974] M. Fleischmann, P. J. Hendra, et A. J. Mc Quillan, « RAMAN SPECTRA OF PYRIDINE ADSORBED AT A SILVER ELECTRODE », *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, vol. 26, n° 2, p. 163-166, 1974.

[FORD 2007] R. C. Hoft, M. J. Ford, A. M. McDonagh, et M. B. Cortie, « Adsorption of Amine Compounds on the Au(111) Surface: A Density Functional Study », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, n° 37, p. 13886-13891, sept. 2007.

[FRITSCH 2006] M. Etienne, E. C. Anderson, S. R. Evans, W. Schuhmann, et I. Fritsch, « Feedback-Independent Pt Nanoelectrodes for Shear Force-Based Constant-Distance Mode Scanning Electrochemical Microscopy », *Analytical Chemistry*, vol. 78, n° 20, p. 7317-7324, oct. 2006.

G

[GALDANE0 2001] S. Galdaneo, « Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre », UNIVERSITE PARIS 7, 2001.

[GARCIA-BARRASA 2011] J. García-Barrasa, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, K. Soulantica, et G. Viau, « Synthesis of thiolate-protected silver nanocrystal superlattices from an organometallic precursor and formation of molecular di-n-alkyldisulfide lamellar phases », *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, n° 2, p. 791-801, févr. 2011.

[GOUBET 2011] N. Goubet, J. Richardi, P. A. Albouy, et M. P. Pileni, « How to Predict the Growth Mechanism of Supracrystals from Gold Nanocrystals », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, n° 5, p. 417-422, mars 2011.

[GOUBET 2015] N. Goubet, I. Tempra, J. Yang, G. Soavi, D. Polli, G. Cerullo, et M. P. Pileni, « Size and nanocrystallinity controlled gold nanocrystals: synthesis, electronic and mechanical properties », *Nanoscale*, vol. 7, n° 7, p. 3237-3246, 2015.

[GRAETZEL 2006] P. Ravirajan, A. M. Peiró, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant, et J. Nelson, « Hybrid Polymer/Zinc Oxide Photovoltaic Devices with Vertically Oriented ZnO Nanorods and an Amphiphilic Molecular Interface Layer », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n° 15, p. 7635-7639, avr. 2006.

[GWO 2010] M.-H. Lin, H.-Y. Chen, et S. Gwo, « Layer-by-Layer Assembly of Three-Dimensional Colloidal Supercrystals with Tunable Plasmonic Properties », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, n° 32, p. 11259-11263, août 2010.

H

[HALAS 2006] C. S. Levin, B. G. Janesko, R. Bardhan, G. E. Scuseria, J. D. Hartgerink, et N. J. Halas, « Chain-Length-Dependent Vibrational Resonances in Alkanethiol Self-Assembled Monolayers Observed on Plasmonic Nanoparticle Substrates », *Nano Letters*, vol. 6, n° 11, p. 2617-2621, nov. 2006.

[HALLAS 2011] N. J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, S. Link, et P. Nordlander, « Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures », *Chemical reviews*, vol. 111, n° 6, p. 3913–3961, 2011.

[HAMBROCK 2002] J. Hambrock, R. Becker, A. Birkner, J. Weiß, et R. A. Fischer, « A non-aqueous organometallic route to highly monodispersed copper nanoparticles using [Cu(OCH(Me)CH₂NMe₂)₂] », *Chemical Communications*, n° 1, p. 68-69, janv. 2002.

[HAPIOT 2013] S. Lhenry, Y. R. Leroux, et P. Hapiot, « Chemically Irreversible Redox Mediator for SECM Kinetics Investigations: Determination of the Absolute Tip–Sample Distance », *Analytical Chemistry*, vol. 85, n° 3, p. 1840-1845, févr. 2013.

[HARMAND 2015] M. Parsa, S. Harmand, K. Sefiane, M. Bigerelle, et R. Deltombe, « Effect of Substrate Temperature on Pattern Formation of Nanoparticles from Volatile Drops », *Langmuir*, vol. 31, n° 11, p. 3354-3367, mars 2015.

[HEATH 1997] J. R. Heath, C. M. Knobler, et D. V. Leff, « Pressure/temperature phase diagrams and superlattices of organically functionalized metal nanocrystal monolayers: the influence of particle size, size distribution, and surface passivant », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, n° 2, p. 189–197, 1997.

[HEATH 2000] S. Henrichs, C. P. Collier, R. J. Saykally, Y. R. Shen, et J. R. Heath, « The Dielectric Function of Silver Nanoparticle Langmuir Monolayers Compressed through the Metal Insulator Transition », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, n° 17, p. 4077-4083, mai 2000.

[HUBBARD 1991] J. Y. Gui, D. A. Stern, D. G. Frank, F. Lu, D. C. Zapien, et A. T. Hubbard, « Adsorption and surface structural chemistry of thiophenol, benzyl mercaptan, and alkyl mercaptans. Comparative studies at silver (111) and platinum (111) electrodes by means of Auger spectroscopy, electron energy loss spectroscopy, low energy electron diffraction and electrochemistry », *Langmuir*, vol. 7, n° 5, p. 955–963, 1991.

I

J

[JAIN 2006] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, et M. A. El-Sayed, « Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n° 14, p. 7238-7248, avr. 2006.

[JUPTNER 1994] U. Schnars et W. Jüptner, « Direct recording of holograms by a CCD target and numerical reconstruction », *Applied optics*, vol. 33, n° 2, p. 179–181, 1994.

K

[KANNINEN 2008] P. Kanninen, C. Johans, J. Merta, et K. Kontturi, « Influence of ligand structure on the stability and oxidation of copper nanoparticles », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 318, n° 1, p. 88-95, févr. 2008.

[KANOUFI 2010] A. Berisha, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, S. Ustaze, et F. I. Podvorica, « Indirect Grafting of Acetonitrile-Derived Films on Metallic Substrates », *Chemistry of Materials*, vol. 22, n° 9, p. 2962-2969, mai 2010.

[KANOUFI 2014] C. Batchelor-McAuley, A. Martinez-Marrades, K. Tschulik, A. N. Patel, C. Combellas, F. Kanoufi, G. Tessier, et R. G. Compton, « Simultaneous electrochemical and 3D optical imaging of silver nanoparticle oxidation », *Chemical Physics Letters*, vol. 597, p. 20-25, mars 2014.

[KELLY 2003] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, et G. C. Schatz, « The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 3, p. 668-677, janv. 2003.

[KNEIPP 1997] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, et M. S. Feld, « Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) », *Physical review letters*, vol. 78, n° 9, p. 1667, 1997.

[KREIBIG 1985] U. Kreibig et L. Genzel, « Optical absorption of small metallic particles », *Surface Science*, vol. 156, p. 678-700, 1985.

L

[LACROIX 2005] Y. R. Leroux, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, C. Fave, N. Félidj, G. Lévi, J. Aubard, J. R. Krenn, et A. Hohenau, « Conducting Polymer Electrochemical Switching as an Easy Means for Designing Active Plasmonic Devices », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 46, p. 16022-16023, nov. 2005.

[LAZARIDES 2005] M. M. Miller et A. A. Lazarides, « Sensitivity of Metal Nanoparticle Surface Plasmon Resonance to the Dielectric Environment », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 46, p. 21556-21565, nov. 2005.

[LEFROU 2006] C. Lefrou, « A unified new analytical approximation for positive feedback currents with a microdisk SECM tip », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 592, n° 1, p. 103-112, juill. 2006.

[LEFROU 2007] R. Cornut et C. Lefrou, « A unified new analytical approximation for negative feedback currents with a microdisk SECM tip », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 608, n° 1, p. 59-66, sept. 2007.

[LEMAY 2011] M. A. G. Zevenbergen, P. S. Singh, E. D. Goluch, B. L. Wolfrum, et S. G. Lemay, « Stochastic Sensing of Single Molecules in a Nanofluidic Electrochemical Device », *Nano Letters*, vol. 11, n° 7, p. 2881-2886, juill. 2011.

[LINK 1999] S. Link et M. A. El-Sayed, « Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, n° 40, p. 8410-8426, oct. 1999.

[LIMOGES 2012] C. Renault, C. P. Andrieux, R. T. Tucker, M. J. Brett, V. Balland, et B. Limoges, « Unraveling the Mechanism of Catalytic Reduction of O₂ by Microperoxidase-11 Adsorbed within a Transparent 3D-Nanoporous ITO Film », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, n° 15, p. 6834-6845, avr. 2012.

[LIMOGES 2014] F.-R. F. Fan et A. J. Bard, « Electrochemical Detection of Single Molecules », *Chemical Communications*, vol. 267, p. 871-874, 1995.

[LISIECKI 1993] I. Lisiecki et M. P. Pileni, « Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, n° 10, p. 3887–3896, 1993.

[LOPEZ-QUINTELA 2004] M. A. López-Quintela, C. Tojo, M. C. Blanco, L. García Rio, et J. R. Leis, « Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions », *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 9, n° 3-4, p. 264-278, nov. 2004.

[LU 2013] Y. Wang, N. Lu, W. Wang, L. Liu, L. Feng, Z. Zeng, H. Li, W. Xu, Z. Wu, W. Hu, Y. Lu, et L. Chi, « Highly effective and reproducible surface-enhanced Raman scattering substrates based on Ag pyramidal arrays », *Nano Research*, vol. 6, n° 3, p. 159-166, mars 2013.

M

[MAILLARD 2002] M. Maillard, « Synthèse, organisation et anisotropie optique de nanocristaux d'argent », UNIVERSITE PARIS VI - PIERRE ET MARIE CURIE, Paris, 2002.

[MAISONHAUTE 2005] C. Amatore et E. Maisonhaute, « When voltammetry reaches nanoseconds », *Analytical chemistry*, vol. 77, n° 15, p. 303–A, 2005.

[MANGIN 2010] L. Mangin, « La coupe d'invisibilité », *Pour la science*, n° 395, 2010.

[MARCOS 2000] J. F. Arenas, M. S. Woolley, I. L. Tocón, J. C. Otero, et J. I. Marcos, « Complete analysis of the surface-enhanced Raman scattering of pyrazine on the silver electrode on the basis of a resonant charge transfer mechanism involving three states », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, n° 17, p. 7669, 2000.

[MARHABA 2008] S. Marhaba, « Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques », Université Claude Bernard-Lyon I, 2008.

[MARTIN 2003] J. I. Martin, J. Nogues, K. Liu, J. L. Vicent, et I. K. Schuller, « Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties », *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 256, n° 1, p. 449–501, 2003.

[MARTINEZ-MARRADES 2015] A. Martinez-Marrades, « 3D Microscopy by Holographic Localization of Brownian Metallic Nanoparticles », Physique, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, Paris, 2015.

[MAXWELL GARNETT 1904] J. C. Maxwell Garnett, « XII. Colours in Metal Glasses and in Metallic Films », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A*, vol. 203, p. 385-420, 1904.

[MIOMANDRE 2014] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, *Electrochimie – 2^e éd : Des concepts aux applications*, Dunod, 2001

[MIE 1908] G. Mie, « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen », *Annalen der physik*, vol. 330, n° 3, p. 377–445, 1908.

[MIRKIN 2004] B. Liu, A. J. Bard, M. V. Mirkin, et S. E. Creager, « Electron Transfer at Self-Assembled Monolayers Measured by Scanning Electrochemical Microscopy », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 5, p. 1485-1492, févr. 2004.

[MIRKIN 2006] Sun, P. et Mirkin M. V. « Kinetics of Electron-Transfer Reactions at », *Analytical Chemistry*, vol. 78, n° 18, p. 6526–6534, sept. 2006.

[MIRKIN 2012] Y. Wang, J.-M. Noël, J. Velmurugan, W. Nogala, M. V. Mirkin, C. Lu, M. G. Collignon, F. Lemaître, et C. Amatore, « Nanoelectrodes for determination of reactive oxygen

and nitrogen species inside murine macrophages », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109, n° 29, p. 11534–11539, 2012.

[MURRAY 2013] X. Ye, J. Chen, B. T. Diroll, et C. B. Murray, « Tunable Plasmonic Coupling in Self-Assembled Binary Nanocrystal Superlattices Studied by Correlated Optical Microspectrophotometry and Electron Microscopy », *Nano Letters*, vol. 13, n° 3, p. 1291-1297, mars 2013.

N

[NAKAMOTO 2002] M. Nakamoto, M. Yamamoto, et M. Fukusumi, « Thermolysis of gold(i) thiolate complexes producing novel gold nanoparticles passivated by alkyl groups », *Chemical Communications*, n° 15, p. 1622-1623, juill. 2002.

[NAVALADIAN 2007] S. Navaladian, B. Viswanathan, R. P. Viswanath, et T. K. Varadarajan, « Thermal decomposition as route for silver nanoparticles », *Nanoscale Research Letters*, vol. 2, n° 1, p. 44-48, janv. 2007.

[NOGOLA 2012] W. Nogala, J. Velmurugan, et M. V. Mirkin, « Atomic Force Microscopy of Electrochemical Nanoelectrodes », *Analytical Chemistry*, vol. 84, n° 12, p. 5192-5197, juin 2012.

[NOGUEZ 2006] C. Noguez, « Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, n° 10, p. 3806-3819, mars 2007.

O

[OATES 2011] T. W. H. Oates, H. Wormeester, et H. Arwin, « Characterization of plasmonic effects in thin films and metamaterials using spectroscopic ellipsometry », *Progress in Surface Science*, vol. 86, n° 11-12, p. 328-376, déc. 2011.

[OUHENIA-OUADAH 2016] K. Ouhenia--Ouadahi, A. Andrieux--Ledier, J. Richardi, P. A. Albouy, P. Beaunier, E. Sutter, et A. Courty, « Tuning the Growth Mode of 3D Silver Nanocrystal Superlattices by Triphenylphosphine », *Chemistry of Materials*, 2016.

[OTTO 1980] J. BILLMANN, « ENHANCED RAMAN EFFECT FROM CYANIDE ADSORBED ON A SILVER », *Selected Papers on Surface-Enhanced Raman Scattering*, vol. 10, p. 49, 1980.

[OTTO 2005] A. Otto, « The ‘chemical’ (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 36, n° 6-7, p. 497-509, juin 2005.

P

[Palik 1985] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids, 1st Edition*. Orlando : Academic Press, 1985.

[PEMBERTON 1991] M. A. Bryant et J. E. Pemberton, « Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols: behavior of films at gold and comparison to films at silver », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, n° 22, p. 8284–8293, 1991.

[PETIT 1993] C. Petit, P. Lixon, et M. P. Pileni, « In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, n° 49, p. 12974–12983, 1993.

[PETIT 1997] C. Petit et M. P. Pileni, « Nanosize cobalt boride particles: control of the size and properties », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 166, p. 82-90, 1997.

[PETIT 2004] C. Petit, « Magnetic properties of cobalt and cobalt–platinum nanocrystals investigated by magneto-optical Kerr effect », *Journal of Applied Physics*, vol. 95, n° 8, p. 4251, 2004.

[PILLAI 2004] Z. S. Pillai et P. V. Kamat, « What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method? », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, n° 3, p. 945-951, janv. 2004.

[PILENI 1998] A. Taleb, C. Petit, et M. P. Pileni, « Optical properties of self-assembled 2D and 3D superlattices of silver nanoparticles », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, n° 12, p. 2214–2220, 1998.

[PILENI 2012] P. Yang, I. Arfaoui, T. Cren, N. Goubet, et M.-P. Pileni, « Electronic properties probed by scanning tunneling spectroscopy: From isolated gold nanocrystal to well-defined supracrystals », *Physical Review B*, vol. 86, n° 7, août 2012.

[PINNA 2001] N. Pinna, « Nanomatériaux : Etude Structurale et Propriétés Optiques », Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2001.

[PHILIPPOT 2003] K. Philippot et B. Chaudret, « Organometallic approach to the synthesis and surface reactivity of noble metal nanoparticles », *Comptes Rendus Chimie*, vol. 6, n° 8-10, p. 1019-1034, août 2003.

[PORTALES 2001] H. Portales, « Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrice diélectrique amorphe », UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I, LYON I, 2001.

[PORTALES 2012] H. Portalès, N. Goubet, S. Sirotkin, E. Duval, A. Mermet, P.-A. Albouy, et M.-P. Pileni, « Crystallinity Segregation upon Selective Self-Assembling of Gold Colloidal Single Nanocrystals », *Nano Letters*, vol. 12, n° 10, p. 5292-5298, oct. 2012.

[PORTER 1987] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, et C. E. D. Chidsey, « Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of n-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry », *Journal of American Chemical Society*, vol. 109, n° 12, p. 3559-3567, 1987.

Q

[QINN 2004] P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, V. Ruiz, K. Kontturi, H. Jiang, E. Kauppinen, et B. M. Quinn, « Electron Transport in Two-Dimensional Arrays of Gold Nanocrystals Investigated by Scanning Electrochemical Microscopy », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 22, p. 7126-7132, juin 2004.

R

[RAMAN 1928] C. V. Raman, « A change in wave-length in Light scattering », *Nature*, vol. 121, no 3051, p. 619, 1928.

[RUPPIN 1978] R. Ruppin, « Validity Range of the Maxwell-Garnett Theory », *physica status solidi (b)*, vol. 87, p. 619-624, 1978.

S

[SAGARA 2004] A. Toyota, N. Nakashima, et T. Sagara, « UV–visible transmission–absorption spectral study of Au nanoparticles on a modified ITO electrode at constant potentials and under potential modulation », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 565, n° 2, p. 335-342, avr. 2004.

[SAGARA 2008] A. Toyota et T. Sagara, « Particle size dependence of the charging of Au nanoparticles immobilized on a modified ITO electrode », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 5, p. 2553-2559, janv. 2008.

[SANCHE 2008] Y. Zheng, D. J. Hunting, P. Ayotte, et L. Sanche, « Radiosensitization of DNA by Gold Nanoparticles Irradiated with High-Energy Electrons », *Radiation Research*, vol. 169, n° 1, p. 19-27, janv. 2008.

[SANCHEZ-SANCHEZ 2010] C. M. Sánchez-Sánchez, J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, A. Aldaz, V. Montiel, et E. Herrero, « Imaging Structure Sensitive Catalysis on Different Shape-Controlled Platinum Nanoparticles », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, n° 16, p. 5622-5624, avr. 2010.

[SAVEANT 2006] J.-M. Savéant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*, Wiley-Interscience, 2006

[SCHATZ 2003] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, et G. C. Schatz, « The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 3, p. 668-677, janv. 2003.

[SCHATZ 2012] B. Sharma, M. Fernanda Cardinal, S. L. Kleinman, N. G. Greeneltch, R. R. Frontiera, M. G. Blaber, G. C. Schatz, et R. P. Van Duyne, « High-performance SERS substrates: Advances and challenges », *MRS Bulletin*, vol. 38, n° 8, p. 615-624, août 2013.

[SCHIFFRIN 1996] D. Bethell, M. Brust, D. J. Schiffrin, et C. Kieibly, « From monolayers to nanostructured materials: an organic chemist's view on self-assembly », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 409, p. 137-143, 1996.

[SCHULTE 2007] A. Schulte et W. Schuhmann, « Single-Cell Microelectrochemistry », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, n° 46, p. 8760-8777, nov. 2007.

[SHAO 2006] H. Shao, Y. Huang, H. Lee, Y. J. Suh, et C. Kim, « Effect of surfactants on the size and shape of cobalt nanoparticles synthesized by thermal decomposition », *Journal of Applied Physics*, vol. 99, n° 8, p. 08N702, 2006.

[SLEVIN 1997] C. J. Slevin, J. V. Macpherson, et P. R. Unwin, « Measurement of local reactivity at liquid/solid, liquid/liquid, and liquid/gas interfaces with the scanning electrochemical microscope: Principles, theory, and applications of the double potential step chronoamperometric mode », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, n° 50, p. 10851-10859, 1997.

[SMEKAL 1923] A. Smekal, « Zur Quantentheorie der Dispersion. », *Naturwissenschaften*, vol. 11, n° 43, p. 873-875, 1923.

[SHEVCHENKO 2006] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, C. B. Murray, et S. O'Brien, « Structural Characterization of Self-Assembled Multifunctional Binary Nanoparticle Superlattices », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, n° 11, p. 3620-3637, mars 2006.

[ŠPACKOVA 2014] B. Špačková, « Optical sensors based on surface plasmons ». 2014.

[STEPHAN 2007] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, F. J. García de Abajo, M. Tencé, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, et C. Colliex, « Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle », *Nature Physics*, vol. 3, n° 5, p. 348-353, mai 2007.

T

[TAMARKIN 2006] G. F. Paciotti, D. G. I. Kingston, et L. Tamarkin, « Colloidal gold nanoparticles: a novel nanoparticle platform for developing multifunctional tumor-targeted drug delivery vectors », *Drug Development Research*, vol. 67, n° 1, p. 47-54, janv. 2006.

[TANG 2007] Y. Tang et M. Ouyang, « Tailoring properties and functionalities of metal nanoparticles through crystallinity engineering », *Nature Materials*, vol. 6, n° 10, p. 754-759, oct. 2007.

[TAUC 1966] C. Tauc, R. Grigorovici, et A. Vancu, « Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium », *physica status solidi*, vol. 15, p. 627-637, 1966.

[TIAN 2010] J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, D. Y. Wu, B. Ren, Z. L. Wang, et Z. Q. Tian, « Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy », *Nature*, vol. 464, n° 7287, p. 392-395, mars 2010.

[THOMAS 2013] M. Thomas, S. Mühlig, T. Deckert-Gaudig, C. Rockstuhl, V. Deckert, et P. Marquetand, « Distinguishing chemical and electromagnetic enhancement in surface-enhanced Raman spectra: The case of *para* -nitrothiophenol: Distinguishing chemical and electromagnetic enhancement in surface-enhanced Raman spectra », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 44, n° 11, p. 1497-1505, nov. 2013.

[TOMLIN 1968] S. G. Tomlin, « Optical reflection and transmission formulae for thin films », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 1, n° 12, p. 1667, 1968.

[TURKEVICH 1951] J. TURKEVICH, P. COOPER STEVENS, et J. HILLIE, « A STUDY OF THE NUCLEATION AND GROWTH PROCESSES IN THE SYNTHESIS OF COLLOIDAL GOLD », *Discussions of the Faraday Society*, vol. 11, p. 55-75, 1951.

U

V

[VAN DUYN 1977] D. Jeanmaire et R. P. Van Duyne, « SURFACE RAMAN SPECTROELECTROCHEMISTRY PART I. HETEROCYCLIC, AROMATIC, AND ALIPHATIC AMINES ADSORBED ON THE ANODIZED SILVER ELECTRODE », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 84, p. 1-20, 1977.

[VAN DUYN 2002] A. J. Haes et R. P. Van Duyne, « A Nanoscale Optical Biosensor: Sensitivity and Selectivity of an Approach Based on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Silver Nanoparticles », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, n° 35, p. 10596-10604, sept. 2002.

[VAN DUYN 2012] M. G. Blaber, A.-I. Henry, J. M. Bingham, G. C. Schatz, et R. P. Van Duyne, « LSPR Imaging of Silver Triangular Nanoprisms: Correlating Scattering with Structure Using Electrodynamics for Plasmon Lifetime Analysis », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 1, p. 393-403, janv. 2012.

[VAN DUYN 2013] B. Sharma, M. Fernanda Cardinal, S. L. Kleinman, N. G. Greeneltch, R. R. Frontiera, M. G. Blaber, G. C. Schatz, et R. P. Van Duyne, « High-performance SERS substrates: Advances and challenges », *MRS Bulletin*, vol. 38, n° 8, p. 615-624, août 2013.

[VENKATESWARLU 1940] K. Venkateswarlu, « Relative Intensities of Stokes and Anti-Stokes Raman Lines in Crystals », *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, vol. 3, p. 64-67, 1940.

[VERGUIN 1845] E. Verguin, *element de chimie générale*. Charles Savy, 1845.

[VINOKUR 2007] I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, V. M. Vinokur, et K. B. Efetov, « Granular electronic systems », *Reviews of Modern Physics*, vol. 79, no 2, p. 469-518, avr. 2007.

[VOLLMER 1995] U. Kreibig et M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, vol. 25. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995.

W

[WANG 1997] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, et M. S. Feld, « Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) », *Physical review letters*, vol. 78, n° 9, p. 1667, 1997.

[WHITESIDES 1989] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, et R. G. Nuzzo, « Formation of monolayerfilms by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold », *Journal of American Chemical Society*, vol. 111, p. 321-335, 1989.

[WIKANDER 2006] K. Wikander, C. Petit, K. Holmberg, et M.-P. Pileni, « Size Control and Growth Process of Alkylamine-Stabilized Platinum Nanocrystals: A Comparison between the Phase Transfer and Reverse Micelles Methods », *Langmuir*, vol. 22, n° 10, p. 4863-4868, mai 2006.

[WILCOXON 1993] J. P. Wilcoxon, R. L. Williamson, et R. Baughman, « Optical properties of gold colloids formed in inverse micelles », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, n° 12, p. 9933, 1993.

X

Y

[YAN 2013] C. Yan, I. Arfaoui, N. Goubet, et M.-P. Pileni, « Soft Supracrystals of Au Nanocrystals with Tunable Mechanical Properties », *Advanced Functional Materials*, vol. 23, n° 18, p. 2315-2321, mai 2013.

[YANG 2011] J. Yang, J. Y. Lee, et J. Y. Ying, « Phase transfer and its applications in nanotechnology », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, n° 3, p. 1672-1696, 2011.

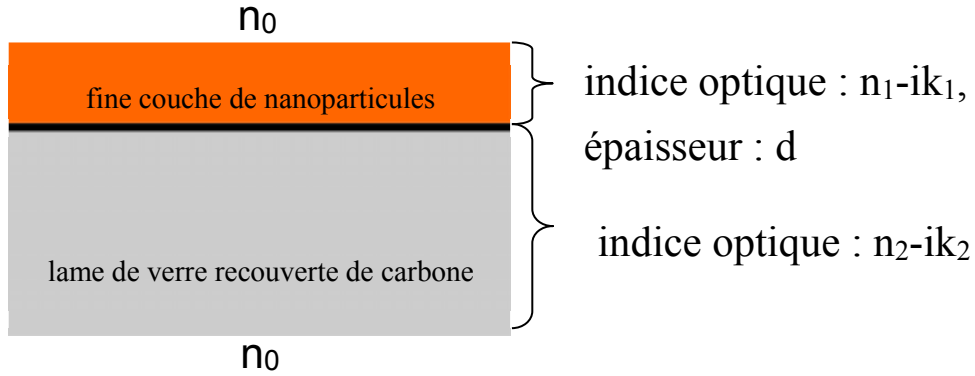
Z

[Zhao 2003] L. Zhao, K. Lance Kelly, et G. C. Schatz, « The Extinction Spectra of Silver Nanoparticle Arrays: Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, p. 7343-7350, 2003.

[ZHENG 2006] N. Zheng et G. D. Stucky, « A General Synthetic Strategy for Oxide-Supported Metal Nanoparticle Catalysts », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, n° 44, p. 14278-14280, nov. 2006.

Annexe 1

Nous reprenons ci-dessous le modèle présenté par Tomlin [TOMLIN 1968] pour calculer la réflectance (R) et la transmittance (T) d'une fine couche d'un matériau déposé sur un substrat. Il est nécessaire de connaître les indices optiques (et donc les constantes diélectriques) de chaque matériau.



$$R = \frac{(g_1^2 + h_1^2) \exp(2\alpha_1) + (g_2^2 + h_2^2) \exp(-2\alpha_1) + A \cos(2\gamma_1) + B \sin(2\gamma_1)}{\exp(2\alpha_1) + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2) \exp(-2\alpha_1) + C \cos(2\gamma_1) + D \sin(2\gamma_1)}$$

$$T = \frac{n_1}{n_0} \frac{\{(1 + g_1)^2 + h_1^2\} \{(1 + g_2)^2 + h_2^2\}}{\exp(2\alpha_1) + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2) \exp(-2\alpha_1) + C \cos(2\gamma_1) + D \sin(2\gamma_1)}$$

où

$$A = 2(g_1 g_2 + h_1 h_2), B = 2(g_1 h_2 - g_2 h_1), C = 2(g_1 g_2 - h_1 h_2), D = 2(g_1 h_2 + g_2 h_1)$$

$$g_1 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}$$

$$h_1 = \frac{2n_0 k_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}$$

$$g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2 - k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}$$

$$h_2 = \frac{2(n_1 k_2 - n_2 k_1)}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}$$

$$\alpha_1 = 2\pi k_1 d / \lambda$$

$$\gamma_1 = 2\pi n_1 d / \lambda$$

[TOMLIN 1968] Tomlin, S. G. Optical Reflection and Transmission Formulae for Thin Films. J. Phys. Appl. Phys. 1968, 1, 1667.

Table des illustrations

Figure 1-1: évolution de la structure électronique des métaux nobles de l'atome isolé au massif (PORTALES 2001). Les transitions reportées appartiennent au domaine du visible ou du proche UV.	22
Figure 1-2: fonction diélectrique de l'argent : comparaison entre l'expérience [PALIK 1985] et le calcul de Drude Sommerfeld.....	25
Figure 1-3: La coupe de Lycurgue, à gauche vue en réflexion, à droite en transmission.	26
Figure 1-4 : Evolution du nombre d'articles ayant pour mot clé "nanoparticules" publié jusqu'en 2014	27
Figure 1-5 : schéma représentant l'oscillation du nuage électronique sous l'effet d'un champ électrique dans une sphère métallique.....	33
Figure 1-6 : Evolution de la couleur de solution de nanoparticules d'or avec la taille des nanoparticules. La solution passe du rouge au bleu clair quand la taille augmente (licence creative commons).....	34
Figure 1-7 : Figure reproduite depuis [ALLONGUE 2011], montrant l'évolution du transfert électronique à travers une monocouche organisée d'alcanethiol induit par la présence de nanoparticules en fonction de la longueur de la chaîne alkyl et du diamètre de la nanoparticule. Encart (a) : schéma du transfert électronique à travers une monocouche d'alcanethiol induit par la présence de nanoparticules, (b) sans nanoparticules.....	36
Figure 1-8 : (a) Spectre UV-visible des nanoparticules de cuivre, d'argent et d'or. (b), (d) et (f) image MET des nanoparticules correspondantes. (c) et (e) et (g) histogrammes de distribution en taille correspondante	38
Figure 1-9 : Image reproduite à partir de la thèse de A. Andrieux [ANDRIEUX 2013]. A : image MEB de supracristaux de nanoparticules d'argent. B : clichés de SAXRD et C : diffractogrammes θ -2 θ des mêmes supracristaux.	39
Figure 1-10 : (a) schéma du montage de dépôt par immersion. La circulation permet de régler la température. Le substrat est récupéré après évaporation totale. (b) schéma du montage de dépôt par immersion inclinée. α peut valoir 30°, 45° ou 60°. Le montage est placé dans une enceinte dont l'atmosphère est saturée par la vapeur du solvant. Le substrat est récupéré après évaporation totale. .	41
Figure 1-11 : schéma d'un dépôt DEG ou EG. La solution est laissée à sécher pendant 30 minutes avant de transférer le film formé sur un substrat déposé sur du papier absorbant. Le substrat doit être plus petit que le diamètre de l'anneau utilisé pour le transfert du film	42
Figure 2-12 : (a) Image MET de nanoparticules d'argent (b) distribution de taille associée. Les nanoparticules présentées ici ont un diamètre de 5,9 nm avec un écart type de 5,1 %	50
Figure 2-13 : (a) schéma d'un dépôt de type DEG / EG. (b) schéma d'un dépôt de goutte. (c) schéma d'un dépôt par immersion	51
Figure 2-14 : Image par microscopie optique de supracristaux constitués de nanoparticules d'argent obtenu par immersion (a) et par dépôt de goutte (b).	52
Figure 2-15 : Image HR-MEB (a) d'un supracristal. (b) de la surface d'un supracristal et (c) transformée de Fourier correspondant à la zone marquée en rouge sur (b)	53
Figure 2-16 : (a) image AFM de deux supracristaux et (b) densités de hauteurs de ces supracristaux	54
Figure 2-17 : schéma expérimental du montage permettant de mesurer la réponse optique d'un supracristal unique (a) en réflexion et (b) en transmission.....	55

Figure 2-18 : Les différentes étapes de la procédure ((a) à (e)) permettant d'obtenir un spectre en réflectance à partir des données expérimentales recueillies. Chaque étape est décrite dans le paragraphe précédent.....	56
Figure 2-19 : Spectre en réflectance de supracristaux d'épaisseurs différentes obtenus sur des nanoparticules d'argent de 5.9 nm de diamètre habillées de 1-dodecanethiol.....	57
Figure 2-20 : Spectre en transmittance de supracristaux d'épaisseurs différentes obtenus sur des nanoparticules d'argent de 5.9 nm de diamètre habillées de 1-dodecanethiol.....	58
Figure 2-21 : Absorbance de supracristaux de trois épaisseurs différentes.....	59
Figure 2-22 : Absorbance calculée par le modèle de Maxwell Garnett et expérimentale pour un supracristal constitué de nanoparticules d'argent de 5.9 nm de diamètre. Les paramètres choisis pour le calcul sont ceux indiqués dans le Tableau 2-8.	62
Figure 2-23 : spectres expérimentaux leurs et spectres optimisés de supracristaux d'argent de (a) 74 nm, (b) 151 nm et (c) 210 nm. (d) Paramètres obtenus après optimisations des spectres simulés. L'épaisseur est celle mesurée en AFM.....	62
Figure 2-24 : évolution des paramètres g et ϵ_e en fonction de l'épaisseur lors de l'optimisation des paramètres.	64
Figure 2-25 : (a) spectres optiques simulés compilés en fonction de l'épaisseur du supracristal. (b) spectres optiques expérimentaux compilés en fonction de l'épaisseur.....	65
Figure 2-26 : valeur d'absorbances simulées et expérimentales pour deux longueurs d'onde utilisées comme source d'excitation laser Raman	66
Figure 2-27 : (a) nanoparticules d'or de 5.3 nm de diamètre organisées en supracristaux. (b) assemblages tridimensionnel de nanoparticules de cuivre de 10 nm de diamètre.....	67
Figure 2-28 : (a) et (b) Nanoparticules d'or de 5.3 nm : (a) spectres d'absorbances expérimentaux, (b) spectres d'absorbance simulés. (c) et (d) nanoparticules d'or de 11 nm : (c) spectres d'absorbance expérimentaux, (d) spectres d'absorbances simulés.	68
Figure 2-29 : supracristaux de cuivre $\{NC_{12}Cu_{10nm}\}$. (a) non oxydés. (b) oxydés. (c) Image AFM d'un supracristal de cuivre et (d) le profil des hauteurs correspondantes.....	69
Figure 2-30 : (a) spectres d'absorbance de supracristaux de cuivre dont les nanoparticules ne sont pas oxydées. (b) spectres d'absorbance simulés pour des nanoparticules non oxydées ($\{NC_{12}Cu_{10nm}\}$).....	69
Figure 2-31 : spectres d'absorbance simulés pour des supracristaux constitués de nanoparticules de cuivre de 10 nm de diamètre habillées de dodecylamine. Pour le calcul, $g=1$, $q=0.25$ et les autres paramètres prennent leur valeur habituelle.....	70
Figure 2-32 : (a) spectre d'absorbance de supracristaux d'argent $\{SC_{12}Ag_{5.9nm}\}$. (b) spectre d'absorbance de supracristaux d'or $\{SC_{12}Au_{5.3nm}\}$. (c) spectre d'absorbance de supracristaux de cuivre non oxydés $\{NC_{12}Cu_{10nm}\}$ (d) spectre d'absorbance de supracristaux d'or $\{NC_{18}Au_{11nm}\}$	71
Figure 3-33 : Diagramme énergétique décrivant le processus d'excitation et de désexcitation responsable de la diffusion Raman et Rayleigh et bandes de diffusion Raman correspondantes dans le cas d'une molécule soumise à une excitation électromagnétique de fréquence $h\nu = h\nu_0$	79
Figure 3-34 : (a) Nanoprisme d'argent [STEPHAN 2007] (b) Dimère de microsphères de silice recouvertes d'une couche de 200 nm d'argent et amplification du champ électrique correspondante [VAN DUYNÉ 2013].....	81
Figure 3-35 : Spectre Raman de la triphenylphosphine et du dodecanethiol pur comparé à celui obtenu sur un supracristal. Les lignes en pointillés rouge indiquent les bande du supracristal appartenant au dodecanethiol et celles en pointillés verts celles appartenant à la triphenylphosphine.	85
Figure 3-36 : spectres SERS de molécules de dodecanethiol adsorbées sur des nanoparticules d'argent réalisés sur des supracristaux d'épaisseurs différentes. Pour les spectres rouges $h_{supra}=83$ nm, pour les	

spectres vert $h_{\text{supra}}=122$ nm et pour les spectres bleus $h_{\text{supra}}=282$ nm. (a) Spectres Raman avec un laser vert ($\lambda=633$ nm, $P=70 \mu\text{W}$, $\Delta T=300$ s). (b) Spectres Raman avec un laser rouge ($\lambda=514$ nm, $P=20 \mu\text{W}$, $\Delta T=300$ s). Les spectres ont été décalés de façon à rendre leur lecture plus claire.....	87
Figure 3-37 : (a) Absorbance de supracristaux d'argent en fonction de leur épaisseur aux deux longueurs d'onde utilisées en spectroscopie Raman. (b) Schéma montrant la profondeur de pénétration du laser selon l'épaisseur.	88
Figure 3-38 : Spectre d'absorption UV-visible des nanoparticules d'argent en solution et spectre d'absorbance d'un supracristal comparativement aux positions des deux longueurs d'onde d'excitation laser utilisées.	89
Figure 3-39 : facteur d'exaltation obtenu sur des supracristaux d'argent constitués de nanoparticules d'argent de 5,9 nm habillé de dodecanethiol	90
Figure 3-40 : Spectre Raman du thiophénol. (i) acquis sur un supracristal, $\lambda=633$ nm. (ii) acquis sur un supracristal, $\lambda=514$ nm. (iii) acquis sur le thiophenol pur. La bande utilisée pour calculer un facteur d'exaltation est celle située dans le cadre pointillé.	92
Figure 3-41 : Spectres Raman de la triphenylphosphine, du dodecanethiol pur et d'un supracristal de $\{\text{SC}_{12}\text{Au}_{5,3\text{nm}}\}$. ($\lambda=532$ nm)	94
Figure 3-42 : Spectres Raman de supracristaux d'or $\{\text{SC}_{12}\text{Au}_{5,3\text{nm}}\}$ avec différentes longueurs d'onde d'excitation laser : (a) $\lambda=473$ nm, $P=13 \mu\text{W}$, $T=5$ s moyenné sur 9 points du supracristal ; (b) $\lambda=532$ nm, $P=30 \mu\text{W}$, $T=5$ s moyenné sur 9 points du supracristal ; (c) $\lambda=633$ nm, $P=70 \mu\text{W}$, $T=300$, moyenné 1 fois.....	95
Figure 3-43 : (a) Absorbance des supracristaux d'or en fonction de leur épaisseur pour trois longueurs d'onde différentes : 473 nm, 532 nm et 633 nm. (b) Absorbance des supracristaux d'argent en fonction de leur épaisseur pour trois longueurs d'onde différentes : 473 nm, 532 nm et 633 nm.	96
Figure 3-44 : Facteur d'exaltation calculés pour la bande C-H du dodecanethiol (a) supracristaux constitués de $\{\text{SC}_{12}\text{Au}_{5,3\text{nm}}\}$. (b) supracristaux constitués de $\{\text{SC}_{12}\text{Ag}_{5,5\text{nm}}\}$	97
Figure 3-45 : Spectre d'absorption UV-visible des nanoparticules d'argent et d'or en solution et spectre d'absorbance d'un supracristal d'argent et d'un supracristal d'or comparativement aux positions des trois longueurs d'onde d'excitation laser utilisées.	98
Figure 3-46 : Image extraite de [PEMBERTON 1991] (a) spectres Raman de différents thiols adsorbés sur une surface métallique. A gauche sur de l'argent, à droite sur de l'or. Le dodecanethiol est le spectre d. (b) Rapport des bandes de vibration C-S et C-H dans le cas adsorbés sur or et sur argent. (c) Orientation des thiols adsorbés sur une surface d'argent et d'or.....	99
Figure 3-47: Spectres Raman de la triphenylphosphine, de l'oleylamine et d'un supracristal de nanoparticules d'or de 11 nm de diamètre.	100
Figure 3-48 : (a) absorbance de supracristaux d'or selon leur épaisseur. (b) spectre Raman obtenu sur un supracristal d'or, de 1281 nm de hauteur, constitués de nanoparticules d'or de 11 nm habillées d'oleylamine. ___ $\lambda=473$ nm ; ___ $\lambda=532$ nm ; ___ $\lambda=633$ nm	101
Figure 3-49 : facteurs d'exaltations calculées pour divers supracristaux de $\{\text{NC}_{18}\text{Au}_{11\text{nm}}\}$ pour la bande C-H de l'oleylamine à trois longueurs d'ondes : 473 nm, 532 nm et 633 nm.	101
Figure 3-50 : à gauche : spectre Raman du 4-nitrothiophénol pour les trois lasers utilisés acquis sur des supracristaux de $\{\text{SC}_{12}\text{Au}_{5,5\text{nm}}\}$; à droite : structure du 4-nitrothiophénol.	103
Figure 3-51 : cartographie Raman de supracristaux d'or de $\{\text{SC}_{12}\text{Au}_{5,5\text{nm}}\}$ fonctionnalisés par le 4-Nitrothiophénol. $\lambda=633$ nm. (a) vibration d'élongation C-S. (b) vibration d'élongation des C-C aromatiques. (c) vibration d'élongation symétrique du groupement NO_2 . (d) vibration d'élongation des C=C aromatiques.....	104
Figure 3-52 : cartographie Raman de supracristaux d'or de $\{\text{SC}_{12}\text{Au}_{5,5\text{nm}}\}$ fonctionnalisés par le 4-Nitrothiophénol. $\lambda=532$ nm. (a) vibration d'élongation C-S. (b) vibration d'élongation des C-C	

aromatiques. (c) vibration d'élongation symétrique du groupement NO ₂ . (d) vibration d'élongation des C=C aromatiques.....	104
Figure 3-53 : cartographie Raman de supracristaux d'or de {SC ₁₂ Au _{5.5nm} } fonctionnalisés par le 4-Nitrothiophénol. λ=473 nm. (a) vibration d'élongation C-S. (b) vibration d'élongation des C-C aromatiques. (c) vibration d'élongation symétrique du groupement NO ₂ . (d) vibration d'élongation des C=C aromatiques.....	105
Figure 3-54 : image optique des zones cartographiées. La longueur d'onde du laser utilisé pour cartographier la zone est indiquée au-dessus de l'image optique.....	105
Figure 3-55 : figure de diffraction des assemblages tridimensionnels de nanoparticules cuivre de type {NC ₁₂ Cu _{10nm} }	106
Figure 3-56 : Spectre Raman de la dodecylamine, de la triphenylphosphine, et d'un assemblage tridimensionnel de nanoparticules de cuivre de type {NC ₁₂ Cu _{10nm} }.....	107
Figure 3-57 : (a) spectre Raman de supracristaux constitués de nanoparticules de nanoparticules de cuivre de 10 nm de diamètre habillés de dodecylamine. (b) Spectre d'absorption UV-visible des nanoparticules de cuivre en solution et spectre d'absorbance d'un supracristal de cuivre comparativement aux positions des trois longueurs d'onde d'excitation laser utilisées.	107
Figure 3-58 : Spectre Raman de la cuprite, de la ténorite, et d'un assemblage tridimensionnel de nanoparticules de cuivre de type {NC ₁₂ Cu _{10nm} } oxydé et non-oxydé.	108
Figure 4-59 : schéma d'un assemblage organisé de nanoparticules déposé sur une électrode d'or.	113
Figure 4-60 : Montage expérimental à trois électrodes utilisé en électrorélectance (a) dans l'eau avec un objectif à immersion. (b) dans l'acétonitrile avec un objectif longue distance. Dans le cas (b) une lamelle de microscope vient protéger l'objectif de la solution d'acétonitrile.	114
Figure 4-61 : (a) Rampe de potentiel triangulaire (en bleu) et courant (en rouge) en fonction du temps lors d'une expérience de voltammétrie cyclique (b) Représentation conventionnelle du voltamogramme (intensité en fonction du potentiel)(c) et (d) Expérience de chronoampérométrie. (c) potentiel en fonction du temps. (d) intensité en fonction du temps.	115
Figure 4-62 : (a) Image optique des supracristaux d'argent utilisés pour la voltamétrie cyclique. (b) Image MEB (c) Microanalyse par EDS : en jaune l'argent et en vert l'or (par soucis de clarté la contribution de l'or a été diminuée).	116
Figure 4-63 : Voltammétrie cyclique d'une électrode d'or recouverte de supracristaux dans une solution de tétrabutylammonium tétrafluoroborate (0.1 mol.L ⁻¹) dans l'acétonitrile (montage (b) Figure 4-60) à v=0.01V.s ⁻¹	117
Figure 4-64 : (a1) à (e1) images optiques des supracristaux après la voltammétrie cyclique, le numéro du scan est indiqué en bas droite de l'image et (a2) à (e2) image en contraste. Les supracristaux apparaissent rouge, le substrat blanc. (f) image optique après la dernière voltamétrie cyclique. (f) Φ : rapport entre la surface occupée par les supracristaux et la surface totale en fonction du nombre de voltamétrie cyclique (CV).	118
Figure 4-65 : Supracristaux d'argent après les voltamétries cyclique : (a) Image optique. (b) Image MEB (c) Microanalyse par EDS : en jaune l'argent et en vert l'or (par soucis de clarté la contribution de l'or a été diminuée).	119
Figure 4-66 : Image optique de supracristaux déposés sur or (a) avant (b) pendant la manipulation d'électrorélectance. La zone 1 est de l'or, la zone 2 une surface recouverte d'une couche fine de nanoparticules et la zone 3 est plus épaisse.	120
Figure 4-67 : Spectres en réflectance mesurés sur des assemblages de nanoparticules (a) et (c) zone 2 de la Figure 4-66. (b) et (d) zone 3 de la Figure 4-66. Les figures (c) et (d) correspondent aux spectres normalisés par rapport au maximum de chaque spectre.	121

Figure 4-68 : Spectres optiques en réflectance extraits de la Figure 4-67 (a) avant que les nanoparticules soient oxydées (-500 mV) et après avoir passé le potentiel d'oxydation (-130 mV)..	121
Figure 4-69 : Réflectance modélisée en fonction du nombre d'électron injectés pour (a) une monocouche, (b) une bicouche.....	123
Figure 4-70 : Quelques courbes I-Z obtenue sur un dépôt DEG sur platine. La distance totale parcourue par le moteur piézoélectrique est de 2 μm . Seul la partie où le contact se produit est reproduite ici	126
Figure 4-71 : (a) Exemple de courbes d'approche I-Z ainsi que la façon dont les distances de ruptures (d_i) sont mesurées (b) histogramme sur 50 courbes des distances de ruptures observées sur les courbes F-Z sur un dépôt DEG sur platine et les gaussiennes correspondants à chaque pic.....	127
Figure 4-72 : Image AFM de la surface de platine recouverte de supracristaux de nanoparticules d'argent. (a) image en hauteur (b) image en courant.	128
Figure 4-73 : Image AFM de la surface de platine recouverte de supracristaux de nanoparticules d'argent. Les zones marquées 1 à 4 sont celles observées sur la Figure 4-74.	129
Figure 4-74 : Courbe I-V des zones A, B, C et D de la Figure 4-73.	129
Figure 4-75 : évolution du courant et de la diffusion à la surface d'une UME.....	131
Figure 4-76 : Image optiques (1 et 2) et MEB (4 à 6) décrivant la fabrication d'une électrode de platine. (1) Capillaire après le premier rétrécissement. (2) Capillaire après scellement du platine. (3) pointe de l'électrode avant le polissage. (4), (5) et (6) Pointe de l'électrode après polissage.	132
Figure 4-77 : (a) et (b) image MEB de l'extrémité d'une UME. (c) voltamogramme obtenu avec cette UME dans une solution aqueuse de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ à 1 mmol.L^{-1} , avec pour sel porteur KNO_3 à 0.1 mol.L^{-1} . Le diamètre est calculé à partir de l'équation (4.30).	134
Figure 4-78 : montage expérimental utilisé en SECM. Ici un montage à deux électrodes a été choisi pour diminuer l'encombrement de la cellule. Les vis permettent de régler la planéité.	135
Figure 4-79 : Réactivité au niveau de l'électrode. (a) loin de la surface. (b) au voisinage d'une surface conductrice. (c) au voisinage d'un substrat résistif. En encart sont représentés les courbes d'approches montrant le courant en fonction de la distance au substrat (équation (4.34)et (4.35)).	136
Figure 4-80 : Cartographie, de $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$, par SECM d'un dépôt de type DEG sur substrat de platine. L'électrode était à une distance de 440 nm de la surface par rapport au contact détecter par la courbe d'approche. L'échelle donnée à droite est en ampère.....	139
Figure 4-81 : courbes d'approches obtenues sur (a) verre et platine et (b) le substrat étudié. Les différents endroits où les courbes d'approches ont été acquises sont indiqués sur la cartographie présentée en encart de la figure b.	140
Figure 5-82 : Image extraite de la thèse de Ariadna Martinez-Marrades [MARTINEZ-MARRADES 2015]. Montage expérimental de l'expérience d'holographie, comprenant la source laser, les deux trajets optiques et le microscope servant à observer l'échantillon. Celui-ci peut être remplacé par une caméra CCD. En rouge est représenté le faisceau laser objet et en vert celui de référence. Le laser utilisé est un laser vert dont la longueur d'onde d'émission est 532 nm.	147
Figure 5-83 : Cellule utilisée pour réalisées les mesures holographiques de nanoparticules en solution.	148
Figure 5-84 : Extrait d'un film holographique acquis. Le pas de temps choisi est 20 s. Chaque image mesure $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$. Les cercles colorés mettent en évidence un même édifice tridimensionnel.	149
Figure 5-85 : Extrait d'un film holographique acquis alors que le laser est mobile. Le pas de temps choisi est 1 s. Chaque image mesure $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$. Les cercles colorés mettent en évidence un même édifice tridimensionnel. La position du laser est indiquée par la zone hachurée.....	150

Figure C-86 : De bas en haut : Propriétés optiques du cuivre, de l'argent et d'or. De gauche à droite : métal massif, nanoparticules en solution, supracristaux déposés sur verre carbone. Crédit photo des métaux massif : Alain Jeanne-Michaud, collection du Musée des Minéraux de l'Université Pierre et Marie Curie. Les différences de couleurs sont liées aux propriétés optiques des différents matériaux.

..... 155

Table des tableaux

Tableau 1-1 : Utilisation par l'homme de différents métaux au cours de l'histoire (source [CNHS])... 21	21
Tableau 1-2 : conductivité électrique des métaux nobles..... 24	24
Tableau 1-3 : libre parcours moyen des électrons dans le cuivre, l'argent et, l'or 32	32
Tableau 1-4 : paramètre optique de l'or, de l'argent et du cuivre tabulé par Oates et al [OATES 2011] ainsi que la longueur d'onde de résonance plasmon (λ_{pp}) de la particule [VOLLMER 1995] calculée en supposant la condition de Fröhlich réalisée et les nanoparticules se trouvant dans l'air à partir des équations (1.5) et (1.8). 35	35
Tableau 1-5 : nanoparticules utilisées au cours de ce travail et condition de synthèse. Les références indiquées sont détaillées ci-après : [1] : [COURTY 2015]. [2] : [ANDRIEUX 2013 (1)]. [3] : [GOUBET 2011]. [4] : [GOUBET 2015]..... 37	37
Tableau 1-6 : Paramètres de Hildebrand du dodécane qui modélise l'habillage des molécules par le dodecanethiol ou la dodecylamine, du (9Z)-octadécène qui modélise l'habillage des molécules par l'oleylamine et des deux solvants utilisés : l'hexane et le toluène. * [BARTON 1983] ** calculé à partir des données de ChemSpider et de la formule (1.11). 43	43
Tableau 1-7 : système cristallin obtenu lors d'un dépôt par immersion selon la température de dépôt et le solvant utilis. 44	44
Tableau 2-8 : valeur des paramètres utilisés pour calculer la réflectance et la transmittance d'un supracristal dans la Figure 2-22..... 61	61
Tableau 2-9 : valeur des paramètres utilisés pour calculer la réflectance et la transmittance d'un supracristal dans la Figure 2-28..... 68	68
Tableau 3-10 : conditions expérimentales pour l'acquisition des spectres Raman sur les supracristaux constitués de {SC ₁₂ Ag _{5.9nm} } 84	84
Tableau 3-11 : attribution des bandes de vibration observées sur le supracristal. La référence (1) est [PEMBERTON 1991]. La référence (2) est [CLARK 1987]. *730 cm ⁻¹ dans le composé pur 85	85
Tableau 3-12 : Conditions expérimentales dans lesquelles les spectres Raman ont été acquis pour les supracristaux d'or..... 93	93
Tableau 3-13 : épaisseur sondée par le laser utilisé pour obtenir le spectre Raman selon sa longueur d'onde et la nature de la nanoparticule constituant le supracristal..... 96	96
Tableau 3-14 : Facteurs d'exaltations moyens des supracristaux de {SC ₁₂ Au _{5.3nm} }, de {SC ₁₂ Ag _{5.5nm} } et de {NC ₁₈ Au _{11nm} } en fonction de la longueur d'onde d'excitation du laser utilisé..... 97	97
Tableau 3-15 : Conditions expérimentales dans lesquelles les spectres Raman ont été acquis pour les supracristaux d'or fonctionnalisés par le 4-nitrothiophénol..... 102	102
Tableau 3-16 : attribution des bandes de vibration observées sur le spectre du 4-nitrothiophénol adsorbé sur un supracristal de {SC ₁₂ Au _{5.5nm} }. [THOMAS 2013] 103	103
Tableau 4-17 : caractéristiques des points AFM utilisées pour les mesures en AFM conducteur 125	125
Tableau 4-18 : valeur de résistance en TΩ mesurée sur les différentes zones de la Figure 4-74. 130	130
Tableau 4-19 : valeur de κ et de k_{app} moyen pour les différentes courbes d'approches obtenues en SECM. *La valeur obtenue sur une monocouche de dodecanethiol est extraite des travaux de Mirkin et al [Mirkin 2004]. 141	141

Résumé

Propriétés optiques, spectroscopiques et électrochimiques d'auto-organisations tridimensionnelles de nanoparticules

Résumé : Cette thèse se concentre sur la caractérisation d'assemblages organisés de nanoparticules plasmoniques appelés supracristaux. Les nanoparticules utilisées mesurent entre 5 et 11 nm de diamètre et possèdent une distribution en taille étroite permettant leur organisation à trois dimensions. Une fois les supracristaux obtenus, nous avons mesuré les spectres d'absorbance de supracristaux individuels constitués de différentes nanoparticules : cuivre, argent et or. Un modèle théorique simple a été utilisé pour calculer les spectres d'absorbance à partir de données disponibles dans la littérature. Nous avons ensuite montré que les supracristaux de nanoparticules d'argent ou d'or constituent de nouveaux substrats présentant un grand intérêt pour des applications en Spectroscopie Raman Exaltée de Surface (SERS). Les tailles des nanoparticules utilisées sont en effet beaucoup plus petites que celles reportées dans la littérature, d'où un nombre plus important de points chauds et donc une grande sensibilité. En vue d'applications couplées électrochimie/Raman, nous avons également mesuré les spectres de réflectance sous potentiel. De plus, des mesures par AFM conducteur et par microscopie électrochimique montrent que la conductivité des assemblages est faible mais autorise néanmoins des transferts d'électrons entre les supracristaux les plus fins et une sonde redox en solution. Enfin, des expériences de microscopie holographique ont permis de suivre la formation de ces édifices en solution.

Mots clés : [nanoparticules, plasmon de surface, supracristaux, SERS, SECM, propriétés optiques et simulations]

Optical, spectroscopic and electrochemical property three-dimensional self-organized

Abstract : This thesis focuses on the characterization of organized assemblies of plasmonic nanoparticles called supracrystals. The nanoparticles have a diameter ranging from 5 to 11 nm diameter and a narrow size distribution allowing their organization at three dimensions. Once the supracrystals were obtained, we measured the absorbance spectrum of individual supracrystals made of various nanoparticles: copper, silver or gold. A simple theoretical model was used to calculate the absorbance spectrum from available data in the literature. We then demonstrated that the supracrystals made of silver or gold nanoparticles are suitable substrates for Surface Enhanced Raman Spectroscopy applications. The sizes of the nanoparticles we use are indeed much smaller than in the literature, so that the number of hot spots and thus the sensitivity are increased. In view of coupling electrochemistry and Raman spectroscopy for future applications, we also measured the reflectance spectrum under potential control. Moreover, conductive AFM and Scanning ElectroChemical Microscopy measurements demonstrate that even if the conductivity of the supracrystals is weak, electron transfers between thin supracrystals and a redox probe in solution are nevertheless possible. Finally, holographic microscopy experiments allowed to follow the formation of these structures inside the solution.

Keywords : [nanoparticles, surface plasmon, supracrystals, SERS, SECM, optical properties and simulations]