



HAL
open science

Propriétés optiques de nanostructures plasmoniques auto-assemblées : vers la plasmonique moléculaire

Audrey Sanchot

► **To cite this version:**

Audrey Sanchot. Propriétés optiques de nanostructures plasmoniques auto-assemblées : vers la plasmonique moléculaire. Physique [physics]. INSA de Toulouse; Ecole Doctorale Sciences de la Matière de Toulouse (SDM), 2011. Français. NNT : . tel-01792829

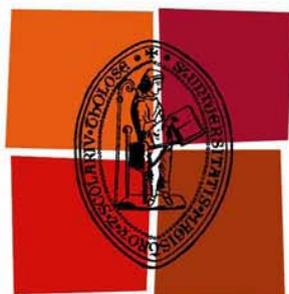
HAL Id: tel-01792829

<https://theses.hal.science/tel-01792829>

Submitted on 15 May 2018

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

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



Université
de Toulouse

THÈSE

**En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

Délivré par :
Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Nanophysique

Présentée et soutenue par :
Audrey SANCHOT

le : 29 Novembre 2011

Titre :

Propriétés optiques de nanostructures plasmoniques auto-assemblées:
vers la plasmonique moléculaire

JURY

M. Julian Carrey (LPCNO / Toulouse)
M. Christian Girard (CEMES/ Toulouse)
M. Eric Lesniewska (ICB / Dijon)
M. Jérôme Plain (LNIO / Troyes)

M. Erik Dujardin (CEMES/ Toulouse)
Mme. Elena Ishow (CEISAM/ Nantes)
M. Adnen Mlayah (CEMES / Toulouse)
M. Romain Quidant (ICFO / Barcelone)

Ecole doctorale :
Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :
Groupe Nanosciences du CEMES

Directeur(s) de Thèse :

M. Christian Girard
M. Erik Dujardin

Rapporteurs :

M. Eric Lesniewska (ICB / Dijon)
M. Jérôme Plain (LNIO / Troyes)

Cette thèse s'inscrit dans un projet plus vaste, utilisant les propriétés plasmoniques de systèmes colloïdaux pour développer des guides d'onde à l'échelle submicrométrique. La plasmonique exploite les oscillations collectives des électrons libres à la surface des métaux nobles, excités par une lumière incidente. Les guides d'onde plasmoniques fabriqués par lithographie ont montré un potentiel pour le confinement et le guidage de l'énergie. En revanche, leur polycristallinité induit une dissipation optique.

Notre approche consiste à exploiter les plasmons localisés à la surface de nano-objets colloïdaux et monocristallins. Les simulations, au même titre que les expériences, ont confirmé que la structure et l'organisation de ces objets engendraient un confinement et une exaltation du champ proche optique dans leur voisinage. Contrairement aux études en champ lointain, la caractérisation du confinement du champ proche produit par ce type de structures, de faibles tailles, présente plusieurs défis.

Dans un premier temps, il est nécessaire de synthétiser les objets. Nous avons choisi d'étudier des particules sphériques d'or assemblées en réseaux de chaînes, puis des nanobâtonnets et des nanoprismes d'or. Le second défi a résidé dans l'organisation et le dépôt des réseaux de chaînes sur un substrat adéquat. Des réseaux étendus monocouches de chaînes monoparticulaires ont été obtenus après dépôt sur un substrat préalablement immergé dans une solution alcaline. Enfin nous avons caractérisé le champ proche optique au voisinage de ces colloïdes. Nous avons appliqué une méthode indirecte : la photomigration moléculaire, pour imager le champ proche optique avec une résolution spatiale latérale d'environ 50 nm. Celle-ci repose sur les propriétés d'un photochrome, qui se déplace sous l'effet d'une excitation lumineuse. Une caractérisation topographique par AFM, avant et après excitation, permet alors de cartographier l'intensité du champ proche. Un déplacement du film, uniquement au niveau des structures et suivant le gradient du champ, a été observé. Nous avons complété cette étude en utilisant deux techniques en "champ lointain", basées sur le balayage "pixel par pixel" d'une "sonde optique virtuelle". La photoluminescence à deux photons (TPL) a mis en évidence la possibilité de confiner ou d'étendre le signal suivant l'organisation des objets. Par ailleurs, l'enregistrement de cartes de température par la technique d'anisotropie de polarisation de fluorescence a démontré l'intérêt des réseaux réticulés de particules, comme sources de chaleur localisées en surface.

This thesis is part of a larger project which uses plasmonic properties of colloidal systems to develop and conceive new submicron scale waveguides. Plasmonics exploits the collective oscillations of free electrons on noble metal surfaces, excited by incident light. Plasmonic waveguides made by lithography have shown potential for the confinement and guiding of light energy. On the other hand, their polycrystallinity induces an optical dissipation that limits the propagation length.

Our approach consists in using localized plasmons on colloidal and monocrystalline nano-object deposited on dielectric surfaces. Simulations, as well as experiments, have confirmed that the structure and organization of such objects generate both a confinement and an enhancement of the optical near field intensity in their vicinity. The characterization of the near field confinement near tiny plasmonic self-assembled structures presents several difficulties.

First, it was necessary to synthesize objects and assemble them into networks, in coplanar geometry. Extended monolayer networks of monoparticle chains were obtained after deposition on a substrate previously immersed in an alkaline solution. In a second step, we have characterized the optical near-field around the colloids. We have applied molecular photomigration to image the near-field with a 50nm spatial resolution. This phenomenon relies on the molecular movement of photochromic films induced under light excitation. An AFM topographic characterization, before and after illumination, allows then to map the near-field intensity. A film migration, only around the object and along the field gradient, has been observed. Finally, we completed this study by using two "far field" techniques, based on "pixel by pixel" scanning of an "optical virtual probe". The two photons photoluminescence (TPL) has shown the possibility to confine or expand the signal, depending on object organization. The recording of map temperature by fluorescence polarisation anisotropy has demonstrated the interest of particle networks as localised heat sources.

Table des matières

Chapitre I.....	7
Introduction	7
I.1 Champ électromagnétique au voisinage de structures métalliques.....	8
I.1.1 Effet de taille et de forme.....	11
I.1.2 Couplage entre les objets	15
I.2 Caractérisation du champ proche au voisinage d'objets métalliques	17
I.2.1 La microscopie en champ proche	17
I.2.2 Autres techniques d'imagerie des plasmons.....	19
I.3 Références.....	22
Chapitre II	27
Les objets plasmoniques : synthèses et auto-assemblage.....	27
II.1 Introduction de l'anisotropie dans la forme des nanoparticules métalliques	28
II.2 Les nanoparticules d'or	32
II.2.1 La synthèse selon Turkevich	32
II.2.2 Dimensions, monodispersité et concentration	33
II.2.3 Coefficient d'extinction.....	35
II.3 Les nanobâtonnets d'or	36
II.3.1 La synthèse : croissance à partir de germes.....	36
II.3.2 Caractérisation au microscope électronique à transmission (MET).....	38
II.3.3 Caractérisation par spectroscopie UV/visible.....	38
II.4 Les nanoprismes d'or	39
II.4.1 La synthèse :	39
II.4.2 Caractérisation au microscope électronique à transmission (MET).....	40
II.4.3 Caractérisation par spectroscopie UV/visible.....	40
II.5 Méthodes d'assemblage des nano-objets	41
II.6 Assemblage des nanoparticules d'or en réseaux branchés de chaînes	45
II.6.1 Auto-assemblage par interactions dipolaires induites	45
II.6.2 Suivi de l'auto-assemblage par spectroscopie UV/VIS et microscopie électronique à transmission.....	45
II.6.3 Mécanisme d'auto-assemblage	47

II.7 Exploration des paramètres régissant la topologie des réseaux branchés de chaînes de nanoparticules.....	49
II.7.1 Changement de la constante diélectrique du milieu induit par l'utilisation de différents solvants	51
II.7.2 Etude de l'impact de la température sur la formation des chaînes.....	53
II.8 Bilan.....	57
II.9 Références	58
Chapitre III	63
Dépôts de réseaux étendus de chaînes : vers des guides d'onde à l'échelle nanométrique	63
III.1 Cohésion au sein des réseaux de chaînes	64
III.1.1 Energie de dispersion de van Der Waals.....	65
III.1.2 Forces de répulsion et forces électrostatiques	67
III.1.3 Anisotropie par contribution dipôle-dipôle	68
III.1.4 Bilan	71
III.2 Dépôts de colloïdes assemblés sur un substrat.....	72
III.2.1 Dépôt des réseaux par physisorption.....	73
III.2.2 Dépôt des réseaux par chimisorption	75
III.3 Approches expérimentales	75
III.3.1 Les substrats	75
III.3.2 Les traitements de surface	76
III.3.3 Mesures des angles de contact	78
III.3.4 Dépôt par drop casting de la solution de réseaux.....	79
III.3.5 Caractérisation topologique des objets.....	79
III.4 Résultats et discussion.....	80
III.4.1 Contrôle physique du dépôt des réseaux de chaînes sur les substrats.....	80
III.4.2 Contrôle chimique du dépôt des réseaux de chaînes sur des substrats fonctionnalisés.....	87
III.5 Bilan	97
III.6 Références	98
Chapitre IV	103
La photomigration moléculaire : sonde locale du confinement de l'énergie lumineuse par des structures plasmoniques	103
IV.1 La photomigration.....	104
IV.1.1 Principe et état de l'art.....	104

IV.1.2 Ingénierie moléculaire des photochromes.....	108
IV.1.3 Mécanismes et modélisation	111
IV.2. Le film moléculaire photosensible.....	114
IV.2.1 Méthodologie du dépôt	114
IV.2.2 Le dépôt du PMMA-DR1	115
IV.2.3 Dépôt de composés purs : le DR1, le HNO ₂ et le tBuCN.....	118
IV.3 Méthodes expérimentales d'irradiation	121
IV.3.1 Méthodologie	121
IV.3.2 Irradiation et photomigration du film de PMMA-DR1 et de tBuCN.....	123
IV.3.3 Conditions d'irradiation.....	123
IV.4 La photomigration appliquée à des structures lithographiées	126
IV.4.1 Partie expérimentale.....	126
IV.4.2 Résultats et interprétation.....	127
IV.4.3 Modèle sphère-plan.....	129
IV.4.4 Influence de la polarisation	138
IV.4.5 Polymère photoactif vs film moléculaire pur.....	140
IV.5 La photomigration appliquée aux structures colloïdales.....	145
IV.5.1 Les nanoprismes.....	146
IV.5.2 Les réseaux de chaînes	152
IV.5.3 Bilan pour l'irradiation en polarisation s	153
IV.6 Exploration du champ évanescent en polarisation p	153
IV.6.1 Partie expérimentale.....	154
IV.6.2 Résultats et interprétation.....	154
IV.6.3 Bilan	161
IV.7 Conclusion	161
IV.8 Références	162
Chapitre V	165
Méthodes de champ proche à sonde virtuelle	165
V.1. Principe de la TPL et FPA.....	166
V.1.1 TPL : le principe.....	166
V.1.2 Modèle analytique pour décrire le signal TPL	169
V.1.3 Image TPL obtenue par une sonde virtuelle.....	171
V.1.4 Mesure de température avec la technique FPA : application à la plasmonique ..	173

V.1.5	Echauffement et température au voisinage d'une nanoparticule de métal éclairée par une lumière monochromatique.....	176
V.1.6	Principe de l'imagerie FPA.....	180
V.1.7	Comparaison des deux techniques	181
V.2	Partie expérimentale	182
V.2.1	Montage.....	182
V.2.2	Echantillons	183
V.2.3	Mesures	183
V.2.4	Cartes expérimentales.....	184
V.2.5	Simulations TPL/FPA	184
V.3	Etude d'un objet isolé	185
V.3.1	Mesures TPL : résultats et simulation	185
V.3.2	Etude fine de l'effet de polarisation sur un bâtonnet unique	186
V.3.3	Mesures FPA : résultats et simulation.....	187
V.3.4	Etude fine de l'effet de polarisation sur un bâtonnet unique	189
V.3.5	Comparaison entre des objets isolés colloïdaux et lithographiés	190
V.4	Colloïdes couplés	191
V.4.1	Résultats	191
V.4.2	Etude de la localisation du signal détecté et son lien avec la polarisation	192
V.4.3	Vers des effets plus complexes	194
V.4.4	Extension du signal avec la polarisation	195
V.4.5	Bilan TPL/FPA.....	196
V.5	Structures complexes (PNN)	199
V.5.1	Structures agrégées.....	199
V.5.2	Structures monoparticulaires et monocouches	200
V.6	Bilan	201
V.7	Références	203
Conclusion	205

Chapitre I

Introduction

La plasmonique est un nouveau domaine de recherche fondamentale basé sur l'étude des phénomènes de résonance et de propagation des plasmons de surface. En fait, ces derniers apparaissent comme des solutions particulières des équations de Maxwell, se formant à l'interface entre un milieu métallique et un milieu diélectrique. Ils peuvent être excités par le champ électrique associé à une onde lumineuse et se manifestent alors par une oscillation collective des électrons libres à la surface du métal. Ces oscillations sont généralement classées en deux catégories.

(i) Les plasmons de surface étendus, aussi appelés plasmons polaritons, se propagent à l'interface entre un métal et un diélectrique (Fig I.1.a). Ils sont associés à une onde de surface dont le champ électrique possède des composantes longitudinales et transversales par rapport à la direction de propagation. Leur extension dans les milieux diélectriques et métalliques dépend de la nature des matériaux et du mode d'éclairement.

(ii) La deuxième catégorie décrit les plasmons localisés. Ces derniers sont excités au voisinage de particules de métal (Fig I.1.b). Il est bien connu que les propriétés physiques d'un matériau en volume diffèrent de celles des atomes qui le composent. Par conséquent, dès que l'on effectue une réduction en taille, des changements de comportement sont attendus. Dans le cas de métaux nobles, les réponses optiques sont contrôlées par les propriétés du gaz d'électrons libres confinés à l'intérieur de la particule de métal. La réduction en taille entraîne un confinement spatial des électrons de conduction. De nouveaux modes, localisés à la surface de la particule, apparaissent et occultent les modes de volumes. [1] L'or et l'argent sont les matériaux les plus efficaces pour engendrer ce type de résonance. Toutefois, il est important de souligner que les plasmons de surface localisés sont théoriquement possibles pour tous les matériaux pour lesquels la partie réelle de la constante diélectrique peut prendre des valeurs négatives. Cet aspect sera développé plus avant dans la suite de ce chapitre.

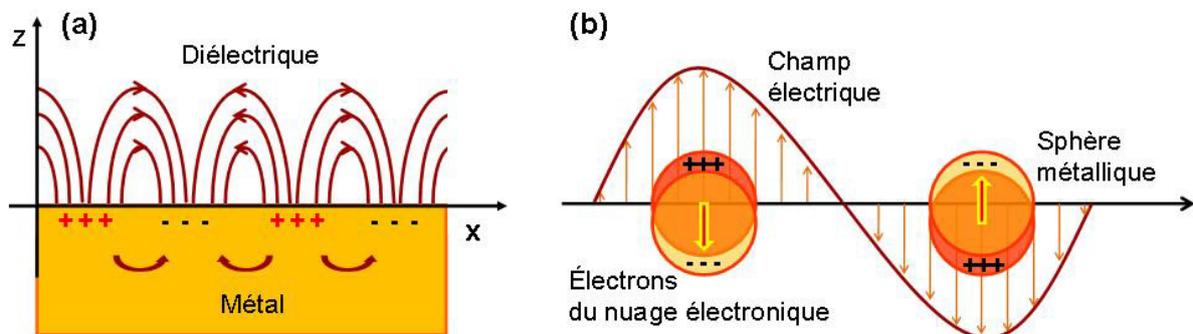


Fig I. 1 : Schéma illustrant deux types de plasmons de surface (a) les plasmons polaritons capables de se propager sur des distances micrométriques et (b) les plasmons localisés à la surface de petites particules. (inspiré des travaux de W.L. Barnes et ses collaborateurs [1], et K.L. Kelly [2])

I.1 Champ électromagnétique au voisinage de structures métalliques

La fabrication de particules métalliques peut être effectuée suivant deux approches appelées communément : descendante (top-down) et ascendante (bottom-up). La première consiste à

découper dans une couche de matière le, ou les objets désirés (Fig I.2.a). Cette voie utilise généralement les techniques de lithographie optique ou par faisceau d'électrons. La seconde méthode, du bas vers le haut, a recours aux mécanismes de croissance en phase liquide. Dans ce cas, les nanostructures sont obtenues par un assemblage progressif et régulier des entités constituant le nano-objet final (Fig I.2.b). La chimie colloïdale constitue un des moyens d'accéder aux objets suivant cette approche.

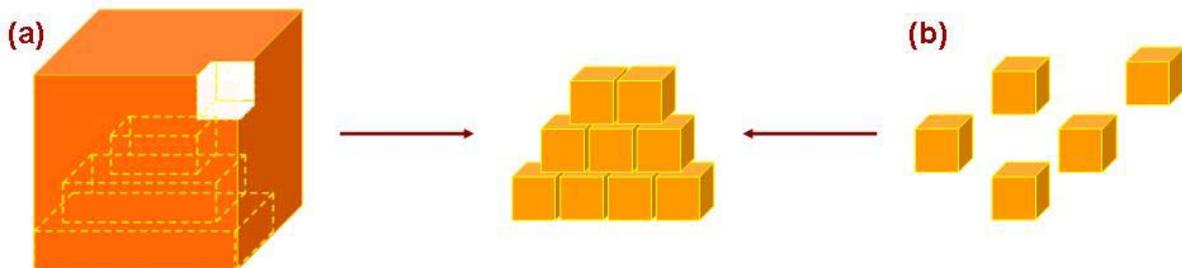


Fig I. 2 : Schéma illustrant les deux voies de fabrication de nano-objets : (a) la voie descendante et (b) la voie ascendante.

L'intérêt porté à la nanoplasmonique est directement lié aux plasmons de surface, et plus spécifiquement, au champ local confiné dans des objets de très petites dimensions. En effet, ces derniers permettent un confinement de l'énergie optique dans des volumes nettement plus petits que ceux habituellement obtenus par lithographie classique. Par ailleurs, le champ optique électrique induit au voisinage de ces objets peut être amplifié. [3] Cette propriété des nano-objets métalliques, au niveau de la concentration de l'énergie lumineuse, ouvre la voie à de multiples applications technologiques. Parmi celles-ci nous pouvons citer les guides d'ondes de faible section intégrés en surface [4-6], les capteurs intégrés en géométrie coplanaire [3], ou encore des systèmes de pinces optiques miniaturisés [7]. Ces phénomènes de résonance plasmon et de couplage en champ proche, dans le cas de nanoparticules métalliques assemblées, constituent les deux éléments clés qui rendent possible de telles applications. [8]

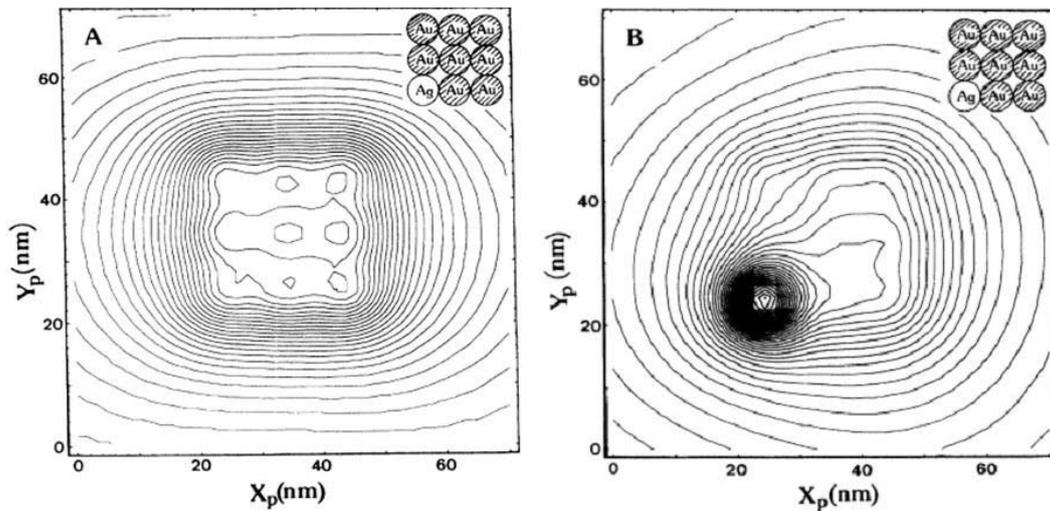


Fig I. 3 : Exemple de courbes d'iso intensité du champ proche optique détecté au dessus d'un agrégat composé de neuf particules de métal noble de nature différente (la sphère située à l'angle du motif est en argent, les autres sont en or). Ce calcul, extrait de la référence *Phys. Rev. B*, **49**, 11344 (1994) [9], est effectué dans un plan parallèle à la surface ($Z_p = 11$ nm), suivant un dispositif expérimental en réflexion totale interne. Les sphères de 10 nm de diamètre sont organisées sur la surface en réseau carré, et la zone numérisée est de 70 x 70nm. La longueur d'onde du champ incident est de (a) 619.92nm ou (b) 371.21nm.

La figure I.3, extraite d'une publication des années 90 [9], décrit la répartition et l'intensité du champ électromagnétique après éclairage suivant deux longueurs d'ondes d'un motif carré constitué de nanoparticules d'or et d'une nanoparticule d'argent à l'un de ses coins. A une longueur d'onde non caractéristique, le champ est peu perturbé et sa distribution décrit la symétrie de l'agrégat, à savoir un motif carré (Fig I.3.a). En revanche, en se plaçant à la résonance plasmon de l'argent (ou à une longueur d'onde proche), une forte concentration des lignes de champ au voisinage direct de la particule d'argent est visible (Fig I.3.b). Ce phénomène se traduit par un confinement et une exaltation du champ proche optique.

Cette illustration décrit la capacité des particules plasmoniques à confiner la lumière. Dans ma thèse, je me suis essentiellement consacrée à l'étude expérimentale de ce phénomène au voisinage de particules d'or isolées ou auto-assemblées.

Cette introduction vise à replacer mon travail de thèse dans le contexte plus général de la nanoplasmonique. Dans un premier temps, nous décrirons certains des paramètres physiques qui contrôlent la fréquence de résonance plasmon, à savoir la forme et/ou la taille des objets ainsi que leur organisation. Par la suite, nous présenterons un ensemble de techniques permettant d'imager les plasmons de surface et indiquerons celles que nous avons retenues pour notre étude. Cette revue nous permettra d'exposer les enjeux et les objectifs de ma thèse.

I.1.1 Effet de taille et de forme

Les objets étudiés durant ma thèse ont des dimensions supérieures à 5 nm, l'électrodynamique classique (c'est-à-dire les équations de Maxwell) peut donc être appliquée. Afin de concevoir un modèle analytique, facile à utiliser, nous pouvons tout d'abord utiliser la limite électrostatique des équations de Maxwell. Dans ce cas idéalisé, le champ optique peut être considéré comme spatialement uniforme sur tout le volume d'une particule. En effet, les longueurs d'onde intervenant dans le phénomène de résonance plasmon étant situées dans le domaine visible (400-800 nm), elles sont suffisamment élevées pour faire une telle approximation.¹

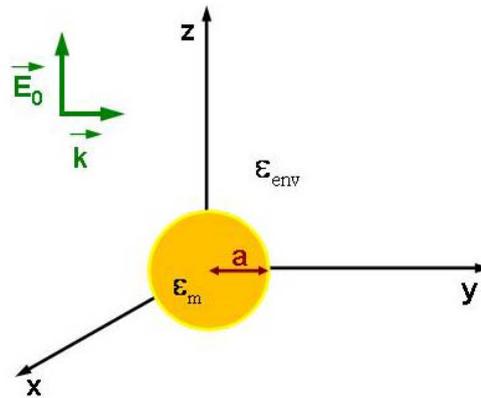


Fig I. 4 : Schéma d'une nanoparticule métallique soumise à un champ électromagnétique extérieur \vec{E}_0 .

Il est alors possible d'assimiler la réponse optique de ces particules de métal à une réponse essentiellement dipolaire. Dans ce cas, une polarisabilité peut être définie (en unité CGS électrostatique) sous la forme : [10]

$$\alpha(\omega) = a^3 \left(\frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_{env}}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_{env}} \right) \quad (\text{I.1})$$

où a représente le rayon de la particule et ϵ_m et ϵ_{env} sont respectivement les constantes diélectriques du métal² et du milieu extérieur. La fréquence ω correspond à la pulsation du rayonnement incident, si celui-ci est monochromatique.

¹ Le modèle analytique proposé est basé sur une description simplifiée. Dans la suite de ma thèse, les résultats présentés pour les réseaux de particules reposent sur une méthode de résolution numérique qui décrit les solutions exactes des équations de Maxwell.

² Dans le modèle de Drude-Lorentz, la constante diélectrique du métal dépend de la pulsation plasma du métal et d'un facteur d'amortissement. Ce dernier décrit les pertes occasionnées par les collisions des électrons avec le réseau. Dans le cas d'un gaz d'électrons confinés, cette constante est composée de deux contributions qui sont le libre parcours moyen des électrons dans le matériau massif et leur rebondissement de façon diffuse sur les parois de la particule. Lorsque le rayon de la particule se situe en dessous de la valeur du parcours moyen des électrons dans le métal, les phénomènes de dissipation dus aux chocs sur les parois augmentent et se traduisent par un élargissement du pic d'absorption dans le domaine optique observé. Ce phénomène est décrit plus en détail dans la thèse de R. Marty, dans une étude sur des nano-colonnes d'argent de quelques nanomètres de diamètre.

A partir de l'expression (I.1), il est possible d'établir les variations spectrales respectives des parties réelles et imaginaires de la polarisabilité. La figure I.5 présente cette variation dans le cas d'une nanosphère d'or de 6nm de diamètre.

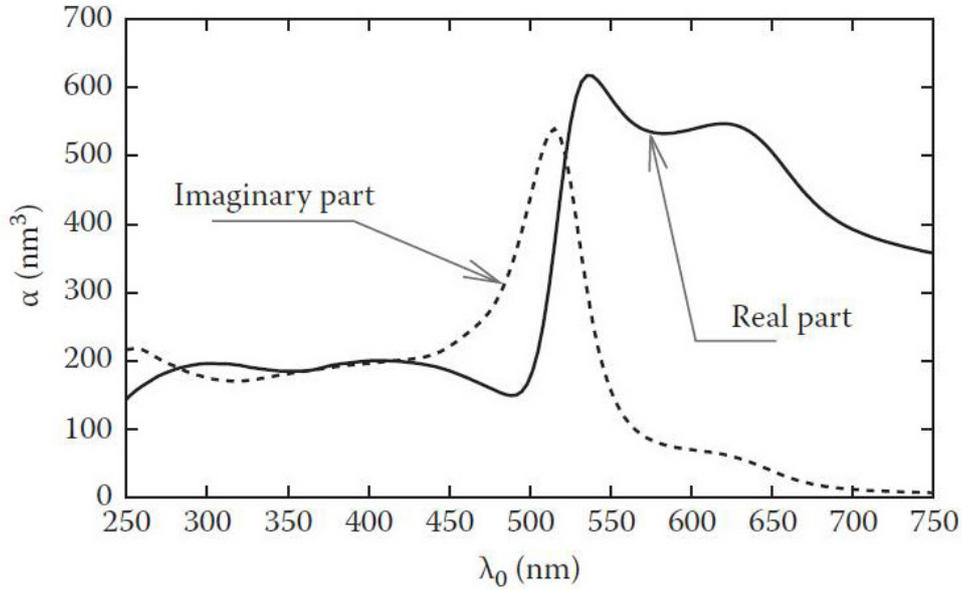


Fig I. 5 : Variations spectrales des parties réelle (ligne pleine) et imaginaire (pointillés) de la polarisabilité d'une nanoparticule d'or.[11] La permittivité de cette ellipsoïde d'or est extraite des tables établies par P.B. Johnson et R.W. Christy [12].

Lorsque la partie réelle du dénominateur de la polarisabilité s'annule, on peut écrire la condition :

$$\text{Re}\{\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_{\text{env}}\} = 0 \quad (\text{I.2})$$

A cette pulsation particulière $\omega = \omega_{\text{sp}}$, le gaz d'électrons entre en résonance. Cette oscillation est analogue au mouvement collectif d'un gaz d'électrons dans un système massif. Par ailleurs, le mode plasmon de pulsation est engendré par la présence des interfaces, d'où le nom de résonance de plasmon de surface. Ce phénomène se traduit par l'apparition d'un pic dans la partie imaginaire de la polarisabilité $\alpha(\omega)$, visible sur la figure I.5.

Dans le cas de la géométrie sphérique, la position spectrale de la résonance varie faiblement avec la taille de la particule. Néanmoins, cette affirmation n'est valable que si la condition $a \ll \lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ est vérifiée. Par conséquent, le spectre d'extinction d'une solution contenant un grand nombre de particules isolées (sans interactions) et de faible diamètre peut être décrit par la relation suivante : [13]

$$I_{\text{ext}}(\lambda) = \frac{8\pi^2}{\lambda} \text{Im}\{\alpha(\omega)\} \quad (\text{I.3})$$

où λ représente la longueur d'onde de l'onde incidente.

La relation (I.3) indique que le spectre d'extinction des nanoparticules d'or se traduit par la variation de la partie imaginaire de la polarisabilité.

Dans le cas simple d'une particule sphérique, un seul pic de résonance est observé. Toutefois dès que l'objet étudié présente une anisotropie de forme (par exemple, une ellipsoïde de révolution), les expressions de la polarisabilité, et par conséquent du spectre d'extinction, se complexifient.

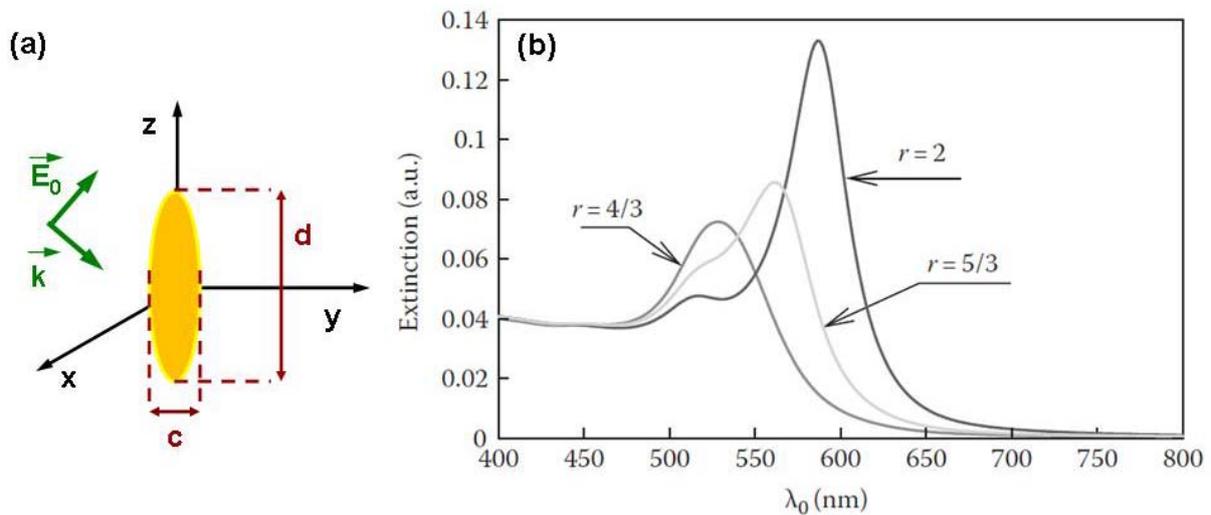


Fig I. 6 : Influence de l'anisotropie de forme. (a) Schéma d'une ellipsoïde métallique soumise à un champ électrique extérieur \vec{E}_0 et (b) Spectres d'extinctions, calculés à partir du modèle ellipsoïdal quasi-statique, pour des ellipsoïdes d'or possédant des rapports d'aspect $r = \frac{d}{c}$ différents. [11]

La dépendance en fréquence de la réponse optique de ces objets métalliques introduit deux résonances plasmon distinctes (Fig I.6.b). L'une est associée au mouvement des électrons dans la direction du petit axe c de la particule (on parle alors de mode transverse), l'autre, plus intense, correspond à l'excitation du même gaz d'électrons mais le long de l'axe principal d (mode longitudinal). Par ailleurs, les spectres d'extinctions (Fig I.6.b) décrivent des résonances dont les positions spectrales varient relativement au rapport d'aspect $\left(r = \frac{d}{c}\right)$ des ellipsoïdes d'or. Finalement, la figure I.6 décrit l'influence de la taille et de la forme des objets sur les fréquences de résonance.

Cet aspect a également été démontré expérimentalement, à partir de spectres et de caractérisations en champ sombre, dans une revue rédigée par W.A. Murray et ses collaborateurs (Fig I.7). [14]

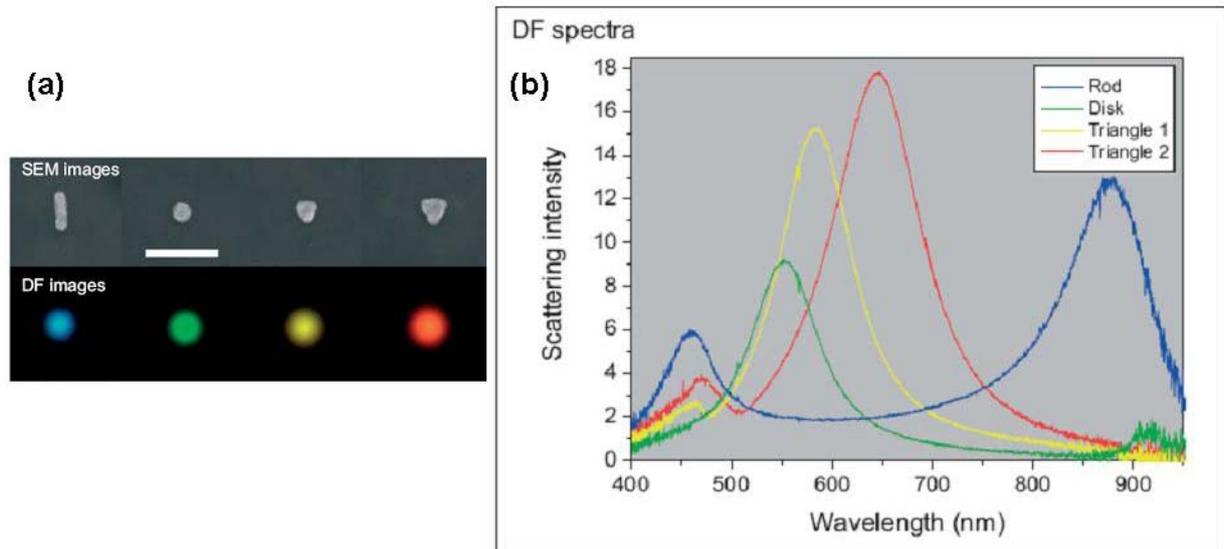


Fig I. 7 : (a) Objets métalliques réalisés par lithographie e-beam et caractérisés au microscope électronique à balayage (en haut) ou en champ sombre (en bas). (b) Spectres en champ sombre des objets caractérisés à la figure (a). Les formes présentées sont respectivement : une barre, un disque, et deux triangles (celui de gauche étant le plus petit des deux). Chacune des structures a une épaisseur de 30nm et est déposée sur des substrats de verre enduits d'une couche de 20nm d'ITO. La barre d'échelle en blanc mesure 300nm. Image extraite de la référence *Adv. Mater.*, **19**, 3771-3782 (2007). [14]

Dans cet article, les objets sont fabriqués par lithographie électronique. Toutefois, ces propriétés sont toujours vraies lorsqu'il s'agit d'objets colloïdaux (Chap II). En outre, pour ces objets monocristallins l'exaltation et le confinement du champ proche optique se trouvent renforcés.

Dans cette section, nous avons considéré les objets comme des entités uniques. Néanmoins, leur utilisation et leur intégration dans des dispositifs optiques nécessitent de les assembler et de les organiser. Par conséquent, il est intéressant d'étudier leur comportement lorsqu'ils sont couplés.

I.1.2 Couplage entre les objets

Lorsque plusieurs objets sont proches, une composante vient s'ajouter au champ de l'objet isolé. Cette dernière est issue de la contribution des plus proches voisins et influe directement sur les fréquences de résonance. Pour illustrer ce point, considérons un ensemble de N particules sphériques (Fig I.8).

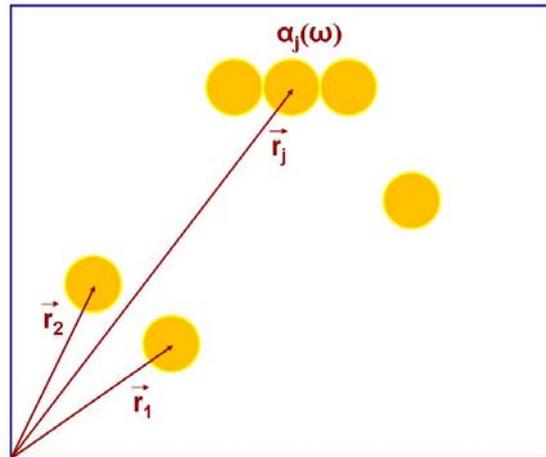


Fig I. 8 : Schéma décrivant l'effet de couplage sur un ensemble de particules.

Dans cette configuration, la polarisation de chaque particule j (assimilée à une réponse dipolaire) oscille, en réponse à l'onde incidente et au champ engendré par les dipôles environnants. L'introduction du couplage entre les plasmons localisés des particules se traduit par l'équation suivante :

$$\vec{m}_j(\vec{r}_j, \omega) = \alpha_j(\omega) \left(\vec{E}_0(\vec{r}_j, \omega) + \sum_{k \neq j}^N \vec{E}_{k,j}(\vec{R}_{j,k}, \omega) \right) \quad (\text{I.4})$$

où $m_j(\omega)$ est le moment dipolaire au point j et $\alpha_j(\omega)$ représente la polarisabilité de la particule.

$\vec{E}_0(\vec{r}_j, \omega)$ et $\vec{E}_{k,j}(\vec{R}_{j,k}, \omega)$ sont respectivement le champ électrique instantané de la lumière incidente et celui engendré au point j par le dipôle oscillant situé au point k .

Afin d'illustrer cet aspect, nous présentons à la figure I.9.a l'évolution du spectre d'extinction observée lors de la formation en milieu liquide de réseaux de chaînes de particules d'or.

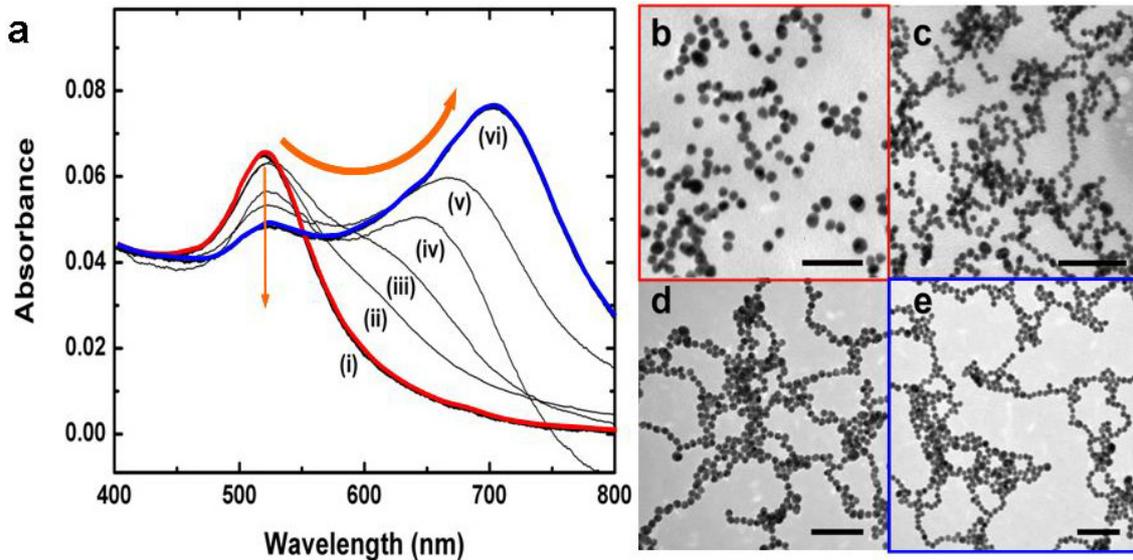


Fig I. 9 : Caractérisation de la formation des réseaux de chaînes de particules. (a) Evolution du spectre d'extinction de 0h (rouge) à 72h (bleue) après ajout du MEA. (b-e) Images au microscope électronique à transmission (MET). b: 0h; c: 3h; d: 24h; e: 14j. Echelle = 100 nm. Images extraites de la référence *Adv. Mater.*, **17**, 2553-2559 (2005). [15]

Le spectre d'extinction présente une modification très marquée (courbe rouge-image MET b à courbe bleue-image MET e) avec l'apparition d'un second pic autour de la longueur d'onde $\lambda \cong 700\text{nm}$, lorsqu'un nombre suffisant de chaînes s'est formé. [15]

Ces observations démontrent la possibilité d'effectuer un façonnage spectral dans le domaine visible et proche infra-rouge en organisant des objets plasmoniques. Récemment, nous avons présenté des méthodes permettant d'auto-assembler des réseaux branchés de particules d'or [15] et de les déposer sur une surface [16]. Par ailleurs, des simulations numériques réalisées dans le formalisme DDA (Discrete Dipole Approximation) ont mis en évidence la capacité de ces objets à confiner et exalter le champ proche optique en leur voisinage (Fig I.10). [16-18]

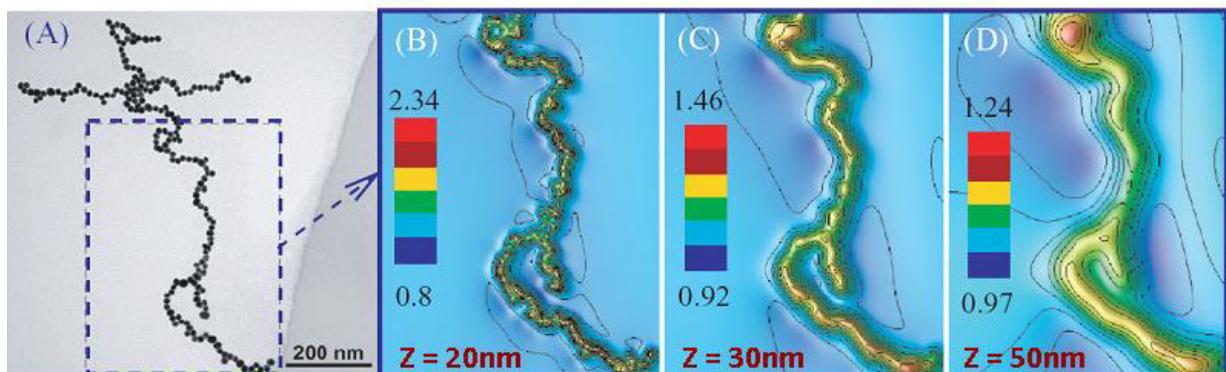


Fig I. 10 : (A) Image MET d'une portion de réseau branché de chaînes de colloïdes d'or. (B-D) Cartes d'intensité du champ proche optique calculée à différentes hauteurs Z au dessus de la structure. Le champ proche est excité en réflexion totale interne suivant le mode p, à une longueur d'onde $\lambda = 520\text{nm}$. Images extraites de la référence *New J. Phys.* **10**, 105016 (2008).[18]

La caractérisation des propriétés optiques en champ proche de nos objets nécessite des méthodes d'imageries adaptées. Dans la partie suivante, nous dresserons un rapide inventaire des techniques à notre disposition et préciserons celles que nous avons utilisées dans ce travail de thèse.

I.2 Caractérisation du champ proche au voisinage d'objets métalliques

Au XIX^{ème} siècle, les physiciens E. Abbe et J. W. Rayleigh ont établi une relation permettant de calculer la résolution maximale d'un microscope en fonction de la longueur d'onde de la lumière excitatrice. La distance minimale entre deux points qui peuvent être encore vus séparément s'écrit comme suit :

$$\Delta_x = \frac{0.61\lambda}{n \sin(u)} = \frac{0.61\lambda}{N.A.} \quad (I.5)$$

où λ est la longueur d'onde de la source lumineuse, n représente l'indice optique du milieu, u correspond au demi-angle d'ouverture de l'objectif et $N.A.$ symbolise l'ouverture numérique de l'objectif.

Cette relation, appelée critère de Rayleigh, résulte des phénomènes de diffraction de la lumière. Elle permet de déterminer la résolution des appareils fonctionnant en champ lointain (microscopes classiques). Il apparaît, qu'un microscope classique ne permet pas de séparer sur une surface deux objets éloignés l'un de l'autre d'environ une demie longueur d'onde. En revanche, la microscopie optique en champ proche permet de dépasser cette limite. En effet, le champ proche optique exploite le champ électromagnétique évanescent créé au voisinage d'un objet de petite dimension devant la longueur d'onde. Sa détection, lorsqu'elle est effectuée à quelques nanomètres de l'échantillon, permet donc de dépasser la limite imposée par le critère de Rayleigh et d'observer le confinement de la lumière.

I.2.1 La microscopie en champ proche

Il faut attendre les années 80 pour voir apparaître, à IBM Zurich, le premier prototype de microscopie optique en champ proche. Cet appareil, conçu en 1984 par D.W. Pohl, fonctionne dans le domaine visible et permet de visualiser des détails inférieurs à la longueur d'onde. [19] Aujourd'hui, de nombreuses configurations ont été développées. Elles présentent diverses variantes au niveau de la détection (pointes pleines, pointes à ouverture, pointes actives...),

ainsi qu'au niveau du système d'illumination (réflexion totale interne, injection de la lumière dans le détecteur, réflexion externe...). Parmi toutes ces configurations, nous pouvons citer le microscope à effet tunnel optique (en anglais Photon Scanning Tunneling Microscope-PSTM) qui utilise un système d'éclairage en réflexion totale interne (Fig I.11).

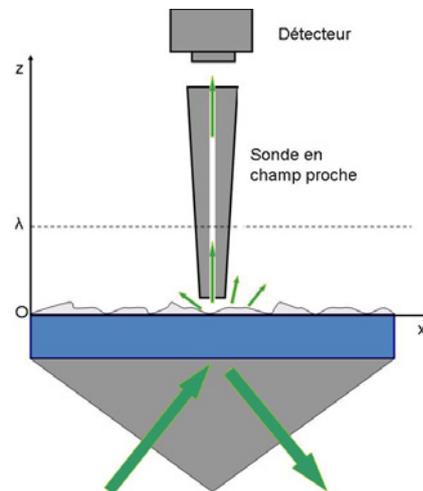


Fig I. 11 : Schéma illustrant le principe du microscope à effet tunnel optique (PSTM).

Ces méthodes d'imagerie en champ proche permettent de caractériser, sans destruction, la propagation et le confinement des plasmons de surface. Les premières images illustrant la propagation des plasmons de surface (plasmons-polaritons) sur films minces ont été réalisées en 1994, par P. Dawson dans l'équipe de J.P. Goudonnet à Dijon, avec un microscope à effet tunnel optique (PSTM). [20]

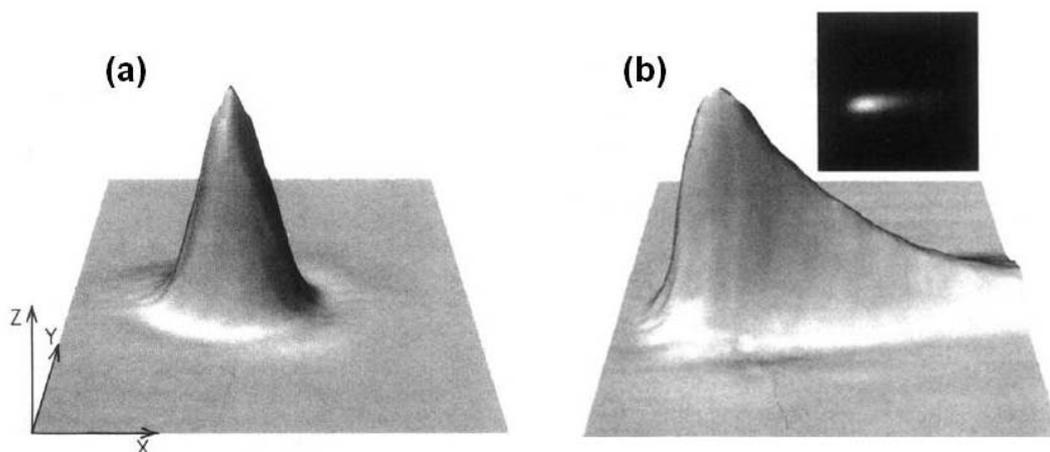


Fig I. 12 : Image PSTM ($40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$) montrant la propagation des plasmons de surface sur un film continu d'argent. Image 3D de l'intensité du champ évanescent, lors de l'éclairage par un faisceau laser incident rouge focalisé au travers d'un prisme en réflexion totale interne (a) sans métal ou (b) recouvert d'un film d'argent (excitation des plasmons de surface). Images extraites de la référence *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2927 (1994). [20]

La décroissance exponentielle, visible sur l'image PSTM de la figure I.12.b, est due à l'atténuation qui apparaît lors de la propagation du plasmon de surface. Plus tard, ce type d'expérience a été généralisé pour exciter des plasmons-polaritons dans des pistes métalliques de faible section. [6] Dans ce cas, le PSTM a permis de visualiser le confinement latéral du plasmon de surface.

La microscopie en champ proche est parfaitement adaptée aux structures lithographiées de dimensions mésoscopiques, faisant par exemple intervenir des motifs dont la taille est proche de la longueur d'onde. En revanche, lorsque la dimension des objets diminue, ces techniques d'imagerie sont plus difficiles à mettre en œuvre en raison de la diminution du rapport signal sur bruit. En effet, l'augmentation du bruit pendant la mesure ne permet pas à ces appareils d'atteindre une résolution suffisante pour imager des particules de dimensions nanométriques. Par conséquent, dans ce travail de thèse je me suis rapprochée d'autres techniques de caractérisation des plasmons de surface, plus adaptées à mes objets d'études.

I.2.2 Autres techniques d'imagerie des plasmons

Les propriétés particulières des plasmons de surface ont conduit les physiciens à mettre au point de nouvelles techniques d'observation (en champ proche ou en champ lointain). Selon la méthode choisie, l'image obtenue peut révéler différentes observables physiques associées à l'excitation des plasmons (température, chaleur, intensité du champ proche, ...).

Le tableau I.13 brosse un rapide inventaire des techniques permettant l'observation des plasmons. Dans cette table, nous avons recensé huit techniques différentes. Toutes sont basées sur une mesure directe de l'interaction avec les champs plasmoniques. Seule la méthode utilisant la photomigration moléculaire nécessite un milieu intermédiaire photosensible et donc à même d'enregistrer la carte de l'intensité du champ électrique optique engendré par les nanostructures. Dans ce tableau, nous présentons de manière comparative, pour chacune des techniques, la propriété physique du plasmon mise en jeu, le principe d'acquisition du signal et enfin, leurs contraintes et avantages éventuels. Parmi les méthodes d'imagerie répertoriées à la table I.13, seules la photomigration et les techniques de microscopie confocale (photoluminescence à deux photons - anisotropie de polarisation de fluorescence) répondent à nos exigences. Il s'agit de techniques relativement aisées à mettre en œuvre et qui, par ailleurs, permettent d'observer, de façon non destructive, le champ proche optique pour des objets dont les dimensions varient d'une dizaine à une centaine de nanomètres.

	Microscopie en champ proche (SNOM, PSTM)	Microscopie à Fluorescence [21]	Microscopie en Champ sombre [22-24]
Propriété du plasmon	Les plasmons de surface sont des ondes évanescentes confinées à la surface	Les plasmons de surface interagissent avec les molécules	Les plasmons de surface ont une fréquence de résonance spécifique (couleur)
Principe	Interaction locale à l'aide d'une nano-source : excitation du champ électromagnétique	Caractérisation du transfert d'énergie à partir d'une molécule fluorescente	Détection de la lumière uniquement réémise par l'échantillon.
Contraintes	- faible distance de travail et profondeur de champ faible. - Long temps de balayage	- Résolution spatiale limitée (diffraction) - Problème de photoblanchiment - Information seulement qualitative	- Résolution spatiale limitée (diffraction) - Seulement pour de grosses particules (>50nm)

	Cathodoluminescence [25]	EELS [26,27]	Photoémission électron [28,29]
Propriété du plasmon	Les plasmons de surface sont excités par un faisceau d' électrons incidents. Il en résulte une émission locale de photons .	Les plasmons de surface sont excités par un faisceau d' électrons incidents. La perte d'énergie est mesurée	Les plasmons de surface sont excités par un faisceau lumineux et peuvent induire des phénomènes non linéaires
Principe	Détection de l'émission locale de photons pour un matériau soumis à un bombardement d'électrons	Exposition à un faisceau d'électrons et analyse de la perte d'énergie après interaction avec la surface	Détection des électrons secondaires émis lors de l'absorption de photons par une surface.
Contraintes	- Travail sous ultravide - Technique destructive	- Travail sous ultravide - Technique destructive	- Travail sous ultravide

	Microscopie confocale (TPL [30-35] - FPA [36,37])	Photomigration [38-41]
Propriété du plasmon	Les plasmons de surface peuvent induire des phénomènes non linéaires et une dissipation d'énergie	Les plasmons de surface peuvent induire des réactions photochimiques
Principe	Détection de la luminescence : carte du champ (TPL) Détection de la fluorescence : carte de température (FPA)	Observation du déplacement d'un composé photosensible
Avantages	- Absence de pointe de balayage	- Résolution adaptée de 50 nm

Fig I. 13 : Tableau récapitulatif des diverses techniques d'imagerie du champ proche.

Dans ce travail de thèse, nous étudions les propriétés optiques de nanostructures plasmoniques auto-assemblées en surface. Ce travail s'inscrit dans un projet de recherche plus général qui vise à contrôler les propriétés du confinement de la lumière dans des dimensions ultimes à partir d'entités métalliques issues de la chimie colloïdale. La cristallinité exceptionnelle de ces objets donne naissance à des résonances plasmons de meilleure qualité que celles obtenues par lithographie électronique. En assemblant ces objets sur des surfaces diélectriques, nous espérons donc obtenir des effets plasmoniques inédits grâce au couplage plus efficace des entités en présence. Les applications de telles superstructures, réalisées par auto-assemblage ou assemblage sous pointe, sont multiples et couvrent différents domaines tels que les résonances de Fano [42], les capteurs pour la chimie ou la biologie [43-45], le transfert d'information optique entre modes plasmons et molécules [46], ou encore l'amélioration des nano-antennes optiques [47].

Dans ce contexte, mon travail de thèse est organisé en cinq chapitres décrits de la façon suivante.

Le **chapitre II** est consacré aux objets colloïdaux étudiés dans ce mémoire. Il s'agit d'objets isolés (des bâtonnets et des prismes d'or), ou auto-assemblés (des réseaux de chaînes de particules d'or). Pour chacune de ces entités, nous décrivons la méthodologie suivie pour leur fabrication ainsi que leurs caractéristiques qui ont essentiellement été déterminées par spectroscopie UV/Visible et par microscopie électronique. Une fois les réseaux branchés de particules d'or assemblés, notre défi consiste à les déposer sur des substrats solides. Ce travail est développé au **chapitre III**. A partir d'un bilan des forces assurant la cohésion au sein de ces superstructures, nous proposerons différentes approches basées sur un contrôle physique et/ou chimique du dépôt. Pour chacune des stratégies élaborées, nous décrivons le protocole expérimental, puis nous présenterons et interpréterons les résultats obtenus. Au terme de ce chapitre, nous annoncerons la méthode retenue et rappellerons les caractéristiques des structures déposées à partir de celle-ci. Après la fabrication, l'organisation, et le dépôt de nos objets plasmoniques, nous étudions leurs propriétés optiques. Le **chapitre IV** décrit de manière détaillée l'application de la technique de photomigration moléculaire à l'étude de la plasmonique. Cette méthode indirecte, développée depuis de nombreuses années à l'université de Troyes par R. Bachelot et J. Plain, est appliquée dans ce travail de thèse à l'étude de systèmes colloïdaux décrit dans le second chapitre. Nous montrerons que ces objets ont la capacité de confiner et d'exalter le champ proche optique en leur voisinage. Finalement, ces mesures sont complétées dans le **chapitre V**, par deux méthodes d'imagerie optiques directes

(qui ne passent pas par une mesure de topographie AFM). Ces techniques, dites à sondes virtuelles, sont d'une part la photoluminescence à deux photons (TPL) et, d'autre part, l'anisotropie de polarisation de fluorescence (FPA). Nous montrerons que l'interprétation des cartes obtenues par l'une ou l'autre des deux méthodes, conduit à proposer des applications différentes et spécifiques aux objets étudiés.

I.3 Références

- [1] Barnes, W.L., Dereux, A., Ebbesen, T.W., Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* **424** (6950), 824-830 (2003).
- [2] Kelly, K.L., Coronado, E., Zhao, L.L., Schatz, G.C., The Optical Properties of Metal Nanoparticles : The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B* **107** (3), 668-677 (2002).
- [3] Schuller, J.A., Barnard, E.S., Cai, W., Jun, Y.C. *et al.*, Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature Materials* **9** (3), 193-204 (2010).
- [4] Krenn, J.R., *et al.*, Non diffraction-limited light transport by gold nanowires. *Europe Physics Letters* **60** (5), 663 (2002).
- [5] Salerno, M., Krenn, J.R., Hohenau, A., Ditlbacher, H. *et al.*, The optical near-field of gold nanoparticle chains. *Optics Communications* **248** (4-6), 543-549 (2005).
- [6] Weeber, J.C., Krenn, J.R., Dereux, A., Lamprecht, B. *et al.*, Near-field observation of surface plasmon polariton propagation on thin metal stripes. *Physical Review B* **64** (4), 045411 (2001).
- [7] Juan, M.L., Righini, M., Quidant, R., Plasmon nano-optical tweezers. *Nature Photonics* **5** (6), 349-356 (2011).
- [8] Maier, S.A., Brongersma, M.L., Kik, P.G., Meltzer, S. *et al.*, Plasmonics—A Route to Nanoscale Optical Devices. *Advanced Materials* **13** (19), 1501-1505 (2001).
- [9] Girard, C., Dereux, A., Optical spectroscopy of a surface at the nanometer scale: A theoretical study in real space. *Physical Review B* **49** (16), 11344 (1994).
- [10] Bohren, C.F., Huffman, D.R., Absorption and Scattering of Light by Small Particles. *Wiley Interscience : New York* (1983).
- [11] Dujardin, E., Girard, C., Handbook of Nanophysics, Nanoparticles and Quantum Dots. *CRC Press* **chap 27** (2010).
- [12] Johnson, P.B., Christy, R.W., Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B* **6** (12), 4370 (1972).

- [13] Draine, B.T., The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. *The Astrophysical Journal* **333**, 848-872 (1988).
- [14] Murray, W.A., Barnes, W.L., Plasmonic Materials. *Advanced Materials* **19** (22), 3771-3782 (2007).
- [15] Lin, S., Li, M., Dujardin, E., Girard, C. *et al.*, One-Dimensional Plasmon Coupling by Facile Self-Assembly of Gold Nanoparticles into Branched Chain Networks. *Advanced Materials* **17** (21), 2553-2559 (2005).
- [16] Bonell, F., Sanchot, A., Dujardin, E., Pechou, R. *et al.*, Processing and near-field optical properties of self-assembled plasmonic nanoparticle networks. *The Journal of Chemical Physics* **130** (3), 034702 (2009).
- [17] Girard, C., Dujardin, E., Li, M., Mann, S., Theoretical Near-Field Optical Properties of Branched Plasmonic Nanoparticle Networks. *Physical Review Letters* **97** (10), 100801 (2006).
- [18] Girard, C., Dujardin, E., Baffou, G., Quidant, R., Shaping and manipulation of light fields with bottom-up plasmonic structures. *New Journal of Physics* **10** (10), 105016 (2008).
- [19] Pohl, D.W., Denk, W., Lanz, M., Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$. *Applied Physics Letters* **44** (7), 651-653 (1984).
- [20] Dawson, P., de Fornel, F., Goudonnet, J.P., Imaging of surface plasmon propagation and edge interaction using a photon scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters* **72** (18), 2927 (1994).
- [21] Ditlbacher, H., Krenn, J.R., Felidj, N., Lamprecht, B. *et al.*, Fluorescence imaging of surface plasmon fields. *Applied Physics Letters* **80** (3), 404-406 (2002).
- [22] Mock, J.J., Barbic, M., Smith, D.R., Schultz, D.A. *et al.*, Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics* **116** (15), 6755-6759 (2002).
- [23] Mock, J.J., Smith, D.R., Schultz, S., Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles. *Nano Letters* **3** (4), 485-491 (2003).
- [24] Sönnichsen, C., Plasmons in metal nanostructures *PhD thesis, München* (2001).
- [25] Yamamoto, N., Araya, K., Garc, iacute *et al.*, Photon emission from silver particles induced by a high-energy electron beam. *Physical Review B* **64** (20), 205419 (2001).
- [26] Bosman, M., *et al.*, Mapping surface plasmons at the nanometre scale with an electron beam. *Nanotechnology* **18** (16), 165505 (2007).
- [27] Nelayah, J., Kociak, M., Stephan, O., Garcia de Abajo, F.J. *et al.*, Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle. *Nature Physics* **3** (5), 348-353 (2007).

- [28] Douillard, L., Charra, F., Fiorini, C., Adam, P.M. *et al.*, Optical properties of metal nanoparticles as probed by photoemission electron microscopy. *Journal of Applied Physics* **101** (8), 083518-083515 (2007).
- [29] Douillard, L., Charra, F., Korczak, Z., Bachelot, R. *et al.*, Short Range Plasmon Resonators Probed by Photoemission Electron Microscopy. *Nano Letters* **8** (3), 935-940 (2008).
- [30] Ghenuche, P., Cherukulappurath, S., Taminiau, T.H., van Hulst, N.F. *et al.*, Spectroscopic Mode Mapping of Resonant Plasmon Nanoantennas. *Physical Review Letters* **101** (11), 116805 (2008).
- [31] Ghenuche, P., *et al.*, Mode mapping of plasmonic stars using TPL microscopy. *New Journal of Physics* **10** (10), 105013 (2008).
- [32] Imura, K., Nagahara, T., Okamoto, H., Plasmon Mode Imaging of Single Gold Nanorods. *Journal of the American Chemical Society* **126** (40), 12730-12731 (2004).
- [33] Imura, K., Nagahara, T., Okamoto, H., Photoluminescence from gold nanoplates induced by near-field two-photon absorption. *Applied Physics Letters* **88** (2), 023104-023103 (2006).
- [34] Okamoto, H., Imura, K., Near-field optical imaging of enhanced electric fields and plasmon waves in metal nanostructures. *Progress in Surface Science* **84** (7-8), 199-229 (2009).
- [35] ten Bloemendal, D., Ghenuche, P., Quidant, R., Cormack, I. *et al.*, Local Field Spectroscopy of Metal Dimers by TPL Microscopy. *Plasmonics* **1** (1), 41-44-44 (2006).
- [36] Baffou, G., Girard, C., Quidant, R., Mapping Heat Origin in Plasmonic Structures. *Physical Review Letters* **104** (13), 136805 (2010).
- [37] Baffou, G., Kreuzer, M.P., Kulzer, F., Quidant, R., Temperature mapping near plasmonic nanostructures using fluorescence polarization anisotropy. *Optics Express* **17** (5), 3291-3298 (2009).
- [38] Hubert, C., Bachelot, R., Plain, J., Kostcheev, S. *et al.*, Near-Field Polarization Effects in Molecular-Motion-Induced Photochemical Imaging. *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (11), 4111-4116 (2008).
- [39] Hubert, C., Fiorini-Debuisschert, C., Rocha, L., Raimond, P. *et al.*, Spontaneous photoinduced patterning of azo-dye polymer films: the facts. *Journal of the Optical Society of America B* **24** (8), 1839-1846 (2007).
- [40] Hubert, C., Rumyantseva, A., Lerondel, G., Grand, J. *et al.*, Near-Field Photochemical Imaging of Noble Metal Nanostructures. *Nano Letters* **5** (4), 615-619 (2005).

- [41] Juan, M.L., Plain, J., Bachelot, R., Vial, A. *et al.*, Plasmonic Electromagnetic Hot Spots Temporally Addressed by Photoinduced Molecular Displacement. *The Journal of Physical Chemistry A* **113** (16), 4647-4651 (2009).
- [42] Luk'yanchuk, B., Zheludev, N.I., Maier, S.A., Halas, N.J. *et al.*, The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials. *Nature Materials* **9** (9), 707-715 (2010).
- [43] Berthier, A., Elie-Caille, C., Lesniewska, E., Delage-Mourroux, R. *et al.*, Label-free sensing and atomic force spectroscopy for the characterization of protein–DNA and protein–protein interactions: application to estrogen receptors. *Journal of Molecular Recognition* **24** (3), 429-435 (2011).
- [44] Ndobu-Epoy, J.-P., Lesniewska, E., Guicquero, J.-P., Nano-pH Sensor for the Study of Reactive Materials. *Analytical Chemistry* **79** (19), 7560-7564 (2007).
- [45] Teo, S.L., Lin, V.K., Marty, R., Large, N. *et al.*, Gold nanoring trimers: a versatile structure for infrared sensing. *Optics Express* **18** (21), 22271-22282 (2010).
- [46] Andrew, P., Barnes, W.L., Energy Transfer Across a Metal Film Mediated by Surface Plasmon Polaritons. *Science* **306** (5698), 1002-1005 (2004).
- [47] Mühlischlegel, P., Eisler, H.J., Martin, O.J.F., Hecht, B. *et al.*, Resonant Optical Antennas. *Science* **308** (5728), 1607-1609 (2005).

Chapitre II

Les objets plasmoniques : synthèses et auto-assemblage

L'ingénierie des propriétés optiques des nano-objets métalliques a grandement bénéficié du développement des méthodes de synthèses des nanoparticules, de tailles et de formes aussi bien variées que finement contrôlées. Dans ce chapitre, nous décrirons les objets métalliques que nous avons étudiés en introduisant progressivement une anisotropie de forme. L'anisotropie des modes plasmons qui en résulte sera mise en évidence au travers de spectres d'absorption. Par la suite, nous montrerons, dans le cas particulier de chaînes de particules, que la maîtrise du couplage fort entre les nano-objets ouvre une autre voie de l'ingénierie plasmonique. Néanmoins, les paramètres régissant cette organisation spatiale sont, pour l'heure, moins bien connus que ceux des synthèses de particules. Par conséquent, la fin de ce

chapitre sera consacrée à la présentation de nos tentatives pour optimiser l'auto-assemblage de nanoparticules, en étudiant l'influence de la température et de la nature du solvant.

II.1 Introduction de l'anisotropie dans la forme des nanoparticules métalliques

Au chapitre I, nous avons mentionné l'efficacité particulière de l'excitation des plasmons à la surface de l'or et de l'argent. En règle générale, la synthèse de nanoparticules à partir de ces métaux repose sur la réduction de sels d' $\text{Au}^{(\text{III})}/\text{Au}^{(\text{I})}$ ou d' $\text{Ag}^{(\text{I})}$. La structure cubique face centrée (cfc) des deux métaux nobles conduit, par défaut, à la formation de particules de très haute symétrie (sphérique ou cubique - Fig II.1.d et II.1.g). Par ailleurs, cette structure cfc est propice à la formation de macles, lesquelles mènent à la production de particules décaédriques (Fig II.1.i). La capacité des chimistes à induire une brisure de symétrie lors de la synthèse, est à l'origine de l'émergence de l'anisotropie, laquelle a ouvert la voie à de nouvelles géométries.

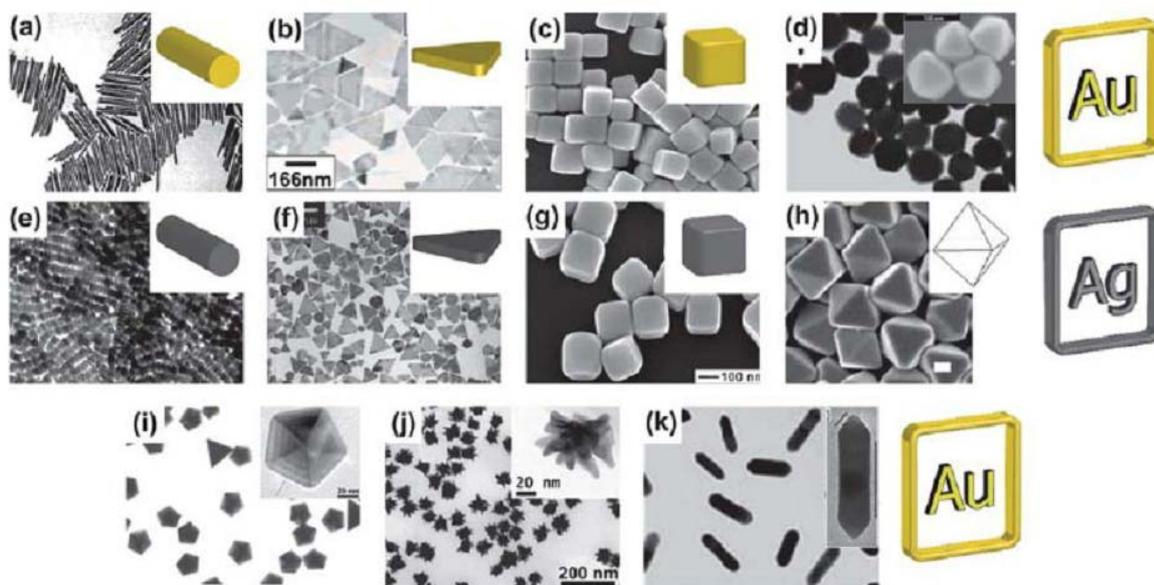


Fig II. 1 : Images MET de particules d'or ou d'argent présentant différentes formes (a, e) bâtonnet, (b, f) triangle, (c, g) cube, (d, h) octaèdre (i) décaèdre (j) étoile, (k) bâtonnet avec des extrémités pointues. Images extraites de la référence *Nanoscale*, **3**, 1304-1315 (2011) [1]

Au cours des vingt dernières années, les chercheurs ont identifié un certain nombre de paramètres permettant de contrôler la morphologie des particules métalliques. Parmi ces derniers nous pouvons citer : la nature des ligands interagissant avec les faces cristallines des particules et/ou stabilisant la solution, le solvant dans lequel est réalisée la synthèse, ou encore la température à laquelle la synthèse est effectuée. [1-3] La figure II.1 brosse un inventaire de différentes géométries pour des particules d'or et d'argent. Dans ce travail de thèse, nous

avons uniquement travaillé avec des nano-objets d'or. En effet, alors que l'argent s'oxyde, l'or est chimiquement inerte, ce qui permet une meilleure stabilité des particules finales.

En examinant de plus près les différentes géométries présentées à la figure II.1, il est possible d'établir des liens entre elles, et ainsi d'expliquer les relations de symétrie d'une morphologie à une autre. Par exemple, une géométrie octaédrique (Fig II.1.h) résulte de celle d'un cube (Fig II.1.g) dont on a tronqué des sommets. En outre, à partir d'un décaèdre (Fig II.1.i), il est possible de générer la formation de bâtonnets (Fig II.1.a) en inhibant la croissance de faces latérales $\{100\}$ au profit des faces $\{111\}$. Dans ce cas, l'inhibiteur de croissance est le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB). De même, dans la symétrie cubique, les prismes (Fig II.1.f) sont formés par ajout de polyvinylpyrrolidone (PVP), lequel inhibe la croissance des faces $\{111\}$. Pour finir, des géométries plus complexes, telles que les étoiles (Fig II.1.j), peuvent également être fabriquées.

L'anisotropie de forme ainsi introduite détermine la symétrie des facettes des nano-objets. Elle se retrouve également dans la symétrie des plasmons de surface et des propriétés optiques des particules. Une illustration probante de cette brisure de symétrie consiste à calculer, suivant le principe développé à la section I.1.1 du chapitre I, le spectre d'extinction de nanoparticules isotropes (sphériques -Fig II.2.A) ou anisotropes (Fig II.2.B-D).

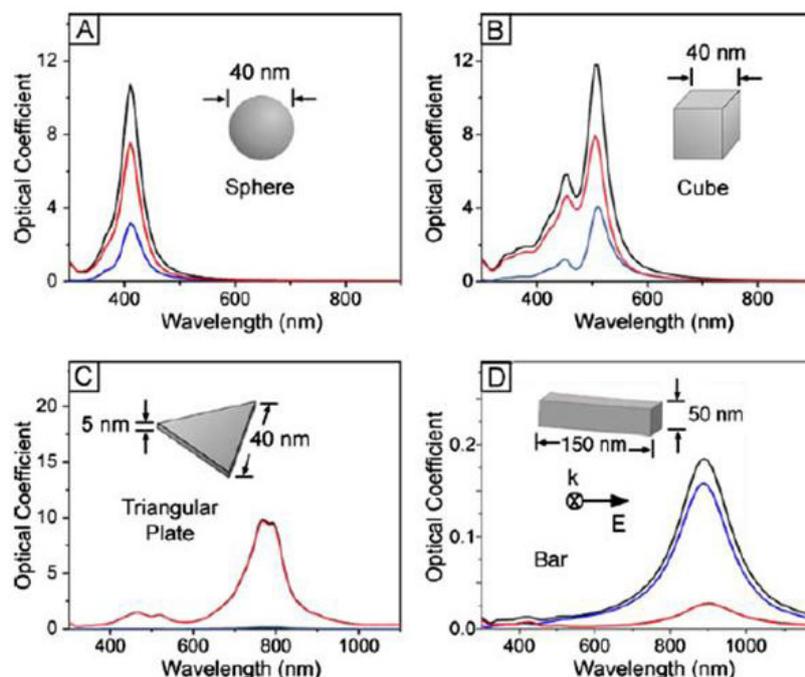


Fig II. 2 : Réponse optique de l'argent dans l'eau pour les différentes formes en utilisant (A) la théorie de Mie ou (B-D) l'approximation des dipôles couplés (DDA). L'absorption est représentée en rouge, la diffusion en bleu et l'extinction en noir. Images extraites de la référence *Plasmonics*, 4, 171-179 (2009). [4]

Alors que les objets sphériques ne présentent qu'un seul mode de résonance (mode dipolaire), ceux de symétrie réduite tels que le cube, le prisme, ou le bâtonnet, révèlent d'autres modes (transverse, longitudinal, multipolaires). Par conséquent, les particules anisotropes présentent une résonance proche de celle d'une sphère de mêmes dimensions à laquelle s'ajoutent d'autres pics de plus basses énergies. Parmi ces résonances, les plus intenses sont celles issues des autres modes dipolaires (par exemple les modes longitudinaux). [4-6]

Ainsi en maîtrisant la forme et les dimensions des objets, il est possible d'ajuster la fréquence de résonance dans le domaine visible et/ou proche infrarouge (Fig II.3). Cette large gamme de fréquences accessibles, permet d'exploiter les propriétés optiques des nanoparticules d'or dans de nombreuses applications.

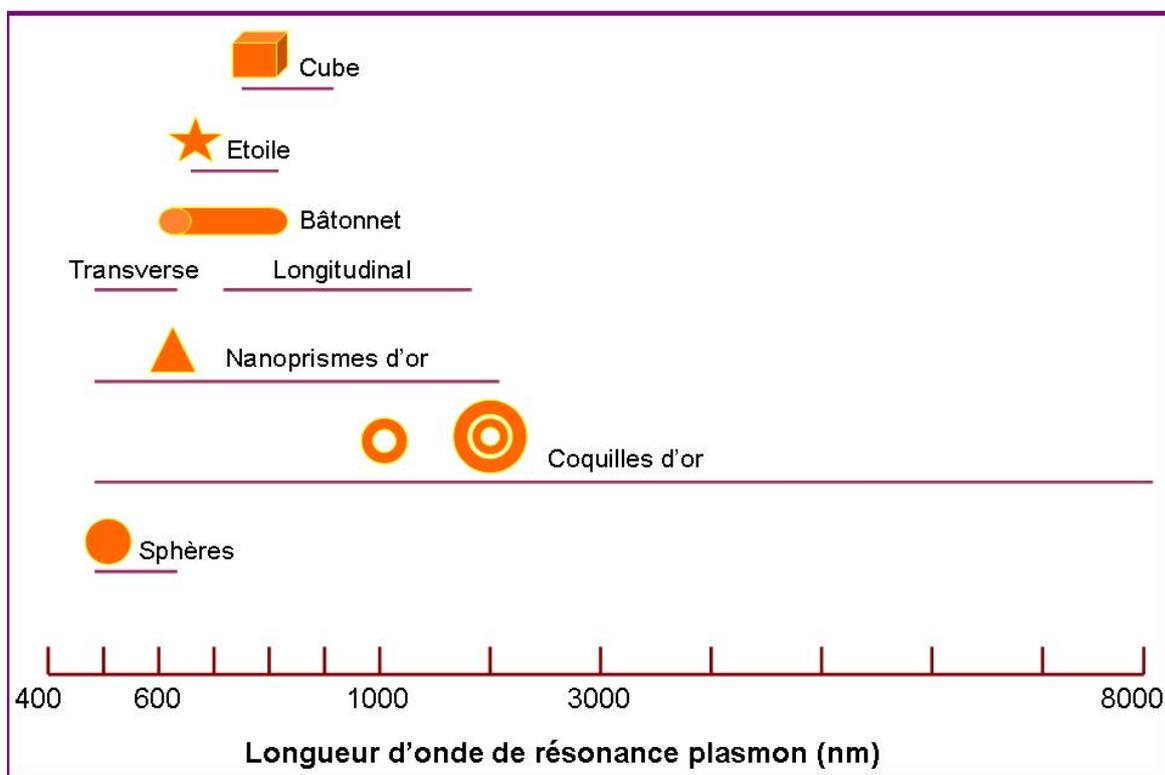


Fig II. 3 : Plages caractéristiques des pics de résonances pour des objets d'or présentant différentes géométries.

L'intensité de la résonance plasmon des particules, combinée à la large gamme de longueurs d'onde accessibles, en font de parfaits détecteurs/marqueurs chimiques ou biologiques. [7,8] Par ailleurs, leur sensibilité est telle qu'elle permet jusqu'à la détection de molécules uniques. [9] L'or est un matériau très prisé dans le domaine médical, en raison de sa biocompatibilité, et de sa non-toxicité. Parmi les applications, nous pouvons citer le traitement du cancer par hyperthermie, lequel repose sur l'élévation local de température induit à la résonance

plasmon. [10] Enfin, la fonctionnalisation des nanoparticules d'or permet de synthétiser des molécules actives dont les chimistes déterminent le rôle spécifique. Cette spécificité est par exemple utilisée afin de délivrer des médicaments (ou des petites molécules de types protéines, peptides...) à des cellules cibles. [11]

Les modes dipolaires et multipolaires se distinguent également par la répartition spatiale de l'intensité du champ électromagnétique au voisinage des nano-objets (Fig II.4).

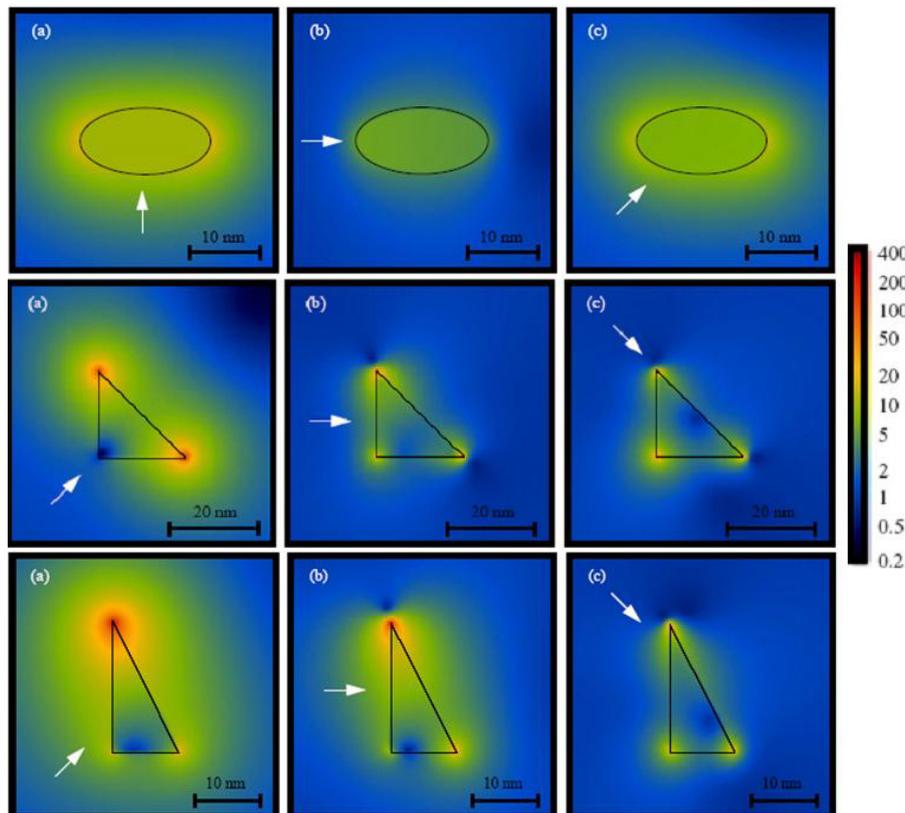


Fig II. 4 : Illustration de la répartition spatiale de l'intensité du champ électromagnétique suivant la forme des objets, leur dimension, la longueur d'onde appliquée et la polarisation incidente (flèche blanche). Images extraites de la référence *Opt. Express*, **6**, 213-219 (2000). [12]

La figure II.4 présente la carte de l'amplitude du champ électrique optique au travers de barreaux de sections elliptiques et triangulaires. La comparaison des trois cartes (a) illustre clairement le confinement du champ en présence de pointes (triangles vs disques). En outre, au sein d'une même géométrie (triangles) la position des points d'intensité maximum varie avec la géométrie particulière des objets (triangles isocèles vs rectangle simple). Enfin, la polarisation de la lumière incidente est un autre élément dont il faut tenir compte. En effet suivant son orientation, des modes plasmoniques différents sont préférentiellement excités. Par conséquent, la répartition spatiale ainsi que l'intensité du champ proche au voisinage des objets peuvent être modulées en faisant varier ce paramètre physique. [5,12-15]

La polarisation est un degré de liberté important à contrôler pour le confinement et le guidage de la lumière dans des dispositifs plasmoniques sub-longueur d'onde. [16-18] Ceci est d'autant plus crucial dans les travaux s'intéressant au traitement optique de l'information. Dans la mesure où ce domaine représente le contexte très large dans lequel s'inscrit ce travail de thèse, une attention toute particulière sera portée à ce paramètre.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, aux nanoparticules isotropes d'or. Par la suite, nous avons synthétisé des objets anisotropes possédant des propriétés bien spécifiques, les nanobâtonnets d'or et les nanoprismes d'or. Pour finir, nous avons exploré le couplage entre les objets au travers d'objets auto-assemblés, des réseaux de chaînes de particules d'or, ou simplement couplés en surface (bâtonnets). Pour chacun d'entre eux, nous présenterons le protocole expérimental suivi pour leur fabrication et détaillerons leurs caractéristiques (spectres, dimensions).

II.2 Les nanoparticules d'or

Aujourd'hui la synthèse des nanoparticules d'or est parfaitement maîtrisée, et permet d'obtenir des objets aux dimensions contrôlées avec une parfaite monodispersité.[19,20]

II.2.1 La synthèse selon Turkevich

Cette méthode standard est couramment utilisée. Elle consiste à réduire un sel d'or ($\text{HAu}^{(\text{III})}\text{Cl}_4$) à l'aide de citrate. Ce dernier joue à la fois le rôle de réducteur et de stabilisant. En effet, il forme une couche à la surface des particules qui les protège et les empêche, par répulsion électrostatique, de s'agréger. Brièvement, la synthèse repose sur l'injection rapide d'une solution de citrate dans une solution de HAuCl_4 en ébullition, et agitée en permanence. [20] Tous les germes sont formés en même temps, et croissent jusqu'à épuisement du sel d'or. Les particules obtenues sont donc parfaitement monodisperses. Le diamètre de ces objets est déterminé par le rapport entre la quantité de citrate et celle du sel d'or. A titre d'exemple, plus la quantité de citrate introduite est faible, et plus le diamètre final des particules est important. Par ailleurs, la quantité de sel fixe le nombre de germes, autrement dit la concentration finale de la solution en particules.

Protocole expérimental

Dans un premier temps, une solution de sel d'or est réalisée en mélangeant 0,06g de sel d'or (HAuCl) avec 180mL d'eau désionisée. Elle est placée dans un ballon bicol, préalablement

décapé à l'eau régale ($\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 3 : 1$). La solution est agitée en permanence et portée à reflux. Une solution de citrate (0,2388g de citrate de sodium dans 20mL d'eau) est alors rapidement ajoutée par la seconde entrée du ballon. Un changement de couleur de la solution, du jaune au bleu foncé est observé, tandis que le reflux est poursuivi durant 15 minutes. La solution finale prend alors une coloration rouge foncée. Elle est ensuite naturellement refroidie, à température ambiante, et conservée à 4°C.

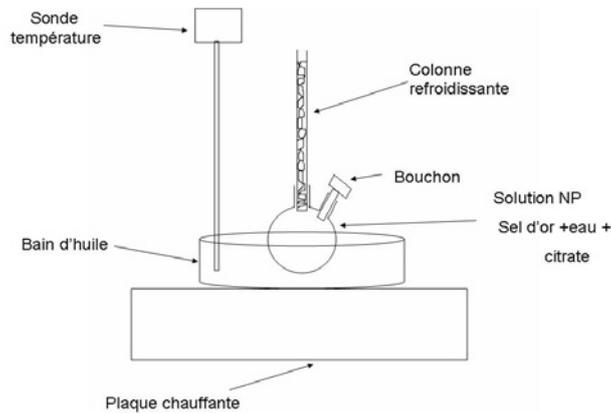


Fig II. 5 : Schéma du montage pour la synthèse des particules.

II.2.2 Dimensions, monodispersité et concentration

La caractérisation morphologique et structurale des objets, ainsi que leur monodispersité dans la solution sont obtenues à partir d'une étude systématique sur des images réalisées au microscope électronique à transmission. Pour nos échantillons, le diamètre moyen des nanoparticules est de : $D = 11,8 \pm 1$ nm.

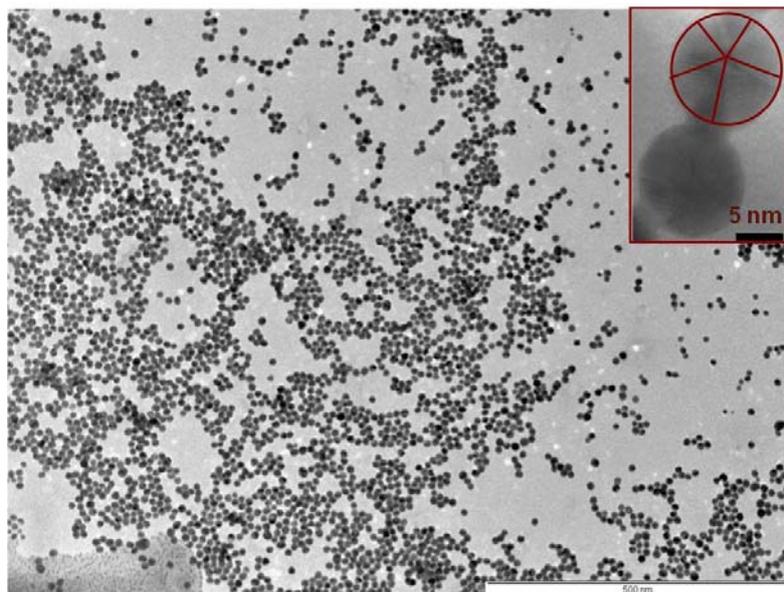


Fig II. 6 : Image MET typique obtenue pour une solution de nanoparticules synthétisées dans les proportions, et suivant la méthode détaillée plus haut. L'encart représente une image MET à fort grandissement de deux particules décaédriques. [20,21]

Connaissant la masse molaire du sel d'or ($M_{\text{HAuCl}_4} = 340\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), il est possible d'estimer la concentration en particules par litre de solution. Pour se faire, il est nécessaire de poser certaines hypothèses.

Tout d'abord, nous supposons que tout le sel d'or a été entièrement réduit en $\text{Au}^{(0)}$, lequel est présent dans les particules. En outre, nous supposons que la centrifugation (éventuellement effectuée en fin de synthèse) n'entraîne aucune perte. Dans ce cas,

$$\frac{m_{\text{HAuCl}_4}}{M_{\text{HAuCl}_4}} = n_{\text{HAuCl}_4} = n_{\text{Au-Total}} \quad (\text{II.1})$$

où m_{HAuCl_4} , M_{HAuCl_4} et n_{HAuCl_4} sont respectivement la masse, la masse molaire et la quantité molaire du sel d'or. $n_{\text{Au-Total}}$ représente le nombre total d'atomes d'or présents dans la solution.

Ensuite, nous considérons que la densité de l'or constituant les particules $d_{\text{Au-NP}}$ est équivalente à celle de l'or massif $d_{\text{Au-Bulk}}$.

$$\begin{aligned} d_{\text{Au-NP}} &= d_{\text{Au-Bulk}} \\ \rho_{\text{Au-NP}} &= \rho_{\text{Au-Bulk}} \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

où d et ρ sont respectivement la densité et la masse volumique, de l'or des particules (Au-NP), ou de l'or massif (Au-Bulk).

Dans ce cas :

$$m_{\text{Au-NP}} = \rho_{\text{Au-NP}} \times V_{\text{NP}} = \rho_{\text{Au-Bulk}} \times V_{\text{NP}} \quad (\text{II.3})$$

$$V_{\text{NP}} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{NP}}^3 \quad (\text{II.4})$$

où $m_{\text{Au-NP}}$ est la masse d'une particule d'or de rayon r_{NP} , et de volume V_{NP} .

A partir de l'équation (II.3) et de la définition de la quantité molaire, il vient :

$$n_{\text{Au-NP}} = \frac{m_{\text{Au-NP}}}{M_{\text{Au}}} = \frac{\rho_{\text{Au-NP}}}{M_{\text{Au}}} \times V_{\text{NP}} \quad (\text{II.4})$$

où M_{Au} représente la masse molaire de l'or massif et $n_{\text{Au-NP}}$ correspond au nombre d'atomes d'or (supposé constant et identique) dans une particule.

En combinant les équations (II.1) et (II.4), il est possible de déterminer le nombre total de particules présentes dans le volume de départ (équivalent à celui final) :

$$N_{\text{NP}} = \frac{n_{\text{Au-Total}}}{n_{\text{Au-NP}}} \quad (\text{II.5})$$

A partir de cette quantité, la concentration finale de la solution peut être déduite :

$$C = \frac{N_{NP}}{V} \quad (\text{II.6})$$

où V représente le volume total de la solution.

En reprenant les valeurs établies dans le protocole expérimental, nous avons déterminé la concentration de la solution : $C = 7.8 \times 10^{15}$ particules / L .

II.2.3 Coefficient d'extinction

Le principe de la spectrophotométrie UV/Visible consiste à déterminer l'atténuation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde λ , qui traverse une solution de concentration C, sur une longueur \mathcal{L}

A partir de la loi de Beer-Lambert, il est alors possible d'établir le spectre d'absorbance de la solution :

$$A_{\lambda} = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon_{\lambda} C \mathcal{L} \quad (\text{II.7})$$

où ϵ_{λ} est le coefficient d'extinction, \mathcal{L} représente la longueur du chemin optique et C symbolise la concentration de la solution étudiée.

Pour des nanoparticules d'or de diamètre compris entre 10nm et 20 nm, l'absorbance décroît continument dans le domaine visible à l'exception d'un pic, lequel constitue la signature de la résonance plasmon. La longueur d'onde centrale de celle-ci est de 520nm (Fig II.7).

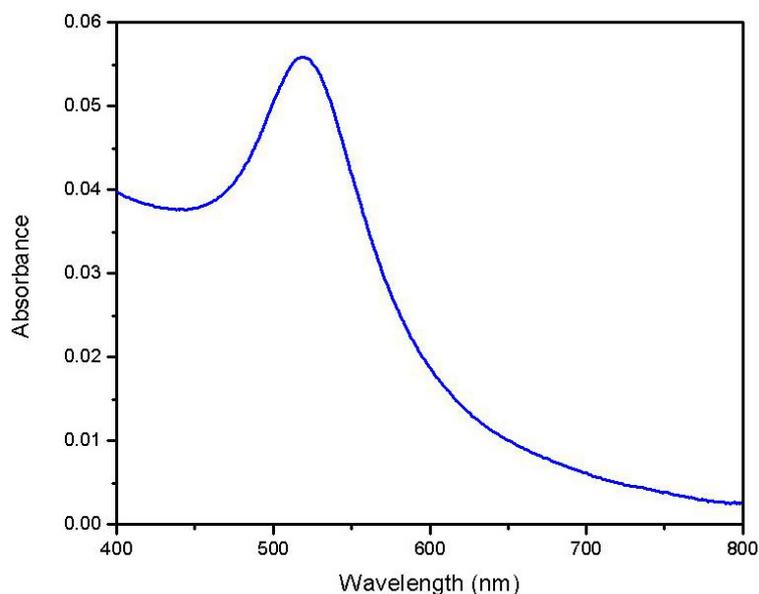


Fig II. 7 : Spectre d'absorption typique obtenu pour la solution de nanoparticules.

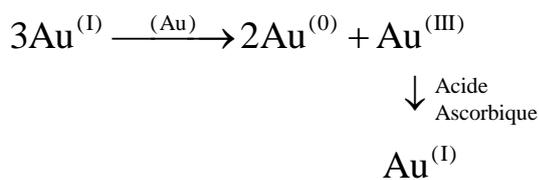
En se basant sur la relation (II.7) et le spectre II.7, il est possible de déterminer le coefficient d'extinction de notre solution à la résonance plasmon : $\varepsilon_{\lambda_{\max}} = 7.2 \times 10^{-18} \text{ L.part}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

II.3 Les nanobâtonnets d'or

II.3.1 La synthèse : croissance à partir de germes

La synthèse des bâtonnets utilisés dans nos travaux est une variante de celle développée par C. Murphy [22,23], mise au point par J. Sharma au CEMES. Elle se décompose en deux étapes distinctes (Fig II.8). La première correspond à la nucléation de nanoparticules d'or de 3-4nm de diamètre, par réduction forte du sel d'or (HAuCl_4) avec du borohydrure de sodium (NaBH_4). Ces germes sont généralement maclés en cinq monocristaux présentant des faces {100} et {111}. Ils sont ensuite injectés dans une solution de croissance qui comprend un réducteur faible (acide ascorbique), un sel d'or (HAuCl_4), et un inhibiteur de croissance (le bromure de cetyltriméthylammonium - CTAB). L'acide ascorbique pré réduit $\text{Au}^{(\text{III})}$ en $\text{Au}^{(\text{I})}$, lequel subi une réduction auto-catalytique à la surface du métal.

Une représentation schématique de ce mécanisme est la suivante :



Le bromure de cetyltriméthylammonium a une affinité particulière pour les faces {100}, où il s'adsorbe préférentiellement en formant une monocouche compacte. Cette répartition du CTAB induit un ralentissement de la croissance des faces {100} relativement à celles {111}, suivant les faces latérales de la nanoparticule maclée. La brisure de symétrie des germes est amplifiée et conduit à la formation de bâtonnets cristallins (Fig II.8). [24]

En fin de synthèse, la suspension contient 10-20% de bâtonnets. Les autres sous-produits, comme, par exemple, des nanoparticules sphériques ou des plaquettes, sont éliminés par centrifugations/décantations successives.

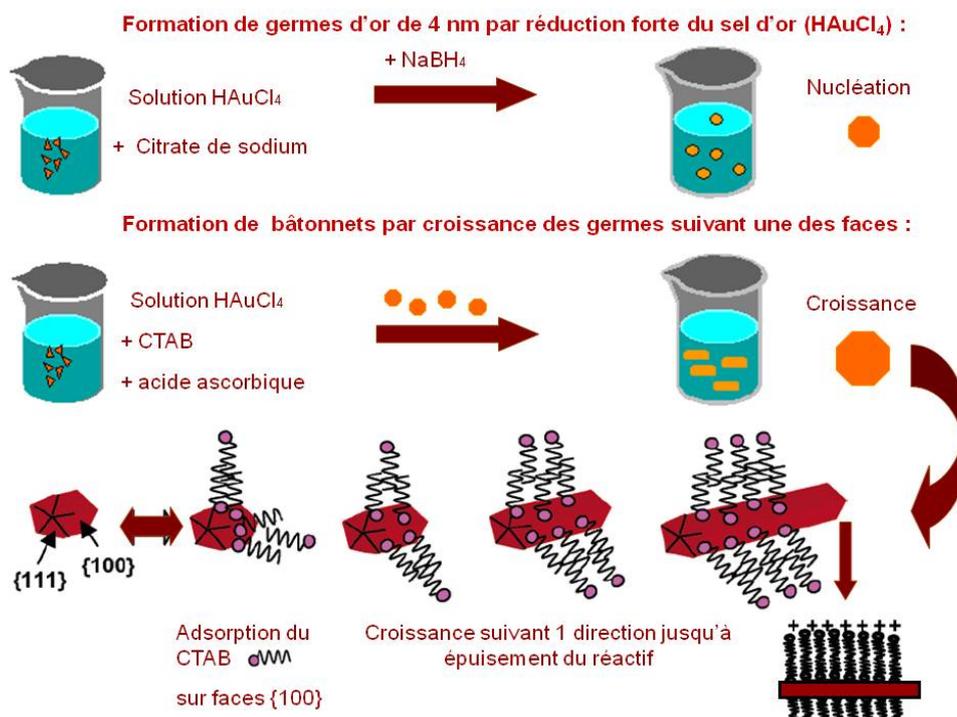


Fig II. 8 : Schéma représentant la synthèse des nanobâtonnets en trois étapes. Images extraites de la référence *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13857-13870 (2005). [23]

Protocole expérimental :

Dans un premier temps, la solution des germes est réalisée. 0.3mL de citrate de sodium à 0.025M est ajouté à un mélange de 5 mL de sel d'or à 0.5mM et de 14.8mL d'eau désionisée. La solution est agitée pendant une minute avant d'y injecter 0.5mL de borohydrure de sodium à 0.1M, refroidi dans de la glace. Le mélange est alors remué à 700rpm durant deux minutes, avant d'être laissé au repos durant trois heures.

Par la suite, la solution de croissance est préparée. Cette dernière consiste en un mélange de 200mL de solution de CTAB à 0.15M, avec 200mL de sel d'or à 0.5mM.

La synthèse des bâtonnets nécessite l'élaboration de trois solutions successives, chacune servant en partie à la confection de la suivante. Ces dernières, agitées en permanence, sont utilisées le plus rapidement possible, une fois préparées. La solution A est un mélange de 20mL de solution de croissance et de 0.16mL d'acide ascorbique à 0.1M. La solution B contient 50mL de solution de croissance et 0.5mL d'acide ascorbique à 0.1M. Pour finir, la solution C comprend 200mL de solution de croissance et 3mL d'acide ascorbique à 0,1M. Tout d'abord, 2mL de solution de germes est ajouté à la solution A. 5mL de ce mélange est ensuite incorporé dans la solution B, dont la totalité de la solution est ajoutée à la solution C. Cette solution finale est conservée durant douze heures.

Pour collecter les bâtonnets, la solution est purifiée, au moyen de trois centrifugations successives à 3000rpm et durant vingt minutes. A chaque centrifugation, les bâtonnets sont

redispersés dans 20mL d'eau désionisée. La purification permet d'augmenter le pourcentage de bâtonnets obtenus, par rapport aux autres structures également présentes en solution.

II.3.2 Caractérisation au microscope électronique à transmission (MET)

Comme pour les nanoparticules, une caractérisation est effectuée au MET afin d'évaluer la structure et la poly-dispersité des objets synthétisés. Par ailleurs, une analyse statistique des images MET permet d'établir leurs dimensions moyennes. Dans le cadre de cette étude, les dimensions typiques des bâtonnets sont respectivement une longueur de $400\text{nm} \pm 50\text{nm}$ ou de $200\text{nm} \pm 50\text{nm}$, et une largeur de $20\text{nm} \pm 1\text{nm}$. Ces dimensions indiquent un rapport d'aspect

$\left(r = \frac{\text{longueur}}{\text{largeur}} \right)$ de $r=20$ ou $r=10$ dans le cas de nos objets.

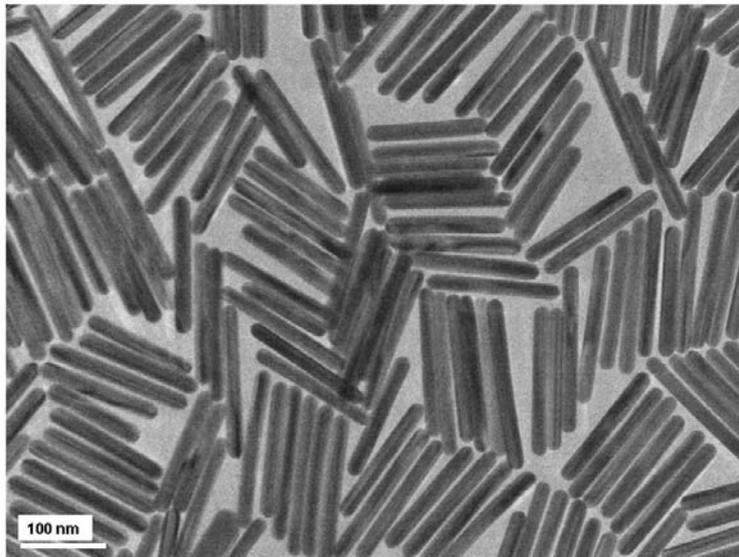


Fig II. 9 : Image MET caractéristique obtenue pour une solution de bâtonnets de 200nm de long synthétisés suivant la méthode détaillée plus haut. [22]

II.3.3 Caractérisation par spectroscopie UV/visible

Le spectre obtenu pour les bâtonnets les plus longs présente typiquement deux pics de résonance (Fig II.10). Le premier pic, situé à 520nm, correspond au mode transverse. Le mode longitudinal est représenté par un pic, situé au-delà de 900nm. Des études ont montré que plus le rapport d'aspect est élevé, et plus le mode longitudinal est décalé vers les grandes longueurs d'onde. [22,23]

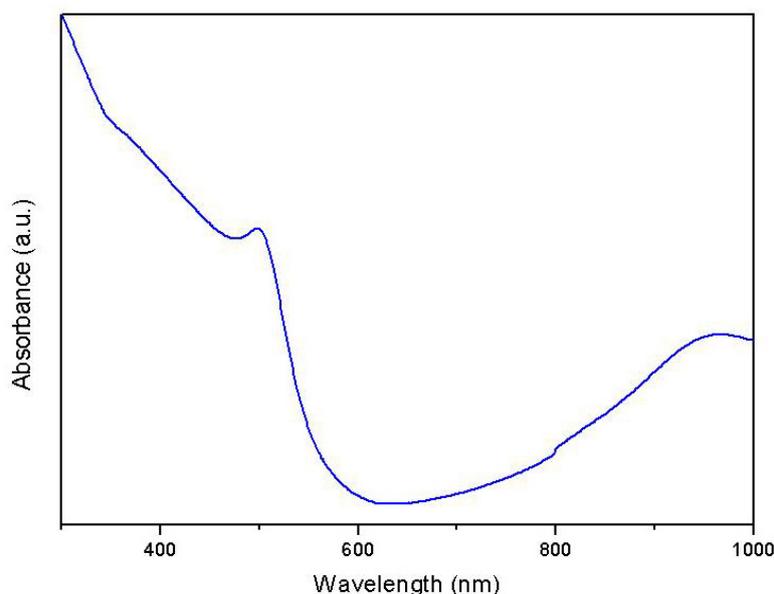


Fig II. 10 : *Spectre d'absorption obtenu pour la solution de nanobâtonnets de 400nm de long.*

II.4 Les nanoprismes d'or

II.4.1 La synthèse :

Les prismes d'or présentent une géométrie très distincte de celle des bâtonnets. La réponse spectrale et la répartition spatiale des modes plasmoniques (Fig II.4) qui en résulte, ont été prédites [5,15] et partiellement observées. [25] Une des particularités de ces objets est de permettre l'étude des modes multipolaires. Les méthodes de synthèse exposées jusqu'à ce jour ne sont pas idéales, en raison de leur complexité et de la présence d'autres particules en solution. [25-27]

La synthèse des nanoprismes utilisée dans notre étude est un travail original de J. Sharma, post-doctorant travaillant avec E. Dujardin dans le cadre du projet ERC-COMOSYEL. Il a mis au point une méthode en une seule étape, permettant d'obtenir des nanoprismes triangulaires d'or dont les dimensions latérales varient entre 300nm et 800nm, avec deux épaisseurs possibles de 20nm ou 40nm. [28] Brièvement, cette méthode réalisée à température ambiante, repose sur une augmentation contrôlée du pH d'une solution aqueuse contenant des ions halogénures, un sel d'or, et du polyvinylpyrrolidone (PVP). Le PVP est utilisé à la fois en tant que réducteur et comme stabilisant. En outre, le choix de l'halogénure permet de moduler la taille et l'épaisseur des prismes.

Protocole expérimental :

La méthode repose sur la réduction lente du sel d'or par le PVP, en présence d'iodure de potassium (KI). Le recours à un tel additif permet d'obtenir une proportion de prismes

excédant 90%, par rapport aux particules sphériques. La réaction avec le KI est induite par l'ajout de 200 μL de soude (NaOH) à 1M au mélange réactionnel constitué de 300 μL de KI à 0,1 M, de 300 μL de nitrate de sodium (NaNO_3) à 0,1 M, et d'un mélange de sel d'or et de PVP (1 :40). Le volume total est ensuite ajusté à 210mL, en complétant avec de l'eau désionisée. L'ensemble du processus est très dépendant du pH, et une variation de ce paramètre donne lieu à des objets de différentes dimensions et/ou formes. Par exemple, pour une augmentation soudaine du pH supérieure à 5, les objets formés sont des particules sphériques, indépendamment de la présence d'autres additifs. Une fois le pH ajusté, le mélange réactionnel est agité lentement, puis maintenu au repos pendant 18 h. Le temps de repos constitue l'élément clé permettant de contrôler les dimensions latérales des prismes. Après ce délai, les prismes peuvent être recueillis au fond du récipient. Aucune autre étape de purification n'est nécessaire.

II.4.2 Caractérisation au microscope électronique à transmission (MET)

La structure et la morphologie des objets sont étudiées au MET. La méthode de synthèse décrite plus haut permet d'obtenir des prismes de différentes formes géométriques, dont la dimension latérale est de $450\text{nm} \pm 150\text{nm}$, avec une épaisseur de 20nm. Parmi les formes observées nous pouvons citer : les triangles, les triangles tronqués, les hexagones, ou encore les disques.

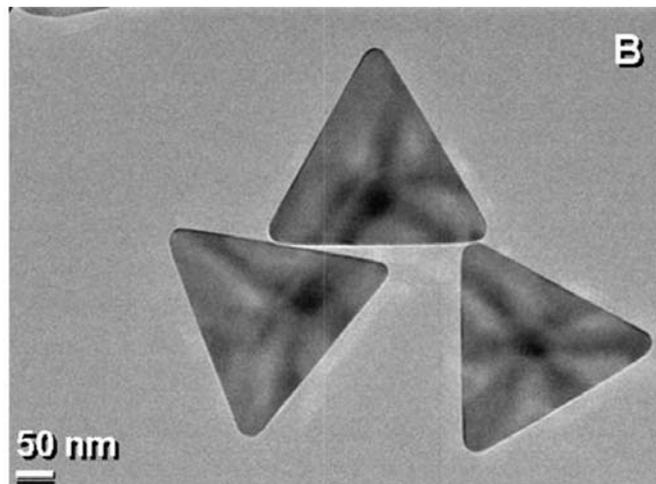


Fig II. 11 : Image MET de prismes triangulaires de petites dimensions latérales. [28]

II.4.3 Caractérisation par spectroscopie UV/visible

Le spectre d'absorption obtenu pour les prismes peut être typiquement divisé en trois régions (Fig II.12). Les régions notées I et III sur la courbe rouge du graphe II.12, correspondent respectivement à la résonance dipolaire des prismes dans le plan (au-delà de 1200nm), et perpendiculairement à celui-ci (525nm). Il est à noter que la résonance à 525nm coïncide avec

le mode plasmon de particules sphériques de 20nm, dont le spectre est représenté par la courbe noire. Pour finir, la région II a été attribuée à la résonance quadrupolaire des prismes. Son pic est situé à une longueur d'onde de 850nm. Les prismes dont les dimensions latérales sont comprises entre 100nm et 400nm affichent un spectre d'absorption, dont les pics de résonance dipolaire sont distribués du domaine du proche infra rouge à celui de l'infra rouge (courbe rouge). Dans notre étude, les prismes ont des dimensions latérales variant entre 580nm et 750nm. Le spectre qui leur est associé présente seulement une large bande d'absorption, comprise entre 600nm et 1400nm (courbe bleue). La raison pour laquelle on ne distingue pas les différents pics, provient très probablement de la présence de différents degrés de troncutures dans le mélange de prismes.

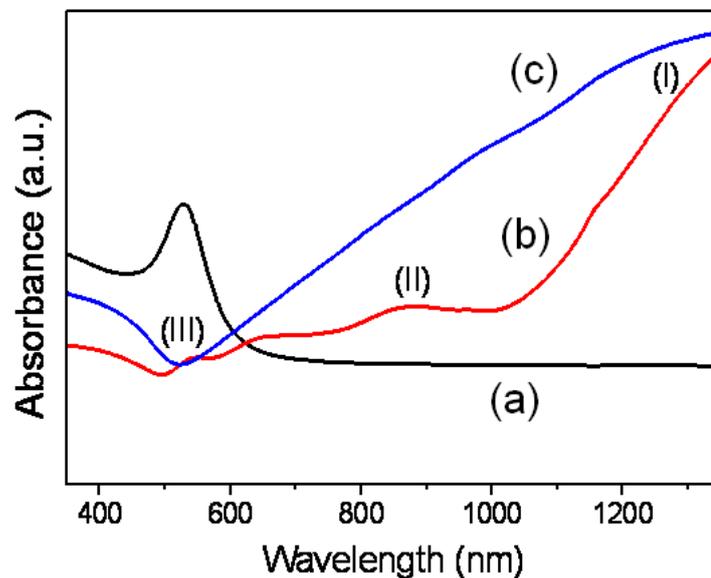


Fig II. 12 : Spectres d'absorption relatifs aux prismes. (a) Spectre d'absorption de nanoparticules d'or préparées en présence de KBr. (b) Spectre d'absorption des prismes de dimensions latérales comprises entre 100nm et 500nm, et ayant une épaisseur de 20nm. (I), (III) résonances dipolaires dans le plan, et perpendiculaire à celui-ci. (II) résonance quadripolaire des prismes. (c) Spectre d'absorption des prismes de dimensions latérales supérieures à 500nm, et ayant une épaisseur de 20nm. [28]

II.5 Méthodes d'assemblage des nano-objets

Le confinement et l'exaltation du champ électromagnétique par des particules plasmoniques, semblables à celles présentées dans les sections précédentes, se produisent à des dimensions caractéristiques de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Cette variation spatiale très rapide du champ reste extrêmement difficile à caractériser expérimentalement à l'aide des méthodes optiques disponibles (Table I.13). Par conséquent, nous nous sommes intéressés à la formation d'architectures plus étendues à partir de ces objets. Une telle

organisation colloïdale nécessite des méthodes d'auto-assemblage. Il s'agit de modifier chimiquement la surface des nanoparticules (fonctionnalisation) de façon à favoriser les interactions, essentiellement faibles, survenant entre elles ou entre les particules et une matrice. Au cours de l'assemblage, l'anisotropie d'organisation peut être privilégiée en fabriquant, par ingénierie des interactions, des structures mono, bi, ou tridimensionnelles. A ce jour, trois voies principales permettent l'assemblage des objets : l'effet "template", l'organisation à l'aide d'un champ de force extérieur et, essentiellement, les interactions interparticules.

L'effet "template" exploite les interactions entre une matrice et les particules. L'organisation de particules (sphériques ou non) sur une matrice unidimensionnelle permet d'induire une organisation anisotrope de celles-ci (chaînes). Ces supports linéaires peuvent être relativement simples tels que des brins de polymères [29] et d'ADN [30], ou plus complexes comme des virus cylindriques [31]. La limitation de cette méthode, pour le couplage de particules plasmoniques, réside en l'absence de contrôle des distances interparticules. Le désordre qui en résulte affaiblit le couplage effectif entre les plasmons localisés.

Une autre approche consiste à diriger la structuration des objets par le biais d'un champ de force extérieur, par exemple magnétique ou électrique. L'utilisation du champ magnétique a essentiellement été appliquée aux particules microscopiques.[32,33] En revanche, cette méthode semble plus difficile à maîtriser lorsque leur taille devient nanométrique. [34,35] En effet, à cette échelle les particules deviennent superparamagnétiques ce qui rend leur organisation plus complexe. Pour des diamètres intermédiaires et des matériaux à forte anisotropie magnétique, l'auto-assemblage de nanoparticules ferromagnétiques de cobalt (environ 20nm) recouvertes d'un polymère d'une dizaine de nanomètres en structures filaires a été démontrée récemment. [36]

Au cours des cinquante dernières années, le recours au champ électrique pour organiser des objets a fait l'objet d'un grand nombre de travaux. [37] Typiquement, cette approche est utilisée pour orienter et aligner des objets portant un dipôle électrique permanent ou induit. Leur déplacement peut être dû à une force agissant directement sur les particules (électrophorèse ou diélectrophorèse) ou au flux du solvant de la suspension colloïdale dont on a induit le mouvement (électro-osmose ou électro-hydrodynamique). Bien que potentiellement intéressante, cette dernière approche a été peu explorée et semble, jusqu'à présent, limitée à la manipulation et la collecte de particules de dimensions essentiellement microscopiques (par exemple dans des systèmes d'analyse en microfluidique). [38] En revanche, l'électrophorèse, application d'un champ électrique continu sur des particules

possédant un dipôle permanent [39] ou la diélectrophorèse, induction d'un dipôle dans un champ électrique alternatif [40], sont des méthodes qui ont été largement exploitées. L'interaction entre un dipôle (magnétique ou électrique) et le champ extérieur induit une auto-organisation spontanée et uniaxiale des particules. Les architectures typiquement obtenues se présentent alors sous forme de chaînes, fibres ou nanofils. [41-43] Il est à noter que l'assemblage à partir de ces deux dernières méthodes résulte en réalité de la combinaison de l'électrophorèse, ou de la diélectrophorèse, avec le mouvement de flux associé (électro-osmose ou électro-hydrodynamique).

Enfin, la troisième voie décrite est l'auto-assemblage par interaction directe entre les particules. La fonctionnalisation des objets consiste à ajouter des ligands à leur surface afin de leur conférer une affinité spécifique ou de stabiliser les colloïdes en suspension. Depuis une vingtaine d'années, en jouant sur ces paramètres, les chimistes organisent spontanément les particules en structures de tailles et dimensions variées. Dans le paragraphe qui suit, nous décrirons certaines des principales étapes ayant permis d'affiner cette approche et ainsi d'évoluer de structures à trois dimensions vers des chaînes de particules (unidimensionnelles).

Les premières méthodes efficaces d'auto-assemblage en trois dimensions reposent sur les liaisons covalentes entre particules dont la surface a préalablement été fonctionnalisée par des molécules pontantes. Nous pouvons citer l'étude de M. Brust et son équipe [44] dans laquelle, les ligands permettant le pontage entre les particules sont des dithiols. Une autre étape essentielle de l'auto-assemblage est la méthode décrite par C.A. Mirkin et son équipe [45]. Celle-ci consiste à attacher des brins d'ADN non-complémentaires entre eux à l'aide d'un thiol terminal, présent à la surface des particules. L'ajout en solution d'oligonucléotides, dont la séquence est complémentaire pour moitié à chacun des brins greffés, induit la formation d'un double-brin d'ADN et l'assemblage massif des particules (agrégats). Dans ces structures, les distances interparticules sont uniformes, de l'ordre de la taille du double brin d'ADN. Un des avantages de cette méthode repose sur sa réversibilité thermique par dénaturation de l'ADN. Par la suite, elle a été reprise et adaptée pour l'auto-assemblage de nombreux autres systèmes. [46-49]

L'agencement de particules sous forme d'agrégats massif à trois dimensions, par le biais des forces interparticules, est relativement spontané. En effet, il s'agit de l'organisation la plus compacte possible pour ces objets. En revanche, l'assemblage des objets en chaînes, particulièrement recherchée dans les applications de transport de l'énergie lumineuse, est beaucoup plus difficile. [3] Une des premières expérimentations, développée par S. Lin et ses

collaborateurs, exploite les interactions dipolaires. [21]. Cette technique sera décrite de façon plus détaillée à la section II.6.1.

Dans le contexte de la plasmonique nanométrique, de nombreux groupes se sont récemment intéressés à l'organisation linéaire des objets. Plus particulièrement, plusieurs systèmes ont été mis au point depuis 2006. Parmi ces derniers, nous pouvons mentionner deux approches permettant l'assemblage respectif de nanoparticules ou de nanobâtonnets en chaînes, en exploitant les interactions hydrophobes.

F. Stellaci et ses collègues ont montré que l'ajout à la surface des particules d'un mélange de deux ligands thiol-alcane de chaîne carbonée distincte conduisait à la ségrégation de domaines annulaires de ligands purs. [50,51] Cette séparation de phases thermodynamique induit une alternance de domaines, à l'origine de la démarcation des deux pôles des particules. Ces points singuliers, où la stabilisation n'est pas optimale, constituent des sites préférentiels lors de la réaction d'échange avec un troisième ligand bi-fonctionnel. Ce dernier rend alors les particules bidentates et leur couplage sélectif conduit à la formation de chaînes. Ces dernières sont typiquement constituées de 10 à 20 particules, avec une distance interparticules variant de 1 à 2nm, suivant la molécule pontante utilisée.

Bien que plus délicat, l'assemblage de structures anisotropes telles que les bâtonnets a également été démontré à partir de 2003. [52-55] L'approche de K.G. Thomas repose sur le greffage d'acides carboxyliques, l'acide 3-mercaptopropionique (MPA) et l'acide 11-mercaptoundécanoïque (MUA), aux extrémités de bâtonnets préalablement stabilisés au CTAB.[55] Le groupement thiol s'adsorbe préférentiellement sur les faces {111} des bâtonnets, autrement dit à leurs extrémités, laissant les groupements acides carboxyliques libres. Selon les auteurs, la dimérisation de ces acides et la formation de ponts hydrogène entre les molécules, induit un assemblage entre chaque extrémité des bâtonnets. Ces derniers s'assemblent alors linéairement, sous forme de chaînes. Les structures obtenues sont relativement courtes. En effet, les chaînes mesurent une centaine de nanomètres et sont constituées de seulement 2 à 5 bâtonnets. Plus récemment, E. Kumacheva a développée une autre méthode d'assemblage des bâtonnets, uniquement basée sur les forces hydrophobes. [53,54] Les bâtonnets d'or stabilisés avec du CTAB sont fonctionnalisés à leur extrémité par de courtes chaînes polystyrène hydrophobes. Suivant la nature du solvant, divers agencements des bâtonnets peuvent être obtenus. Un mélange d'eau et de tétrahydrofurane (THF), défavorable à la solvation du CTAB, induit des interactions entre les faces latérales des bâtonnets et conduit à la formation d'agrégats sphériques. En revanche, un mélange d'eau et de diméthylformamide (DMF), défavorable à la solvation du polystyrène, permet de privilégier

les liaisons entre les extrémités des objets et ainsi conduire à la formation de chaînes. Typiquement les chaînes obtenues mesurent entre 1 à 2 μm de long, et sont constituées d'environ 10 à 50 bâtonnets.

Finalement, les techniques d'organisation unidimensionnelle des objets en solution ne sont pas très nombreuses ni très performantes puisque les chaînes formées demeurent relativement courtes. En effet, les plus longues ne dépassent pas quelques dizaines d'objets de long et leur dimension reste de l'ordre du diamètre d'un faisceau laser focalisé.

Dans l'étude qui suit, nous avons exploité les forces interparticules pour assembler des nanoparticules d'or en réseaux branchés de chaînes. Ce travail, effectué en collaboration avec le groupe du professeur S. Mann de l'Université de Bristol, se base sur une méthode d'auto-assemblage mise au point en 2005 par S. Lin et ses collaborateurs [21]. Les superstructures obtenues à partir ce procédé sont constituées de plusieurs centaines d'objets et le diamètre de l'agrégat mesure typiquement plusieurs micromètres.

II.6 Assemblage des nanoparticules d'or en réseaux branchés de chaînes

II.6.1 Auto-assemblage par interactions dipolaires induites

La méthode d'assemblage, que nous détaillerons ci-dessous, consiste à ajouter un thiol, le mercaptoéthanol (MEA), en quantité suffisante pour couvrir l'ensemble de la surface disponible. Celui-ci a la propriété de former des monocouches auto-assemblées compactes à la surface de l'or. La répartition anisotrope des charges résiduelles induit une interaction dipolaire conduisant à la formation de chaînes de particules.

Protocole expérimental

Une solution de mercaptoéthanol est réalisée en diluant 10 μL de mercaptoéthanol pur dans 9.99mL d'eau désionisée. 1.6 μL de cette solution est ensuite injecté dans une solution contenant 9.8mL d'eau désionisée et 0.2mL de solution de nanoparticules d'or. Après ajout du thiol, la solution rosée prend une teinte violette, laquelle devient bleutée après quelques heures.

II.6.2 Suivi de l'auto-assemblage par spectroscopie UV/VIS et microscopie électronique à transmission

Au chapitre I, nous avons introduit la notion de couplage entre plasmons localisés et son impact sur la position spectrale des pics de résonance. Par conséquent, ces résonances

constituent des marqueurs pour les interactions entre objets proches. Le changement spectral de l'absorbance, mesuré par spectroscopie UV/visible, traduit l'état d'agrégation du système (Fig II.13.a). L'évolution typique du spectre d'une suspension de nanoparticules d'or, au cours du temps, après ajout du MEA avec un rapport molaire Au : MEA de 1:5000 est présentée à la figure II.13.a. Avant ajout du MEA, le spectre est celui d'une suspension de nanoparticules d'or isolées (section II.1.3-Fig II.13.a.i). Il est à noter que tant que la quantité de MEA reste inférieure à un rapport molaire de 1:1500, aucune modification du spectre n'est observée. En revanche, au-delà de ce seuil, l'ajout du thiol induit une diminution de l'intensité du pic dipolaire, à une longueur d'onde fixe de 520nm. Les heures suivant l'injection du MEA, un second pic apparaît pour des longueurs d'onde situées aux alentours de 600-700nm (Fig II.13.a.ii-vi). Une corrélation des spectres avec des images MET d'échantillons prélevés au cours de la formation des chaînes, permet de relier les variations spectrales à l'organisation des particules. Les images II.13.b-e montrent que l'émergence de ce pic est corrélée à l'apparition d'une organisation des particules en chaînes. Cette nouvelle résonance correspond au couplage uniaxial entre les plasmons de surface des particules voisines, lors de la formation des chaînes. Au fur et à mesure que les réseaux se créent, l'intensité de ce pic augmente et il se décale vers de grandes longueurs d'onde jusqu'à se stabiliser aux alentours de 700nm. Cette répartition spectrale (deux résonances) a été confirmée par des simulations.[21,56] Lors de l'ajout de MEA en très large excès (environ 1:10⁵), une agrégation isotrope des objets survient et les spectres présentent alors une large bande centrée à une longueur d'onde de 580nm. De tels spectres sont similaires à ceux trouvés expérimentalement lors de l'assemblage en trois dimensions de nanoparticules à l'aide de brins d'ADN [45] ou calculés [21,56].

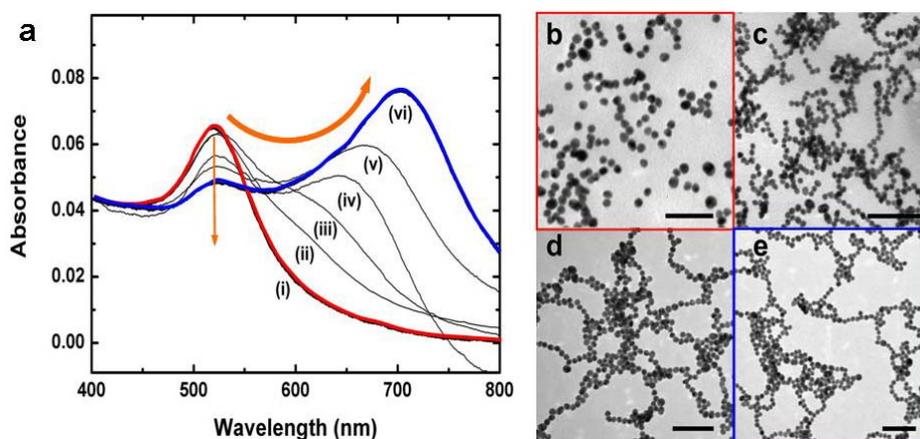


Fig II. 13 : Caractérisation de la formation des réseaux après ajout de MEA. (a) Evolution temporelle du spectre de (i) $t=0$ à (vi) $t=72h$ après ajout du MEA. (b-e) Images MET (b): 0h; (c): 3h;(d): 24h; (e): 14j. La barre d'échelle représente 100 nm. Images extraites de la référence *Adv. Mater.*, **17**, 2553-2559 (2005). [21]

Les chaînes obtenues s'étendent sur plusieurs micromètres et présentent des distances interparticules constantes de l'ordre de 1nm (Fig II.13.e et Fig II.14). La cinétique de l'auto-assemblage est lente et il faut attendre entre 24 heures et 72 heures avant que le système n'atteigne son équilibre. Après ce laps de temps, le spectre n'évolue plus. La solution est stable pendant plusieurs semaines, surtout lorsqu'elle est conservée à 4°C.

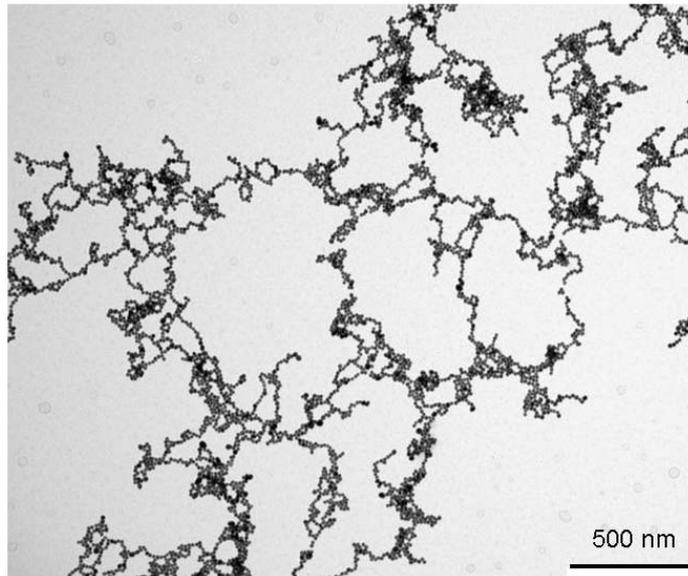


Fig II. 14 : Image MET de réseaux étendus de chaînes de particules d'or.

II.6.3 Mécanisme d'auto-assemblage

L'observation la plus intrigante lors de la formation des réseaux est l'émergence d'une anisotropie (formation de chaînes de particules), alors que le système de départ semble isotrope. L'interprétation du mécanisme d'auto-assemblage repose sur une fonctionnalisation asymétrique des particules par le MEA. Parmi les forces faibles, les interactions dipolaires semblent les plus simples pour expliquer cette structuration anisotrope. Toutefois, les particules stabilisées par du citrate, présentent initialement des charges négatives réparties de façon homogène à leur surface. La création d'un dipôle en surface, lequel permet la formation des chaînes, semble se produire lors de l'ajout du ligand bi-fonctionnel (HS-CH₂-CH₂-OH).

La fonction thiol du MEA a une grande affinité pour l'or. Celui-ci se fixe donc à la surface des particules. Les caractérisations MET ont permis d'établir que ces objets ne sont pas parfaitement sphériques, mais souvent de forme décaédrique. Elles présentent des facettes {111} dont le maillage favorise la formation de monocouches denses de MEA, en comparaison de celui des facettes {100}. La fonction hydroxyle du MEA privilégie la constitution d'un réseau à deux dimensions de liaisons hydrogènes. Ces interactions intermoléculaires améliorent la compacité de la monocouche et stabilisent grandement la

chimisorption du thiol. Par conséquent, la monocouche de MEA forme préférentiellement des domaines denses et fortement ancrés, lesquels saturent les faces {111}. La condensation en monocouches compactes est un équilibre lent à atteindre. Cette cinétique est cohérente avec la vitesse de formation des réseaux, également lente, observée après ajout du thiol. Un rapport molaire Au : MEA de 1:1500 permet de couvrir, au maximum, un peu plus de la moitié des faces {111} en MEA (neutre), soit environ 60% de la surface des particules. En réalité, l'adsorption du thiol est un équilibre chimique (donc partiel). Dans ce cas, un rapport molaire de 1:5000 permet d'assurer que le taux de couverture soit supérieur à 50% de la surface de la particule. Le citrate se retrouve alors confiné aux autres régions où subsistent des charges négatives résiduelles. De cette répartition non isotrope du MEA résulte une distribution inhomogène des charges à la surface des particules, à l'origine de la création d'un dipôle électrostatique effectif. Ces dipôles s'attirent de façon à minimiser leur énergie, créant ainsi des chaînes. [21,57] Il est à noter l'importance du rapport molaire utilisé. Dans le cas où ce dernier est en deçà de 1:1500, aucun réseau n'est visible. Cette situation correspond certainement au cas où les domaines de monocouches de MEA ne coalescent pas et sont donc répartis aléatoirement à la surface des particules. Dans ce cas, aucun dipôle ne peut être généré. En revanche, lorsque la quantité de MEA est en très large excès par rapport au nombre de particules (environ $1:10^5$ - $1:10^{10}$), des agrégats isotropes compacts se forment et précipitent. [57] Cet état correspond à la couverture totale de la surface des particules par le thiol (neutre). L'absence de répulsion électrostatique, associée à la présence éventuelle de liaisons hydrogènes entre les particules, expliquent la précipitation observée.

La seconde observation majeure réside en le fort degré de réticulation de ces objets, autrement dit en la présence de nombreux points de branchement. Un comportement semblable a déjà été observé dans le cas des liquides dipolaires. [58,59] Les points de branchement sont typiquement assimilés à un désordre local. Cette augmentation de l'entropie du système, à une température donnée, diminue un peu plus l'enthalpie libre du réseau.

Outre l'importance du rapport molaire, la nature des fonctions du ligand est cruciale. [57,60,61] De précédentes études ont montré que la substitution du MEA par une molécule à chaîne carbonée plus longue (mercaptohexanol), plus rigide (mercaptophénol), non-linéaire (HS-CHOH-CH₃), ou encore sans hydroxyle terminal, n'induit pas la formation de réseaux de chaînes, quel que soit le rapport molaire. En revanche, le remplacement de la fonction hydroxyle par une fonction amine (cystéine) [61] ou un acide carboxylique (MPA) [60] permet la formation de réseaux branchés très similaires à ceux présentés plus haut. Ces observations confirment le rôle essentiel des liaisons hydrogènes intermoléculaires.

Récemment, les travaux de N.A. Kotov ont conforté notre interprétation du mécanisme. [62] Dans cette publication, les auteurs ont montré des réseaux de chaînes branchés de morphologie très proche de celle décrite à la section II.6.2. Ces superstructures sont obtenues par déstabilisation partielle d'une suspension de nanoparticules de CdSe, initialement stabilisées au citrate. Dans ce cas, les particules portent un dipôle électrostatique permanent résultant de la présence de lacunes cristallines chargées. Une fois la répulsion électrostatique affaiblie par la suppression partielle des citrates, l'interaction dipolaire domine et les chaînes se forment. Toutefois, le mécanisme de formation des chaînes reste fondamentalement identique.

Dans ce contexte, nous avons cherché à optimiser les paramètres de l'assemblage, de façon à obtenir les réseaux les plus étendus possibles tout en conservant la petite dimension latérale des particules (longues chaînes présentant moins de points de branchements). Pour se faire, nous avons choisi de moduler deux paramètres physiques. Dans un premier temps nous avons modifié la constante diélectrique du milieu de manière à favoriser l'agrégation dipolaire anisotrope. Par la suite, nous avons fait varier la contribution entropique liée à l'agrégation en contrôlant la température.

II.7 Exploration des paramètres régissant la topologie des réseaux branchés de chaînes de nanoparticules

Nous nous proposons d'exploiter des systèmes auto-assemblés de nanoparticules afin d'améliorer les performances précédemment obtenues dans le cas de structures lithographiées. Pour se faire, nous souhaitons fabriquer des architectures colloïdales étendues, de l'ordre du micron, et présentant une dimension latérale la plus fine possible (monoparticule). Par conséquent, nous avons cherché à optimiser la topologie des réseaux présentés à la section précédente, de façon à former des chaînes plus longues et plus linéaires. Suivant cet objectif, nous nous sommes attachés à diminuer le nombre de points de branchements.

Les spectres d'absorption, relevés tout au long de l'auto-assemblage, décrivent un décalage continu et irréversible du pic longitudinal vers les basses énergies jusqu'à ce que le système atteigne un équilibre (Fig II.13.a). Cette observation exclue un mécanisme de réticulation des chaînes par repliement sur elles-mêmes. Au contraire, les points de branchements semblent se former au fur et à mesure de la croissance des segments linéaires, sans que leur quantité ne dépende de la cinétique.

Notre analyse des paramètres influant sur la formation et l'organisation des superstructures a révélé deux facteurs clés qui sont le milieu environnant et la température.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la constante diélectrique du milieu dans lequel baignent les réseaux. Ce paramètre physique a un fort impact sur les forces ioniques et dipolaires impliquées lors de l'auto-assemblage. Ainsi, une augmentation de la constante diélectrique revient à écranter les interactions électrostatiques, privilégiant ainsi celles dipolaires.

Le second paramètre physique étudié est la température. Une diminution du désordre des réseaux, autrement dit de la réticulation des chaînes (état gazeux sur le graphe II.15), devrait conduire à des superstructures plus linéaires. L'entropie est la grandeur permettant d'évaluer le désordre. Par ailleurs celle-ci est liée à la température, au travers de la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.10})$$

où G représente l'enthalpie libre de Gibbs, H correspond à l'enthalpie, S symbolise l'entropie et T est la température.

Un tel comportement a déjà été observé dans le cas des liquides dipolaires. [58,59] Dans ces articles, Tlusty et ses collaborateurs ont établi un diagramme de phase décrivant l'état d'agrégation des systèmes en fonction de la température réduite ($T^* = \frac{T}{u_d}$, avec u_d : l'énergie dipolaire de deux sphères en contact) et de la fraction volumique de particules en solution (Φ). Celui-ci a servi de base à notre réflexion (Fig II.15).

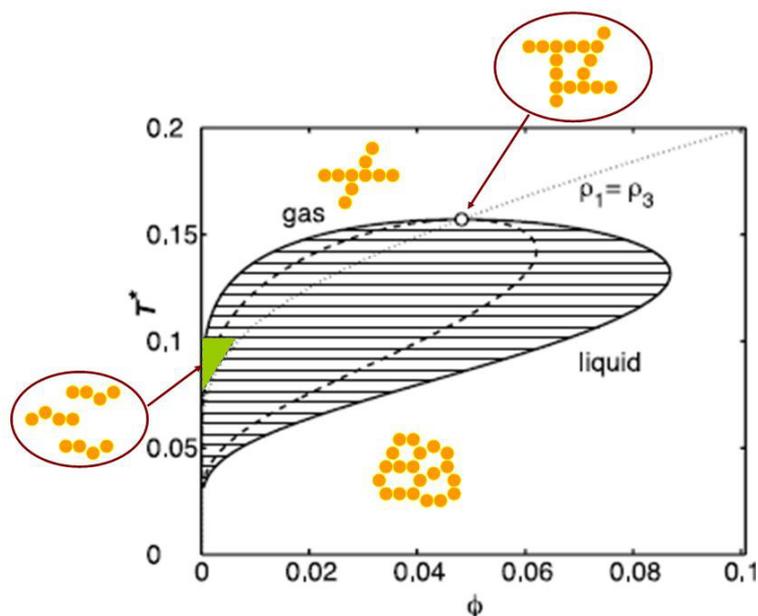


Fig II. 15 : Diagramme de phase décrivant l'état d'agrégation des systèmes en fonction de la fraction volumique Φ , et de la température réduite T^* . Le trait plein délimite le domaine de coexistence des phases, les pointillés symbolisent la limite de stabilité et les points marquent la transition entre les phases. Image extraite de la référence Science, **290**, 1328-1331 (2000).

L'état dit "gazeux", à l'inverse de celui dit "liquide", présente un plus grand nombre de terminaisons que de jonctions au niveau des chaînes. Cet état désordonné du point de vue thermodynamique est le plus proche de la morphologie que nous recherchons pour les réseaux. En effet, dans ce cas, les structures sont plus simples et moins réticulées. L'état critique ($\rho_1 = \rho_3$) correspond à un système ayant une densité identique d'extrémités et de points de branchements. Pour finir, les chaînes linéaires non branchées se forment dans un domaine relativement restreint, à faible température et pour des solutions très peu concentrées (triangle vert Fig II.15).

II.7.1 Changement de la constante diélectrique du milieu induit par l'utilisation de différents solvants

En introduction de cette partie, nous avons indiqué qu'une augmentation de la constante diélectrique du milieu ambiant favorise les interactions dipôle-dipôle, au détriment de celles électrostatiques. La figure II. 16 appuie ce raisonnement. Les deux courbes décrivent schématiquement les variations énergétiques de ces deux interactions en fonction de la constante diélectrique du milieu. Il apparaît clairement que la contribution des forces électrostatiques diminue lorsque la constante diélectrique du milieu ambiant augmente.

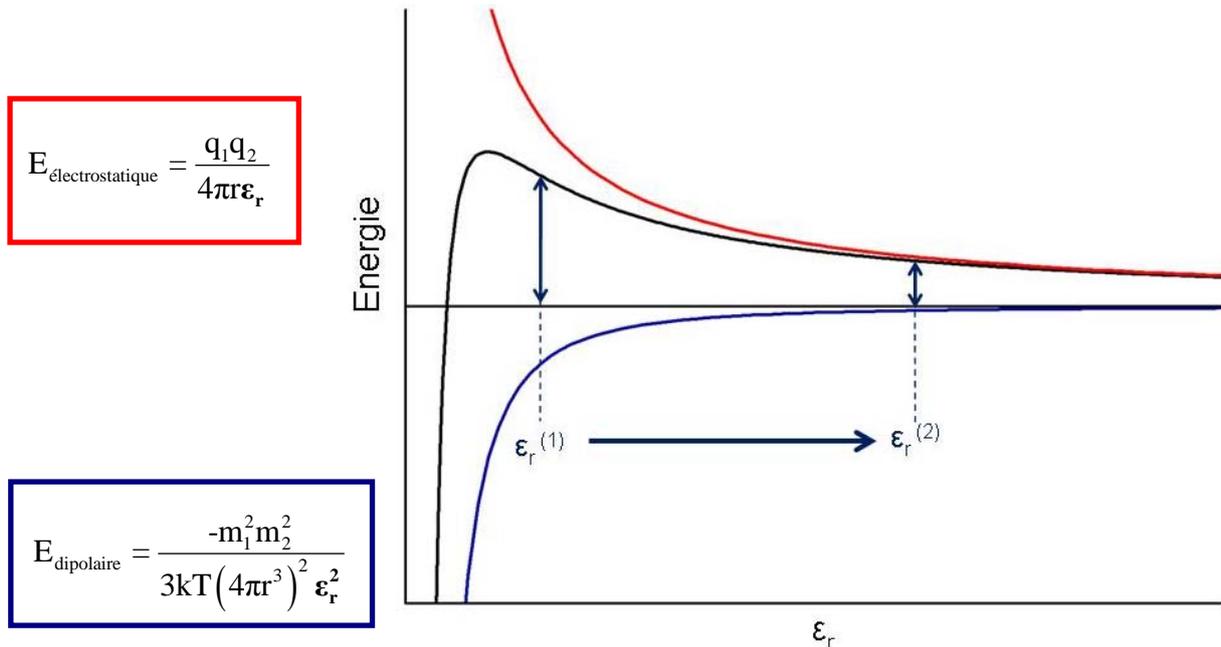


Fig II. 16 : Illustration de l'écrantage des interactions électrostatiques au profit de celles dipolaires lors de l'augmentation de la constante diélectrique de l'environnement ambiant. Variation énergétique en $1/\epsilon_r$ pour les interactions électrostatiques (courbe rouge) et en $1/\epsilon_r^2$ pour celles dipolaires (courbe bleue), et la somme des deux (courbe noire). (Ces énergies sont écrites en unités SI).

Une solution dont la constante diélectrique est élevée devrait donc permettre de former des chaînes plus longues et moins branchées. Cependant, l'eau possède déjà une constante diélectrique relativement forte, $\epsilon = 80$, ce qui ne nous a pas permis d'exploiter ce paramètre physique. En contrepartie, nous avons étudié l'impact du remplacement partiel de l'eau par d'autres solvants dont les constantes diélectriques sont plus faibles. En effet, l'ajout de solvants polaires, miscibles dans l'eau, devrait permettre d'observer l'altération induite au niveau de la répulsion électrostatique. Par ailleurs, une observation des tendances annoncées permettrait d'appuyer notre interprétation du mécanisme de formation des réseaux. Dans cette étude, nous avons principalement utilisé deux solvants, comprenant ou non un groupement hydroxyle, l'acétonitrile (MeCN, $\epsilon = 37$) et l'éthanol ($\epsilon = 30$).

Protocole expérimental

Pour les deux composés, le protocole expérimental établi à la section II.6.1 est suivi, seul le milieu est en partie modifié. La formation est effectuée dans un mélange constitué de 80% d'eau désionisée (7.84mL) et de 20% du nouveau composé (1.96mL). L'évolution de la solution est ensuite suivie par spectroscopie UV/Visible.

Résultats et interprétation

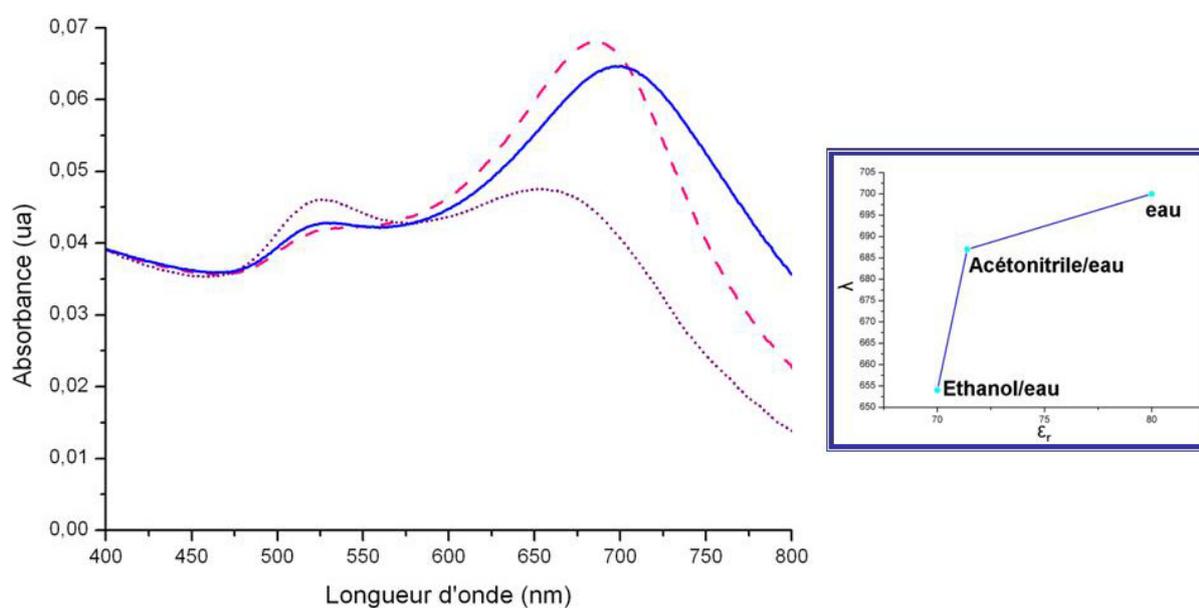


Fig II. 17 : Spectres d'absorption pour différents solvants après formation complète des réseaux. Solution auto-assemblée dans : l'eau (-), 80% d'eau et 20% d'éthanol (•), 80% d'eau et 20% d'acétonitrile (- -). Les courbes ont été normalisées en posant une origine commune à 400nm. L'encart représente la longueur d'onde de résonance du second pic en fonction de la constante diélectrique du milieu ambiant.

L'ajout d'éthanol induit un effondrement du pic de résonance longitudinal. Ce dernier, plus faible que le pic transverse, indique une possible agrégation. La formation des chaînes dans un tel solvant ne semble donc pas optimale.

En revanche, l'ajout d'acétronitrile ne paraît pas perturber la formation des réseaux. Par conséquent, l'auto-assemblage dans l'eau ou un mélange d'eau et d'acétronitrile semble parfaitement réalisable. Toutefois, l'organisation des particules dans un solvant uniquement constitué d'eau induit un décalage du pic longitudinal vers de plus grandes longueurs d'onde (encart Fig II.17). Dans la mesure où cette résonance est étroitement liée à la formation des chaînes, ce comportement indique que les structures finales sont plus étendues.

Finalement, ces spectres confirment la corrélation entre la constante diélectrique et la longueur des chaînes. Plus ce facteur est élevé et plus les chaînes obtenues sont longues.

Par conséquent, dans le cadre de cette étude, le solvant idéal à température ambiante reste l'eau pure.

II.7.2 Etude de l'impact de la température sur la formation des chaînes

En introduction de cette partie, nous avons établi les différents états d'agrégation du système en fonction de la température critique et de la densité des solutions (Fig II.15). Ce diagramme a mis en évidence deux voies permettant la formation de chaînes linéaires peu branchées. Celles-ci sont résumées à la figure II.18. La formation de chaînes linéaires survient dans un domaine extrêmement restreint (triangle vert) et difficile à atteindre. En effet, les conditions requises nécessitent de travailler avec des solutions fortement diluées et à basse température. Or, dans ces conditions, la cinétique d'auto-assemblage devient trop lente pour pouvoir être suivie. Nous avons donc exploré une seconde voie qui consiste à diminuer la quantité des points de branchement en augmentant la température pour une concentration donnée.

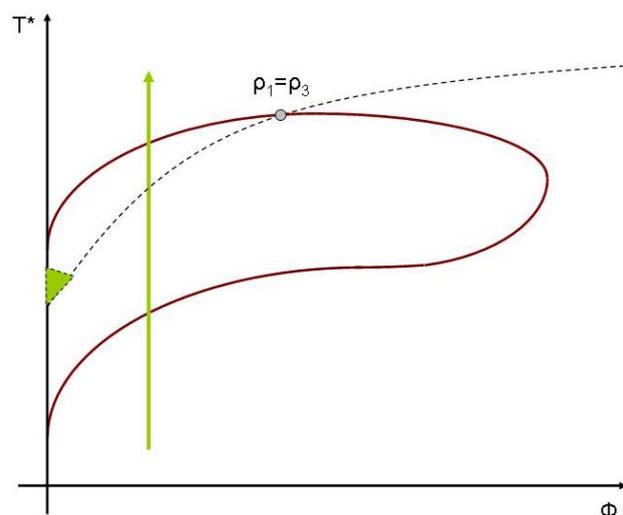


Fig II. 18 : Schéma résumant les deux voies envisageables pour la formation de chaînes linéaires. Le trait plein délimite le domaine de coexistence des phases et les pointillés marquent la transition entre ces-dernières.

Protocole expérimental

Les particules sont assemblées en chaînes, suivant le protocole décrit à la section II.6.1. Après avoir réalisé un spectre à température ambiante, la solution auto-assemblée est chauffée durant 15 minutes à 90°C puis refroidie naturellement à température ambiante pendant une heure. A chaque étape, un spectre d'absorption de la solution est relevé.

Les montées en température ont tout d'abord été effectuées dans une solution diluée uniquement dans de l'eau (9,8mL).

Par la suite une étude croisée visant à observer l'influence de la constante diélectrique et de la température sur l'auto-organisation des réseaux a été effectuée. Pour se faire, une solution diluée dans 7.84mL d'eau et 1.96mL d'acétonitrile a été réalisée. Deux approches ont alors été considérées : un ajout direct de l'acétonitrile (avant formation des réseaux) ou un ajout du solvant après formation des premières chaînes dans l'eau, soit après 24h. Les spectres présentés dans ce chapitre ont été normalisés et possèdent une origine commune à 400nm, avec comme point de référence la courbe de la solution avant échauffement.

Résultats et interprétations

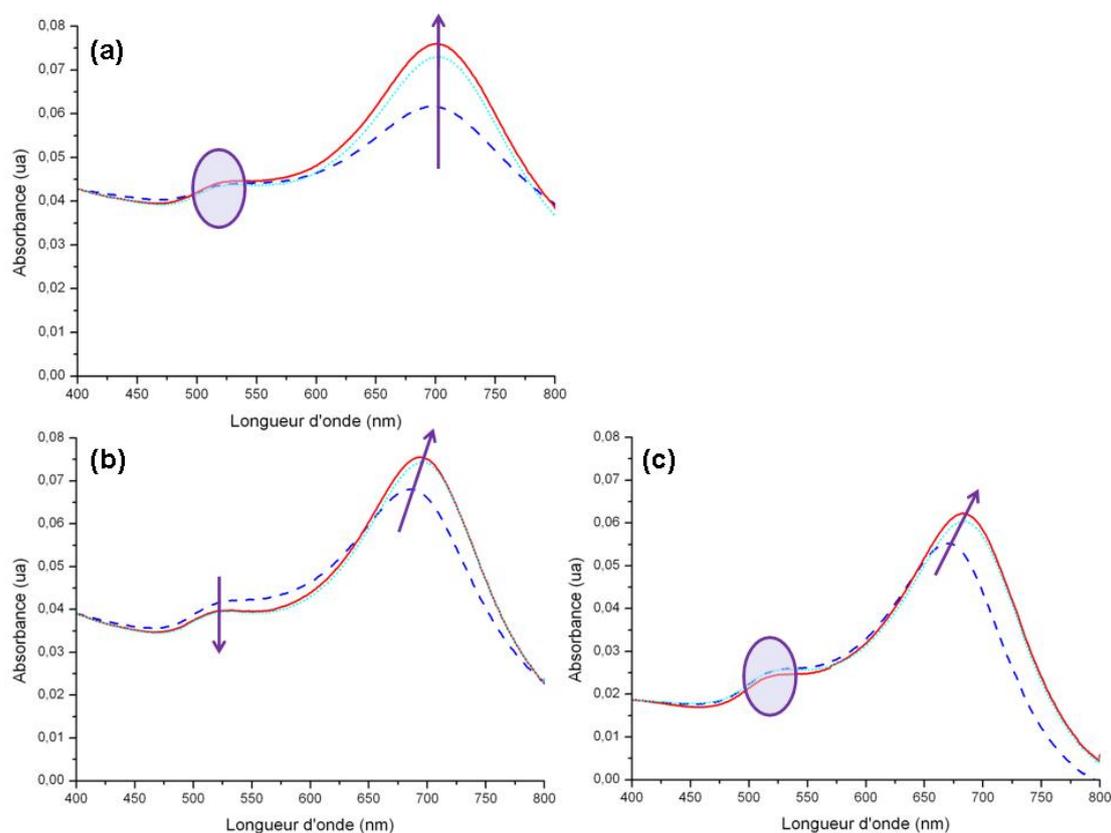


Fig II. 19 : Spectres d'absorption d'une solution assemblée (a) uniquement dans de l'eau, (b) dans 80% d'eau et 20% de MeCN ajouté directement, et (c) dans 80% d'eau et 20% de MeCN ajouté après 24h . Les courbes représentent respectivement les spectres obtenus : avant échauffement (- -), après échauffement à 90°C de 15 minutes (-), et après refroidissement de 1 heure (•).

Les spectres au cours de l'échauffement d'une solution de réseaux auto-assemblés dans de l'eau présentent deux caractéristiques principales (Fig II.19.a). Tout d'abord, le pic dipolaire transverse demeure constant en amplitude et longueur d'onde au cours du temps. Cette stabilité indique que le nombre de particules impliquées dans la formation des superstructures reste constant. Par conséquent, les modifications susceptibles de survenir à haute température devraient uniquement affecter la conformation même des réseaux. L'amplitude du pic longitudinal augmente après l'échauffement, puis diminue légèrement au moment du refroidissement. Toutefois, l'absorption reste supérieure à celle du système avant qu'il ne subisse de traitement thermique. Cette observation indique la présence d'un plus grand nombre de longues chaînes. Néanmoins, l'absence de décalage de ce pic vers de plus grandes longueurs d'onde exclue un allongement de la longueur effective optique des chaînes. Des calculs effectués en formalisme DDA ont montré que des chaînes d'une dizaine de nanoparticules espacées d'environ 1nm suffisent à produire un mode longitudinal dont la longueur d'onde de résonance soit située à 700nm. [3] Ces observations impliquent que le nombre de chaînes d'au moins dix nanoparticules augmente lors de l'échauffement de la solution. Les chaînes plus longues comportent un désordre interne qui limite l'étendu du couplage. Dans la mesure où les particules sont monodisperses, il semble plus probable que celui-ci provienne d'une variation de la distance entre particules voisines. Les caractérisations MET décrivent des superstructures dont les distances entre proches voisins sont de 1nm. Toutefois une légère modification de la distance absolue (par exemple $\pm 0,5\text{nm}$) serait difficilement caractérisable par cette méthode mais induirait une variation de $\pm 50\%$, laquelle aurait un fort impact sur le couplage. En raison de ce désordre les chaînes apparaissent optiquement comme des segments linéaires comportant un nombre fini de particules (typiquement de l'ordre de 8 à 10 particules). Suivant ce raisonnement, l'augmentation de l'absorbance du pic longitudinal pourrait être assimilée à une réorganisation des réseaux pour laquelle le nombre de segments comportant 8-10 particules (optiquement visible) augmente. Les spectres d'échauffement d'une solution de réseaux auto-assemblés dans un mélange d'eau et d'acétonitrile ont également été interprétés.

Dans un premier temps nous nous intéresserons aux spectres pour lesquels l'acétonitrile a été ajouté avant la formation des réseaux (Fig II.19.b). Contrairement au cas de l'eau, le pic transverse présente une diminution de son amplitude, à longueur d'onde fixée. Cette observation, associée à un décalage du pic longitudinal vers de plus basses énergies, semble indiquer une poursuite de la formation des réseaux. Nous avons interprété ce phénomène comme résultant d'une évaporation totale ou partielle de l'acétonitrile au cours de

l'échauffement. En effet, une réduction de la quantité de ce composé reviendrait à augmenter la constante diélectrique et ainsi à favoriser la création de chaînes plus longues, comme nous l'avons démontré à la section II.7.1. Par ailleurs, une évaporation complète de ce solvant ramènerait le système dans les conditions optimales pour l'auto-assemblage des réseaux, à savoir dans un solvant uniquement composé d'eau. Ces deux hypothèses sont cohérentes avec les spectres obtenus et leur évolution.

Les spectres pour lesquels l'acétonitrile a été ajouté après la formation des premières chaînes (Fig II.19.c) n'apportent pas de nouvelles informations, mais tendent à confirmer les interprétations proposées jusqu'alors. Les structures sont préalablement auto-assemblées dans l'eau et comme aux spectres II.19.a, le pic transverse n'évolue pas. Cette invariance peut se traduire par un changement de configuration au sein même des superstructures, ou au contraire par une absence totale d'évolution du système. Le pic longitudinal présente le même comportement que sur les spectres II.19.b. Cette observation est conforme à notre interprétation basée sur l'évaporation de l'acétonitrile. Comme nous l'avons suggéré plus haut, le décalage en longueur d'onde est possiblement dû à l'augmentation de la constante diélectrique du milieu ambiant. En revanche, dans ce cas, l'augmentation de l'amplitude observée peut résulter de l'augmentation de ce paramètre physique, aussi bien que d'une diminution des points de branchement (hypothèse proposée pour l'eau).

Finalement, le système idéal reste encore celui dont le solvant est uniquement de l'eau. Par ailleurs, il semblerait que l'échauffement de la solution après formation des réseaux, durant un temps relativement court, permettrait d'allonger les chaînes. Malheureusement, nous n'avons pas été en mesure d'illustrer nos propos par des images MET. En effet, les réseaux s'effondrent lors du dépôt de la solution sur la grille de caractérisation, empêchant toute comparaison de leur topologie, avec ou sans chauffage.

En parallèle de nos travaux, une étude en temps réel de l'échauffement d'une solution au cours de la formation des chaînes a été effectuée au laboratoire de l'Université de Bristol. Dans un article [63], M. Li et ses collaborateurs ont confirmé que les points de branchement ne résultaient pas du repliement des chaînes sur elles-mêmes. Ils ont également montré que l'auto-organisation des particules en réseaux de chaînes était optimale à température ambiante. En effet, pour une température inférieure à 25°C, les réseaux sont toujours formés mais en quantité restreinte. En outre, pour des températures au delà de 30°C, les structures obtenues sont fortement fragmentées. Ces tendances ont été attribuées à l'organisation du thiol à la surface des particules. Alors qu'à température ambiante, la cinétique de l'assemblage est optimale, une élévation trop importante de la température entraîne du

désordre au niveau de la monocouche de MEA, et peut même partiellement (et irréversiblement) la détruire. Ce désordre, induit thermiquement, ne permet plus la création du dipôle en surface, et par conséquent empêche la croissance des chaînes. Cette dégradation de la couche de MEA est cohérente avec nos expériences, lesquelles ont montrées une moins bonne stabilité de la solution. En effet, l'élévation de température que nous avons fait subir à la solution (95°C) est relativement important et explique qu'une fois chauffée la solution se conserve moins longtemps (après 24h l'absorbance diminue fortement et la solution précipite).

II.8 Bilan

Dans ce chapitre, nous avons présenté les objets plasmoniques anisotropes exploités dans la thèse. Pour chacun d'entre eux, nous avons décrit leur méthode de fabrication ainsi que leurs caractéristiques (dimensions, structures, résonances plasmons). Par la suite, nous avons considéré le couplage entre plasmons localisés comme un autre moyen d'introduire de l'anisotropie et avons fabriqué des réseaux branchés. Pour finir, nous avons tenté d'optimiser la topologie de ces superstructures. Après avoir identifié les degrés de libertés à notre disposition, nous les avons exploités. Ces expériences ont confirmé l'interprétation initiale du mécanisme de formation des réseaux. Concernant la température, deux études ont été menées en parallèle. A Bristol, M. Li et ses collaborateurs ont observé l'impact de la température au cours de la formation des chaînes. Ces travaux ont montré que les conditions optimales d'auto-assemblage des réseaux étaient celles déjà établies par S. Lin en 2005. En effet, une certaine température est nécessaire (25°C) pour initier la formation de chaînes. Toutefois, si la température est trop élevée (>30°C), la couche de MEA est endommagée et la croissance est interrompue. La seconde étude, réalisée au CEMES, visait à décrire l'influence de l'échauffement sur une solution après formation des réseaux. Dans ce cas, nous avons montré que pour une solution auto-assemblée dans de l'eau, une courte chauffe permettait d'améliorer quelque peu la topologie des superstructures en augmentant le nombre de chaînes comportant au moins une dizaine de particules. En revanche, nous n'avons pas été en mesure de confirmer notre interprétation des spectres à l'aide d'images MET. Une étude au cryo MET aurait peut-être permis de distinguer les deux états de réticulations.

Finalement, dans la suite de ce travail de thèse, les réseaux caractérisés ont été réalisés suivant les conditions initialement établies en 2005, c'est-à-dire à température ambiante et dans de l'eau. Ces dernières demeurent, à ce jour, les plus efficaces.

II.9 Références

- [1] Romo-Herrera, J.M., Alvarez-Puebla, R.A., Liz-Marzan, L.M., Controlled assembly of plasmonic colloidal nanoparticle clusters. *Nanoscale* **3** (4), 1304-1315 (2011).
- [2] Daniel, M.-C., Astruc, D., Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Reviews* **104** (1), 293-346 (2003).
- [3] Dujardin, E., Girard, C., Handbook of Nanophysics, Nanoparticles and Quantum Dots. *CRC Press chap 27* (2010).
- [4] Cobley, C., Skrabalak, S., Campbell, D., Xia, Y., Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles for Plasmonic and Sensing Applications. *Plasmonics* **4** (2), 171-179 (2009).
- [5] Kelly, K.L., Coronado, E., Zhao, L.L., Schatz, G.C., The Optical Properties of Metal Nanoparticles : The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B* **107** (3), 668-677 (2002).
- [6] Wiley, B.J., Im, S.H., Li, Z.-Y., McLellan, J. *et al.*, Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape-Controlled Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry B* **110** (32), 15666-15675 (2006).
- [7] Anker, J.N., Hall, W.P., Lyandres, O., Shah, N.C. *et al.*, Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nature Materials* **7** (6), 442-453 (2008).
- [8] Willets, K.A., Van Duyne, R.P., Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annual Review of Physical Chemistry* **58** (1), 267-297 (2007).
- [9] Kneipp, K., Wang, Y., Kneipp, H., Perelman, L.T. *et al.*, Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Physical Review Letters* **78** (9), 1667 (1997).
- [10] Jain, P.K., El-Sayed, I.H., El-Sayed, M.A., Au nanoparticles target cancer. *Nano Today* **2** (1), 18-29 (2007).
- [11] Han, G., Ghosh, P., Rotello, V.M., Chan, W.C.W., Multi-Functional Gold Nanoparticles for Drug Delivery in *Bio-Applications of Nanoparticles* (Springer New York, 2007), **Vol. 620**, pp. 48-56-56.
- [12] Kottmann, J.P., Martin, O., Smith, D., Schultz, S., Spectral response of plasmon resonant nanoparticles with a non-regular shape. *Optics Express* **6** (11), 213-219 (2000).
- [13] Kottmann, J.P., *et al.*, Field polarization and polarization charge distributions in plasmon resonant nanoparticles. *New Journal of Physics* **2** (1), 27 (2000).

- [14] Marty, R., Baffou, G., Arbouet, A., Girard, C. *et al.*, Charge distribution induced inside complex plasmonic nanoparticles. *Optics Express* **18** (3), 3035-3044 (2010).
- [15] Shuford, K.L., Ratner, M.A., Schatz, G.C., Multipolar excitation in triangular nanoprisms. *Journal of Chemical Physics* **123**, 114713 (2005).
- [16] Maier, S.A., Brongersma, M.L., Kik, P.G., Meltzer, S. *et al.*, Plasmonics—A Route to Nanoscale Optical Devices. *Advanced Materials* **13** (19), 1501-1505 (2001).
- [17] Maier, S.A., Kik, P.G., Atwater, H.A., Observation of coupled plasmon-polariton modes in Au nanoparticle chain waveguides of different lengths: Estimation of waveguide loss. *Applied Physics Letters* **81** (9), 1714-1716 (2002).
- [18] Schuller, J.A., Barnard, E.S., Cai, W., Jun, Y.C. *et al.*, Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature Materials* **9** (3), 193-204 (2010).
- [19] Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D.J. *et al.*, Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (7), 801-802 (1994).
- [20] Enüstün, B.V., Turkevich, J., Coagulation of Colloidal Gold. *Journal of the American Chemical Society* **85** (21), 3317-3328 (1963).
- [21] Lin, S., Li, M., Dujardin, E., Girard, C. *et al.*, One-Dimensional Plasmon Coupling by Facile Self-Assembly of Gold Nanoparticles into Branched Chain Networks. *Advanced Materials* **17** (21), 2553-2559 (2005).
- [22] Murphy, C.J., Jana, N.R., Controlling the Aspect Ratio of Inorganic Nanorods and Nanowires. *Advanced Materials* **14** (1), 80-82 (2002).
- [23] Murphy, C.J., Sau, T.K., Gole, A.M., Orendorff, C.J. *et al.*, Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. *The Journal of Physical Chemistry B* **109** (29), 13857-13870 (2005).
- [24] Johnson, C.J., Dujardin, E., Davis, S.A., Murphy, C.J. *et al.*, Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis. *Journal of Materials Chemistry* **12** (6), 1765-1770 (2002).
- [25] Millstone, J.E., Park, S., Shuford, K.L., Qin, L. *et al.*, Observation of a Quadrupole Plasmon Mode for a Colloidal Solution of Gold Nanoprisms. *Journal of the American Chemical Society* **127** (15), 5312-5313 (2005).
- [26] Ah, C.S., Yun, Y.J., Park, H.J., Kim, W.-J. *et al.*, Size-Controlled Synthesis of Machinable Single Crystalline Gold Nanoplates. *Chemistry of Materials* **17** (22), 5558-5561 (2005).
- [27] Xue, C., Métraux, G.S., Millstone, J.E., Mirkin, C.A., Mechanistic Study of Photomediated Triangular Silver Nanoprism Growth. *Journal of the American Chemical Society* **130** (26), 8337-8344 (2008).

- [28] Sharma, J., Dujardin, E. *in Press* (2011).
- [29] Sardar, R., Shumaker-Parry, J.S., Asymmetrically Functionalized Gold Nanoparticles Organized in One-Dimensional Chains. *Nano Letters* **8** (2), 731-736 (2008).
- [30] Alivisatos, A.P., Johnsson, K.P., Peng, X., Wilson, T.E. *et al.*, Organization of 'nanocrystal molecules' using DNA. *Nature* **382** (6592), 609-611 (1996).
- [31] Dujardin, E., Peet, C., Stubbs, G., Culver, J.N. *et al.*, Organization of Metallic Nanoparticles Using Tobacco Mosaic Virus Templates. *Nano Letters* **3** (3), 413-417 (2003).
- [32] Dreyfus, R., Baudry, J., Roper, M.L., Fermigier, M. *et al.*, Microscopic artificial swimmers. *Nature* **437** (7060), 862-865 (2005).
- [33] Takayama, T., Ikezoe, Y., Uetake, H., Hirota, N. *et al.*, *Self-organization of nonmagnetic spheres by magnetic field*. (AIP, 2005).
- [34] Fang, W.X., *et al.*, Magnetic-field-induced chain-like assembly structures of Fe₃O₄ nanoparticles. *EPL (Europhysics Letters)* **77** (6), 68004 (2007).
- [35] Zhang, W., Sun, J., Bai, T., Wang, C. *et al.*, Quasi-One-Dimensional Assembly of Magnetic Nanoparticles Induced by a 50 Hz Alternating Magnetic Field. *ChemPhysChem* **11** (9), 1867-1870 (2010).
- [36] Keng, P.Y., Shim, I., Korth, B.D., Douglas, J.F. *et al.*, Synthesis and Self-Assembly of Polymer-Coated Ferromagnetic Nanoparticles. *ACS Nano* **1** (4), 279-292 (2007).
- [37] Velev, O.D., Bhatt, K.H., On-chip micromanipulation and assembly of colloidal particles by electric fields. *Soft Matter* **2** (9), 738-750 (2006).
- [38] Bhatt, K.H., Grego, S., Velev, O.D., An AC Electrokinetic Technique for Collection and Concentration of Particles and Cells on Patterned Electrodes. *Langmuir* **21** (14), 6603-6612 (2005).
- [39] Giersig, M., Mulvaney, P., Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition. *Langmuir* **9** (12), 3408-3413 (1993).
- [40] Lumsdon, S.O., Kaler, E.W., Williams, J.P., Velev, O.D., Dielectrophoretic assembly of oriented and switchable two-dimensional photonic crystals. *Applied Physics Letters* **82**, 949-951 (2003).
- [41] Bhatt, K.H., Velev, O.D., Control and Modeling of the Dielectrophoretic Assembly of On-Chip Nanoparticle Wires. *Langmuir* **20** (2), 467-476 (2003).
- [42] Hermanson, K.D., Lumsdon, S.O., Williams, J.P., Kaler, E.W. *et al.*, Dielectrophoretic Assembly of Electrically Functional Microwires from Nanoparticle Suspensions. *Science* **294** (5544), 1082-1086 (2001).

- [43] Kretschmer, R., Fritzsche, W., Pearl Chain Formation of Nanoparticles in Microelectrode Gaps by Dielectrophoresis. *Langmuir* **20** (26), 11797-11801 (2004).
- [44] Brust, M., Schiffrin, D.J., Bethell, D., Kiely, C.J., Novel gold-dithiol nano-networks with non-metallic electronic properties. *Advanced Materials* **7** (9), 795-797 (1995).
- [45] Mirkin, C.A., Letsinger, R.L., Mucic, R.C., Storhoff, J.J., A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. *Nature* **382** (6592), 607-609 (1996).
- [46] Dujardin, E., Hsin, L.-B., Wang, C.R.C., Mann, S., DNA-driven self-assembly of gold nanorods. *Chemical Communications* (14), 1264-1265 (2001).
- [47] Loweth, C.J., Caldwell, W.B., Peng, X., Alivisatos, A.P. *et al.*, DNA-Based Assembly of Gold Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition* **38** (12), 1808-1812 (1999).
- [48] Park, S.Y., Lytton-Jean, A.K.R., Lee, B., Weigand, S. *et al.*, DNA-programmable nanoparticle crystallization. *Nature* **451** (7178), 553-556 (2008).
- [49] Storhoff, J.J., Elghanian, R., Mucic, R.C., Mirkin, C.A. *et al.*, One-Pot Colorimetric Differentiation of Polynucleotides with Single Base Imperfections Using Gold Nanoparticle Probes. *Journal of the American Chemical Society* **120** (9), 1959-1964 (1998).
- [50] Jackson, A.M., Myerson, J.W., Stellacci, F., Spontaneous assembly of subnanometre-ordered domains in the ligand shell of monolayer-protected nanoparticles. *Nature Materials* **3** (5), 330-336 (2004).
- [51] DeVries, G.A., Brunnbauer, M., Hu, Y., Jackson, A.M. *et al.*, Divalent Metal Nanoparticles. *Science* **315** (5810), 358-361 (2007).
- [52] Caswell, K.K., Wilson, J.N., Bunz, U.H.F., Murphy, C.J., Preferential End-to-End Assembly of Gold Nanorods by Biotin-Streptavidin Connectors. *Journal of the American Chemical Society* **125** (46), 13914-13915 (2003).
- [53] Fava, D., Nie, Z., Winnik, M.A., Kumacheva, E., Evolution of Self-Assembled Structures of Polymer-Terminated Gold Nanorods in Selective Solvents. *Advanced Materials* **20** (22), 4318-4322 (2008).
- [54] Nie, Z., Fava, D., Kumacheva, E., Zou, S. *et al.*, Self-assembly of metal-polymer analogues of amphiphilic triblock copolymers. *Nature Materials* **6** (8), 609-614 (2007).
- [55] Thomas, K.G., Barazzouk, S., Ipe, B.I., Joseph, S.T.S. *et al.*, Uniaxial Plasmon Coupling through Longitudinal Self-Assembly of Gold Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B* **108** (35), 13066-13068 (2004).
- [56] Girard, C., Dujardin, E., Near-field optical properties of top-down and bottom-up nanostructures. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **8** (4), S73 (2006).

- [57] Bonell, F., Sanchot, A., Dujardin, E., Pechou, R. *et al.*, Processing and near-field optical properties of self-assembled plasmonic nanoparticle networks. *Journal of Chemical Physics* **130** (3), 034702 (2009).
- [58] Tlusty, T., Safran, S.A., Defect-Induced Phase Separation in Dipolar Fluids. *Science* **290** (5495), 1328-1331 (2000).
- [59] Tlusty, T., Safran, S.A., Entropic networks in colloidal self-assembly. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **359** (1782), 879-881 (2001).
- [60] Sen, T., Patra, A., Formation of Self-Assembled Au Nanoparticles and the Study of Their Optical Properties by Steady-State and Time-Resolved Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 13125-13132 (2009).
- [61] Zhang, H., Fung, K.-H., Hartmann, J.r., Chan, C.T. *et al.*, Controlled Chainlike Agglomeration of Charged Gold Nanoparticles via a Deliberate Interaction Balance. *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (43), 16830-16839 (2008).
- [62] Tang, Z., Kotov, N.A., Giersig, M., Spontaneous Organization of Single CdTe Nanoparticles into Luminescent Nanowires. *Science* **297** (5579), 237-240 (2002).
- [63] Li, M., Johnson, S., Guo, H., Dujardin, E. *et al.*, A Generalized Mechanism for Ligand-Induced Dipolar Assembly of Plasmonic Gold Nanoparticle Chain Networks. *Advanced Functional Materials* **21** (5), 851-859 (2011).

Chapitre III

Dépôts de réseaux étendus de chaînes : vers des guides d'onde à l'échelle nanométrique

Deux catégories d'objets colloïdaux ont été décrites au chapitre II. Il s'agit de colloïdes isolés (bâtonnets et prismes d'or) ou de structures auto-assemblées (réseaux branchés de chaînes) dont les propriétés optiques seront exploitées dans les chapitres suivants. Pour les premiers, le dépôt d'une goutte de suspension, dont la concentration a été ajustée, sur un substrat permet d'obtenir une répartition homogène d'objets isolés en surface. Pour les seconds, le dépôt s'avère plus complexe. En effet, la taille multimicrométrique de ces superstructures ainsi que leur flexibilité les rend sensibles au mode de séchage et/ou de démouillage de la goutte déposée. Par ailleurs, il s'agit d'objets fragiles dont l'énergie de cohésion est du même ordre de grandeur que les interactions chaînes/substrat. Par conséquent, nous nous efforcerons dans un

premier temps d'établir un bilan des forces de cohésion au sein des chaînes. Cette analyse nous permettra alors d'envisager divers mécanismes d'interactions entre ces objets assemblés et le substrat. Plusieurs approches par physisorption ou chimisorption, dont la méthodologie sera décrite, ont été testées. Les résultats expérimentaux seront également présentés. Par la suite, une analyse des réseaux et de leur organisation permettra de mettre en évidence les interactions et par conséquent les méthodes les plus adaptées. Ceci nous conduira à une optimisation du dépôt des superstructures en vue de mesures optiques.

III.1 Cohésion au sein des réseaux de chaînes

Les colloïdes sont de petites particules en suspension dans un liquide. Dans le chapitre II, nous avons décrit l'auto-assemblage des particules en chaînes. Ce mécanisme découle de l'induction d'un dipôle à la surface des particules. En tenant compte de ce raisonnement, nous avons cherché à estimer les différentes forces responsables de la cohésion des chaînes.

Le mécanisme de stabilisation de particules colloïdales repose sur la théorie développée par Derjaguin–Landau–Verwey et Overbeek, communément appelée théorie DLVO. [1,2]

Cette théorie considère que le potentiel des forces de van Der Waals (U_{VDW}) et celui des forces répulsives de nature électrostatiques (U_R), sont les principaux acteurs de la stabilisation colloïdale. Par conséquent, l'énergie totale du système (U_T) peut donc s'écrire sous la forme : $U_T=U_R+U_{VDW}$ (Fig III.1).

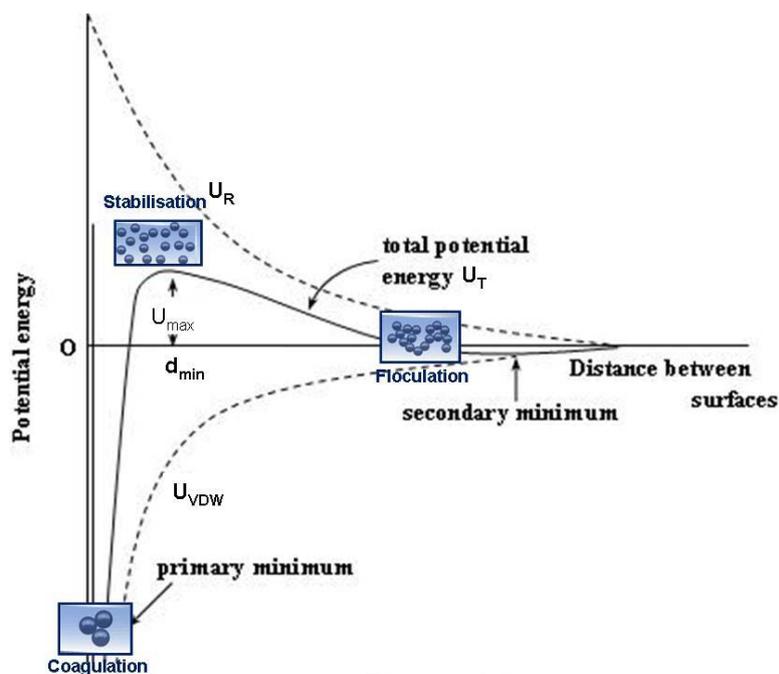


Fig III. 1 : Etat d'agrégation des colloïdes en suspension en fonction de l'énergie totale du système.

Le profil énergétique, représenté à la figure III.1, montre qu'une barrière énergétique résultant des forces répulsives empêche deux particules de s'approcher l'une de l'autre en deçà d'une distance d_{\min} et de coaguler. L'évolution du système et la stabilité de la suspension vont donc fortement dépendre de ce profil énergétique

III.1.1 Energie de dispersion de van Der Waals

Ces forces sont, la plupart du temps, attractives. Elles dérivent de l'énergie, d'origine quantique, due aux corrélations entre les fluctuations de charges entre les deux systèmes placés en interaction. [1]

Considérons deux particules (a) et (b) en interaction, séparées d'une distance R (Fig III.2).

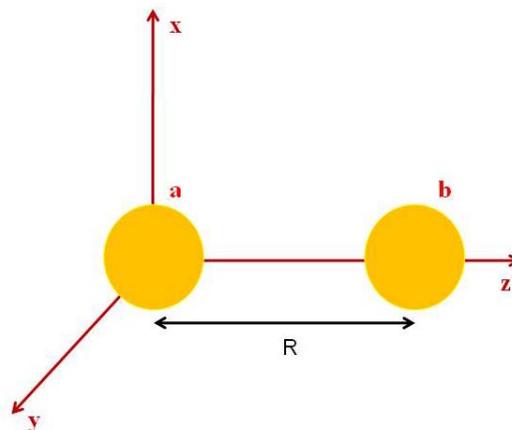


Fig III. 2 : Deux particules distantes de R en interaction.

Dans le cas où les particules sont de petites tailles, l'énergie potentielle associée aux forces de van Der Waals s'écrit comme une fonction qui décroît avec la puissance six de la distance entre les particules (écrite en unités CGS électrostatique):

$$U_{\text{VDW}}(R) = -\frac{C_6}{R^6} \quad (\text{III.1})$$

où C_6 est un coefficient défini à partir des polarisabilités dynamiques, $\alpha_a(\omega)$ et $\alpha_b(\omega)$, des deux objets.

$$C_6 = \frac{3\hbar}{\pi} \int_0^{+\infty} \alpha_a(iu)\alpha_b(iu)du \quad (\text{III.2})$$

Afin de simplifier la discussion, nous avons posé : $\alpha_a(\omega) = \alpha_b(\omega)$ (les particules sont identiques). Rappelons qu'une particule de métal plongée dans un environnement ϵ_{env} est usuellement considérée comme un système polarisable de polarisabilité :

$$\alpha_{a,b}(\omega) = a^3 \left(\frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_{env}}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_{env}} \right) \quad (\text{III.3})$$

où ϵ_{env} représente la constante diélectrique de l'environnement et ϵ_m symbolise la constante diélectrique du métal. a correspond au rayon de la particule.

Afin de calculer le coefficient C_6 nous utilisons le modèle établi par M.W.Cole : [3]

$$\epsilon_m(iu) = \epsilon_{env} + \frac{C}{u^2 + B} \quad (\text{III.4})$$

avec $C = 2g_0 E_s^2$ et $B = (1 - g_0) E_s^2$. Les constantes g_0 et E_s ont été définies par M.W.Cole. [3]

Il s'agit d'un facteur d'écran (sans dimension) et d'une énergie reliée à la fréquence plasma du métal. Ces valeurs dépendent du matériau utilisé. Dans cette étude, il s'agit de l'or.

L'expression (III.4) permet de définir la constante diélectrique du métal. Une fois ϵ_m déterminé, nous pouvons remonter à la polarisabilité des dipôles (III.3) et, finalement, établir la constante de l'énergie de dispersion de van Der Waals (C_6).

$$C_6 = \frac{\hbar a^6 E_s^2 g_0^2 \sqrt{3\epsilon_{env}}}{(3 - g_0) \sqrt{\epsilon_{env} E_s^2 (3 - g_0)}} \quad (\text{III.5})$$

Dans les conditions expérimentales, les valeurs des différentes constantes sont les suivantes :

$$a = 6.5 \text{ nm}$$

$$E_s = 0888 u_a = 24.16 \text{ eV}$$

$$g_0 = 0.840$$

$$\epsilon_{env} = n_{eau}^2 = 1.33^2 = 1.7689$$

En intégrant ces données aux relations précédemment établies, nous avons pu évaluer l'énergie de dispersion de van Der Waals au voisinage du contact, soit :

$$U_{VDW} = -145 \text{ meV} .$$

La présence de ces seules interactions conduirait à une agrégation et une précipitation de la suspension colloïdale. Nos observations indiquent la présence d'autres interactions, de types répulsives, assurant la stabilisation des colloïdes. Il s'agit des répulsions électrostatiques et des phénomènes d'encombrement stérique.

III.1.2 Forces de répulsion et forces électrostatiques

Parmi ces forces, deux catégories peuvent être distinguées, les forces à courte portée et celles à plus longue portée. Les forces de répulsion à courte distance qui participent au maintien des chaînes peuvent être représentées par le modèle de sphère dure, [1]

$$U_R(R) = \frac{\sigma_n}{R^n} \quad (\text{III.6})$$

où n tend vers l'infini de sorte que le potentiel soit infiniment répulsif, dans le cas où $\sigma < R$, ou nul lorsque $\sigma > R$ (Fig III.3).

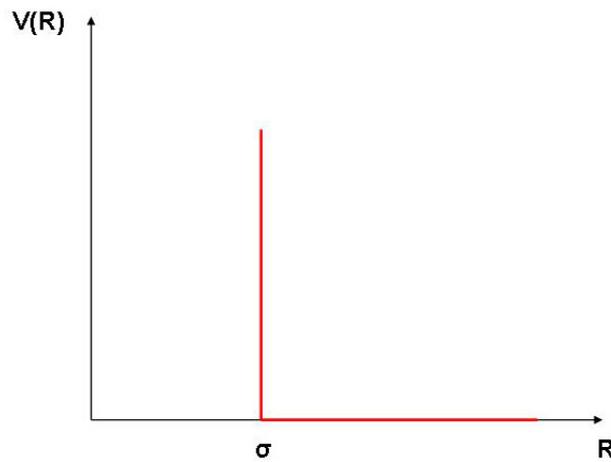


Fig III. 3 : *Modèle de sphère dure illustrant les forces de répulsions à courte distance.*

Dans le cadre de notre étude, ce potentiel, aussi appelé potentiel de répulsion stérique, peut aussi être modélisé par un potentiel de répulsion de type Lennard-Jones. Ce-dernier affiche une décroissance en R^{-12} et s'exprime comme suit :

$$U_R(R) = \frac{C_{12}}{R^{12}} \quad (\text{III.7})$$

Dans la mesure où un tel régime n'est jamais atteint, ce potentiel ne sera pas quantifié.

En revanche, les forces de répulsion à plus longue distance ne sont pas négligeables. Au chapitre II, nous avons indiqué que les particules étaient stabilisées par du citrate. Ce dernier, chargé négativement, assure la stabilisation des particules d'or en suspension par répulsion électrostatique. La mesure expérimentale du potentiel Zêta, pour la solution de particules stabilisées par du citrate, a donné la valeur suivante : $\zeta = -24,3\text{mV}$. Ce paramètre physique représente le potentiel électrique créé par une particule chargée en suspension, à la distance à partir de laquelle le liquide n'est plus perturbé, autrement dit le potentiel de sa double couche (Fig III.4). Celui-ci varie fortement avec le milieu environnant et la polarisabilité de la particule.

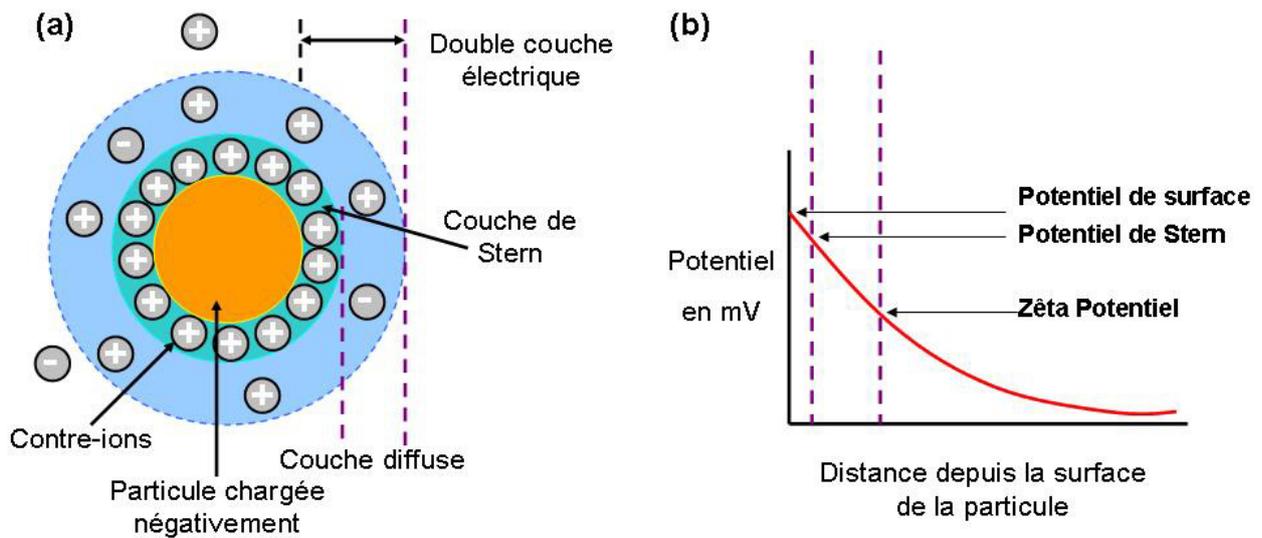


Fig III. 4 : Représentation schématique du potentiel Zêta. (a) Illustration de la répartition des ions autour d'une particule chargée et (b) évaluation des potentiels en fonction de la distance vis-à-vis de la surface de la particule.

Dans notre cas, cette valeur constitue la plus proche mesure que l'on puisse faire pour les interactions électrostatiques. Le potentiel Zêta a donc été assimilé au potentiel de répulsion électrostatique assurant la stabilité des colloïdes d'or. Par conséquent, $E_{\text{elec}} = -24,3\text{meV}$.

La formation des réseaux est réalisée à température ambiante, dans de l'eau. Dans ce cas, en prenant comme température de référence $T=25^{\circ}\text{C}=298.15\text{K}$, nous pouvons déterminer l'énergie thermique, définie par la relation suivante :

$$E_{\text{thermique}} = k_B T \quad (\text{III.8})$$

Dans nos conditions expérimentales, $E_{\text{thermique}} = 25,7\text{meV}$. Le mouvement brownien est donc du même ordre de grandeur que les interactions électrostatiques.

Lors du mécanisme d'auto-assemblage des chaînes, cette force de répulsion est diminuée par l'ajout du thiol, permettant ainsi aux particules de se rapprocher et de former les chaînes. Toutefois, ce potentiel n'est pas complètement annihilé, raison pour laquelle les réseaux sont stabilisés en solution et ne s'agrègent pas durant leur formation.

III.1.3 Anisotropie par contribution dipôle-dipôle

Les interactions électrostatiques et de van Der Waals ne suffisent pas à expliquer le mécanisme de formation des superstructures anisotropes. En effet, le schéma III.1 montre qu'à partir de ces deux interactions les seules structures accessibles sont des agrégats isotropes issus de la floculation. Par conséquent, une autre interaction doit être envisagée pour

expliquer la brisure de symétrie des structures auto-assemblées. Nous avons décrit la formation des chaînes comme résultant d'interactions dipolaires électriques entre particules. Dans cette section, nous cherchons à estimer l'ordre de grandeur de cette contribution. Considérons un système simple constitué de deux particules colloïdales d'or, caractérisées par leurs moments dipolaires \vec{m}_1 et \vec{m}_2 . Ces dipôles, séparés par une distance R , sont immergés dans un milieu de constante diélectrique ϵ_{env} et placés en interaction (Fig III.5).

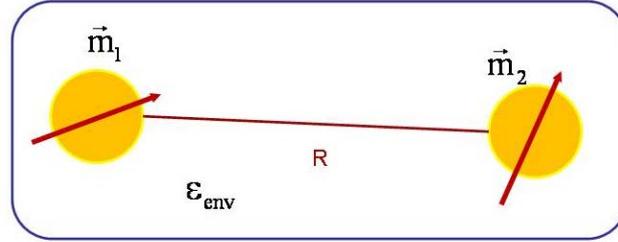


Fig III. 5 : Schéma représentant l'interaction de deux dipôles.

Du point de vue théorique, l'interaction dipolaire peut s'exprimer à partir de l'énergie potentielle $U_{dd}(R)$, soit en unités CGS électrostatique : [1]

$$U_{dd}(R) = -\vec{m}_1 \cdot \vec{E}_{\vec{m}_1} \quad (\text{III.9})$$

$$\text{avec } \vec{E}_{\vec{m}_1} = \frac{1}{\epsilon_{env}} \cdot \vec{T}(\vec{R}) \cdot \vec{m}_2 \quad (\text{III.10})$$

Dans ces expressions, \vec{m}_1 et \vec{m}_2 sont les moments dipolaires de chaque dipôle et $\vec{E}_{\vec{m}_1}$ décrit le champ électrique engendré par le second dipôle, à l'endroit du premier.

Le tenseur d'action dipolaire $\vec{T}(\vec{R})$ s'écrit en fonction du vecteur position \vec{R} qui relie les deux dipôles :

$$\vec{T}(\vec{R}) = \frac{3\vec{R}\vec{R} - R^2\mathbf{I}}{R^5} \quad (\text{III.11})$$

où \mathbf{I} représente la matrice identité.

A partir de ces relations, l'expression de l'énergie potentielle dipôle-dipôle est réécrite comme suit :

$$U_{dd}(R) = -\frac{1}{\epsilon_{env}} \cdot \vec{m}_1 \cdot \vec{T}(\vec{R}) \cdot \vec{m}_2 \quad (\text{III.12})$$

Lorsque deux dipôles sont alignés sur le même axe, quatre configurations sont envisageables. Parmi ces dernières, nous avons cherché celle qui minimise l'énergie U_{dd} .

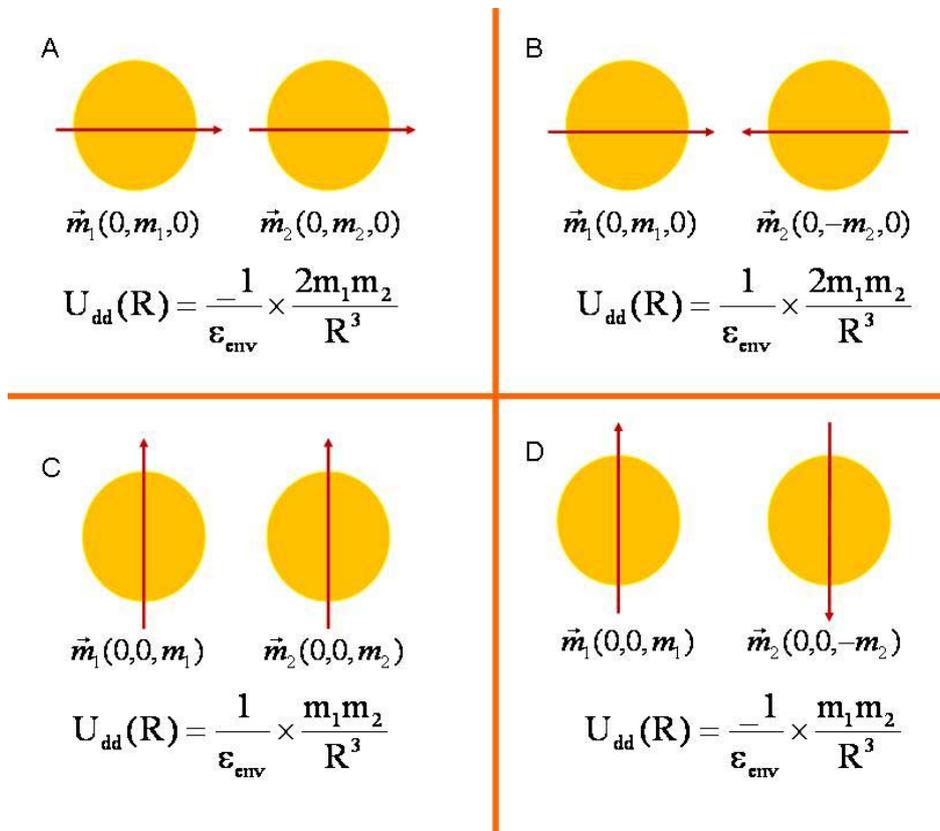


Fig III. 6 : *Quatre configurations possibles pour deux dipôles alignés suivant le même axe et expression du potentiel dipolaire associé.*

Après avoir calculé le potentiel pour ces quatre configurations (Fig III.6), il apparaît que la configuration A soit celle qui minimise l'énergie. Par conséquent c'est celle qui conduit à la formation des réseaux.

Chaque particule étant assimilée à un dipôle, nous avons supposé que chacune porte une demi-charge. Suivant cette hypothèse, nous avons établi le moment dipolaire dont elles disposent.

En se plaçant dans les conditions expérimentales, on obtient :

$$m_1 = m_2 = 300 \text{Debye} = 300 \times 10^{-18} m_{CGS}$$

$$r_{12} = 2a = 13 \text{nm} = 13.10^{-7} \text{cm}$$

$$\epsilon_{env} = n_{eau}^2 = 1.33^2 = 1.7689$$

En introduisant ces valeurs expérimentales dans l'expression (III.12), appliquée au cas A de la figure III.6, on détermine l'énergie potentielle de l'interaction dipolaire : $U_{dd} = -28.9\text{meV}$.

Cette valeur de l'énergie ne rend compte que de l'interaction entre deux particules. Dans les chaînes, les interactions sont bien plus nombreuses et par conséquent plus complexes. Afin de rendre compte de cette complexité, nous avons établi l'expression littérale décrivant l'interaction dipolaire entre trois dipôles. (Fig III.7)

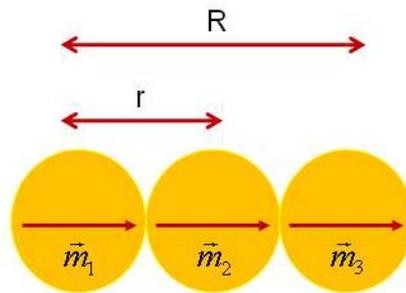


Fig III. 7 : Interaction dipolaire entre trois dipôles

$$U_{dd} = -2 \left[\left(\frac{\vec{m}_1 \vec{m}_2}{r^3} \right) + \left(\frac{\vec{m}_2 \vec{m}_3}{(R-r)^3} \right) + \left(\frac{\vec{m}_1 \vec{m}_3}{R^3} \right) \right] - C_6 \left[\frac{1}{r^6} + \frac{1}{(R-r)^6} + \frac{1}{R^6} \right] \quad (\text{III.13})$$

III.1.4 Bilan

Dans cette partie nous avons déterminé les forces responsables de la formation et de la stabilisation des réseaux de chaînes en solution. Les nanoparticules sont initialement stabilisées par effets électrostatiques, lors de l'ajout du citrate. Dans ce cas $E_{\text{elec}} \gg E_{\text{dip}}$.

Pour assembler les particules en structures anisotropes, il est nécessaire d'abaisser le potentiel électrostatique au profit du potentiel dipolaire. Cette étape correspond à l'ajout de MEA. L'interaction dipolaire domine alors et les chaînes se forment. Suivant un mécanisme similaire, N.A. Kotov a fabriqué des chaînes à partir de nanoparticules de CdSe possédant un dipôle permanent. Dans son cas, les forces de répulsions sont réduites par la suppression partielle des citrates stabilisant les particules. Le potentiel dipolaire devient alors dominant et régit les interactions.

Une fois les réseaux formés, il est important de conserver la cohésion au sein des chaînes afin d'éviter qu'elles ne s'agrègent ou ne précipitent. Diverses forces participent à la stabilisation des réseaux. Les forces attractives, des plus faibles aux plus importantes, sont respectivement les forces de van Der Waals, les liaisons hydrogènes entre les particules et les interactions dipôle-dipôle. La seule présence de forces attractives conduirait à l'agrégation des

superstructures, d'où la nécessité de forces de répulsion, les forces électrostatiques. Si nous assimilons notre système à un liquide dipolaire, selon le diagramme établi par Slutsky (Fig II.15), un changement de la température et/ou de la concentration de la solution devrait permettre de passer réversiblement d'un ensemble de chaînes non réticulées à des réseaux branchés. Cependant, dans notre cas, une fois les réseaux formés il est très dur de modifier leur morphologie. En outre, les données de spectroscopie ou microscopie n'indiquent pas de changement réversible avec la température. Les ponts hydrogène entre les hydroxyles du MEA expliquent cette irréversibilité de formation des réseaux. Finalement, le mécanisme de formation des objets que nous proposons se décompose en deux étapes. La cohésion des chaînes est sans doute assurée par les forces dipolaires (anisotropes), complétées par celles de van Der Waals (isotropes). Par ailleurs, l'interaction dipolaire est du même ordre de grandeur que les interactions électrostatiques ou que la barrière thermique (kT). Par conséquent, la stabilité au sein des chaînes résulte de l'équilibre entre cette attraction dipolaire et la répulsion électrostatique. En effet, les forces de répulsion diminuées par ajout du MEA restent néanmoins suffisantes pour assurer la bonne stabilité des superstructures en suspension (Fig III.8).

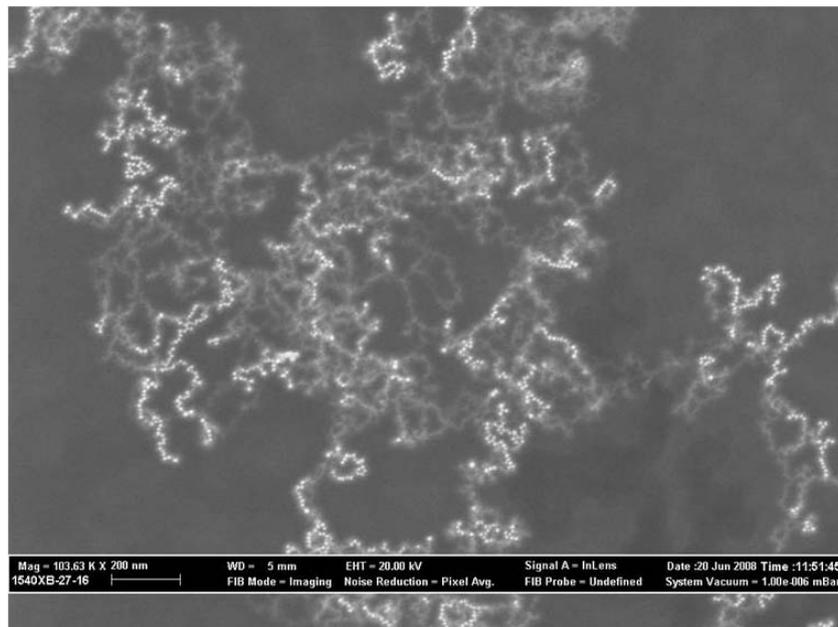


Fig III. 8 : Image MEB de réseaux en solution (dans une goutte).

III.2 Dépôts de colloïdes assemblés sur un substrat

Le couplage entre les particules dans les chaînes réticulées résulte de forces de cohésion faibles qui gouvernent la formation et la stabilisation des réseaux. Cette proximité des objets au sein des chaînes favorise un fort couplage entre les plasmons localisés portés par chaque

particule. Les calculs de cartes d'intensité du champ proche optique au voisinage de réseaux de chaînes, éclairés dans leur ensemble, montrent un confinement particulièrement efficace et une exaltation significative autour des chaînes monoparticulaires isolées (Fig I.10). [4-6] La caractérisation expérimentale de cet effet requiert donc le transfert des réseaux branchés depuis la suspension vers un substrat solide, compatible avec les méthodes optiques que nous développerons aux chapitres suivants. Par conséquent, le contrôle du dépôt des réseaux constitue une étape déterminante. Il s'agit de s'assurer que les interactions entre les réseaux et le substrat soient suffisantes pour permettre l'adhésion des objets, sans toutefois entrer en compétition avec les forces maintenant la cohésion au sein des chaînes.

Le tableau ci-dessous liste les interactions particules/substrat envisageables ainsi que la variation de leur intensité en fonction de la distance qui les sépare.

Approches	Interactions	Intensité de l'interaction en fonction de la distance objets/substrat (r)
Physisorption	van Der Waals	$1/r^6$
	Liaison Hydrogène	$2k_B T$ à $5k_B T$
Electrostatiques fortes	Dipôles-Dipôles	$1/r^3$
	Charges-dipôles	$1/r^2$
	Charges-Charges	$1/r$

Fig III. 9 : Tableau résumant les interactions particules/substrats envisageables et leur intensité en fonction de la distance entre les deux entités.

Par la suite, nous décrirons nos tentatives pour déposer des réseaux les plus étendus et les plus étalés possibles. Celles-ci sont axées sur deux approches, la physisorption et la chimisorption. Alors que la première repose sur les interactions les plus douces, la seconde fait appel à de plus fortes interactions en introduisant des groupes chimiques actifs à la surface du substrat.

III.2.1 Dépôt des réseaux par physisorption

La table III.9 indique que deux types d'interactions sont envisageables pour cette approche. Toutefois, les forces de van Der Waals sont trop faibles et à trop courte portée pour être exploitées. Concernant les liaisons hydrogènes, une méthode simple consiste à nettoyer les substrats de silice à l'aide d'une solution oxydante, conduisant ainsi à l'obtention de surfaces hydroxylées hydrophiles. Les silanols produits par ce traitement favorisent la formation de ponts hydrogène avec le MEA porté par les particules constituant les réseaux. La liaison hydrogène est une interaction de type dipôle-dipôle. Cette dernière se situe entre les interactions de van Der Waals (faibles-quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les liaisons covalentes (plus fortes-150 à $350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Par ailleurs, l'extension spatiale des liaisons hydrogènes dans l'eau

surpasse celle des interactions de van Der Waals usuelles, favorisant ainsi l'adsorption des réseaux. Finalement, privilégier ce type de liaison devrait, a priori, permettre une meilleure adhésion des superstructures, sans toutefois détruire leur cohésion.

La morphologie finale des réseaux déposés est déterminée par une étape essentielle : le séchage du film (ou la goutte) de liquide. En effet, les forces capillaires sont du même ordre de grandeur que celles gouvernant la cohésion au sein des chaînes. Aussi la maîtrise de l'énergie de surface du substrat, autrement dit de l'angle de contact le long de la ligne triple (Fig III.10) au moment du démouillage, est souhaitable.

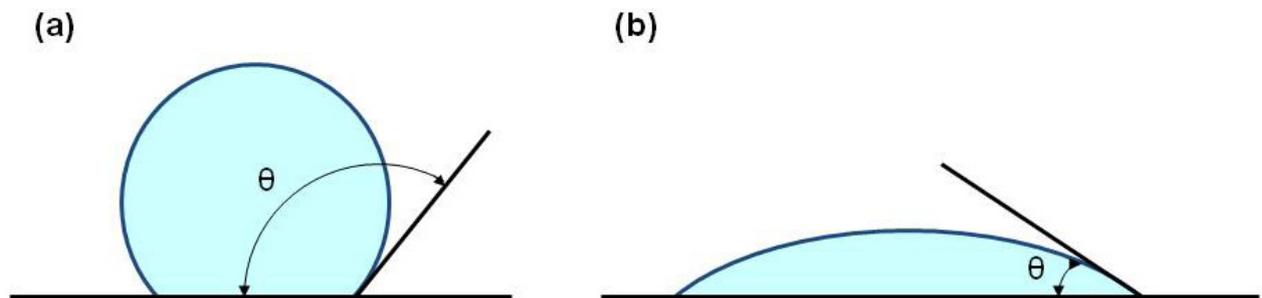


Fig III. 10 : Représentation schématique du mouillage d'une surface.

Sur un substrat dont l'énergie de surface est faible, le liquide forme des gouttelettes de sorte que la surface de contact devienne minimale et l'angle de contact maximal (Fig III.10.a). En revanche, un substrat présentant une énergie de surface forte se caractérise par un angle de contact proche de zéro, et la goutte s'étale sur l'ensemble de l'échantillon (Fig III.10.b). Finalement, le dépôt de la goutte de suspension colloïdale, avec un angle suffisamment faible, devrait permettre un meilleur étalement du liquide, et par conséquent des structures, lors du démouillage. Bien que le nettoyage oxydant du substrat produise un angle de contact relativement faible, ce dernier peut être contrôlé plus rigoureusement par greffage d'une monocouche à la surface de l'échantillon. Le risque de telles méthodes est que les interactions entre les réseaux et le substrat soient trop faibles. Dans ce cas, il est possible que moins de réseaux soient présents en surface (adhésion plus faible) ou que le démouillage de la suspension détruise, lors du passage de la ligne triple, les réseaux déposés.

Conscients de cette possibilité, nous avons envisagé de renforcer les interactions réseaux/substrat en introduisant des groupements chargés à la surface du substrat de silice.

III.2.2 Dépôt des réseaux par chimisorption

L'interaction électrostatique entre un substrat rendu cationique et des chaînes de particules stabilisées par du citrate, donc chargées négativement, devrait induire des interactions suffisamment fortes pour favoriser l'adhésion des objets à la surface de l'échantillon.[4]

Deux approches ont ainsi été envisagées. Une méthode simple consiste à laver les substrats dans une solution alcaline, de façon à rendre la silice anionique. Dans ce cas, les groupements Si-O⁻ à la surface du substrat sont partiellement neutralisés par les cations présents dans la solution. La seconde méthode repose sur une fonctionnalisation des substrats visant à enrichir la surface en cations. Le risque de telles méthodes est que les interactions réseaux/substrat soient, cette fois-ci, trop fortes. Dans ce cas, il est possible que les chaînes se rompent au cours du dépôt, ne laissant que de courts fragments en surface.

Finalement, notre objectif sera de trouver un compromis parmi ces méthodes, de façon à déposer des réseaux suffisamment étalés et nombreux en surface pour pouvoir être caractérisés optiquement par la suite. Il est à noter que la présence de fragments peut être également utile. En effet, ces structures simples seraient faciles à modéliser et permettraient donc d'établir des comparaisons entre les résultats expérimentaux et des simulations.

III.3 Approches expérimentales

III.3.1 Les substrats

Deux types de substrats, de dimensions 3x3mm, ont été utilisés. Il s'agit de substrats de silicium de 550µm d'épaisseur recouverts d'une couche d'oxyde thermique (100nm) et de substrats de verre de 150µm d'épaisseur recouverts d'une fine couche (20nm) d'oxyde indium-étain (ITO).

Pour faciliter le repérage des groupements sur les substrats un motif de croix d'or, différenciés par une lettre (de A à Z) et un chiffre (de 1 à 26), est créé par photolithographie. Cette technique consiste à projeter l'image d'un masque, à l'aide d'une source lumineuse (UV), sur un support rendu photosensible par un film mince de résine afin de l'y imprimer. Dans notre cas, la résine utilisée, AZ5214, est une résine négative. La particularité d'une telle résine est de polymériser lorsqu'elle est exposée à un rayonnement ultraviolet. Les zones insolées sont rendues insolubles, contrairement aux régions non insolées, lesquelles seront dissoutes lors de l'immersion dans le solvant de révélation. Une fois les motifs révélés, le substrat est entièrement métallisé avec de l'or ou de l'aluminium. Pour finir, la résine est

éliminée par lift-off. Cette dernière étape consiste à dissoudre la résine dans de l'acétone et sous ultrasons. Seules les croix de dimension 30 x 30µm et espacées de 200µm persistent.

Avant le dépôt des objets, les substrats sont nettoyés afin d'enlever les matières organiques et/ou les hydrocarbures adsorbés en surface. Les échantillons sont nettoyés successivement dans de l'acétone et de l'isopropanol, sous ultrasons, pendant 15 minutes chacun. Les échantillons sont ensuite séchés sous jet d'azote à l'abri de la poussière.

Lorsque les substrats peuvent subir un nettoyage oxydant sans être endommagés, nous avons procédé à un nettoyage en solution Piranha. Il s'agit de rincer les échantillons deux fois à l'eau désionisée (18.2MΩ cm), avant de les immerger pendant une heure dans la solution Piranha. Celle-ci est obtenue en mélangeant 20mL d'acide sulfurique à 97% et 10mL de peroxyde d'hydrogène à 30%. Ce mélange est très exothermique et peut entraîner la projection de gouttes d'acide chaud. L'oxydation des hydrocarbures adsorbés (y compris les solvants) peut conduire à la production de peroxydes très réactifs. Cette solution Piranha doit donc être manipulée avec précaution pour éviter tout risque, y compris celui d'explosion. La réaction de l'eau oxygénée avec les atomes de silicium de surface produit, en présence d'acide, une surface riche en silanols (SiOH). Après leur immersion, les substrats sont rincés à l'eau désionisée, puis dans de l'isopropanol. Enfin, un séchage sous jet d'azote est réalisé à l'abri de la poussière.

III.3.2 Les traitements de surface

Silanisation en phase liquide (APTES, PEG-TMS)

La méthode de silanisation en phase liquide des substrats est bien documentée dans la littérature [7-9] et a été appliquée dans ce travail de thèse suivant les protocoles suivants.

Dans le cas de l'Aminopropyltriéthoxysilane (APTES), une solution à 5% en volume est réalisée en mélangeant 9mL d'éthanol, 500µL d'eau désionisée et 500µL d'APTES. La concentration de la solution d'APTES est de 213mM. Les échantillons sont immergés dans la solution fraîchement préparée durant différents temps d'incubation. Ce temps constituera un paramètre variable dans les études présentées ci-après. Après leur bain, ils sont rincés trois fois à l'eau désionisée, puis trois fois dans de l'éthanol. [9]

En ce qui concerne le Méthoxytriéthylèneoxypropyltriméthoxysilane (PEG-TMS), une solution est effectuée en mélangeant 50mL de toluène, 400µL d'acide chlorhydrique à 37% et 4.2µL de solution de PEG-TMS. La concentration de la solution de PEG-TMS est de 3mM. Les échantillons sont immergés durant 18h puis rincés une fois dans du toluène, deux fois dans de l'éthanol, et enfin deux fois à l'eau désionisée. [7,8]

Silanisation en phase vapeur (APTES, OTS, PEG-Silane)

Le traitement de surface en phase vapeur requiert l'utilisation d'une rampe à vide. Cet appareil, illustré à la figure III.11 comprend deux tubes, un pour le vide primaire (pompe sèche) et un pour l'argon. Un piège à azote est placé entre la rampe et la pompe. Ce dernier capture les composés organiques s'évaporant au cours de la fonctionnalisation, et évite d'endommager la pompe.

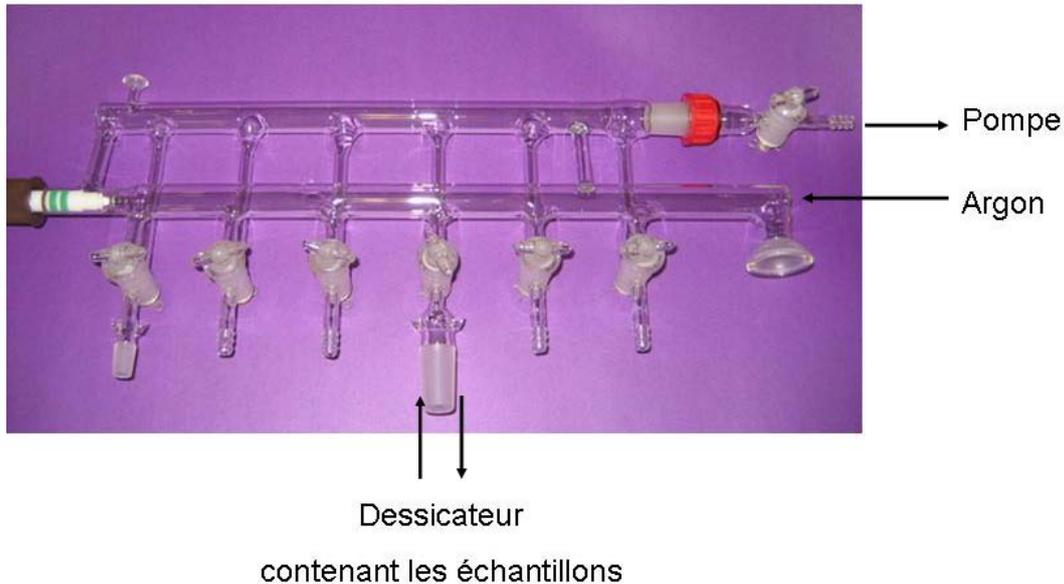


Fig III. 11 : Image d'une rampe à vide

Un dessiccateur est relié à la rampe à vide. Il dispose de deux entrées où sont placées les fioles contenant les solutions dégazées des produits que l'on souhaite adsorber en surface.

Quels que soient les composés utilisés, le protocole est toujours le même. Seuls les temps d'adsorption varient. [10-13]

Après quelques cycles de purge (pompage/entrée d'argon), l'enceinte est remplie du composant à sa pression saturante. Le produit est adsorbé en surface durant deux minutes trente (Octadécyltrichlorosilane (OTS)) [11,13] ou trois minutes (APTES, Méthoxytriéthylèneoxypropyltrichlorosilane (PEG-Silane)) [10,12] à pression réduite (vide dynamique-dessiccateur ouvert) et 30 secondes sous atmosphère contrôlée (vide statique-dessiccateur fermé).

Dans le cas de l'adsorption successive d'éthylène diamine (EDA) puis d'APTES, les temps d'adsorption en vide dynamique sont respectivement de 15 minutes, puis de 90 secondes. [12]

Recuit des monocouches d'OTS [13]

Lors de la silanisation en phase vapeur, avec greffage d'une monocouche d'octadécyltrichlorosilane (OTS), l'angle de contact peut être ajusté par recuit. Une fois la

monocouche d'OTS adsorbée à la surface, l'échantillon est chauffé à 320°C durant cinq minutes sur une plaque chauffante.

Traitement par un sel (NaOH et/ou CaCl₂)

Des solutions de soude (NaOH, $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$) de concentrations : 0,1M, 1M et 10M sont préparées par dissolution de pastilles dans de l'eau désionisée.

Par ailleurs, une solution de chlorure de calcium ($M_{\text{CaCl}_2} = 110.984 \text{ g.mol}^{-1}$) à 1M est obtenue par dissolution de cristaux dans de l'eau désionisée.

L'état de charge des substrats est modifié en immergeant brièvement des substrats propres dans une de ces solutions. Ils sont ensuite rincés à l'eau désionisée et séchés sous jet d'azote.

III.3.3 Mesures des angles de contact

Une indication de la qualité de la fonctionnalisation peut être donnée par la valeur de l'angle de contact d'une goutte de liquide standard. Il existe plusieurs techniques pour déterminer l'angle de mouillage d'une surface. La méthode la plus courante est celle de la goutte sessile. Cette technique consiste à augmenter ou diminuer progressivement le volume d'une goutte posée sur un substrat, en injectant ou aspirant le liquide, à l'aide d'une seringue munie d'une fine aiguille (Fig III.12). La ligne de contact est initialement ancrée. Les angles d'avancée θ_A et de reculée θ_R correspondent aux angles critiques à partir desquels la ligne de contact commence à avancer ou à reculer respectivement. [14]

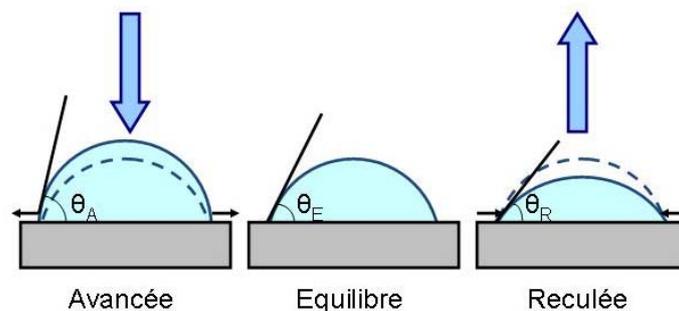


Fig III. 12 : Méthode de la goutte sessile, détermination de l'angle de contact. Figure inspirée de la thèse de T. Pinedo Rivera [15].

L'angle de contact d'équilibre n'est pas très reproductible expérimentalement. Il est mieux caractérisé par son intervalle $[\theta_A, \theta_R]$ (Fig II.13). [14] Des mesures similaires pour ces deux angles permettent de s'assurer du greffage homogène de la monocouche adsorbée à la surface de l'échantillon.

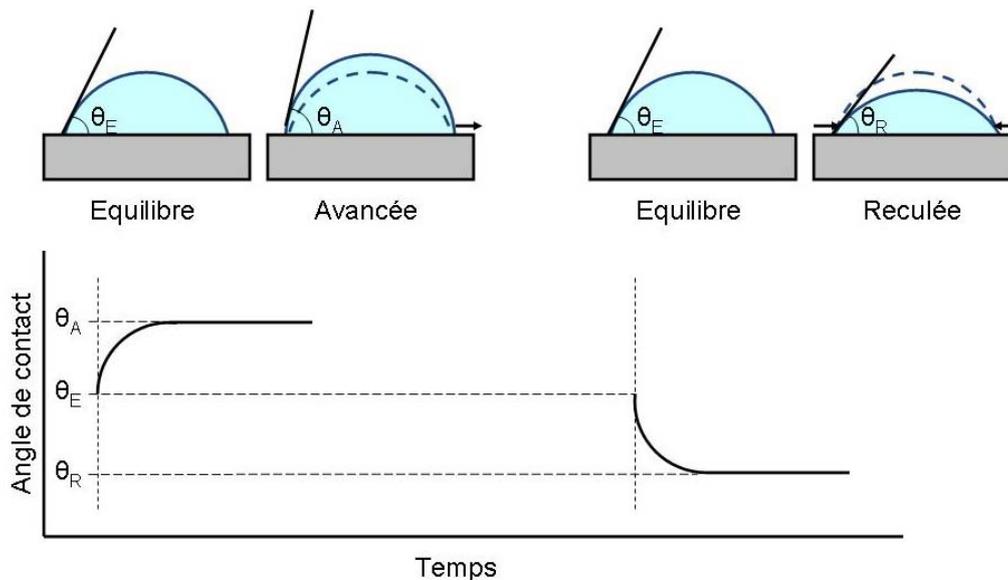


Fig III. 13 : Cycle d'hystérésis de l'angle de contact. Figure inspirée de la thèse de T. Pinedo Rivera [15].

Dans le cadre de ce travail de thèse, les mesures d'angles de contact ont été réalisées à l'aide d'un goniomètre EasyDrop Krüss. Celui-ci mesure des angles variant entre 1° et 180° avec une précision de 0.1° . Une caméra CCD enregistre les variations de la goutte et, à l'aide d'un logiciel, permet de déterminer l'angle de contact et son cycle d'hystérésis. La platine sur laquelle repose l'échantillon peut être déplacée manuellement suivant les trois axes. Pour finir, l'injection et l'aspiration du liquide dans la seringue sont contrôlées manuellement ou automatiquement à partir du logiciel.

III.3.4 Dépôt par drop casting de la solution de réseaux

Le dépôt de la solution de particules assemblées en réseaux de chaînes sur l'un des échantillons traités est effectué par drop casting. $20\mu\text{L}$ de solution sont prélevés à l'aide d'une micro-pipette puis déposés, sous forme d'une goutte, à la surface de l'échantillon. Cette dernière est ensuite laissée à sécher sous verre, et sous hotte aspirante, afin d'éviter la présence d'impuretés.

III.3.5 Caractérisation topologique des objets

Les objets étudiés couvrent une large gamme de tailles (10nm - $10\mu\text{m}$). Aussi, leur suivi tout au long de ce travail de thèse a nécessité l'utilisation de différentes techniques de microscopie.

Le microscope à balayage électronique (MEB)

Le microscope utilisé est un système Carl ZEISS 1540XB Dual Beam FIB/SEM. Il combine un microscope électronique à haute résolution et un faisceau d'ions focalisés dont la source est

du gallium et l'énergie du canon est comprise entre 8keV et 30keV. Cet appareil peut être utilisé pour l'usinage à l'échelle nanométrique, la structuration ou encore la caractérisation de nanomatériaux. Il possède également un système de pinces permettant la nanomanipulation. La colonne du faisceau d'électrons (GEMINI ®) dispose d'un canon de type Schottky, dont la tension d'accélération est comprise entre 5kV et 30kV. La résolution du SEM est estimée à environ 1.1nm à 20kV et 2.5nm à 1kV. Les détecteurs utilisés sont des détecteurs d'électrons secondaires.

Le microscope à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscope)

Les images AFM présentées dans ce manuscrit ont été acquises sur un microscope Veeco dimension 3000. Cet appareil fonctionne à l'air et présente deux fonctions principales qui sont l'imagerie (reconstitution de la topographie de surface d'un échantillon isolant) et la mesure de forces d'adhésion. Ce microscope est isolé des vibrations ambiantes par une table sur coussin d'air et un capot phonique. Par ailleurs, une platine motorisée permet de se déplacer suivant les trois axes (X, Y, Z). Cet AFM peut être utilisé suivant deux modes : le mode contact et le mode intermittent. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé l'AFM en mode intermittent. Les pointes utilisées (Bruker, OTESPA) sont en silicium. Elles sont terminées par un cantilever rectangulaire en silicium, dont l'épaisseur est comprise entre 3.6 et 5.6 μm , et la longueur entre 140 et 180 μm . La face arrière du cantilever est recouverte d'une couche réfléchive d'aluminium d'une cinquantaine de nanomètres. La fréquence de résonance de ces pointes est comprise entre 290 et 345 kHz et leur constante de raideur entre 12 et 103 N.m^{-1} .

III.4 Résultats et discussion

III.4.1 Contrôle physique du dépôt des réseaux de chaînes sur les substrats

Ponts hydrogène

Les particules d'or stabilisées au citrate, et assemblées par ajout de mercaptoéthanol, présentent des groupements hydroxyles libres sur leur face [111]. Ces derniers sont susceptibles de se lier aux groupements silanols créés en surface des substrats après leur nettoyage oxydant (Fig III.14). Après séchage de la goutte de solution auto-assemblée sur les échantillons nettoyés, une caractérisation au MEB est effectuée (Fig III.15).

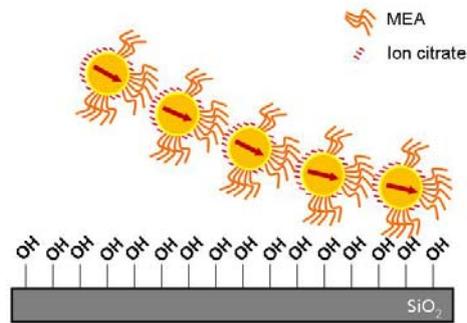


Fig III. 14 : Schéma illustrant les interactions de type ponts hydrogène.

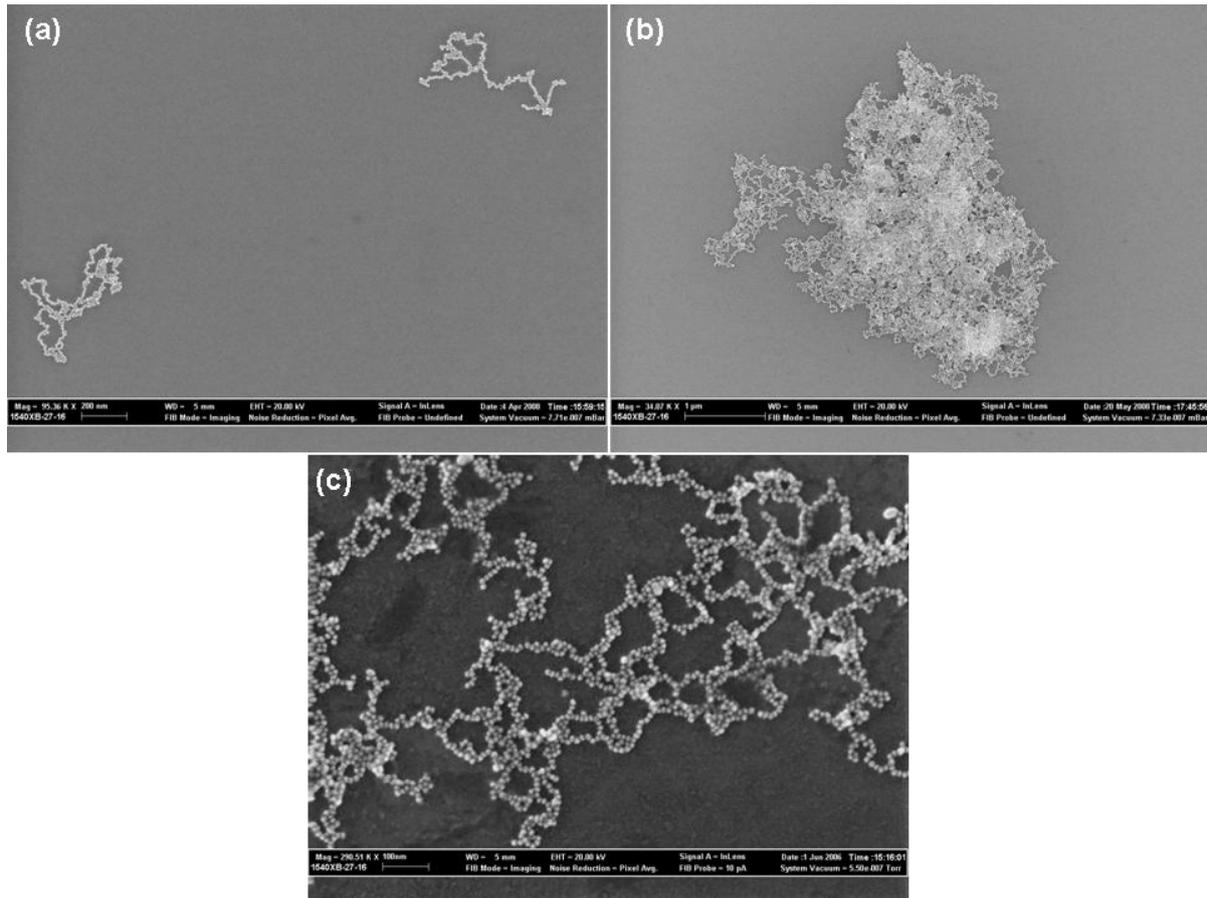


Fig III. 15 : Images MEB de dépôts de particules assemblées sur un substrat nettoyé au piranha.

La figure III.15 montre les structures typiquement obtenues après dépôt de la suspension colloïdale auto-assemblée sur des substrats nettoyés au piranha. Des morphologies variées sont observées. L'image III.15.a présente des structures monocouches et monoparticulaires, relativement fragmentées, et éloignées les unes des autres à la surface de l'échantillon. L'image III.15.b décrit un agrégat compact et multicouche de particules. Pour finir, sur l'image III.15.c, les réseaux sont relativement étendus et monocouches, avec certains branchements monoparticulaires. Les dernières structures présentées ne sont pas

systématiquement obtenues et, sont en réalité assez rares. Par conséquent, cette technique n'est pas reproductible.

L'observation principale relative à cette technique est que le rendement du dépôt de réseaux est très faible. Finalement, les ponts hydrogène sont des interactions faibles (vis-à-vis de celles dipolaires), qui lorsqu'elles sont en nombre suffisant permettent néanmoins l'adsorption occasionnelle de chaînes de particules à la surface (sans fragmentation). [4] Par ailleurs, la faible adhésion résultant de ces interactions explique la non-reproductibilité des dépôts obtenus après nettoyage au piranha.

Contrôle de l'angle de contact

Si les particules adhèrent peu à la surface, les structures observées une fois le dépôt achevé, seront déterminées par les étapes finales de séchage de la goutte. Par conséquent, les forces prédominantes sont les forces capillaires intervenant lors de l'évaporation de la solution. L'organisation des objets au cours du séchage est régie par le déplacement de la ligne triple, laquelle exerce une force de traînée. Cette dernière collecte les particules ou fragments de réseaux, conduisant à la formation d'agrégats. En outre, l'évaporation du solvant engendre un flux de convection qui entraîne les particules et amplifie l'assemblage compact. Il est également possible de suggérer que, dans les tous derniers moments, des ponts liquides entre les particules induisent des forces capillaires d'immersion (forces capillaires latérales) qui les attirent les unes vers les autres (Fig III.16). [16-19]

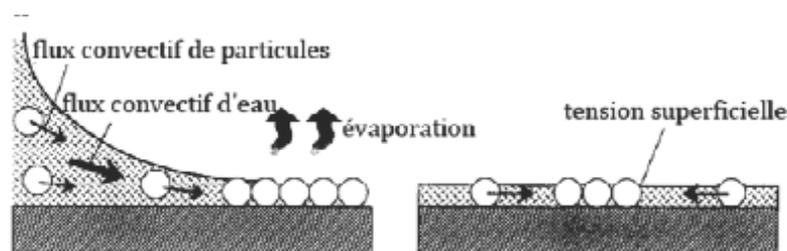


Fig III. 16 : Mécanisme en deux étapes illustrant l'organisation des colloïdes lors de l'évaporation de la goutte. Images extraites de la référence *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **109**, 363-374 (1996). [18]

Lors du nettoyage à la solution piranha, l'angle de contact qui dépend des molécules en solution et de l'adsorption des particules, n'a pas été contrôlé. Or, les observations précédentes ont montré qu'il était nécessaire de mieux contrôler le démouillage de la solution sur le substrat. Par la suite, ce contrôle a été réalisé par greffage covalent à la surface de l'échantillon d'une monocouche dense et auto-assemblée. Il s'agit de silanisations, réalisées en phase liquide (PEG-TMS), ou en phase vapeur (OTS, PEG-silane). La méthodologie suivie pour chacune de ces fonctionnalisations est décrite à la section III.3.2.

Trois étapes sont communément reconnues en ce qui concerne le mécanisme d'adsorption de silanes sur une surface de silicium. [20] En premier lieu, l'hydrolyse de la liaison Si-Cl permet la formation de groupements Si-OH. Ensuite, ces groupements hydroxyles, subissent une réaction de condensation, laquelle conduit à la formation de liaisons covalentes Si-O-Si. Ces liaisons surviennent entre le silane et le substrat : $\text{Si}_{\text{substrat}}\text{-O-Si}_{\text{silane}}$ et au niveau de la monocouche entre groupes de têtes voisines : $\text{Si}_{\text{silane}}\text{-O-Si}_{\text{silane}}$. Le recouvrement du substrat dépend de plusieurs paramètres tels que : la durée d'adsorption, la température ou encore la présence d'une mince couche d'eau à la surface du substrat. Dans la mesure où l'échantillon est traité pour être rendu hydrophile, une fine couche d'eau le recouvre, aidant à la physisorption des molécules des différents composés.

Dans un premier temps, nous étudions les dépôts après adsorption d'une monocouche d'OTS en phase vapeur sur les substrats. La figure III.17 illustre les objets obtenus, et observés au MEB.

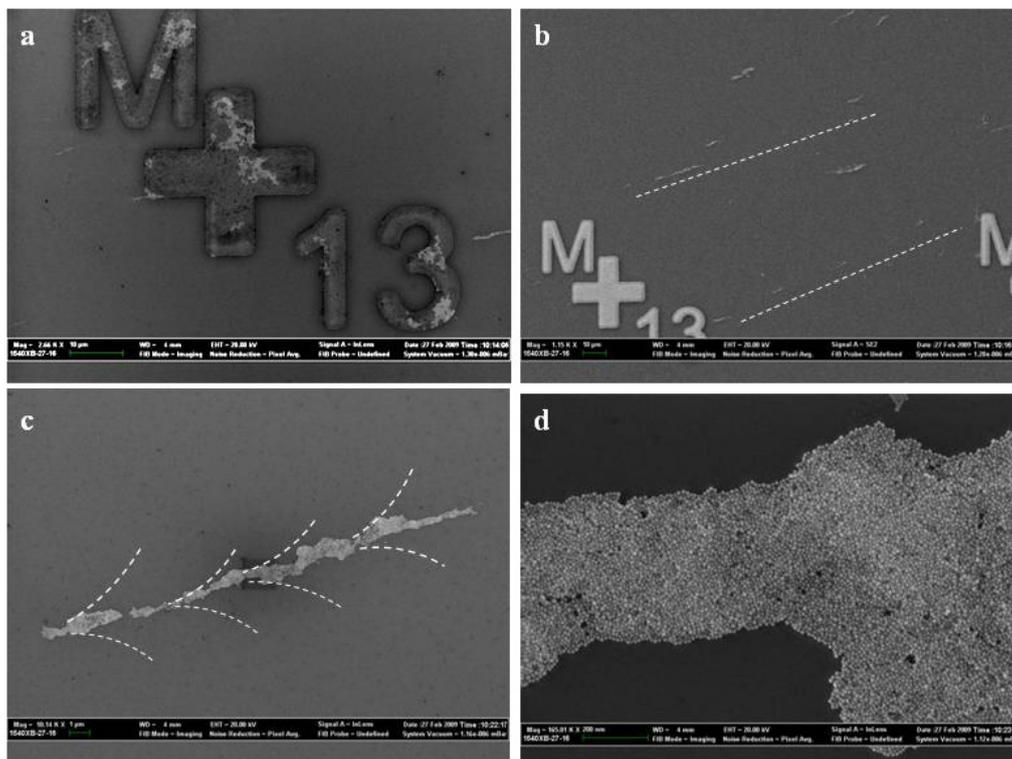


Fig III. 17 : Images MEB de dépôt de particules assemblées sur un substrat fonctionnalisé à l'OTS en phase vapeur.

Les réseaux ne sont pas présents sur la totalité du substrat. En outre, comme le montre la figure III.17.a, les objets s'adsorbent plus spécifiquement sur les croix de repérage en or. Ces dernières ne sont pas fonctionnalisées et demeurent donc hydrophiles. Les groupements répartis sur le reste du substrat sont peu nombreux, fortement agrégés, et multicouches (Fig III.17.c et III.17.d). Ils sont agencés en lignes semblant provenir du centre de la goutte

(radiales). Le peignage ainsi que l'alignement d'un objet, allongé par la force capillaire, apparaissent aux endroits de déformation de la ligne triple. Cette force est normale au bord de goutte ce qui oriente un objet fibrillaire (ADN [21], nanotubes de carbone [22]) suivant une direction radiale (Fig III.17.b et III.17.c). Ce phénomène de stick slip (en anglais) est bien connu. La goutte est fortement ancrée à la surface et son évaporation se traduit par un déplacement saccadé de la ligne de contact. Ce phénomène a lieu des bords de la goutte vers son centre, où le volume de liquide est plus important. [23-25]

Après le traitement de surface à l'OTS, l'angle de démouillage mesuré est de l'ordre de 80° . Cet angle élevé ne permet pas un grand étalement de la goutte et donc des structures en surface (Fig III.18). Un ajustement de l'angle de contact est donc nécessaire. Ce dernier est effectué par recuit du substrat. L'angle de contact mesuré alors est de l'ordre de 56° , indiquant un mouillage plus important de la goutte à la surface de l'échantillon, et donc un meilleur étalement de cette dernière (Fig III.18).

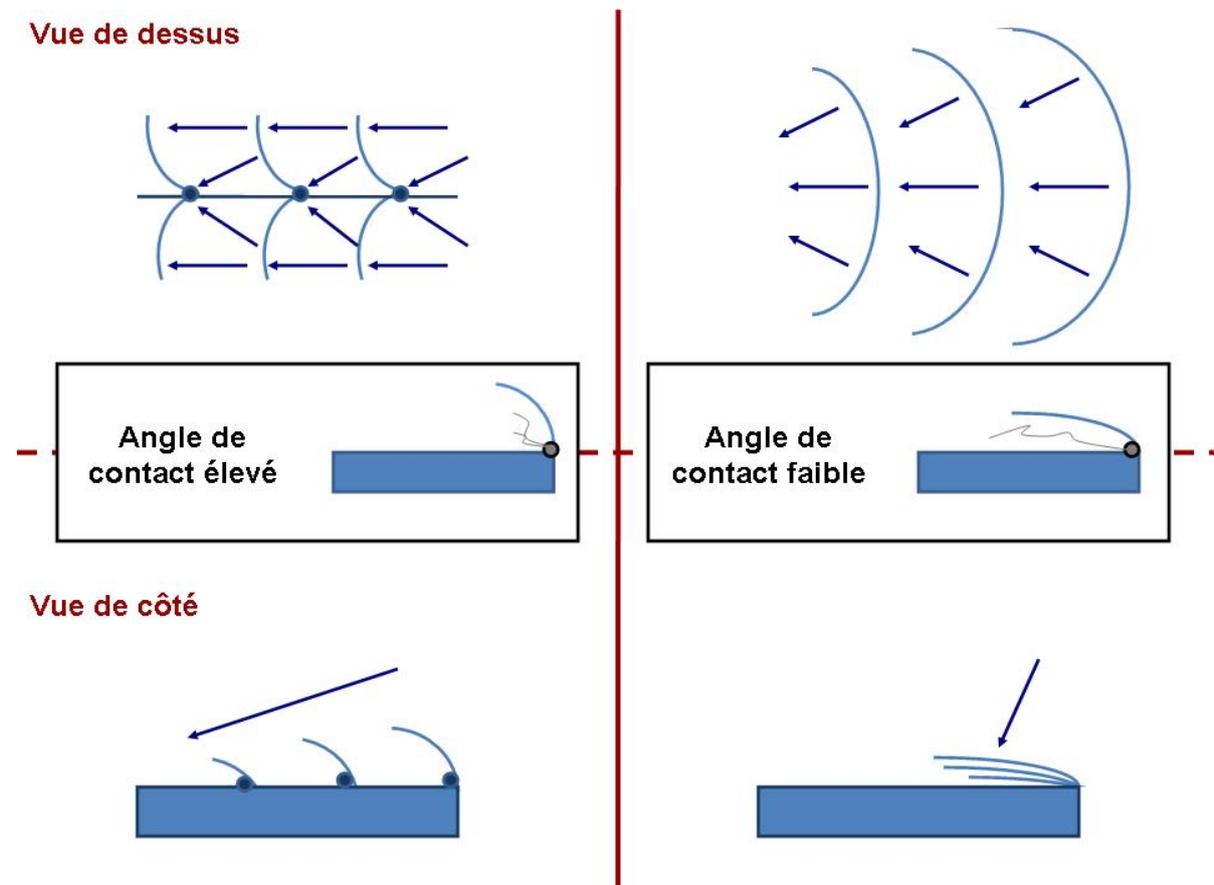


Fig III. 18 : Schéma représentant l'étalement de la goutte et expliquant l'état d'agrégation des structures à la surface de l'échantillon.

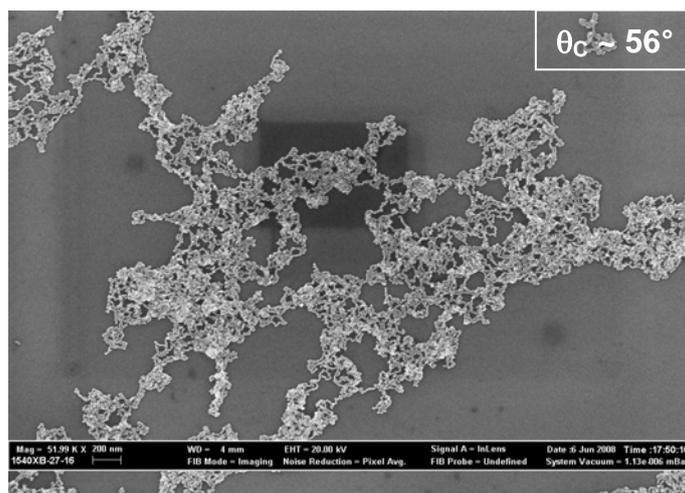


Fig III. 19 : Image MEB de dépôt de particules assemblées sur un substrat fonctionnalisé à l'OTS en phase vapeur et oxydé (recuit).

Les réseaux obtenus sont reproductibles. Les groupements sont étendus et présents sur l'ensemble de la surface (Fig III.19). En revanche, ils demeurent agrégés et multicouches.

Par ailleurs, l'oxydation de l'OTS n'est pas contrôlée chimiquement. Nous nous sommes donc intéressés à d'autres composés, présentant naturellement une chaîne carbonée avec des oxygènes, comme le polyéthylène glycol (PEG). Deux PEG : le PEG-TMS (phase liquide) et le PEG-silane (phase vapeur) ont été choisis et testés (Fig III.20).

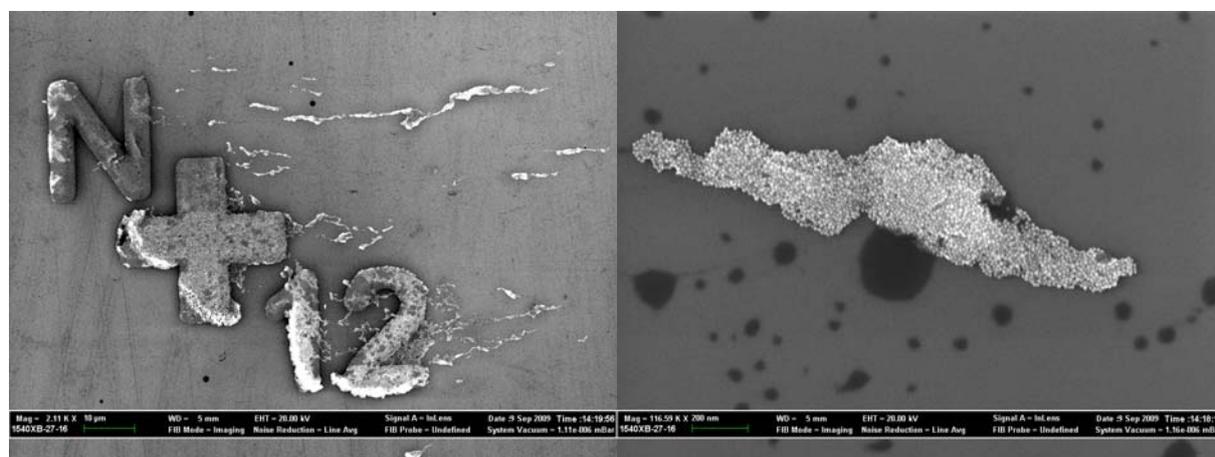


Fig III. 20 : Images MEB de dépôt de particules assemblées sur un substrat fonctionnalisé au PEG silane en phase vapeur ou au PEG-TMS en phase liquide.

L'angle de contact mesuré pour ces fonctionnalisations est de l'ordre de 50°-60°. Les réseaux déposés sont très similaires de ceux obtenus lors du traitement à l'OTS non-recuit. Les particules s'agrègent préférentiellement sur les croix de repérage et les groupements, relativement rares, sont fortement agrégés et multicouches. Ces derniers semblent peignés à la surface (Fig III.20).

Une étude comparative des angles de mouillage est effectuée pour l'ensemble des fonctionnalisations présentées (Table III.21).

Angle de contact Fonctionnalisation	Valeurs extrêmes mesurées pour l'angle de reculée	Angle moyen de reculée
OTS sans recuit	78°-79°	78.5°
OTS suivi d'un recuit	55.7°-57.3°	56.4°
PEG TMS	43.9°-50.8°	48°
PEG silane	56.3°-60.1°	61.2°

Fig III. 21 : *Tableau des angles de contact mesurés en fonction des différentes fonctionnalisations effectuées.*

Les angles de contact sont mesurés sur des échantillons dépourvus de motifs lithographiés. En effet, les croix de repérages constituent des points d'accroche qui faussent les valeurs des angles. Le tableau III.21 décrit l'intérêt du recuit, lequel réduit significativement l'angle de contact et permet ainsi un meilleur étalement de la goutte. Cette observation est en bonne corrélation avec les caractérisations MEB présentées aux figures III.17 et III.19. La goutte injectée sur les substrats fonctionnalisés à partir des deux PEG n'est pas symétrique. Cette observation indique une non-homogénéité de la monocouche adsorbée à la surface et explique la variété d'angles mesurés pour ces traitements de surface. Cette analyse indique un protocole non adapté à notre étude. Une future étude pourrait reprendre ce protocole et l'optimiser en vue d'améliorer les dépôts.

Les angles de contact mesurés, après fonctionnalisation aux PEG ou avec l'OTS recuit, sont du même ordre de grandeur (environ 50°-60°). Cette observation indique que la contribution des forces capillaires, induites lors du séchage de la goutte, est la même pour les deux traitements de surface. Néanmoins les structures déposées sont plus étalées et en plus grand nombre lors du traitement à l'OTS. Ces différences peuvent s'expliquer par la présence ou l'absence d'interactions entre les réseaux et le substrat. En biologie, le PEG est souvent utilisé comme agent anti-adhésion non spécifique pour les protéines. En effet, ce dernier est connu pour ne pas interagir avec des groupements aromatiques, des charges ou des groupements OH. En outre, les structures obtenues, et leur peignage, confirment l'implication de forces d'adhésion faibles. Par conséquent, comme pour les interactions de type ponts hydrogène, la qualité du dépôt est contrôlée par les forces capillaires intervenant lors du séchage de la goutte. En revanche, les images MEB mettent en évidence une plus grande efficacité de

l'adsorption, dans le cas du traitement à l'OTS recuit. Cette étape de recuit induit une oxydation de la chaîne alcane présente sur la monocouche greffée, laquelle favorise la création de ponts hydrogène entre le substrat et les particules. [26] Ces forces sont suffisamment douces pour ne pas briser les chaînes. Par ailleurs, la mouillabilité partielle, obtenue par contrôle de l'angle de contact, permet un meilleur étalement des objets avec une bonne reproductibilité. Ce traitement de surface permet donc le dépôt d'objets exploitables pour notre étude.

III.4.2 Contrôle chimique du dépôt des réseaux de chaînes sur des substrats fonctionnalisés

A la section précédente, nous avons constaté qu'un contrôle de l'angle de contact permet d'assurer la reproductibilité de la morphologie des réseaux déposés en surface. En outre, un angle faible (d'environ 55°) est favorable à la préservation et à l'étalement des réseaux, lors du démouillage des gouttes déposées. Toutefois, le seul contrôle de ce paramètre n'est pas suffisant. En effet, les interactions entre les objets et le substrat doivent être augmentées de façon à dominer les forces capillaires. De cette façon, la morphologie des structures ne dépendra plus du séchage de la goutte et l'adhésion des réseaux sera de meilleure qualité, avec un étalement maximal des chaînes. Par conséquent, nous avons choisi d'étudier la qualité des dépôts en présence d'interactions plus fortes, de type électrostatique entre charges opposées. Dans la mesure où les particules des réseaux portent une charge résiduelle négative, le substrat a été rendu cationique (Fig III.22). En suivant ce raisonnement, deux approches ont été développées.

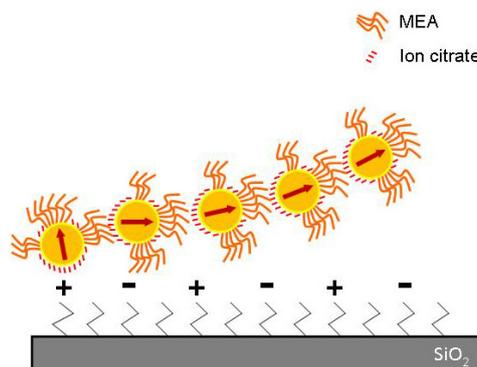


Fig III. 22 : Schéma du principe de fonctionnalisation reposant sur les interactions électrostatiques.

Une première approche consiste à moduler la charge surfacique de la silice, de façon à la placer en deçà de son point isoélectrique. Le point isoélectrique représente le pH d'une solution aqueuse dans laquelle la charge moyenne de la surface du solide est nulle. Il est

communément noté pZc et sert de valeur de référence. Dans le cas où $pH < pZc$, la charge globale est positive. Dans ce cas, les silanols sont majoritairement sous la forme : $Si-OH^{2+}$ ou $Si-OH$. En revanche, lorsque $pH > pZc$, la charge globale est négative. Dans ces conditions, les silanols sont essentiellement sous la forme $Si-O^-$ ou $Si-OH$. Après les nettoyages successifs à l'acétone et à l'isopropanol, le substrat est immergé dans une solution alcaline, par exemple de la soude à 1M, laquelle déprotone les silanols. Dans ce cas, $pH > pZc$, et les groupements $Si-O^-$ en surface induisent une charge moyenne surfacique négative. Toutefois, la présence d'un potentiel électrostatique négatif conduit à l'enrichissement de l'interface en contre-ions (par exemple Na^+). Cette couche devient alors attractive pour les chaînes constituées de particules anioniques, ce qui facilite leur adhésion.

La seconde approche repose sur une fonctionnalisation du substrat par greffage d'une monocouche de silane à fonction terminale cationique, l'APTES. A pH neutre, l'amine terminal est protoné et donc cationique.

Pour ces deux approches, les interactions entre charges opposées induisent une adsorption plus efficace des réseaux en surface que les interactions faibles précédemment considérées.

Première approche : traitement alcalin de la silice

Les structures obtenues après déprotonation des substrats de silice par des solutions de soude de concentrations : 0.1M, 1M et 10M sont présentées à la figure III.23. Le protocole du traitement est décrit à la section III.3.2.

Les réseaux déposés sont majoritairement monocouches et monoparticulaires. Beaucoup de structures filaires sont visibles (chaînes) et les réseaux sont déposés entiers à la surface du substrat. La densité des zones compactes bidimensionnelles est à l'image de la réticulation des réseaux en suspension (Fig III.8). Par ailleurs, elle est similaire à celles des structures observées après dépôt sur une grille de carbone pour le MET. D'après les caractérisations MEB, la concentration de la solution ne semble pas avoir un grand impact sur l'organisation des réseaux (Fig III.23). La concentration intermédiaire de 1M sera utilisée pour la suite de ces travaux.

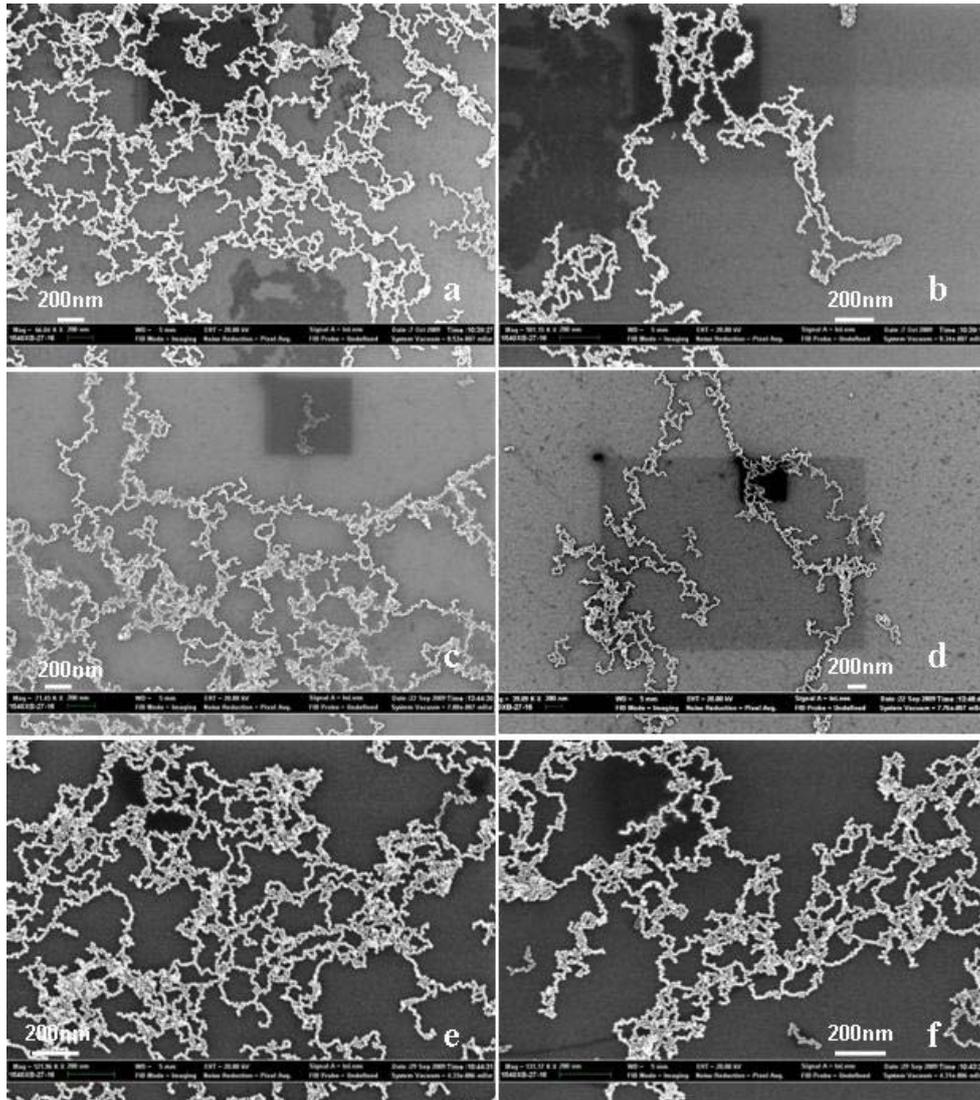


Fig III. 23 : Images MEB de dépôt de particules assemblées sur un substrat préalablement immergé dans une solution de soude à respectivement : (a, b) 0.1M, (c, d) 1M et (e, f) 10M.

L'angle de contact est comparable à celui induit par la méthode de physisorption la plus performante (OTS oxydé) présentée précédemment. Le meilleur étalement des réseaux indique que le rinçage à la soude a modifié la densité de charges en surface. [27] Le point isoélectrique de la silice est compris entre 2 et 3,5.[28] Pour une base forte, comme c'est le cas pour la soude, on peut écrire :
$$\text{pH} = 14 + \log[c] \quad (\text{III.14})$$
 où [c] est la concentration de la base.

Les solutions utilisées ont respectivement un pH de 13 (0.1M), 14 (1M) et 15 (10M). Leur pH est fortement supérieur au pZc de la silice ce qui indique que les groupements Si-O⁻ sont majoritaires en surface. Cette observation implique que la surface est déjà complètement déprotonée pour une solution de soude à 0,1M.

Cette analyse, associée aux images de la figure III.23, confirme que le renforcement des interactions entre les réseaux et le substrat, par enrichissement en cation sodium de la double couche à la surface des substrats (et au dessus de pZc), favorise l'adsorption de superstructures intactes et étalées. Les architectures plasmoniques ainsi déposées présentent essentiellement les caractéristiques topologiques des objets en suspension (Fig III.8), à savoir des chaînes monoparticulaires et des réseaux étendus sur plusieurs micromètres. Poursuivant ce raisonnement, nous avons tenté de renforcer ces interactions en échangeant les monocouches de Na^+ par des ions divalents, Ca^{2+} (Fig III.24).

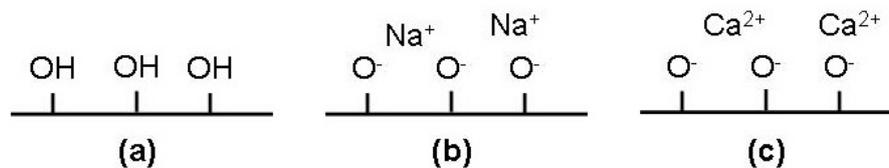


Fig III. 24 : Schéma des traitements successifs à la soude puis au chlorure de calcium.

Les substrats traités à la soude à 1M ont donc été immergés dans une solution de chlorure de calcium à 1M, puis rincés. Lors du second bain, l'ion calcium se fixe en proportion des charges négatives produites par le premier bain à la soude. Les réseaux déposés sur ces substrats sont présentés à la figure III.25.

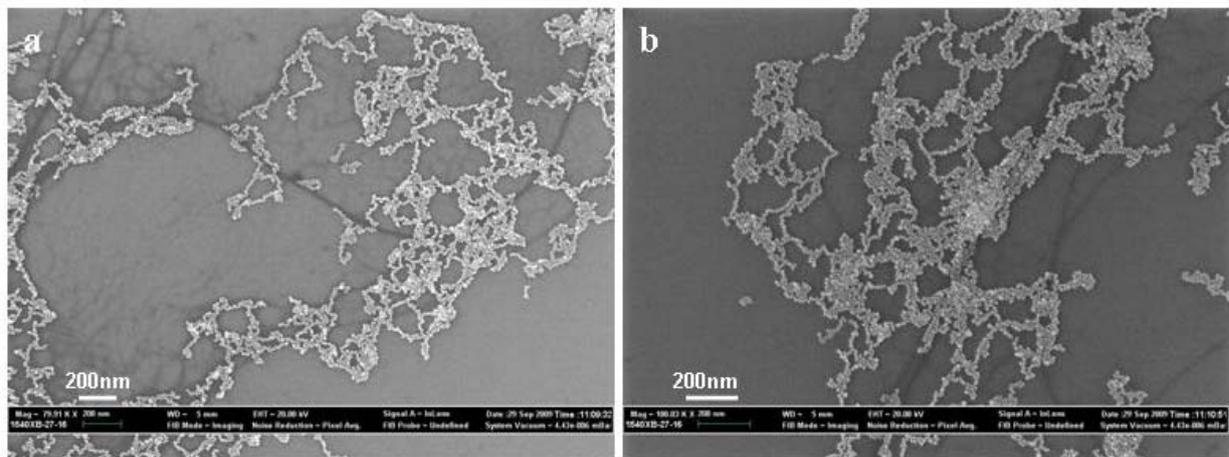


Fig III. 25 : Images MEB de dépôt de particules assemblées sur un substrat préalablement immergé dans une solution de soude à 1M suivi d'un bain dans une solution de chlorure de calcium à 1M.

Les structures observées sont à nouveau monocouches et étendues à la surface. En revanche, les chaînes sont rarement monoparticulaires, révélant une tendance à l'agrégation isotrope. Les régions compactes sont beaucoup plus nombreuses qu'après un traitement à la soude seule. La corrélation de ces observations avec la présence d'ions calcium est confirmée par une expérience de contrôle illustrée à la figure III.26. Dans ce cas, les substrats non

préalablement traités à la soude sont directement immergés dans une solution de chlorure de calcium à 1M, puis rincés.

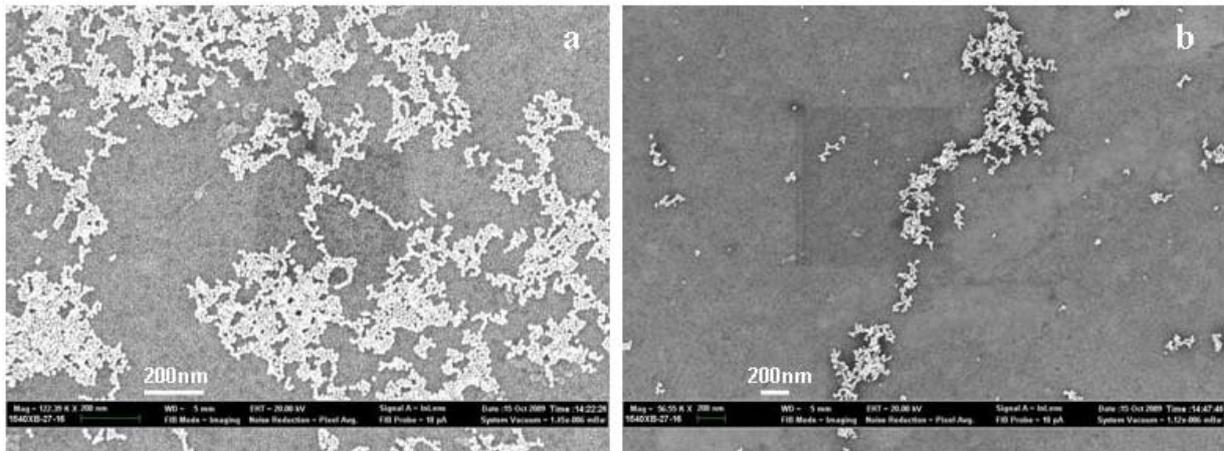


Fig III. 26 : Images MEB de dépôt de particules assemblées sur un substrat préalablement immergé dans une solution de chlorure de calcium à 1M.

Les dépôts produisent des structures d'une à deux nanoparticules d'épaisseur, relativement étalées en surfaces. En revanche, les chaînes ont disparu à la faveur d'agglomérats bidimensionnels compacts. Ces objets ne sont donc pas exploitables pour notre étude.

L'ajout d'ions divalents après la déprotonation du substrat s'est avéré peu efficace. Compte tenu des résultats de l'expérience de contrôle, il est possible que les ions calcium produisent un potentiel de double couche positif plus important que celui induit par les contre-ions sodium. Un tel potentiel tend à favoriser l'adsorption des réseaux en surface. Toutefois, celle-ci s'accompagne d'un écrantage plus efficace des citrates par le calcium, conduisant à la formation d'agrégats compacts. Il est également envisageable que les ions calcium, divalents, induisent une agrégation isotrope de la suspension avant l'adsorption. Le cas échéant, la combinaison de l'adsorption renforcée, de l'écrantage, et du passage de la ligne triple lors du séchage, mène à la fragmentation des réseaux lors du dépôt (Fig III.26.b).

Finalement, les objets déposés par chimisorption sont nettement plus proches de nos attentes que ceux obtenus par les approches précédentes. Les structures les plus intéressantes pour notre étude sont celles obtenues par traitement de la surface à la soude. L'échange ionique du sodium par le calcium divalent n'apporte aucune amélioration et au contraire induit une agrégation non souhaitée. Cette approche ne sera donc pas utilisée dans la suite de ce travail de thèse.

Seconde approche : monocouche organique auto-assemblée cationique

La seconde approche permettant de renforcer les interactions électrostatiques entre le substrat et les réseaux de chaînes est schématisée à la figure III.27. L'APTÉS utilisé pour la fonctionnalisation dispose de fonctions amines R-NH₂ qui, en milieu acide, sont totalement protonées. La solution de nanoparticules d'or stabilisées au citrate est légèrement acide par nature (pH=6.5). Après assemblage des particules par ajout du mercaptoéthanol, la solution tend vers un pH neutre. Dans ces conditions, les aminosilanes de la monocouche greffée sont protonés sous forme d'ammonium (R-NH₃⁺). [4,29] La fonctionnalisation est réalisée par greffage de l'APTÉS en phase vapeur ou liquide.

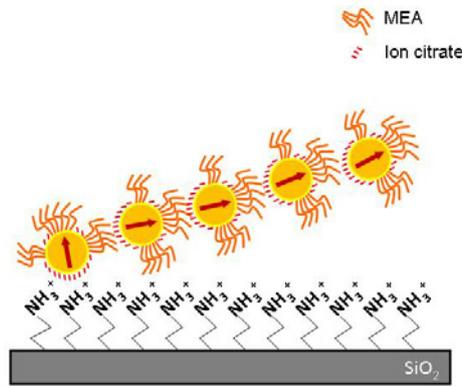


Fig III. 27 : Schéma du principe de fonctionnalisation à l'APTÉS reposant sur le greffage d'une monocouche d'ammonium.

La fonctionnalisation directe des substrats par l'APTÉS en phase vapeur, telle qu'elle a été décrite à la section III.3.2, produit des surfaces pour lesquelles l'angle de contact de l'eau est de 55°. Cet angle correspond aux conditions de démouillage optimales constatées à la section précédente. De récentes études ont établi une relation entre le pH, le point isoélectrique (pZc) et l'angle de contact. [30]

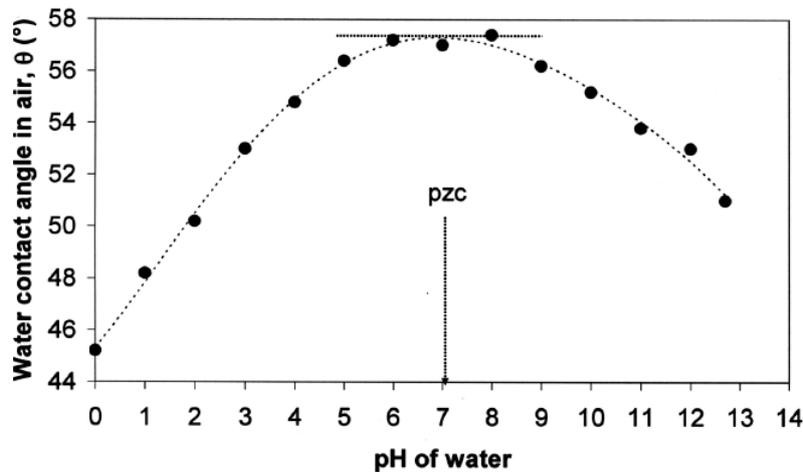


Fig III. 28 : Angle de contact de l'eau sur une surface fonctionnalisée à l'APTÉS en fonction du pH. Images extraites de la référence *Silanes and Other Coupling Agents*, 4, 1-14 (2007).[30]

Sur la figure III.28, à pH neutre, l'angle de contact présente une valeur comprise entre 56° et 58° , en bonne corrélation avec celle mesurée expérimentalement.

Les dépôts de réseaux de chaînes sont effectués rapidement après le traitement de la surface et observés au MEB (Fig III.29).

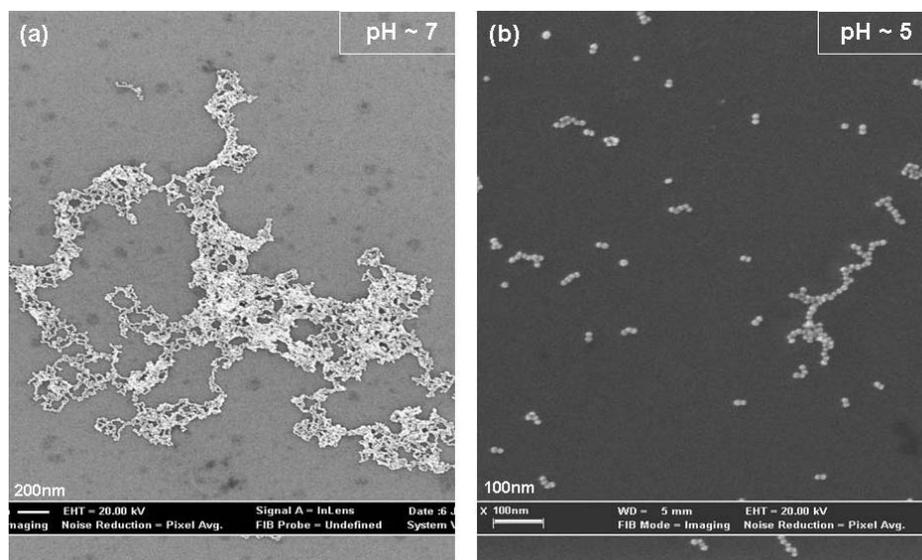


Fig III. 29 : Images MEB de dépôt de particules assemblées sur un substrat fonctionnalisé à l'APTES en phase vapeur. (a) $\text{pH}=7$ et (b) $\text{pH}=5$.

La suspension de réseaux étant sensible à une augmentation de la force ionique, même faible, il n'est pas envisagé d'en contrôler le pH à l'aide d'une solution tampon. Par conséquent, le pH de la solution évolue rapidement d'une valeur initiale de $\text{pH}=7$ vers une valeur d'équilibre d'environ $\text{pH}=5$.

Les dépôts effectués à ces valeurs extrêmes présentent des caractéristiques topologiques très différentes (Fig III.29). Lorsque le pH est neutre, les superstructures déposées sont relativement étalées mais possèdent une fraction non négligeable d'agrégats compacts et multicouches (Fig III.29.a). En revanche pour un pH plus acide, des objets fragmentés, dont la taille varie de deux à quelques dizaines (voire centaines) de particules seulement, sont visibles. La comparaison du point isoélectrique de la silice et du pK_a de l'APTES permet de distinguer trois domaines de pH local (Fig III.30).

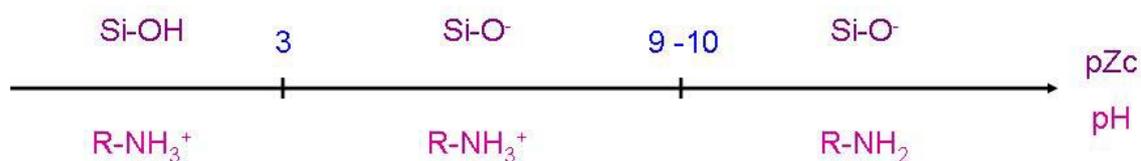


Fig III. 30 : Domaines d'état de charges de la surface de silice et de la monocouche d'APTES.

A pH neutre ou plus élevé, les silanols sont déprotonés et l'APTES est globalement neutre, donc librement solvaté. Dans ces conditions, la surface effective de dépôt est neutre (en moyenne), et donc propice aux liaisons hydrogènes. Les réseaux s'adsorbent alors sous forme intacte. En revanche, ils ont tendance à s'agglomérer lors du démouillage. Les dépôts de la figure III.29.a sont comparables à ceux de la figure III.19, obtenus dans des conditions de surface et de démouillage similaires (même angle de contact).

A pH acide, l'APTES est protoné et partiellement neutralisé par les silanols déprotonés. La surface de dépôt effective est donc chargée. Dans ce cas, les dépôts sont réalisés dans des conditions proches de celles induites par l'adsorption d'un sel, à savoir une fragmentation des chaînes induite par un écrantage des forces de répulsions électrostatiques. Les dépôts de la figure III.29.b sont comparables à ceux de la figure III.26.b.

Finalement, la sensibilité au pH de la couche d'APTES obtenue par fonctionnalisation directe ne permet pas une bonne reproductibilité. Par ailleurs, les dépôts idéaux sont obtenus pour un pH compris entre 5 et 7, condition qu'il est difficile de contrôler expérimentalement de façon satisfaisante.

Ainsi, bien que le protocole améliore la reproductibilité du dépôt, la fonctionnalisation en phase vapeur ne produit pas d'objets exploitables pour les expériences en champ proche. Nous nous sommes donc intéressés aux méthodes de greffage en phase liquide.

La fonctionnalisation de la silice par l'APTES en solution aqueuse est décrite dans la section II.3.2. La densité de la couche auto-assemblée est contrôlée par le temps d'immersion du substrat, lequel a varié entre 5 et 60 minutes. Les dépôts de réseaux de chaînes sur des substrats immergés pendant 5, 15, 30, 45 et 60 minutes sont observés au MEB (Fig III.31).

En règle générale, les structures observées en surface, en grand nombre et couvrant la totalité de l'échantillon, sont monocouches mais fragmentées. En effet, même si les réseaux peuvent sembler étendus (Fig III.31.a), l'encart montre clairement que ces derniers ne sont pas continus. Les images b, c et d de la figure III.31, lesquelles correspondent à une augmentation progressive du temps de réaction, affichent des structures de moins en moins filaires (perte des chaînes monoparticulaires) et de plus en plus éparées. Pour des temps excédents 45 minutes, le dépôt est essentiellement constitué de petits fragments (entre dix et une centaine de particules). Par ailleurs, ces derniers sont généralement plus compacts.

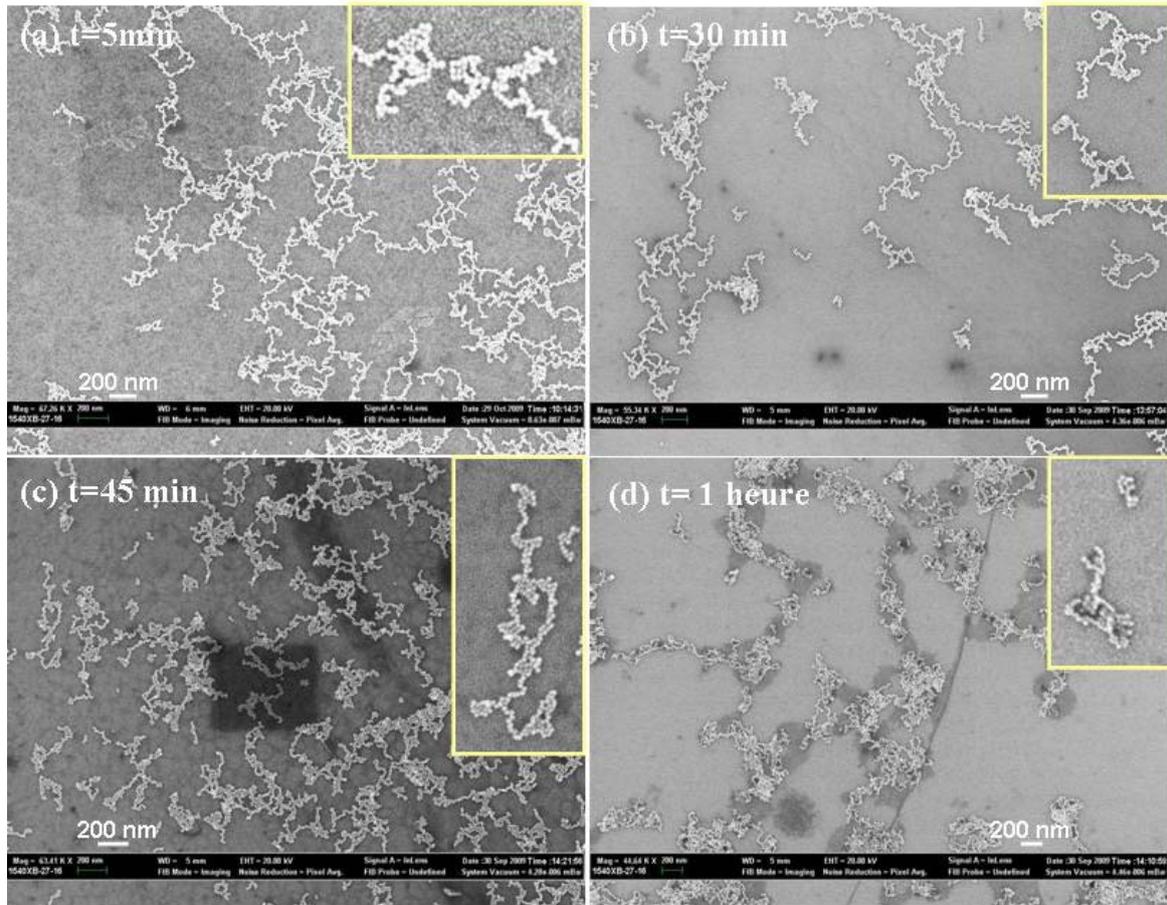


Fig III. 31 : Illustration de l'impact du temps d'immersion sur les réseaux déposés en surface. Images MEB de réseaux de particules déposés sur des substrats immergés dans une solution d'APTES à 5% en volume pour différents temps d'incubation. Les temps d'immersion sont respectivement de : (a) 5 minutes, (b) 30 minutes, (c) 45 minutes, et (d) une heure. Les encarts représentent des zooms des réseaux déposés.

La fonctionnalisation en phase liquide affiche une plus grande reproductibilité que le protocole en phase vapeur. Ceci peut être expliqué par la disponibilité plus ou moins importante des molécules d'APTES suivant les approches. En phase vapeur, la quantité de molécules adsorbées dépend de la pression de vapeur saturante de l'APTES ($P=0.02\text{hPa}$ à 20°C), elle-même fortement dépendante de la température ambiante. Dans la mesure où le seul paramètre contrôlé est le temps d'exposition au gaz, il est possible que la variabilité relative à la qualité des couches d'APTES greffées soit liée aux variations de température. En assimilant ce composé à un gaz parfait, il vient :

$$PV = nRT$$

$$C_g = \frac{n}{V} = \frac{P_{\text{sat}}}{RT} \quad (\text{III.15})$$

Dans nos conditions expérimentales, $C_{\text{APTES-g}} = 8.21 \times 10^{-4} \text{ mol.m}^{-3}$.

En phase liquide, le rendement de la réaction de fonctionnalisation est corrélé à la concentration en APTES. La solution est constituée de : 5% d'APTES ($M=221.37\text{g.mol}^{-1}$ et $d=0.942$), 5% d'eau et 90% d'éthanol. Les volumes utilisés sont respectivement $500\mu\text{L}$, $500\mu\text{L}$ et 9mL , pour un volume total de 10mL .

$$d_{\text{APTES}} = \frac{\rho_{\text{APTES}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

$$\rho_{\text{APTES}} = \frac{m_{\text{APTES}}}{V_{\text{APTES}}} \quad (\text{III.16})$$

$$C = \frac{m_{\text{APTES}}}{M_{\text{APTES}} \times V_{\text{Solution}}}$$

Dans nos conditions expérimentales, $C_{\text{APTES-1}} = 0.213\text{mol.L}^{-1}$.

Cette concentration est bien plus élevée que pour le greffage en phase vapeur, et indique que la saturation du substrat se produit plus facilement.

Par ailleurs, en phase liquide l'APTES basique favorise la déprotonation des silanes et la formation d'une couche inversée par interactions électrostatiques (Fig III.32). Cet état intermédiaire est propice à la condensation des silanes de l'APTES entre eux. [31] Contrairement à la fonctionnalisation en phase vapeur, un tel agencement peut conduire à la formation de nanoparticules (ou de film) d'APTES condensé, faiblement accrochées à la surface du substrat. Toutefois, dans notre cas, aucune particule ou film massif n'ont été observés, très probablement détruits lors du rinçage dans le cas où ils se seraient formés.

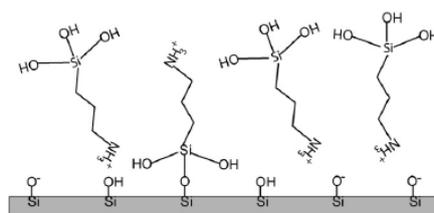


Fig III. 32 : Représentation schématique de l'adsorption de l'APTES en phase aqueuse. Images extraites de la référence *J. Coll. Int. Sci.* **329**, 114-119 (2009).[31]

Finalement, seul l'effet de la concentration semble distinguer les deux approches et induire une efficacité d'adsorption différente des réseaux. En revanche, le mécanisme est très probablement le même. Aux temps d'incubations courts, la densité d'APTES (et donc des cations) est déjà importante et induit une fragmentation des superstructures. L'augmentation du temps d'incubation, associée à la densification de la monocouche d'APTES greffée, accentue ce phénomène, sous l'effet de l'accumulation de charges positives sur le substrat. Par ailleurs, la densification de la couche greffée tend à augmenter l'angle de contact de démouillage et ainsi, contribue à l'agglomération des petits fragments (Fig III.31.d).

III.5 Bilan

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'organisation des particules. Le but ultime étant de mieux maîtriser la topologie et la géométrie de la superstructure, après dépôt sur un substrat solide. Pour se faire, différentes méthodes de traitement de surface ont été testées.

La première approche considérée, le dépôt par physisorption, s'est avérée insuffisante. La méthode la plus simple, basée sur un nettoyage oxydant du substrat produit des structures aux topologies variées. Par la suite, le contrôle de l'angle de contact a permis d'obtenir des dépôts plus reproductibles. Par ailleurs un angle de contact faible (environ 55°) induit un meilleur étalement des réseaux. Toutefois, les meilleurs résultats issus du dépôt sur un substrat traité à l'OTS oxydé, ont révélé des réseaux agrégés. La seconde approche, le dépôt par chimisorption, s'est avérée plus efficace. Suivant cette approche, nous nous sommes efforcés, tout en conservant un angle de contact faible, à augmenter les interactions entre les superstructures et le substrat (interactions électrostatiques). Deux méthodes, basées sur l'ajout de charges positives en surface, ont été explorées. Celles-ci nous ont donné accès à deux topologies différentes exploitables pour la caractérisation en champ proche (Fig III.33).

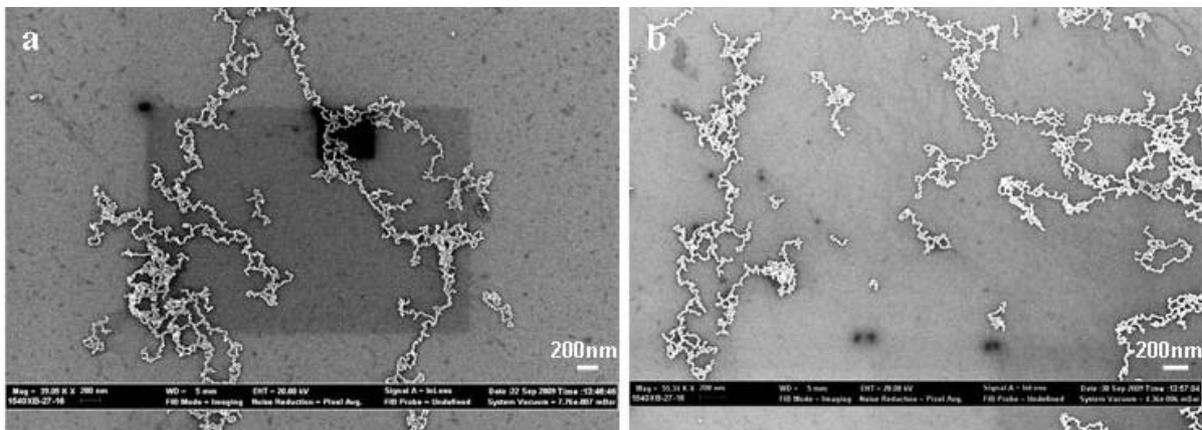


Fig III. 33 : Images SEM des deux types de structures obtenues après dépôt des réseaux suivant un contrôle chimique. Les interactions électrostatiques sont établies par (a) immersion dans de la soude ou (b) immersion dans une solution d'APTES à 5% en volume.

La première méthode consiste à immerger l'échantillon dans une solution alcaline (soude). Cette méthode produit des réseaux étendus monocouches et monoparticulaires (Fig III.33.a). Ces objets sont intéressants pour étudier le confinement et l'exaltation de la lumière à leur voisinage.

La seconde méthode repose sur une fonctionnalisation à l'APTES en phase liquide (Fig III.33.b). En contrôlant le temps d'immersion des substrats (et donc la densité de charges en

surface), nous pouvons maîtriser la fragmentation (et donc la longueur) des réseaux déposés en surface. Nous disposons alors d'objets simples, faciles à simuler, et pour lesquels le couplage sera plus simple à interpréter. Des cartes de simulation du champ proche optique au voisinage de tels objets, déposés après nettoyage oxydant à la solution piranha, sont présentées à la figure III.34.

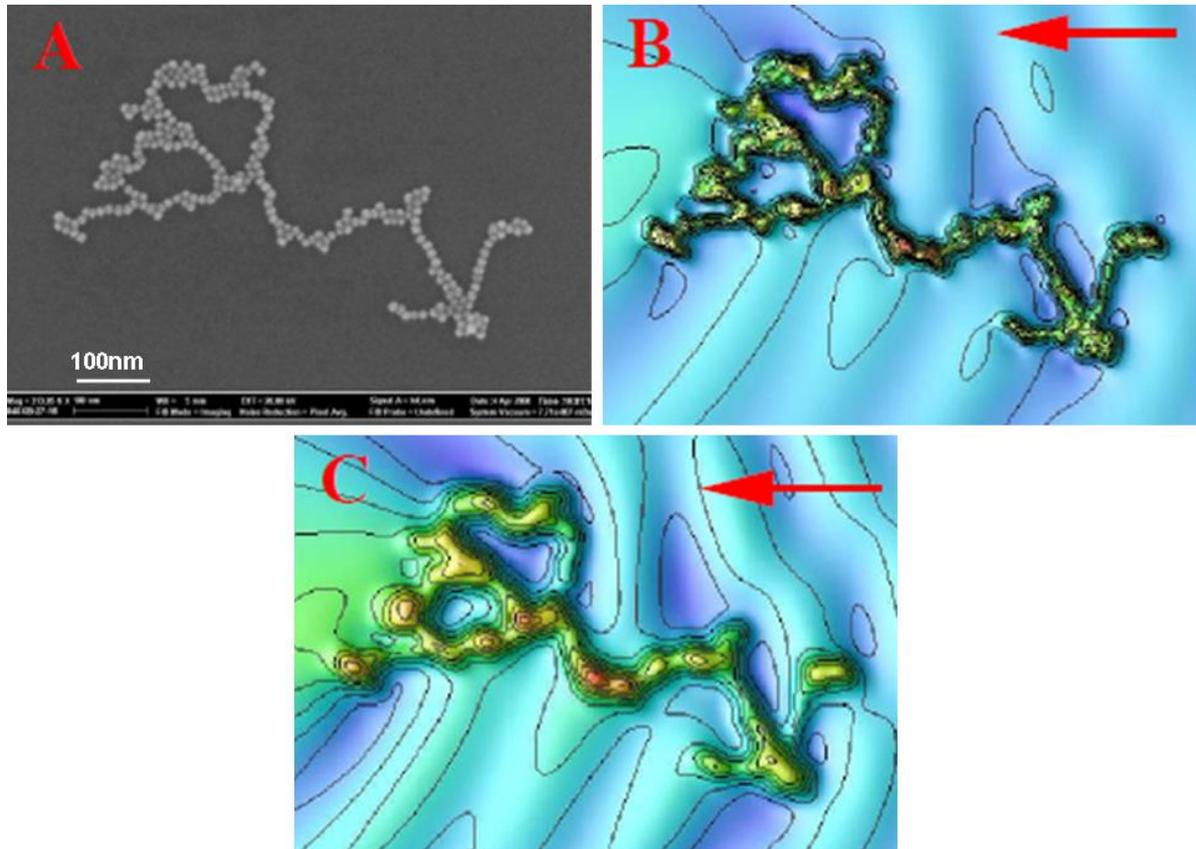


Fig III. 34 : Illustration du confinement de la lumière dans des réseaux de chaînes. (A) Image MEB d'une structure assemblée déposée sur un substrat de verre. Cartes de simulations de l'intensité du champ proche optique calculées en réflexion totale interne (mode d'éclairage transverse magnétique TM aussi appelé mode "p"). Deux hauteurs d'observation de (B) 30nm et (C) 50nm ont été considérées. Images extraites de la référence *J. Chem. Phys*, **130**, 034702 (2009). [4]

Une concentration des lignes de champ au niveau de la structure est visible, et ce jusqu'à une hauteur de 50nm. Des points chauds, représentés par une couleur rouge-orangée, mettent en évidence un fort couplage latéral entre les particules. Ces simulations soulignent la capacité de ces objets pour la structuration sub-longueur d'onde du champ proche optique.

III.6 Références

- [1] Israelachvili, J.N., Intermolecular and Surface Forces. *Academic Press, London*. (1985).

- [2] Li, Q., Jonas, U., Zhao, X.S., Kappl, M., The forces at work in colloidal self-assembly: a review on fundamental interactions between colloidal particles. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* **3** (3), 255-268 (2008).
- [3] Rauber, S., Klein, J.R., Cole, M.W., Bruch, L.W., Substrate-mediated dispersion interaction between adsorbed atoms and molecules. *Surface Science* **123** (2-3), 173-178 (1982).
- [4] Bonell, F., Sanchot, A., Dujardin, E., Pechou, R. *et al.*, Processing and near-field optical properties of self-assembled plasmonic nanoparticle networks. *The Journal of Chemical Physics* **130** (3), 034702 (2009).
- [5] Girard, C., Dujardin, E., Near-field optical properties of top-down and bottom-up nanostructures. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **8** (4), S73 (2006).
- [6] Girard, C., Dujardin, E., Li, M., Mann, S., Theoretical Near-Field Optical Properties of Branched Plasmonic Nanoparticle Networks. *Physical Review Letters* **97** (10), 100801 (2006).
- [7] Norrman, K., Papra, A., Kamounah, F.S., Gadegaard, N. *et al.*, Quantification of grafted poly(ethylene glycol)-silanes on silicon by time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* **37** (7), 699-708 (2002).
- [8] Papra, A., Gadegaard, N., Larsen, N.B., Characterization of Ultrathin Poly(ethylene glycol) Monolayers on Silicon Substrates. *Langmuir* **17** (5), 1457-1460 (2001).
- [9] Wang, Z.-H., Jin, G., Silicon surface modification with a mixed silanes layer to immobilize proteins for biosensor with imaging ellipsometry. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **34** (3), 173-177 (2004).
- [10] Derycke, V., Auvray, S., Borghetti, J., Chung, C.-L. *et al.*, Carbon nanotube chemistry and assembly for electronic devices. *Comptes Rendus Physique* **10** (4), 330-347 (2009).
- [11] Dong, J., Wang, A., Ng, K.Y.S., Mao, G., Self-assembly of octadecyltrichlorosilane monolayers on silicon-based substrates by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* **515** (4), 2116-2122 (2006).
- [12] Dujardin, E., Derycke, V., Goffman, M.F., Lefevre, R. *et al.*, Self-assembled switches based on electroactuated multiwalled nanotubes. *Applied Physics Letters* **87** (19), 193107-193103 (2005).
- [13] Mirji, S.A., Octadecyltrichlorosilane adsorption kinetics on Si(100)/SiO surface: contact angle, AFM, FTIR and XPS analysis. *Surface and Interface Analysis* **38** (3), 158-165 (2006).
- [14] Neumann, A.W., Good, R.J., Stromberg, R.R., Techniques of Measuring Contact Angles. *Surface and Colloid Science* **11**, 31-91 (1979).

- [15] Pinedo Rivera, T., Assemblage convectif de colloïdes par forces de capillarité en milieu confiné : applications en plasmonique, *PhD thesis*, Grenoble (2009).
- [16] Kralchevsky, P.A., Denkov, N.D., Capillary forces and structuring in layers of colloid particles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **6** (4), 383-401 (2001).
- [17] Kralchevsky, P.A., Nagayama, K., Capillary forces between colloidal particles. *Langmuir* **10** (1), 23-36 (1994).
- [18] Nagayama, K., Two-dimensional self-assembly of colloids in thin liquid films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **109**, 363-374 (1996).
- [19] Nikolov, A.D., Wasan, D.T., Mechanisms of the Assembly of Nano- and Microparticle Two-Dimensional Structures in a Wedge Film. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **48** (5), 2320-2326 (2008).
- [20] McGovern, M.E., Kallury, K.M.R., Thompson, M., Role of Solvent on the Silanization of Glass with Octadecyltrichlorosilane. *Langmuir* **10** (10), 3607-3614 (1994).
- [21] Bensimon, A., Simon, A., Chiffaudel, A., Croquette, V. *et al.*, Alignment and sensitive detection of DNA by a moving interface. *Science* **265** (5181), 2096-2098 (1994).
- [22] Gerdes, S., *et al.*, Combing a carbon nanotube on a flat metal-insulator-metal nanojunction. *Europhysics Letters* **48** (3), 292 (1999).
- [23] Deegan, R.D., Bakajin, O., Dupont, T.F., Huber, G. *et al.*, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* **389** (6653), 827-829 (1997).
- [24] Parisse, F., Allain, C., Shape Changes of Colloidal Suspension Droplets during Drying. *Journal de Physique II France* **6** (7), 1111-1119 (1996).
- [25] Shanahan, M.E.R., Simple Theory of "Stick-Slip" Wetting Hysteresis. *Langmuir* **11** (3), 1041-1043 (1995).
- [26] Knox, J.H., A new mechanism for the low temperature oxidation of hydrocarbons in the gas phase. *Combustion and Flame* **9** (3), 297-310 (1965).
- [27] Wang, W., Gu, B., Liang, L., Hamilton, W., Fabrication of Two- and Three-Dimensional Silica Nanocolloidal Particle Arrays. *The Journal of Physical Chemistry B* **107** (15), 3400-3404 (2003).
- [28] Kosmulski, M., Rosenholm, J.B., High ionic strength electrokinetics. *Advances in Colloid and Interface Science* **112** (1-3), 93-107 (2004).
- [29] Zhu, T., Fu, X., Mu, T., Wang, J. *et al.*, pH-Dependent Adsorption of Gold Nanoparticles on p-Aminothiophenol-Modified Gold Substrates. *Langmuir* **15** (16), 5197-5199 (1999).

- [30] Carre, A., Birch, W., Lacarrière, V., Glass substrates modified with organosilanes for DNA immobilization. *Silanes and Other Coupling Agents* **4**, 1-14 (2007).
- [31] Kim, J., Seidler, P., Wan, L.S., Fill, C., Formation, structure, and reactivity of amino-terminated organic films on silicon substrates. *Journal of Colloid and Interface Science* **329** (1), 114-119 (2009).

Chapitre IV

La photomigration moléculaire : sonde locale du confinement de l'énergie lumineuse par des structures plasmoniques

L'étude du confinement de la lumière au voisinage de nanostructures plasmoniques nécessite une caractérisation du champ proche optique. Le chapitre introductif a rappelé que plusieurs techniques ont été développées dans ce sens, ces dernières années. Néanmoins, lorsque les structures métalliques sont formées à partir de colloïdes, dont la taille peut être de seulement quelques nanomètres, peu d'entre elles s'avèrent encore efficaces. En effet, pour la plupart, ces méthodes ne sont pas suffisamment résolues spatialement, ou encore trop invasives, et ne permettent pas une mesure de la distribution spatiale de l'intensité du champ électrique optique. Parmi les techniques susceptibles de répondre au moins partiellement à ces exigences, nous avons opté pour une méthode indirecte, la photomigration moléculaire imagée par microscopie à force atomique (AFM).

Dans un premier temps, nous expliciterons le phénomène de la photomigration au travers de la littérature. Par la suite, nous établirons l'état de l'art de son utilisation comme méthode de cartographie de l'énergie lumineuse. Plus spécifiquement, nous décrirons les principaux composés qui subissent une telle transformation. Enfin, une revue des mécanismes de photomigration actuellement proposés, ainsi que leur lien avec la distribution spatiale du champ électromagnétique, clôturera cette partie bibliographique.

Dans un deuxième temps, nous détaillerons notre approche expérimentale et son optimisation pour des systèmes plasmoniques colloïdaux. Les colloïdes métalliques utilisés dans cette étude sont ceux introduits au chapitre II. Ces derniers modulent et exaltent le champ électromagnétique à des échelles très petites devant la longueur d'onde. Par ailleurs, ils peuvent potentiellement confiner le champ électromagnétique dans des régions beaucoup plus petites que les systèmes lithographiés classiques. Parmi ces objets, les réseaux de chaînes de particules constituent les systèmes les plus exigeants de cette étude. En effet, ils présentent les plus petits motifs, sous forme de chaînes de 10nm de large.

Le protocole développé sera appliqué, dans un premier temps, à des structures lithographiées, lesquelles feront office de systèmes tests. Par la suite, cette méthodologie sera étendue à la caractérisation du champ proche optique au voisinage de colloïdes isolés (bâtonnets et prismes), ou à des structures colloïdales couplées (chaînes de particules). L'influence de la polarisation du champ incident sera abordée et discutée.

IV.1 La photomigration

IV.1.1 Principe et état de l'art

En 1984, T. Todorov et son équipe ont découvert la propension des molécules azoïques greffées sur un polymère à induire une forte biréfringence optique, lorsque ces dernières étaient excitées dans leur bande d'absorption par une lumière polarisée. [1] Cette famille de molécules est caractérisée par un groupement diazoïque ($-N=N-$) qui possède deux formes isomères : cis et trans (Fig IV.5). Parmi les propriétés de ces molécules, l'isomérisation cis-trans se traduit par d'importantes modulations conformationnelles. Lorsqu'elles sont déposées sous forme de film, l'isomérisation induit de fortes modulations de sa surface libre. Ce phénomène de photomigration a été observé et caractérisé lors de l'éclairement à l'aide d'un faisceau focalisé gaussien (Fig IV.1), [2] mais aussi à partir d'un système de deux faisceaux interférentiels polarisés. [3,4] Dans le dernier cas, les motifs générés sont des hologrammes de

polarisation, lesquels ont une distribution spatiale plus complexe. La migration moléculaire photoinduite est suffisamment importante pour être mesurée par AFM.

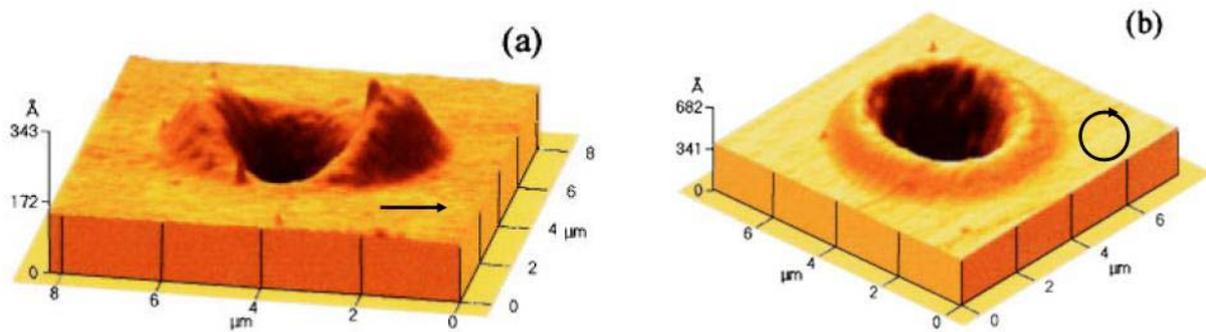


Fig IV. 1 : *Caractérisation par AFM de la topographie photoinduite après éclairage avec un faisceau gaussien polarisé (a) linéairement et (b) circulairement. Images extraites de la référence Appl. Phys. Lett., 73, 1817-1819 (1998). [2]*

Sur les images de la figure IV.1, le déplacement de matière se produit à l'encontre du gradient d'intensité du champ. La matière se déplace des régions de plus forte intensité vers celles de moindre intensité. Néanmoins, cette migration est très fortement modulée par la polarisation du champ incident. Ainsi, lors d'un éclairage avec une polarisation circulaire, la matière s'accumule de façon isotrope autour du point focal (Fig IV.1.b). En revanche, dans le cas d'une illumination suivant une polarisation linéaire, cette accumulation est asymétrique et se produit très majoritairement le long de la direction de polarisation (Fig IV.1.a).

En première approximation, le mécanisme peut être décrit comme suit. L'excitation des molécules induit des cycles rapides de photoisomérisation et relaxation thermique successifs. Chaque photon absorbé réoriente les molécules suivant une direction perpendiculaire à la direction de propagation, mais suivant la polarisation de la lumière excitatrice. Un tel agencement permet de minimiser l'énergie entre le moment dipolaire de la molécule et le champ électrique. Ces mouvements individuels se traduisent macroscopiquement par un transport de masse du film, relativement à la polarisation.

Plus récemment, cette photomigration en champ électromagnétique intense a été appliquée à la caractérisation du champ proche optique au voisinage de structures métalliques. [5-9] L'éclairage d'un objet métallique donne naissance à des ondes évanescentes, confinées au voisinage direct de ce dernier. Par conséquent, une sonde dont la taille est très petite devant la longueur d'onde et se trouvant à une distance réduite de l'objet permet de caractériser ce champ proche.

Dans le cas de la méthode présentée, une telle configuration revient à éclairer un échantillon sur lequel se trouvent des objets métalliques de petites dimensions et qui est recouvert d'un film mince photosensible. Les molécules azoïques, à la surface des objets, subissent une

photomigration induite par l'exaltation du champ proche optique. Par la suite, une étude des modifications topographiques photoinduites, par mesure AFM, permet d'accéder à une cartographie de ce champ proche. Si le film déposé est suffisamment mince, la modulation latérale de sa surface, sur quelques dizaines (voire centaines) de nanomètres, ainsi que sa modulation verticale, de l'ordre de plusieurs nanomètres, sont mesurables avec une pointe AFM standard. En effet, cette dernière est capable de résoudre spatialement des motifs de 50nm de large et des variations de hauteur de moins de 1nm. La limite de résolution spatiale de l'AFM est donc de l'ordre de la dimension des objets les plus petits considérés dans ce travail de thèse.

Les premières études en champ proche par photomigration ont été réalisées sur des films constitués de molécules azoïques greffées sur un polymère (de type PMMA-DR1). Le champ proche optique a été caractérisé au voisinage de structures plasmoniques d'or et d'argent lithographiées (Fig IV.2) [6-8], ou de fibres optiques métallisées (Fig IV.3). [5,9]

Le comportement observé en champ proche semble suivre un mécanisme similaire à celui caractérisé en champ lointain : la migration se produit suivant la polarisation du champ électromagnétique local. Lorsque les structures sont éclairées suivant une polarisation dans le plan de l'échantillon, le polymère se déplace latéralement vers les zones de moindre intensité du champ (Fig IV.2 et Fig IV.3.b).

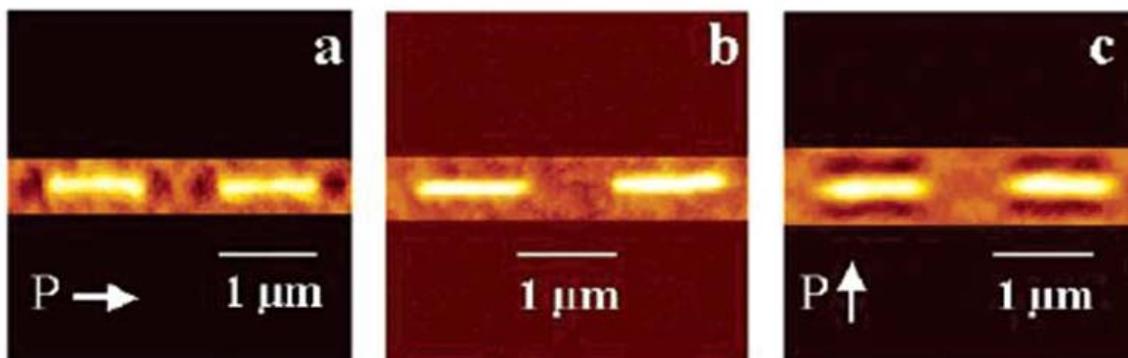


Fig IV. 2 : Images topographiques du champ proche autour d'ellipsoïdes d'or de 50nm d'épaisseur, 1μm de long et 60nm de large. Images AFM (b) avant et après irradiation des objets recouverts de PMMA/DR1 suivant (a) une polarisation parallèle ou (c) perpendiculaire à l'axe des ellipsoïdes. Images extraites de la référence *Nano Lett.*, 5, 615-619 (2005). [7]

En revanche, lors d'une irradiation avec une polarisation perpendiculaire au plan de l'échantillon, le film moléculaire se déforme verticalement suivant la polarisation. Cette fois-ci la migration suit le gradient du champ (Fig IV.3.c).

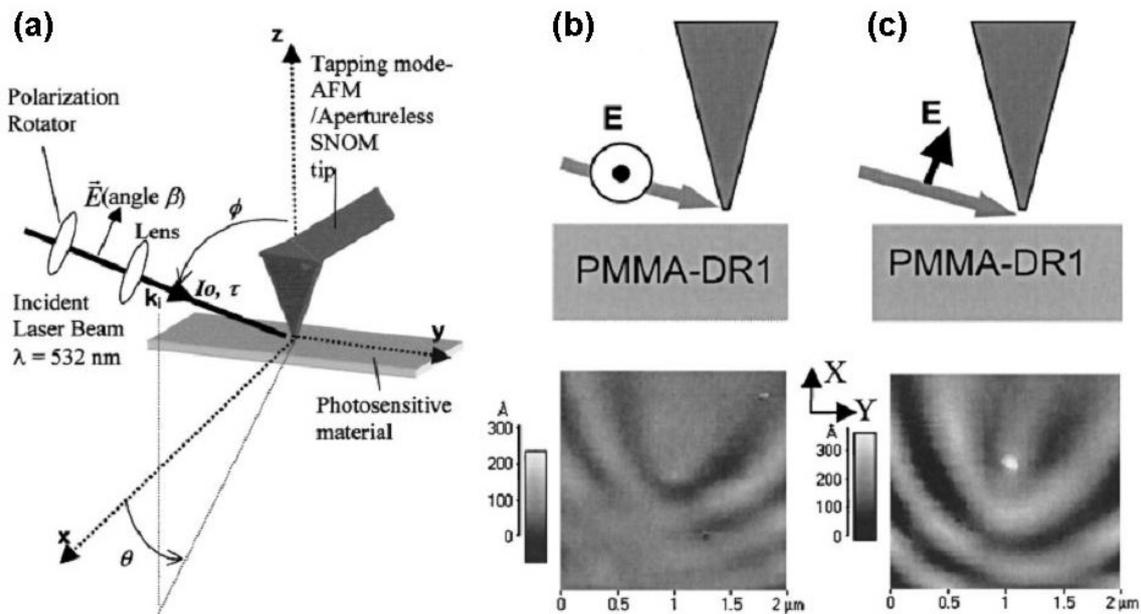


Fig IV. 3 : Caractérisation du champ proche à l'extrémité d'une sonde nanométrique recouverte de cobalt, à l'aide d'un film photosensible de PMMA-DR1. (a) Schéma du montage et images topographiques AFM obtenues après éclairage en polarisation (b) s ou (c) p, suivant les schémas au dessus des caractérisations. Images extraites de la référence *J. Appl. Phys.*, **94**, 2060-2072 (2003). [5]

Une illustration de la bonne résolution spatiale de cette méthode indirecte est la mise en évidence de points de localisation du champ électromagnétique, au voisinage de nanobâtonnets d'argent lithographiés rugueux. L'apparition séquentielle des différents points d'accumulation montre que la cinétique globale de la photomigration est de l'ordre de la dizaine de minutes (Fig IV.4). [8]

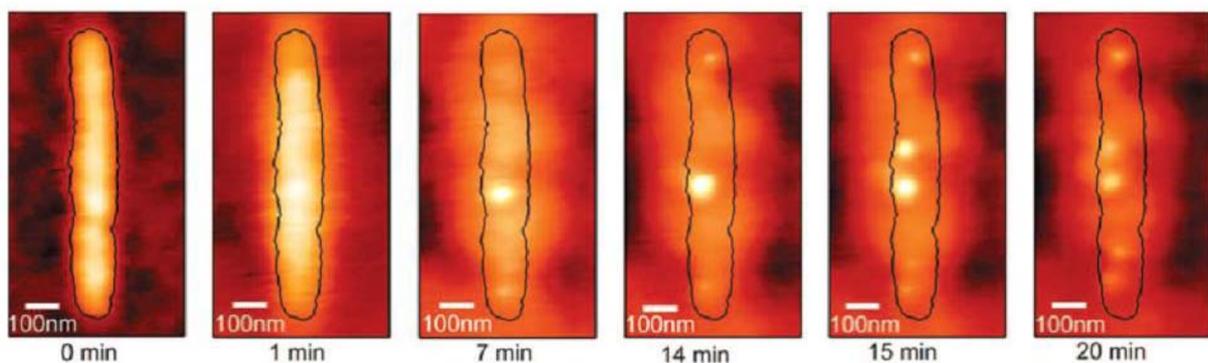


Fig IV. 4 : Images AFM illustrant l'évolution temporelle de la topographie des structures. Les objets sont des nanobâtonnets de 1 μm de long et 50 nm de large fabriqués par lithographie e-beam et recouverts de PMMA/DR1. L'irradiation est réalisée à l'aide d'un laser Nd : YAG polarisé parallèlement à l'axe du bâtonnet. Images extraites de la référence *J. Phys. Chem. A*, **113**, 4647-4651 (2009). [8]

Les différentes applications présentées dans cette section reposent en grande partie sur les caractéristiques spectrales, viscoélastiques et mécaniques du film photosensible. Les chimistes

ont donc cherché à améliorer les propriétés de ce dernier, en développant de nouvelles molécules azoïques.

IV.1.2 Ingénierie moléculaire des photochromes

Le film moléculaire est constitué de molécules azoïques possédant deux formes distinctes (cis et trans). L'interconversion entre l'une et l'autre est provoquée par irradiation dans le visible ou par chauffage (Fig IV.5). La photoisomérisation n'est efficace que si l'illumination est réalisée à une longueur d'onde proche du maximum de la bande d'absorption des molécules. Le phénomène peut être réversible.

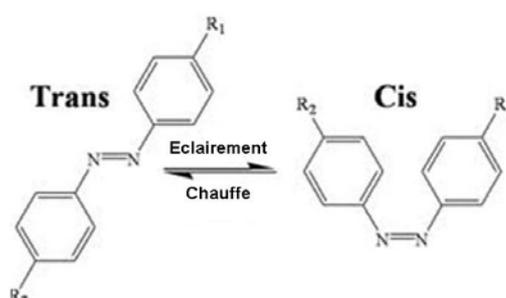


Fig IV. 5 : *Isomères cis et trans du diazobenzène.*

Lorsqu'un polymère greffé ou dopé avec ces molécules est déposé sous forme de film, l'irradiation qui provoque l'isomérisation se traduit par la migration des molécules azoïques, lesquelles entraînent le polymère dans leur mouvement. Quand l'intensité lumineuse est modulée par l'interférogramme de deux faisceaux polarisés, un réseau (en anglais Surface Relief Gratings-SRGs) est créé en surface du film (Fig IV.6). [1,3,4]

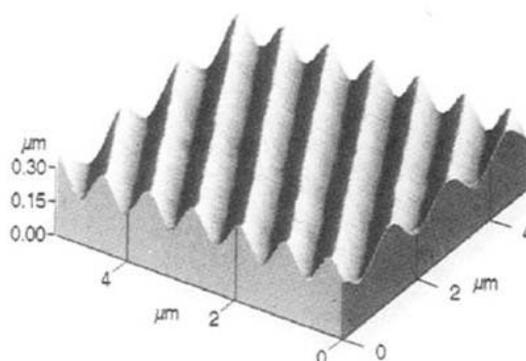


Fig IV. 6 : *Image AFM 3D de réseaux typiquement obtenus dans le cas de polymères greffés. Dans ce cas, le polymère est greffé au photochrome Disperse Orange 3 (PMDO3). Image extraite de la référence Macromol., 28, 8835-8839 (1995). [3]*

La modulation d'épaisseur du film peut être effacée en chauffant le polymère au delà de sa température de transition vitreuse. Il est à noter que le greffage covalent permet une

amplification des modifications topographiques observées. Par ailleurs, la présence de noyaux benzéniques est indispensable à l'observation du phénomène de photomigration [10].

En associant les propriétés optiques des dérivés azoïques à celles de mise en forme des polymères, les chimistes ont synthétisé des composés azo-polymères, parmi lesquels deux classes peuvent être distinguées. D'une part, les polymères dopés sont formés par dissolution du polymère et des molécules azoïques dans un même solvant. Aucune interaction chimique forte n'existe entre les deux entités. D'autre part, les polymères greffés font référence aux systèmes dans lesquels les molécules azoïques sont liées au polymère par le biais de liaisons, typiquement covalentes. Une étude a établi que la forte interaction existant entre le polymère et la molécule azoïque augmente considérablement la biréfringence du composite, induite par la photoisomérisation de la molécule photoactive. [11] En outre, la synthèse de composés comportant différents substituants des noyaux benzéniques permet de positionner les bandes d'absorption et donc de travailler à différentes longueurs d'onde. La majorité des systèmes greffés sont réalisés à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). L'archétype est ainsi un PMMA auquel est greffé la molécule azoïque Disperse Red One (DR1) : 4-(N-(2-hydroxyethyl)-n-ethyl)-amino-4'-nitroazobenzène. Il a également été montré que plus la densité de photochrome est importante, plus l'amplitude des modulations est élevée, et la cinétique rapide. [11]

Les réseaux induits en surface à partir de polymères dopés ou greffés par des molécules azoïques ont des caractéristiques qui dépendent fortement des propriétés viscoélastiques du polymère. Ils présentent typiquement une période micrométrique, pour des amplitudes de l'ordre de la centaine de nanomètres. [1,3,4] La présence du polymère ralentit la migration par inertie. [12] Un progrès significatif a été observé en ce sens pour des réseaux créés à partir de composés azoïques benzéniques purs amorphes. [13] Les premiers SRGs, obtenus à partir de tels matériaux, bisazoïques, ont été présentés par T. Fuhrmann. [14] Ces derniers présentent une amplitude de modulation de 9nm. L'extension et la régularité d'un réseau obtenu par photomigration peuvent être quantifiées par l'efficacité de diffraction, laquelle représente le rapport des intensités entre celle du premier faisceau diffracté et celle du faisceau transmis. H. Nakano a amélioré ce paramètre, de 0.02% à 23%, en utilisant un composé monoazoïque. Les reliefs produits en surface présentent une amplitude de modulation de 280nm [15]

L'étude systématique de la relation entre la structure moléculaire et l'efficacité des SRGs, leurs caractéristiques morphologiques, ainsi que la possibilité de mieux contrôler les modulations topographiques de surface, ont permis à E. Ishow et son équipe d'identifier les paramètres moléculaires déterminants de la photomigration des azobenzènes. [12,13]

Les composés les plus performants sont des monomères amorphes et polaires, présentant un groupement relativement volumineux et une propension à transférer des électrons à travers la liaison N=N. Des groupements nitro (-NO₂) ou cyano (-CN) sont utilisés comme capteurs d'électrons. La partie complémentaire, donneuse d'électrons, doit présenter des propriétés vitreuses. Typiquement, un noyau triphénylamine, fonctionnalisé avec différents groupements donneurs d'électrons, est choisi. Une synthèse modulaire, où les éléments périphériques sont interchangeables, permet de varier les propriétés de ces composés, dont notamment la température de transition vitreuse (Fig IV.7). [12,16]

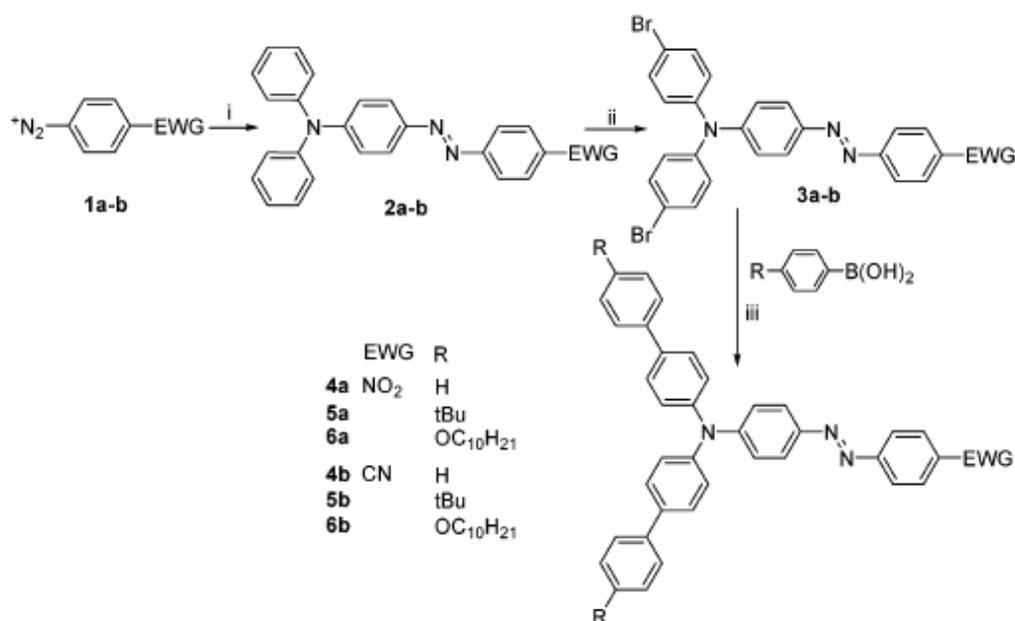


Fig IV. 7 : Synthèse des composés azoïques purs présentés. (i) Triphénylamine, NBS, CH₂Cl₂/H₂O, 18 h. (ii) NBS, CHCl₃ reflux, 4 h. (iii) Pd (PPh₃)₄, 2 mol.L⁻¹ Na₂CO₃, toluène, MeOH, 70 °C, 24 h. Images extraites de la référence Chem. Mater., **18**, 1261-1267 (2006). [12,16]

Ces systèmes qui présentent une ossature π -conjuguée, ont démontré une grande stabilité thermique. [12] Pour l'ensemble des composés réalisés, la méthode de spin-coating permet de déposer un film transparent, amorphe, et parfaitement homogène. Les spectres d'absorption ont révélé des pics dans le domaine du visible, pour une gamme de longueurs d'ondes comprises entre 450nm et 550nm.

La formation des réseaux en surface, pour des films constitués de ces nouveaux composés, s'est révélée dix fois plus rapide que pour le PMMA-DR1, lequel présente pourtant les mêmes propriétés viscoélastiques. Tous les composés possèdent une température de transition vitreuse élevée. Néanmoins, les auteurs montrent que ce paramètre macroscopique, usuellement associé à une forte photomigration, est moins pertinent que la présence d'un large

volume libre autour des photochromes. [12,13] Celui-ci permet aux molécules de se déplacer dans le film, pour s'accumuler dans les zones de champ de moindre intensité. Enfin, ces composés purs et non greffés à un polymère favorisent la photomigration. Les caractéristiques de réseaux obtenus à partir de ces composés sont représentées à la figure IV.8.

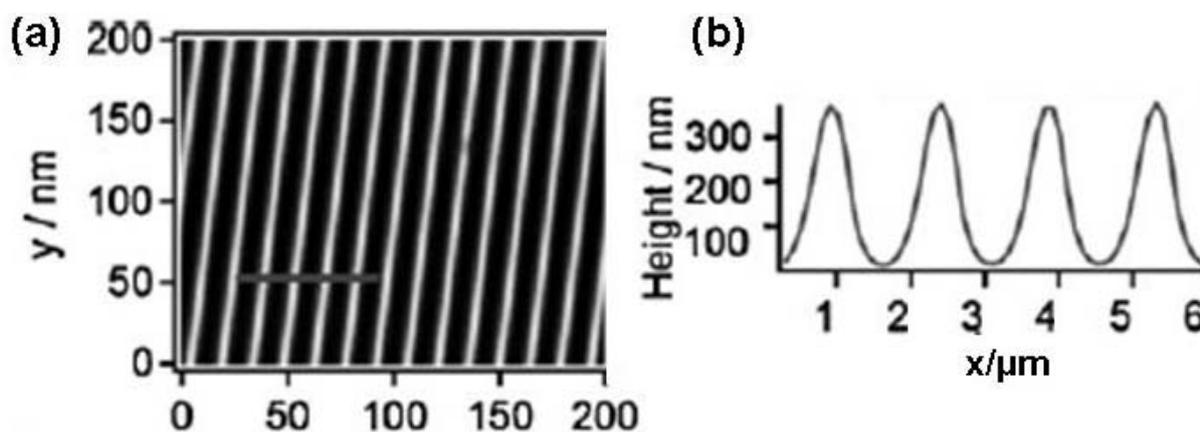


Fig IV. 8 : SRG d'un film composé de dérivés azoïques (CarbCN) après irradiation suivant une configuration p-p. (a) Image AFM et (b) profil des modulations induites en surface. Images extraites de la référence *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 796-804 (2009). [13]

Les composés étudiés comportant des groupements cyano se distinguent par une meilleure efficacité de diffraction (23%-25% contre 8%-14% pour les groupements nitro). Cette meilleure réactivité du composé (relativement à un même composé avec des groupements nitro) permet de créer des réseaux d'amplitude plus élevée. Par ailleurs, la présence de groupements cyano ralentit la relaxation thermique de la forme cis vers la forme trans, induisant un meilleur contraste des modulations de surface. [12,13] Pour finir, le volume libre peut être substantiellement accru par le choix de substituants encombrants de type ter-butyle.

IV.1.3 Mécanismes et modélisation

Bien que la photomigration ait été observée expérimentalement et que l'influence des paramètres expérimentaux ait été étudiée en détails depuis plusieurs années, le mécanisme couplant l'irradiation lumineuse et le transport de matière demeure l'objet d'intenses débats. Plusieurs interprétations ont été proposées, menant au développement de modèles visant à explorer ce phénomène complexe. La dépendance de migration du film vis-à-vis de la polarisation incidente, indique que de simples effets thermiques ne suffisent pas à rendre compte de ces observations. Parmi les modèles développés, deux théories principales se distinguent : un modèle moléculaire et un modèle élasto-optique. Dans le premier cas, la migration est le résultat des cycles d'isomérisation successifs des molécules azoïques, excitées

par éclairage. Dans le second, l'isomérisation induit un volume libre à l'origine de gradients de pression. Ces deux modèles sont présentés ci-après.

Modèle moléculaire

Sous une irradiation dans le visible, les molécules du film s'isomérisent. Cette isomérisation cis-trans se réalise en deux phases. Dans un premier temps, les molécules dont l'axe est orienté selon la polarisation de la lumière excitatrice se réorientent dans une direction perpendiculaire à cet axe. Cette réorganisation vise à minimiser l'énergie, en maximisant l'interaction entre les molécules et le champ électrique. Ensuite, un transport de masse est généré. Pour cette approche, il a été suggéré que les molécules se déplacent des régions de forte intensité lumineuse vers celles de faible intensité (Fig IV.9). [17,18]

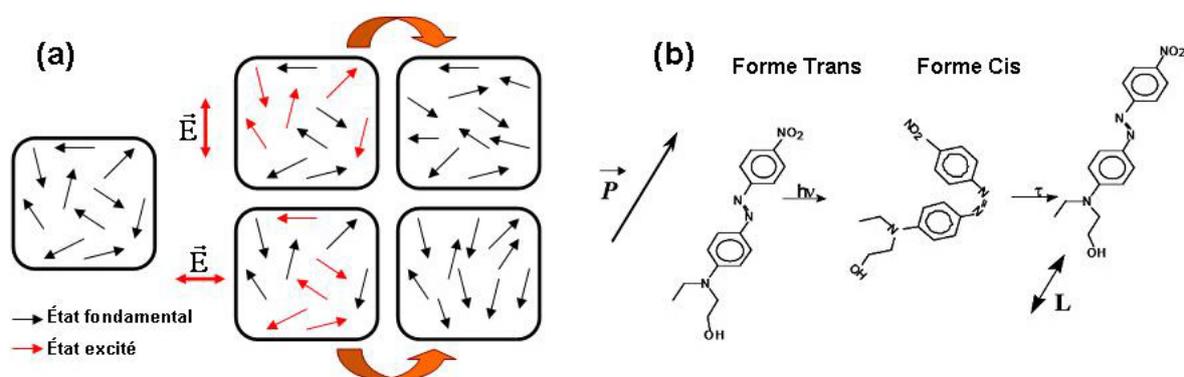


Fig IV. 9 : *Isomérisation des molécules azoïques. (a) Réorientation des molécules sous une lumière polarisée [17] et (b) migration moléculaire : illustration du phénomène de "reptation"[18]. Images inspirée de la référence Nature, 351, 15-15 (1991) et extraite de la référence Optic. Mater., 9, 323-328 (1998).*

Ce modèle, développé en 1998 par P. Lefin et son équipe, correspond à une approche microscopique du phénomène de formation de réseaux de surface. [18] Suite à une irradiation uniforme de l'échantillon par un faisceau polarisé, les molécules azoïques se réorganisent, formant en surface une structure diffractive. Les modulations de surface sont constituées de zones brillantes, où les molécules excitées se déplacent, et de zones sombres. Une fois les molécules prises au piège dans ces creux (sans lumière), le processus de transport de masse s'interrompt et les structures se figent. Les effets de surface sont donc gouvernés par une diffusion en volume des molécules.

Les simulations obtenues à partir de ce modèle ont montré une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux. [18] En particulier, elles ont mis en évidence la différence de comportement du film suivant son mode d'éclairage (s-s ou p-p). Il est à noter qu'un éclairage en polarisation "s" correspond à un faisceau laser dont la direction de polarisation se situe dans le plan de l'objet. Au contraire, la polarisation "p" décrit un faisceau dont la

polarisation est orientée perpendiculairement à ce plan. Alors que, dans le premier cas, les molécules se déplacent dans le plan de l'échantillon suivant la polarisation incidente, dans le second, le déplacement de matière s'effectue verticalement suivant le gradient d'intensité du champ électromagnétique.

Cette interprétation a servi de base pour une autre approche du mécanisme établie en 2009 par M. Juan, la réorientation statistique des photochromes. [19] Ce modèle, basé sur les interactions entre les molécules dipolaires et un champ électromagnétique, tient également compte du mécanisme de réorientation des molécules. Il permet de reproduire les réseaux obtenus expérimentalement selon les modes d'éclairement (s-s ou p-p), ou survenant dans les premiers moments du processus.

Modèle élasto-optique

Ce modèle, établi en 1998 par C. Barrett et son équipe, décrit la dépendance de la migration avec la polarisation du champ incident. [20] Il fait suite à un précédent modèle, basé uniquement sur le gradient du champ électromagnétique. [21] La forme de l'isomère trans est plus compacte que celle de l'isomère cis. Il en résulte une variation de volume entre les deux conformations, à l'origine d'une pression de volume. L'isomérisation massive due à l'éclairement du film, entraîne la création d'un gradient de pression. Ce dernier induit l'écoulement visqueux du film, des zones de plus forte pression vers celles de plus faible pression. Les zones de forte pression correspondent à une forte intensité du champ incident. Toutefois, ce modèle est uniquement valable pour des films minces, sans quoi la pression se traduirait plutôt par un simple gonflement à la surface. Dans la mesure où les tensions de surface sont négligées, les calculs ne sont valides que pour des temps courts de photomigration. En effet, pour des temps plus longs, les modulations induites en surface deviennent trop importantes pour pouvoir encore négliger ces forces.

Ce modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus en polarisation circulaire. En revanche, en polarisation rectiligne, il ne rend pas compte des différences observées lors de la création de réseaux à travers un système interférentiel polarisé s-s ou p-p. Bien que le mécanisme ne soit pas décrit à la même échelle (macroscopique contre moléculaire), cette approche est compatible avec le modèle établi par Lefin et ses collègues. En effet, les deux s'appuient sur une diffusion en volume des molécules.

Plus récemment, D. Barada et son équipe ont proposé un autre modèle permettant d'étendre son domaine de validité aux temps longs. [22] Dans celui-ci, les forces de tension de surface et le gradient de champ optique sont intégrés dans le calcul et constituent la force motrice à l'origine du déplacement du film (au contraire du gradient de pression dans le premier

modèle). Néanmoins, ce modèle macroscopique, qui ne traduit pas la réorientation photoinduite des molécules, n'est pas suffisant pour décrire le mécanisme de photomigration dans son intégralité.

IV.2. Le film moléculaire photosensible

Nous souhaitons caractériser par photomigration le confinement de la lumière visible dans le champ proche, au voisinage de nanostructures auto-assemblées dont les dimensions varient de 10 à quelques centaines de nanomètres de large. Pour cela, nous avons testé plusieurs systèmes et mis au point notre protocole expérimental.

IV.2.1 Méthodologie du dépôt

Les réseaux de chaînes de particules sont utilisés en tant que système de référence pour l'optimisation de nos paramètres. Ces objets, ainsi que les nanobâtonnets ou les nanoprismes sont déposés sur un substrat solide de silice (100nm) sur silicium (500 μ m), ou sur lamelle de verre recouverte d'ITO (20nm). Les échantillons ont été au préalable nettoyés (III.3.1) et éventuellement fonctionnalisés (III.3.2). Les objets sont observés en microscopie AFM et MEB, avant d'être recouverts d'un film mince moléculaire par spin-coating (Fig IV.10). Après enduction, les structures sont à nouveau imagées par AFM.

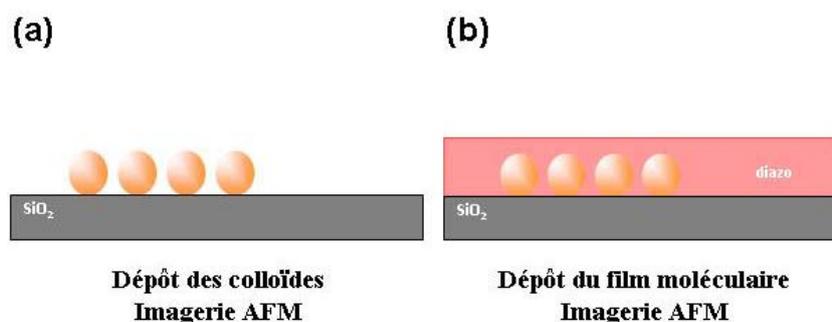


Fig IV. 10 : *Dépôt du film moléculaire en deux étapes. (a) Dépôt des objets colloïdaux et (b) dépôt d'un film mince moléculaire par spin coating. Chaque étape est suivie par une caractérisation AFM.*

Le film mince photosensible joue un rôle clé dans le mécanisme de photomigration. Il a donc fait l'objet d'une étude toute particulière. Dans la section suivante nous présenterons les différents photochromes testés, ainsi que la maîtrise du dépôt du film et son optimisation.

IV.2.2 Le dépôt du PMMA-DR1

En nous basant sur la littérature, nous avons choisi d'utiliser du PMMA-DR1, dont le squelette polyméthylmétacrylate est fonctionnalisé avec le photochrome DR1 (Fig IV.11). [6,7]

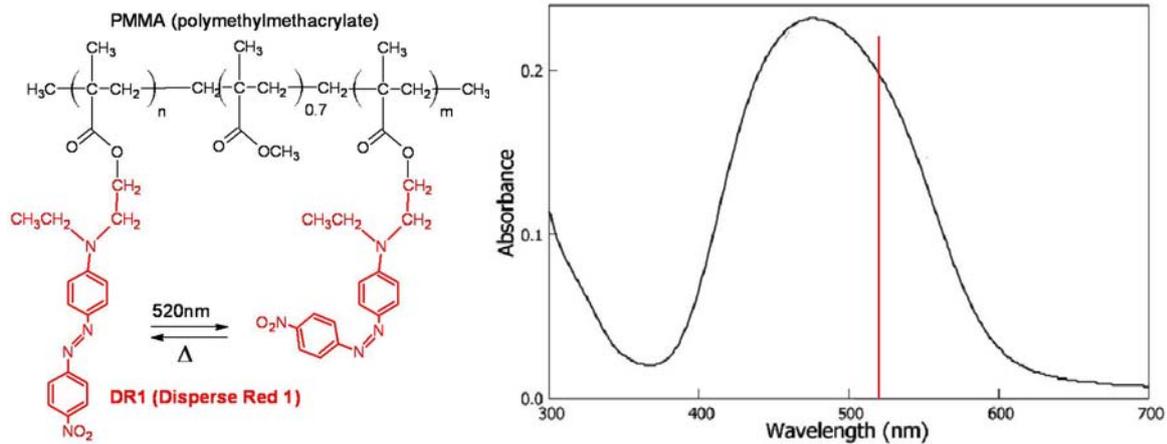


Fig IV. 11 : Formule chimique du PMMA-DR1 (gauche) et son spectre d'absorption (droite).

Une solution mère ($24\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) contenant 24mg de produit dans 1mL de méthylisobutylcétone (MIBK) a servi à la réalisation de dilutions successives. Les solutions diluées ($2\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, $5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, $8\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, $12\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) sont ensuite déposées par spin coating à l'aide d'une tournette Karl Suss CT62. Les paramètres optimaux de spin coating sont choisis de façon à former un film dont l'épaisseur représente deux à trois fois l'épaisseur des particules, autrement dit comprise entre 20nm et 50nm. La mesure de l'épaisseur des films obtenus est réalisée par indentation AFM. Cette méthode consiste à enlever, par balayage d'une pointe AFM avec une force nominale importante, une petite portion de surface de la couche déposée et à mesurer la différence d'épaisseur entre la partie gravée et celle intacte. La figure IV.12 présente l'image AFM, et la section associée, dans le cas d'une indentation réalisée après dépôt à 5000rpm, $5000\text{rpm}\cdot\text{s}^{-1}$ et durant 60s d'une solution de PMMA-DR1 mère. L'épaisseur du dépôt est mesurée à partir de la différence topographique observée entre la partie creusée et celle intacte.

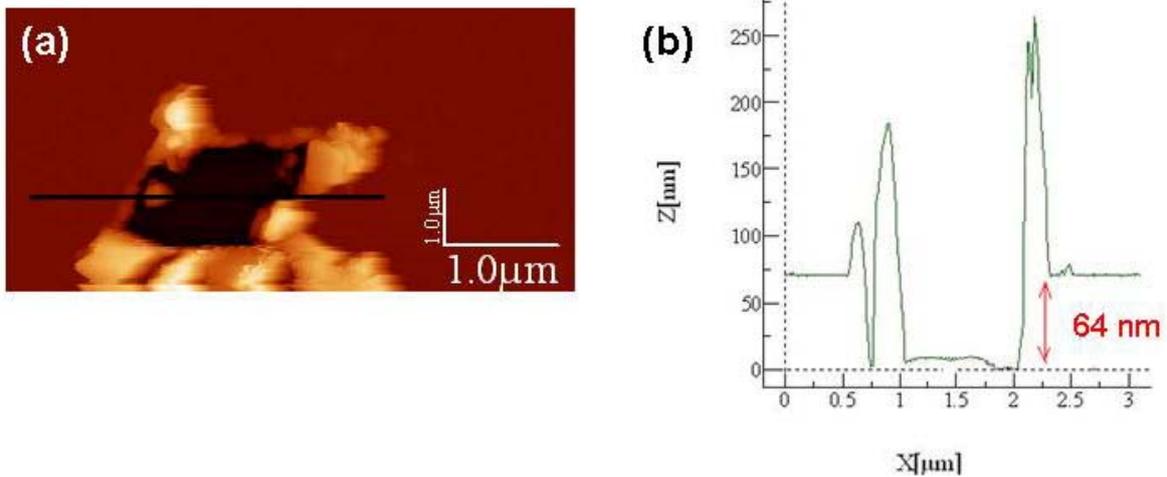


Fig IV. 12 : Indentation pour la mesure d'épaisseur du dépôt. (a) Image AFM de l'indentation et (b) profil de la section suivant la ligne visible sur l'image topographique.

L'influence de la concentration de la solution et de la vitesse de spin coating, sur l'épaisseur du dépôt est ensuite étudiée de façon systématique, dans le cas de ce polymère greffé. La figure IV.13 résume cette étude.

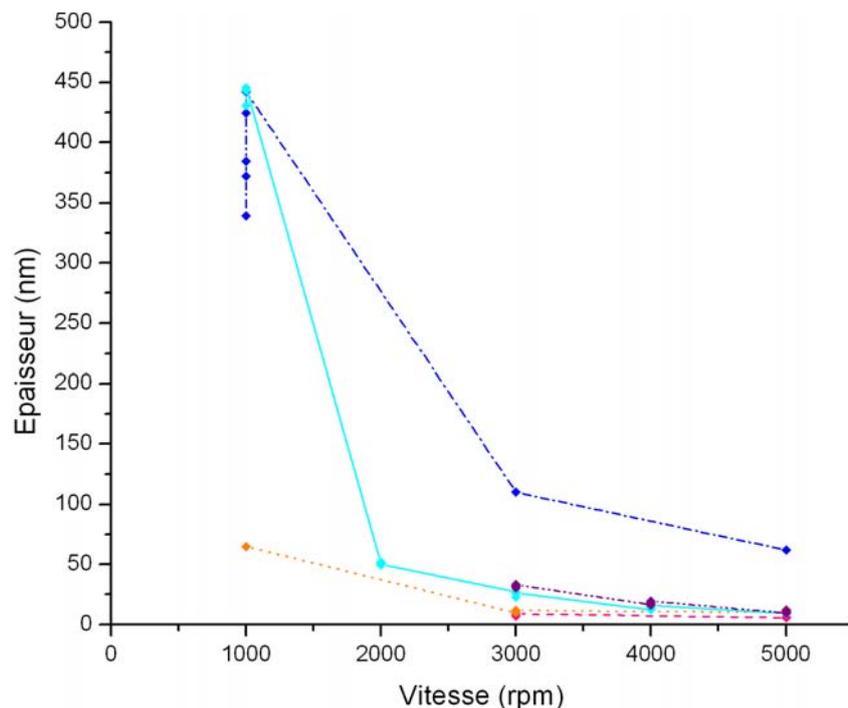


Fig IV. 13 : Etude de l'épaisseur de PMMA/DR1 déposée en fonction de la concentration de la solution et de la vitesse de spin coating. Les solutions testées ont respectivement une concentration de : 2mg. mL⁻¹ (- -), 5mg.mL⁻¹ (• •), 8mg.mL⁻¹ (-), 12mg.mL⁻¹ (- • • -) et 24mg.mL⁻¹ (- • • -).

Sur le graphe IV.13, on observe un palier pour lequel l'épaisseur déposée, comprise entre 10-50nm, dépend faiblement de la vitesse, quelle que soit la solution considérée. Afin d'être indépendant de ce paramètre, nous avons choisi la plus forte concentration présentant un

palier d'épaisseur 20-25nm, sur la gamme 3000-5000rpm. Sur la base de ces résultats, nous avons choisi d'utiliser une solution à 8mg/mL en PMMA-DR1, déposée par spin-coating durant 60 secondes avec une vitesse de 3000 rpm et une accélération de $500\text{rpm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Après vérification de l'épaisseur par indentation, nous avons contrôlé la qualité d'enduction des particules métalliques (Fig IV.14).

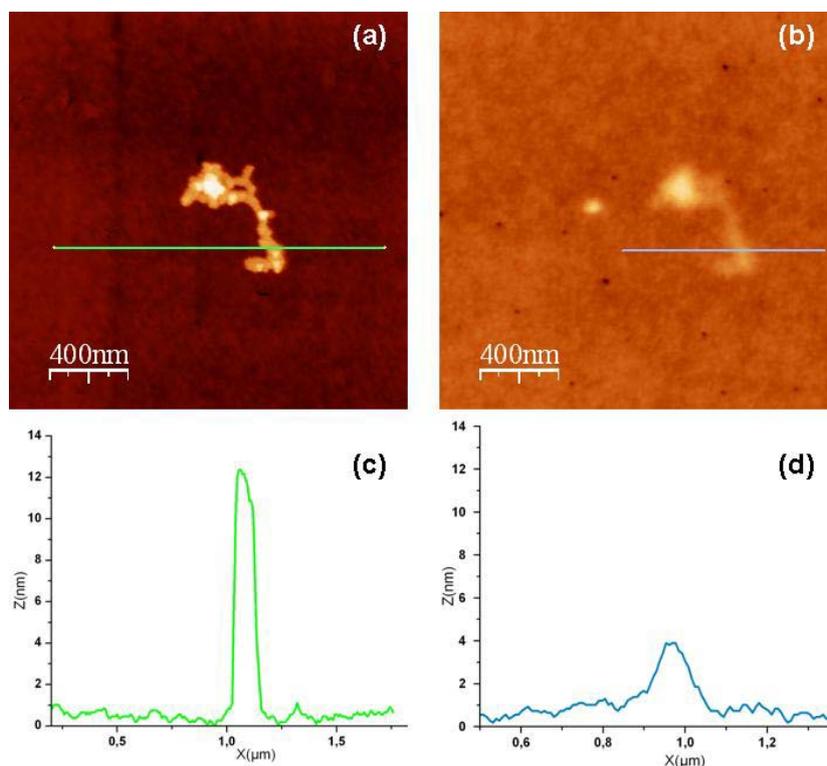


Fig IV. 14 : Images AFM d'un groupement de nanoparticules avant et après dépôt du film de PMMA-DR1. Images AFM (a) avant et (b) après dépôt. Sections (c) et (d) réalisées suivant les lignes des images AFM.

Le groupement imagé avant dépôt du film (Fig IV.14.a) est encore visible après enduction du polymère (Fig IV.14.b). Par conséquent, l'épaisseur du dépôt n'est pas trop importante. La section IV.14.c montre que la petite chaîne de particules a une épaisseur de 12nm, soit une particule de haut. Après enduction, la hauteur apparente n'est plus que de 4nm, ce qui indique que le film n'épouse pas la chaîne de manière parfaitement conforme. Toutefois, les images AFM montrent que ce film est uniforme.

A la section IV.3.2, nous verrons que la teneur en photochromes de ce polymère est insuffisante pour provoquer une migration mesurable. Ces constatations nous ont mené à nous intéresser à des photochromes purs.

IV.2.3 Dépôt de composés purs : le DR1, le HNO₂ et le tBuCN

Le DR1 pur

Des travaux préliminaires, effectués par J. Bonnin (Master 2 - 2007), ont démontré l'impossibilité d'utiliser du DR1 pur. En effet, ce produit commercial cristallise lors du spin-coating et ne forme pas un film amorphe homogène (Fig IV.15).

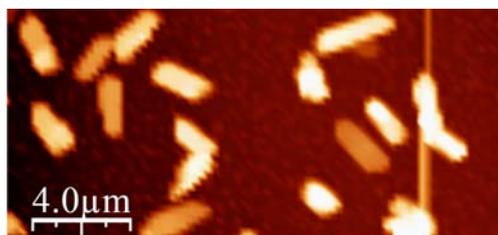


Fig IV. 15 : Image AFM illustrant la cristallisation du DR1 après dépôt par spin coating.

Les dérivés azoïques : le tBuCN et le HNO₂

Tirant profit du travail d'ingénierie moléculaire de molécules diazoïques réalisé par E. Ishow (ENS Cachan), nous avons testé des composés connus pour former des films amorphes : le tBuCN et le HNO₂ [12,13]. Ces matériaux monomères ont été présentés de façon générale à la section IV.1.2. Parmi les composés de cette famille, nous avons choisi ces deux produits en raison de leur structure (Fig IV.16) et de leur spectre d'absorption (Fig IV.17).



Fig IV. 16 : Formules chimiques des dérivés diazobenzéniques étudiés : (a) le tBuCN et (b) le HNO₂.

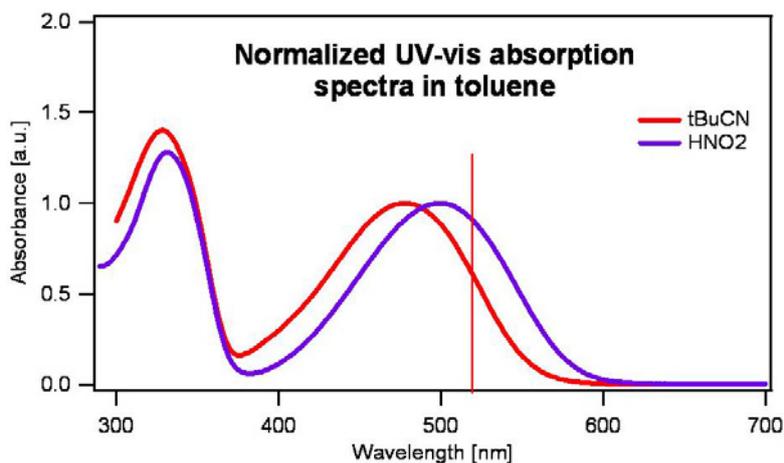


Fig IV. 17 : Spectres d'absorption des deux composés étudiés : le tBuCN (courbe rouge) et le HNO₂ (courbe violette).

Le HNO_2 dont le pic d'absorption est plus proche de celui de l'or (520nm), a été le premier testé (figure IV.17). La figure IV.18 présente l'aspect des films obtenus dans les meilleures conditions. Systématiquement, un démouillage partiel est observé. Bien que l'origine de ce démouillage n'ait pas été identifiée, il est possible que sa structure rigide (IV.16.b) favorise les interactions π intermoléculaires. Ces liaisons qui augmentent l'énergie interfaciale expliqueraient le phénomène de démouillage observé. Ce composé n'a donc plus été exploité dans la suite de l'étude.

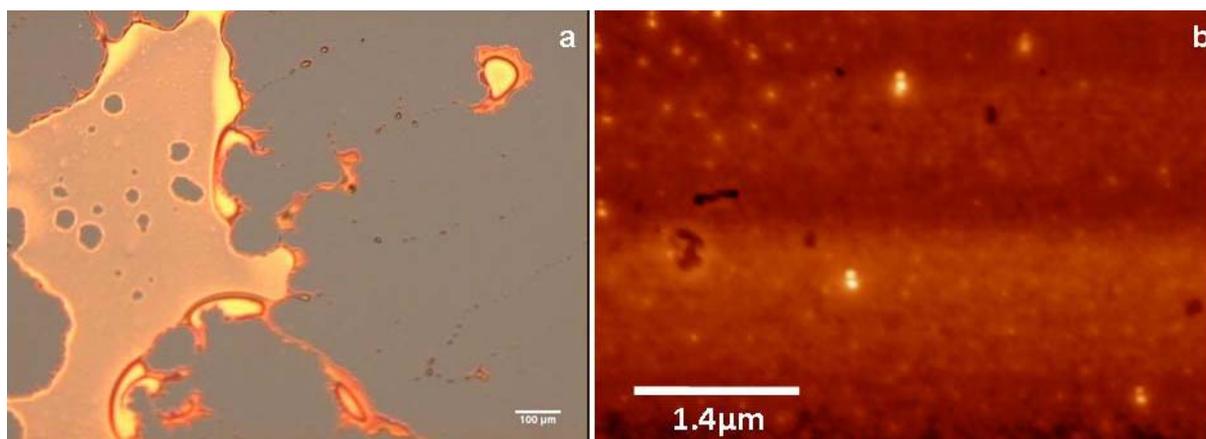


Fig IV. 18 : (a) Image optique et (b) image AFM d'un film mince de HNO_2 déposé par spin-coating sur un substrat de silicium.

Dans le cas du tBuCN, aucun phénomène de démouillage n'a été observé. Il est possible que les substituants ter-butyl empêchent l'empilement π . Cette moindre cohésion intermoléculaire se traduirait alors par un meilleur étalement du film. Lors du dépôt du tBuCN, les conditions de spin coating établies précédemment ont été conservées. Ce composé étant moins visqueux et dilué dans un solvant plus volatil que le PMMA-DR1, nous avons seulement diminué sensiblement la durée du dépôt (45s au lieu de 60s précédemment). L'influence de la concentration a ensuite été étudiée, afin d'obtenir l'épaisseur de film escomptée.

Une solution mère contenant 20mg de produit dans 1mL de chloroforme a servi à la réalisation de dilutions successives. Les solutions finales sont filtrées à l'aide d'un filtre hydrophobe en polytétrafluoroéthylène, dont les pores ont un diamètre de 0.2 μm . Un tel procédé permet d'enlever la majorité des impuretés, et ainsi d'obtenir un dépôt plus homogène. Les solutions filtrées sont ensuite déposées par spin coating, avec une vitesse de 3000 rpm et une accélération de 5000rpm.s⁻¹, pendant 45 secondes.

L'épaisseur du dépôt est alors mesurée à l'AFM, par la méthode d'indentation présentée à la section IV.2.2.

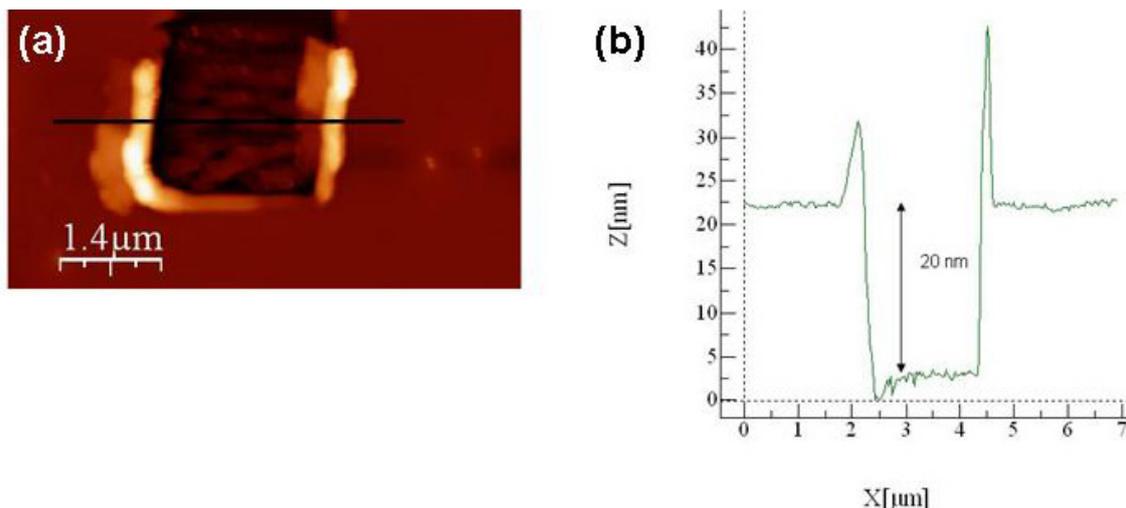


Fig IV. 19 : *Mesure par indentation de l'épaisseur de révélateur déposée pour une solution fille de tBuCN diluée dans du chloroforme ($c=10\text{mg/mL}$).*

Dans ces conditions, un film présentant une épaisseur de 20nm est obtenu pour une solution de concentration nominale : $c=10\text{mg/mL}$ (Fig IV.19). Ce film ne démouille pas et permet de recouvrir les nanoparticules considérées. Comme pour le PMMA-DR1, le film est suffisamment mince pour permettre une identification relativement aisée des objets, repérés avant dépôt du film (IV.20). Encore une fois, les sections AFM montrent que les chaînes de particules sont recouvertes de manière non totalement conforme. En effet, l'épaisseur apparente d'une structure de deux nanoparticules d'épaisseur (environ 26nm) mesure seulement 4nm après dépôt du film.

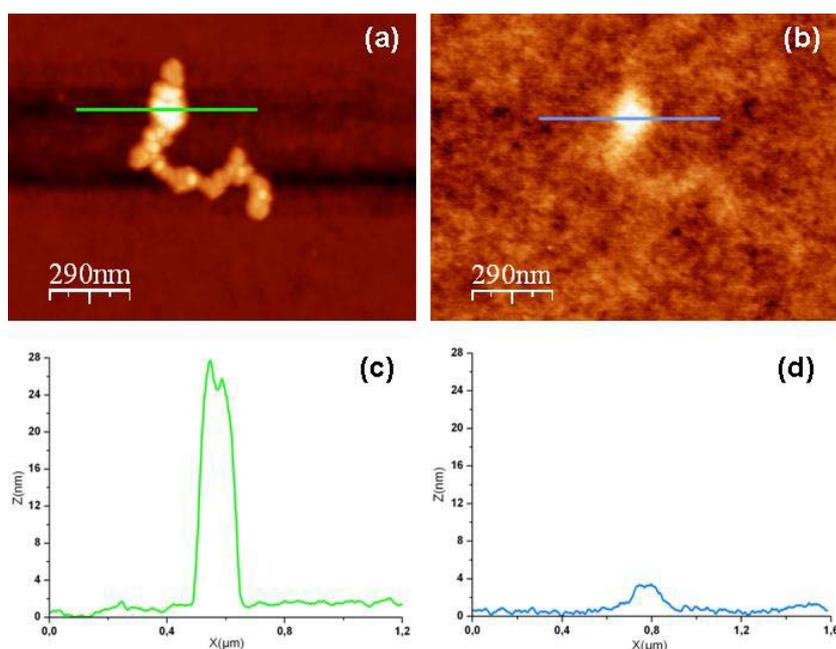


Fig IV. 20 : *Images AFM d'un groupement de nanoparticules avant et après dépôt du film de tBuCN. Images AFM (a) avant et (b) après dépôt. Sections (c) et (d) réalisées suivant les lignes des images AFM.*

A la fin de cette série d'expériences, nous disposons donc de deux composés, le PMMA-DR1 et le tBuCN. Ceux-ci forment des films très minces et uniformes. Par la suite, nous avons caractérisé la photomigration de chacun d'entre eux sous irradiation.

IV.3 Méthodes expérimentales d'irradiation

IV.3.1 Méthodologie

Suivant le mode opératoire établi par C. Hubert et al, la photomigration du film photosensible est induite par un éclairage en incidence normale de l'échantillon par un faisceau laser collimaté, dont l'intensité a été ajustée pendant un temps d'irradiation prédéterminé. Dans cette polarisation, dite "s", le champ électrique incident est nécessairement dans le plan des nanostructures plasmoniques. Bien qu'en incidence normale la polarisation soit toujours de type "s", nous conserverons cette terminologie pour la distinguer de la polarisation "p" utilisée en réflexion totale interne. Il est important de noter que la puissance du faisceau incident doit être suffisamment faible pour ne pas induire la photomigration directe du film (Fig IV.1). Ce n'est qu'au voisinage des structures métalliques, où le champ électrique est exalté de 30-200%, que l'intensité locale est assez élevée pour induire l'isomérisation des molécules et la migration du film. Un meilleur contraste de l'intensité du champ peut être obtenu en configuration dite de Kretschmann dans laquelle le faisceau arrive sur l'échantillon à l'angle de réflexion totale, au travers d'un prisme. Dans ce cas, l'intensité du champ dans le plan des nanoparticules est quasi nulle partout, sauf à l'endroit où le champ évanescent excite les résonances plasmons des objets métalliques. Ces derniers transmettent alors l'intensité exaltée dans le demi-espace contenant le film. A ce jour, cette configuration appliquée en polarisation "p" n'a pas, à notre connaissance, été appliquée à la photomigration pour la caractérisation du champ proche.

Les résultats qui suivent ont été obtenus à partir de l'une ou l'autre des deux configurations décrites à la figure IV. 21. Pour nos irradiations, nous disposons d'un laser argon Spectra Physics 2065-5s. En éclairage s, le laser éclaire l'échantillon en incidence normale, sur une tâche dont le diamètre est d'environ 5mm. L'irradiation a lieu à air ambiant, pour des temps allant de quelques minutes à quelques heures. En éclairage p, l'échantillon transparent, éclairé par sa face arrière, est déposé au niveau du faisceau de sortie sur un prisme équilatéral en Flint. L'angle de réflexion totale interne à l'interface borosilicate/air est de $42,7^\circ$. Nous nous sommes donc placés à un angle suffisamment grand par rapport à cette valeur. En réflexion totale interne, la polarisation du faisceau incident peut être complètement dans le plan de

l'échantillon (polarisation "s"). Toutefois, dans le cadre de notre travail, nous n'avons utilisé que la polarisation "p" pour cette configuration. Suivant ce mode, le champ électrique évanescent est essentiellement orienté perpendiculairement au substrat. Les temps et puissances explorés pour ce mode de polarisation sont sensiblement les mêmes que pour la polarisation "s".

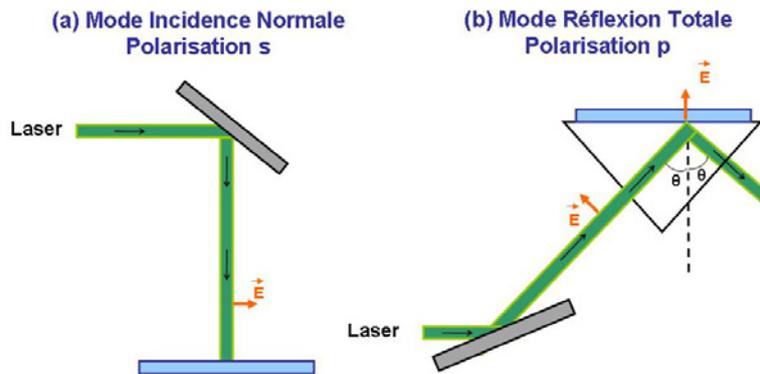


Fig IV. 21 : Description schématique des deux modes d'éclairage utilisés (a) en polarisation s et (b) en polarisation p.

La photomigration pour des nanostructures métalliques est caractérisée par une cartographie AFM de l'échantillon après irradiation. Les images obtenues sont comparées à celles enregistrées avant et après dépôt du film moléculaire (Fig IV.22). La présence de croix de repérage permet de retrouver les zones d'intérêt aux différents stades du protocole. Pour finir, les images topographiques AFM sont comparées à des cartes simulées de l'intensité du champ électromagnétique. Ces cartes sont calculées à partir du modèle décrit à la section IV.4.3. Les calculs sont réalisés à partir d'un programme FORTRAN développé au CEMES par C. Girard. Il est actuellement implémenté sur le super calculateur HYPERION du centre de calcul de Toulouse (programme FORTRAN-GREEN3D).

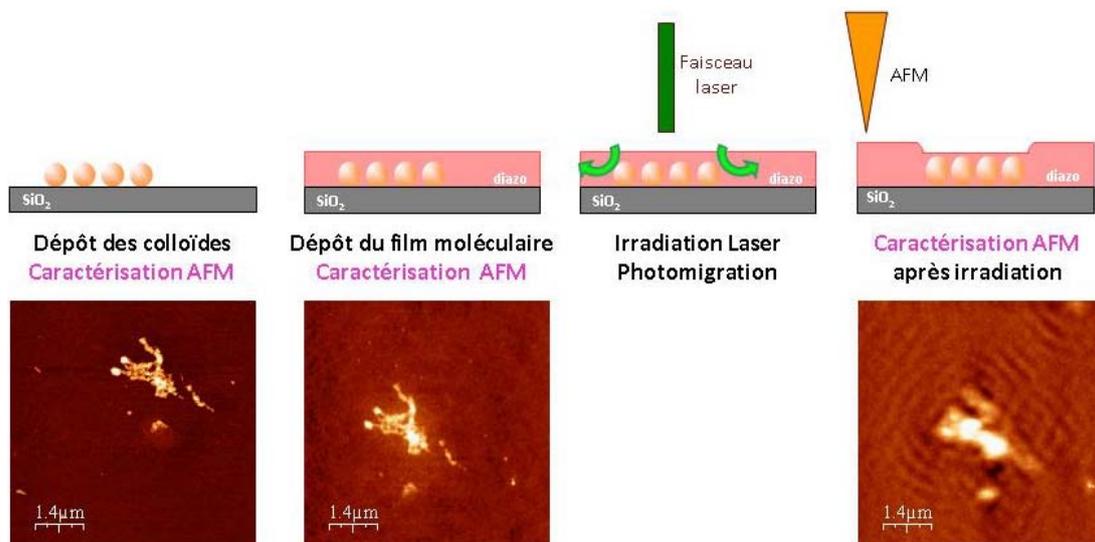


Fig IV. 22 : Principe de l'irradiation laser. Différentes étapes du protocole et les caractérisations AFM typiques associées.

IV.3.2 Irradiation et photomigration du film de PMMA-DR1 et de tBuCN

En suivant le protocole de C. Hubert et al, des réseaux de particules ont été recouverts de PMMA-DR1, puis irradiés. Dans la plupart des cas, et ce pour une large gamme de puissances testées, aucune différence topographique n'a pu être observée après irradiation. La figure IV.23.a décrit un cas rare de photomigration obtenu pour un tel film.

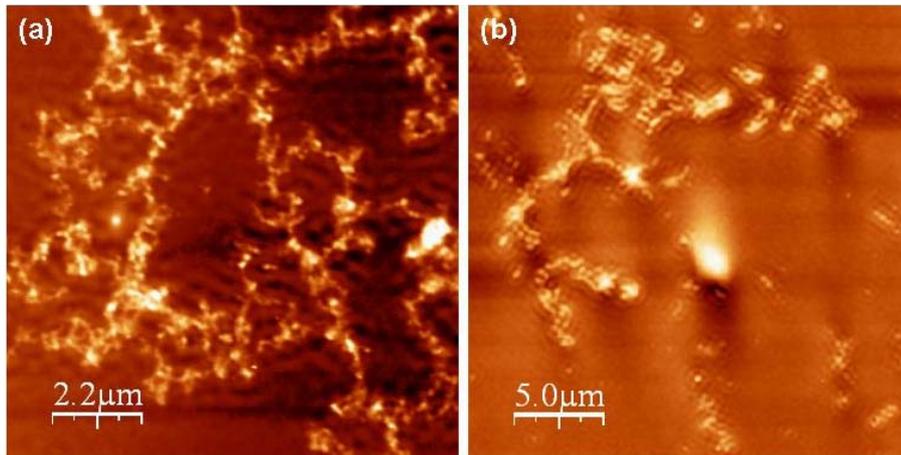


Fig IV. 23 : Image AFM obtenue pour un film (a) de PMMA-DR1 ou (b) de tBuCN de 20nm d'épaisseur et recouvrant des réseaux multicouches de particules d'or. L'irradiation a été effectuée durant une heure à 514nm et pour une puissance de 380mW/cm².

Nous attribuons l'absence de photomigration, qui diffère des résultats présentés par C. Hubert et al, par la faible quantité de DR1 présent dans le composite PMMA-DR1 commercial. En effet, dans ce dernier, le DR1 n'est greffé que sur 15% des monomères MMA. Au contraire, le produit utilisé par R. Bachelot et al [7] en comprend au moins deux fois plus. A l'inverse, la figure IV.23.b, laquelle correspond à une expérience de photomigration dans les mêmes conditions, mais en remplaçant le PMMA-DR1 par du tBuCN, montre une migration plus importante. Ceci est conforme aux études précédentes réalisées par E. Ishow, dans lesquelles l'efficacité de la migration photoinduite est liée à la présence de groupements encombrants ter-butyl et du grand volume libre qu'ils génèrent autour des groupements azoïques. [12,13]

Le tBuCN assure un dépôt homogène et sans cristallisation du film mince. Par ailleurs, il engendre une photomigration suffisamment conséquente pour être caractérisable à l'AFM. Par conséquent, nous avons utilisé ce composé dans la suite de nos travaux.

IV.3.3 Conditions d'irradiation

Les irradiations en incidence normale (polarisation s) sur des échantillons recouverts de tBuCN, ont été effectuées durant une heure, à une puissance de 75mW. La tâche du faisceau laser mesurant 5mm de diamètre, la puissance par unité de surface appliquée est donc de

380mW/cm². Dans le cas d'une irradiation en polarisation "p", c'est-à-dire en réflexion totale interne, les conditions précédentes (75mW, 1h) ne permettent pas d'observer une photomigration. Ces conditions ont donc été modifiées en ajustant soit la puissance du laser, soit le temps d'irradiation, selon les valeurs de la table IV.24. Des images AFM correspondantes sont représentées à la figure IV.25.

Echantillon	Mode d'éclairage	Durée de l'illumination (h)	Puissance laser (mW)	Longueur d'onde (nm)	Epaisseur du film (nm)
a	RTI, p, air	1	200	514	20
b	RTI, p, air	1	400	514	20
c	RTI, p, air	2	200	514	20
d	RTI, p, air	1/2	200	514	20
e	RTI, p, air	1	75	514	20
f	RTI, p, huile	1	75	514	20

Table IV. 24 : Table présentant les caractéristiques d'irradiation de six échantillons.

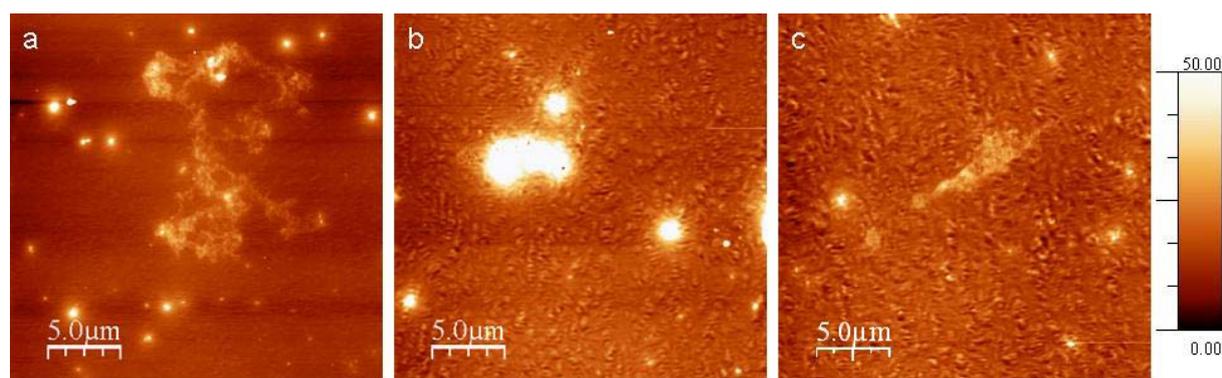


Fig IV. 25 : Images AFM des irradiations réalisées sur trois échantillons a, b et c suivant les paramètres indiqués dans la table IV.24. Les structures présentes sur les échantillons en question sont des réseaux de chaînes réticulées constituées de particules.

Un temps d'illumination trop court (inférieur à 30 minutes, échantillon **d**), ou une puissance de laser trop faible (échantillon **e**), ne permettent pas d'observer la photomigration. La migration photoinduite semble suivre une cinétique lente, nécessitant un temps minimum d'éclairage (environ une heure) et une puissance laser suffisante (200mW) pour pouvoir la caractériser à l'AFM. A l'inverse, un temps trop long (échantillon **c**) ou une puissance excessive (échantillon **b**) provoque une structuration globale et homogène du film. Ces observations sont à rapprocher des résultats obtenus sur un film de PMMA-DR1 irradié suivant la polarisation p. [23] Bien que la structuration de surface survienne essentiellement en incidence normale, des modulations d'amplitudes sont aussi observées suivant cette polarisation. Sous illumination uniforme, les molécules azoïques se déplacent continuellement et

conduisent à une rugosité du film à l'échelle nanométrique. Ces éventuels fluctuations et défauts du film diffusent l'intensité lumineuse de manière non uniforme à la surface du film, amplifiant les perturbations en surface et conduisant à sa structuration.

Par la suite, dans un souci d'optimisation de notre montage, nous avons tenté d'améliorer l'efficacité de l'irradiation en réflexion totale interne en ajoutant à l'interface entre le prisme et l'échantillon une huile d'adaptation d'indice ($n = 1,516$ à 23°C). Celle-ci permet de s'affranchir d'éventuels défauts des surfaces de verre, lesquels pourraient être partiellement à l'origine de la nanostucturation du film observé à la figure IV.25. En présence d'huile, la photomigration s'est avérée beaucoup plus importante. La puissance incidente appliquée a donc été réduite jusqu'à 75mW , soit une puissance par unité de surface de $380\text{mW}/\text{cm}^2$.

Finalement, en polarisation p, les conditions d'irradiations utilisées sont les suivantes :

- pour une interface prisme/air/substrat : $P=200\text{mW}$ et $t=1\text{h}$.
- pour une interface prisme/huile/substrat : $P=75\text{mW}$ et $t=1\text{h}$.

En l'absence de particules métalliques, un film de tBuCN (20nm) irradié pendant 1 heure avec une puissance de $380\text{ mW}/\text{cm}^2$, en polarisation "s" ou "p", ne présente aucune photomigration ou une très faible nanostucturation réminescente des observations de C. Hubert et al [23,24].

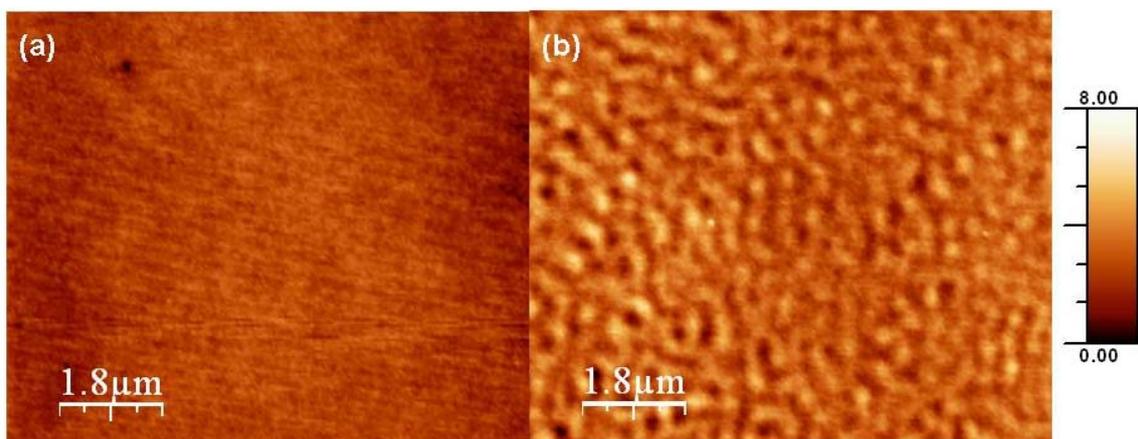


Fig IV. 26 : Images AFM d'une surface (a) Si/SiO_2 et (b) ITO/SiO_2 , recouvertes d'un film de tBuCN de 20nm et irradiées en incidence normale.

La cartographie AFM ne permet de sonder que la surface libre du film de tBuCN. Par conséquent, l'épaisseur de celui-ci détermine le plan d'observation indirect du champ proche optique. Des irradiations sont réalisées pour mesurer l'évolution de la photomigration à différentes épaisseurs du film. Les substrats, sur lesquels ont été déposés des réseaux de chaînes sont irradiés suivant la polarisation "s", dans les conditions déterminées plus tôt dans cette section. Les images AFM après photomigration de films d'épaisseurs 15nm , 20nm et 60nm sont représentées à la figure IV.27.

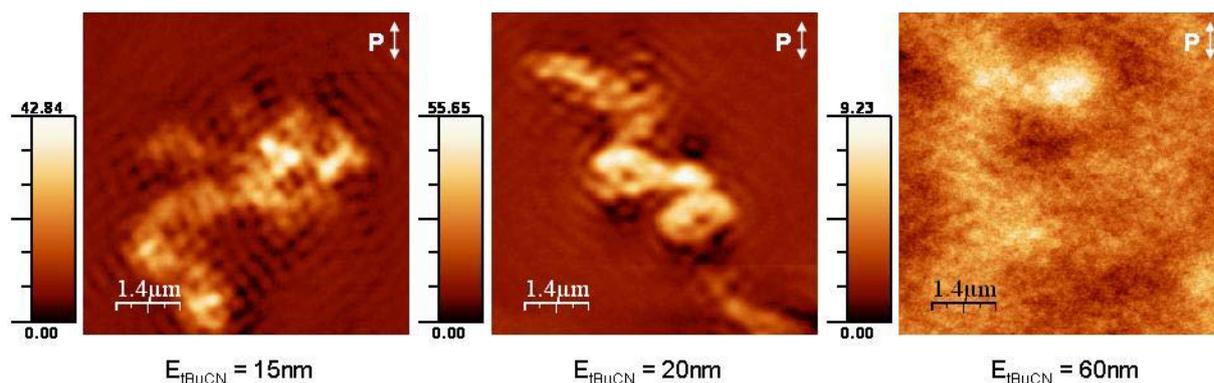


Fig IV. 27 : Images AFM après irradiation dans les mêmes conditions pour des groupements constitués de réseaux de chaînes agrégées et recouverts de différentes épaisseurs de film de *tBuCN*.

Lorsque l'épaisseur du film augmente, tout autre paramètre égal par ailleurs, l'amplitude de la migration moléculaire diminue et la taille latérale caractéristique des motifs générés augmente fortement. Une épaisseur de film d'une vingtaine de nanomètres donne le meilleur contraste. Cette dernière est assez fine pour obtenir une bonne résolution spatiale en AFM, et suffisamment épaisse pour recouvrir les particules, dont l'épaisseur est typiquement de 20nm.

Les conditions de dépôt des structures, du film (et sa nature), et d'irradiation ayant été déterminées, celles-ci ont été utilisées pour étudier la photomigration induite par des structures plasmoniques. Celles-ci sont, dans un premier temps, lithographiées puis colloïdales.

IV.4 La photomigration appliquée à des structures lithographiées

IV.4.1 Partie expérimentale

Les structures présentées dans cette section, sont réalisées par lithographie électronique sur des substrats de silicium recouverts d'une couche d'oxyde thermique de 300nm. La lithographie électronique des motifs, suivie de leur métallisation a été réalisée par A. Miranda (CEMES) sur les équipements de la salle RTB du LAAS (CNRS Toulouse). Des images MEB des structures sont présentées à la figure IV.28. Il s'agit de barreaux de 1µm de long et 70nm de large (Fig IV.28.a), d'antennes constituées de doubles barreaux espacés de 90nm (Fig IV.28.b), de disques de 200nm de diamètre nominal (Fig IV.28.c) et enfin de triangles équilatéraux de 400nm de cotés (Fig IV.28.d). Toutes ces structures ont été métallisées avec une couche d'adhésion de chrome de 10nm et une épaisseur d'or de 50nm.

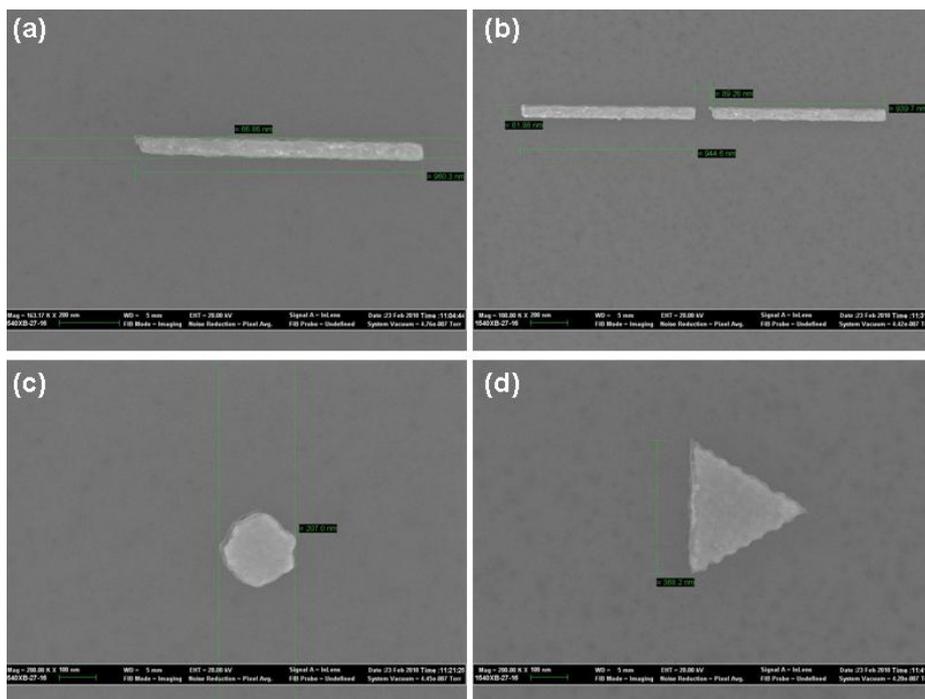


Fig IV. 28 : Images au microscope électronique à balayage (MEB) des structures lithographiées.

Ces structures sont recouvertes d'un film de tBuCN de 20nm d'épaisseur selon la méthode décrite à la section IV.2.3. L'irradiation de l'échantillon est effectuée conformément au protocole expérimental détaillé à la section IV.3.3.

IV.4.2 Résultats et interprétation

Les images AFM après irradiation, présentées à la figure IV.29, montrent une migration du film.

Des sections ont été réalisées sur ces images et un profil de la surface, ainsi que son évolution ont ainsi pu être établis (Fig IV.30). Les courbes avant dépôt du film de tBuCN servent de référence. Typiquement, le dépôt du film induit une augmentation générale et homogène de la topographie. Par conséquent, les courbes après dépôt du film moléculaire ont subi une translation en y, de l'ordre de l'épaisseur du dépôt. Enfin, les courbes après irradiation ont été positionnées en se basant sur le principe selon lequel le volume total du film demeure constant.

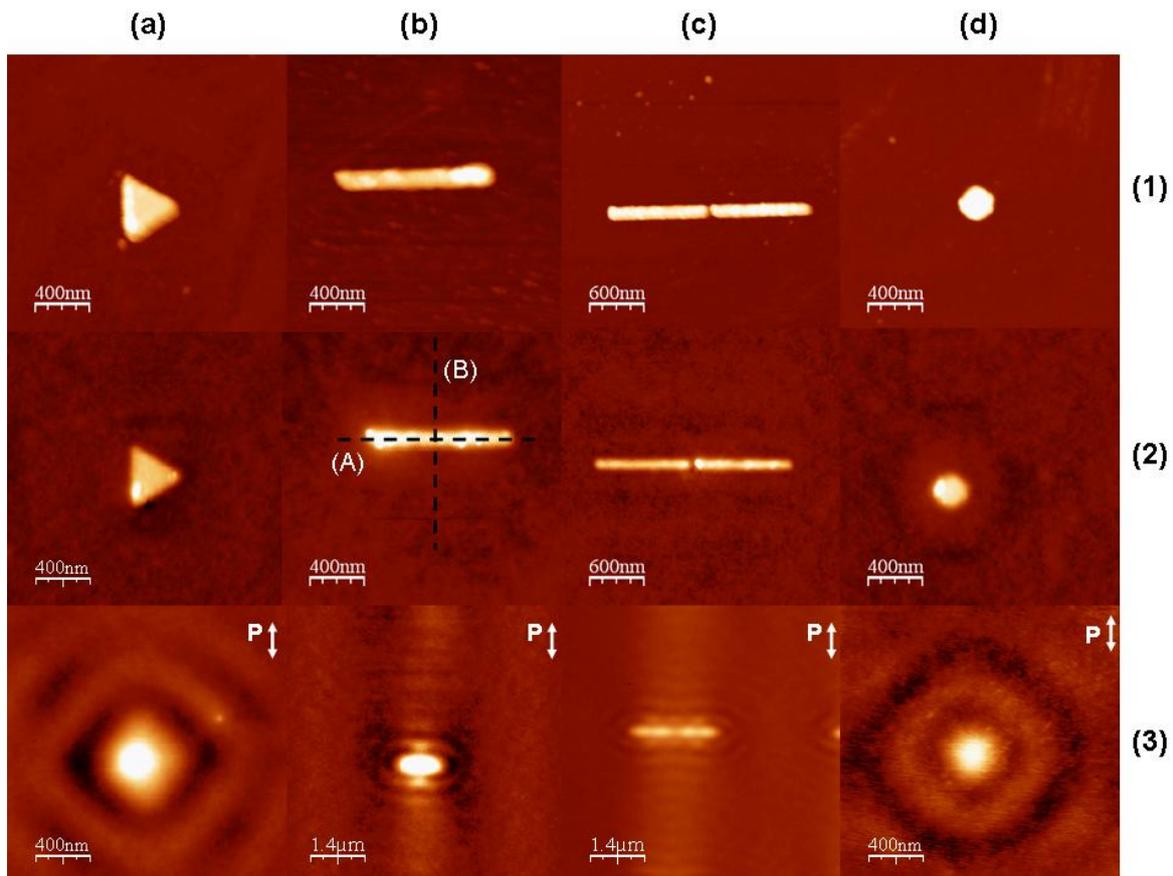


Fig IV. 29 : Images AFM : (1) avant et (2) après dépôt du film mince de tBuCN, puis (3) après irradiation. Les structures sont : (a) des triangles, (b) des barreaux, (c) des antennes et (d) des disques. L'irradiation est effectuée durant une heure, à une longueur d'onde de 514nm et pour une puissance de 380mW/cm².

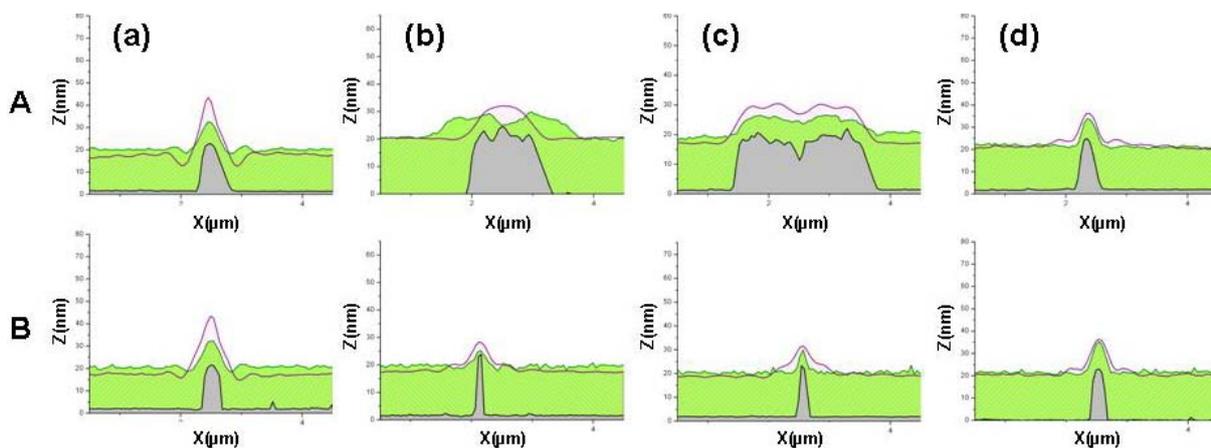


Fig IV. 30 : Sections réalisées avant (courbe noire) et après (courbe verte) dépôt du film de tBuCN, puis après irradiation (courbe violette). Les sections ont été effectuées (A) horizontalement ou (B) verticalement, comme illustré sur l'image IV.29.b2. Les structures lithographiées sont : (a) des triangles, (b) des barreaux, (c) des antennes et (d) des disques.

Bien que la totalité de l'échantillon ait été éclairée avec un faisceau parallèle, le transport de matière survient essentiellement au niveau des objets et dans leur proche voisinage. D'après l'analyse des sections, l'irradiation se traduit par une remontée de matière au dessus des structures, entourées d'oscillations dont seules les premières franges sont nettes. On peut noter que la symétrie des objets est conservée après l'irradiation. Une corrugation régulière, d'amplitude décroissante, est observée au fur et à mesure que l'on s'éloigne des structures métalliques.

Nous avons interprété les figures observées autour des particules, comme provenant des interférences entre le faisceau incident et l'émission propre des objets. En effet, lors de l'irradiation en incidence normale, les structures se couplent avec l'onde incidente et réémettent dans toutes les directions comme des antennes ou des centres émetteurs (Fig IV.31). L'interaction entre les deux ondes induit un déplacement périodique du révélateur qui va modifier l'état de surface du substrat.

Dans le cas du triangle, la forme de la réponse est plus difficilement identifiable. Les interférences issues d'une source ronde ou triangulaire semblent relativement identiques, et les modulations de surface masquent les détails de l'objet.

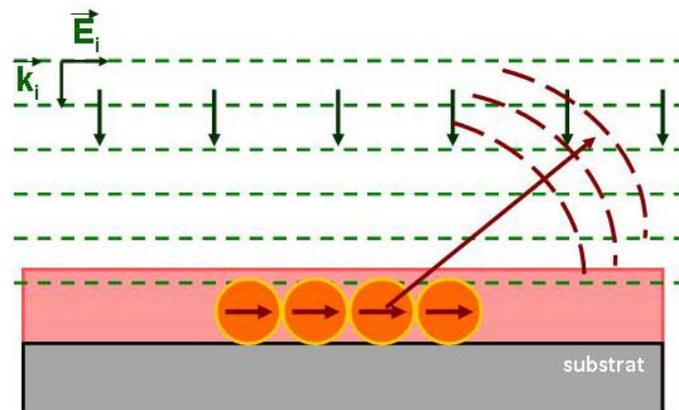


Fig IV. 31 : Schéma illustrant l'interférence entre le front d'onde (pointillés verts) et les ondes de nature quasi-sphérique réémises par les particules (pointillés marrons).

IV.4.3 Modèle sphère-plan

Afin de comprendre l'origine physique des mécanismes de formation du champ proche optique autour d'un objet simple, nous avons développé un modèle analytique sphère-plan.

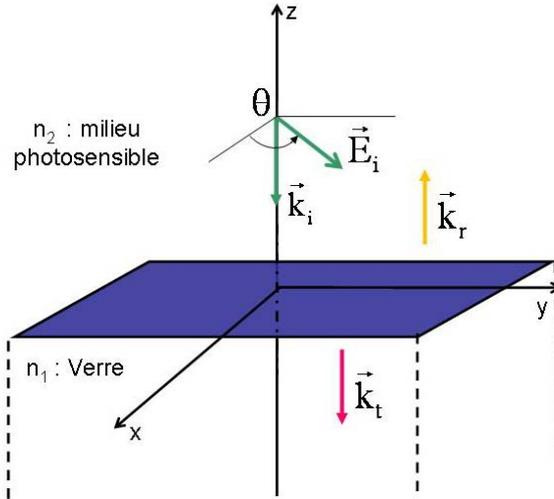


Fig IV. 32 : Système de référence utilisé comme environnement d'une nanoparticule d'or. Il s'agit d'un milieu photosensible d'indice n_2 , au contact d'un milieu transparent d'indice n_1 .

Le système est constitué d'un milieu photosensible d'indice n_2 , au contact d'un milieu transparent d'indice n_1 . Celui-ci est éclairé en incidence normale par une onde plane monochromatique de pulsation ω_0 . Une partie de l'onde en question va être réfléchi sur l'interface et une autre sera transmise dans le milieu composé de verre. Par convention, les champs incidents, réfléchis et transmis seront notés : \vec{E}_i , \vec{E}_r et \vec{E}_t . La même notation sera appliquée pour le vecteur d'onde (avec $k_0 = \frac{\omega_0}{c}$).

$$\begin{aligned}\vec{k}_i &= (0, 0, -n_2 k_0) \\ \vec{k}_r &= (0, 0, n_2 k_0) \\ \vec{k}_t &= (0, 0, -n_1 k_0)\end{aligned}\tag{IV.1}$$

Dans cette configuration, le champ d'éclairage total $\vec{E}_e(\vec{r}, t)$ dans le milieu d'indice n_2 s'écrit sous la forme:

$$\vec{E}_e(\vec{r}, t) = \vec{E}_i(\vec{r}, t) + \vec{E}_r(\vec{r}, t) = e^{-i\omega_0 t} (e^{-in_2 k_0 z} + R e^{in_2 k_0 z}) \vec{E}_i\tag{IV.2}$$

où $\vec{E}_i = E_i(\cos \theta, \sin \theta, 0)$ est l'amplitude du champ incident, θ représente l'angle de polarisation et R symbolise le coefficient de réflexion du dioptre verre/milieu photosensible.

Nous insérons à présent une particule d'or dans le milieu photosensible, à la surface du verre (Fig IV.33).

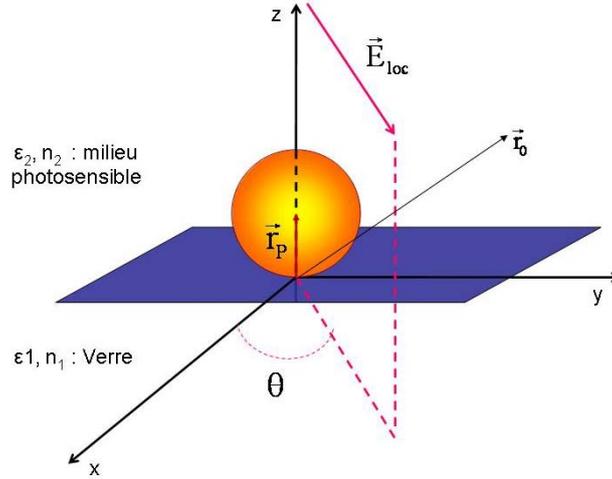


Fig IV. 33 : Système de deux milieux avec dépôt d'une sphère métallique d'or dans le milieu photosensible, à la surface de verre.

Cette sphère métallique de rayon a , a une polarisabilité $\alpha(\omega_0)$. Elle est localisée à la position $\vec{r}_p = (0, 0, a)$ comme illustré à la figure IV.33.

A partir, de l'équation (IV.2), il est possible d'exprimer l'amplitude de Fourier du champ d'éclairage :

$$\vec{E}_e(\vec{r}, \omega_0) = (e^{-in_2k_0z} + \text{Re}^{in_2k_0z})\vec{E}_i = \mathfrak{R}(z, \omega_0)\vec{E}_i \quad (\text{IV.3})$$

Le champ d'éclairage induit un dipôle oscillant à la fréquence ω_0 au centre de la particule. Ce dipôle engendre alors un dipôle, de plus faible amplitude, dans la surface supportant la particule. Comme précédemment, le moment dipolaire dans la particule est égal à la polarisabilité $\alpha(\omega_0)$ multipliée par le champ local au centre de la sphère $\vec{E}_{loc}(\vec{r}_p, \omega_0)$. Ce dernier peut être assimilé à la somme au point \vec{r}_p du champ d'éclairage et du champ créé par le dipôle se trouvant dans la surface. Il peut donc être exprimé comme suit :

$$\vec{E}_{loc}(\vec{r}_p, \omega_0) = \vec{E}_e(\vec{r}_p, \omega_0) + \mathbf{S}_{\text{surf}}(\vec{r}_p, \vec{r}_p, \omega_0) \cdot \alpha(\omega_0)\vec{E}_{loc}(\vec{r}_p, \omega_0) \quad (\text{IV.4})$$

où $\mathbf{S}_{\text{surf}}(\vec{r}_p, \vec{r}_p, \omega_0)$, appelé propagateur de surface, est un tenseur d'ordre 2 associé à la présence d'une surface en $z=0$.

$$\text{L'expression de la polarisabilité } \alpha(\omega_0) \text{ est la suivante : } \alpha(\omega_0) = a^3 \left(\frac{\epsilon_m(\omega_0) - \epsilon_2}{\epsilon_m(\omega_0) + 2\epsilon_2} \right) \quad (\text{IV.5})$$

La relation (IV.4) peut être écrite sous forme matricielle :

$$\vec{E}_{loc}(\vec{r}_p, \omega_0) = \mathbf{M}^{-1}(\vec{r}_p, \omega_0)\vec{E}_e(\vec{r}_p, \omega_0) \text{ où } \mathbf{M}(\vec{r}_p, \omega_0) = \mathbf{I} - \alpha(\omega_0)\mathbf{S}_{\text{surf}}(\vec{r}_p, \vec{r}_p, \omega_0) \quad (\text{IV.6})$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{M}^{-1}(\vec{\mathbf{r}}_p, \omega_0) &= \begin{pmatrix} \frac{4a^3}{4a^3 - \alpha(\omega_0)\Delta} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{4a^3}{4a^3 - \alpha(\omega_0)\Delta} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2a^3}{2a^3 - \alpha(\omega_0)\Delta} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \mathbf{M}_{\parallel}^{-1}(\vec{\mathbf{r}}_p, \omega_0) & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{M}_{\parallel}^{-1}(\vec{\mathbf{r}}_p, \omega_0) & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{M}_{\perp}^{-1}(\vec{\mathbf{r}}_p, \omega_0) \end{pmatrix} \text{ avec } \Delta = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 1}
\end{aligned} \tag{IV.7}$$

Il est alors possible d'exprimer le champ local en $\vec{\mathbf{r}}_p$:

$$\begin{cases} \mathbf{E}_{\text{loc}}^{(x)}(\vec{\mathbf{r}}_p, \omega_0) = \Re(z_p, \omega_0) \mathbf{M}_{\parallel}^{-1}(\vec{\mathbf{r}}_p, \omega_0) \cos \theta \mathbf{E}_i \\ \mathbf{E}_{\text{loc}}^{(y)}(\vec{\mathbf{r}}_p, \omega_0) = \Re(z_p, \omega_0) \mathbf{M}_{\parallel}^{-1}(\vec{\mathbf{r}}_p, \omega_0) \sin \theta \mathbf{E}_i \\ \mathbf{E}_{\text{loc}}^{(z)}(\vec{\mathbf{r}}_p, \omega_0) = 0 \end{cases} \tag{IV.8}$$

A présent nous allons déterminer le champ total, $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, \omega_0)$, en tout point $\vec{\mathbf{r}}$ de l'espace : il s'agit de la somme du champ d'éclairage $\vec{\mathbf{E}}_e(\vec{\mathbf{r}}, \omega_0)$ et du champ engendré au point $\vec{\mathbf{r}}_0$ par le dipôle situé en $\vec{\mathbf{r}}_p$. Cette seconde contribution s'exprime à l'aide du propagateur du vide $S_0(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}_p, \omega_0)$. En toute rigueur, il faudrait ajouter le propagateur retardé de la surface. Néanmoins, nous montrerons que l'effet prédominant est fourni par $S_0(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}_p, \omega_0)$. Afin de simplifier le calcul, $\vec{\mathbf{r}}_0 = (0, y, z = z_0)$ est posé.

$$\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, \omega_0) = \vec{\mathbf{E}}_e(\vec{\mathbf{r}}, \omega_0) + S_0(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}_p, \omega_0) \cdot \alpha(\omega_0) \vec{\mathbf{E}}_{\text{loc}}(\vec{\mathbf{r}}_p, \omega_0) \tag{IV.9}$$

La variable $\vec{\mathbf{R}} = \vec{\mathbf{r}}_0 - \vec{\mathbf{r}}_p = (0, y, z = z_0 - a)$ est introduite pour ne pas alourdir les expressions.

La forme du propagateur retardé du milieu homogène de constante diélectrique ε_2 suit la relation suivante [25] :

$$S_0(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}_p, \omega_0) = \frac{e^{ik_2|\vec{\mathbf{R}}|}}{\varepsilon_2} \left[-k_2^2 \mathbf{T}_1(\vec{\mathbf{R}}) - ik_2 \mathbf{T}_2(\vec{\mathbf{R}}) + \mathbf{T}_3(\vec{\mathbf{R}}) \right] \tag{IV.10}$$

où:

$$T_1(\vec{R}) = \frac{1}{|\vec{R}^3|} \begin{pmatrix} R_x^2 - R^2 & R_x R_y & R_x R_z \\ R_x R_y & R_y^2 - R^2 & R_y R_z \\ R_x R_z & R_y R_z & R_z^2 - R^2 \end{pmatrix} = \frac{1}{(y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \begin{pmatrix} -(y^2 + z^2) & 0 & 0 \\ 0 & -z^2 & yz \\ 0 & zy & -y^2 \end{pmatrix} \quad (IV.11)$$

$$T_2(\vec{R}) = \frac{1}{|\vec{R}^4|} \begin{pmatrix} 3R_x^2 - R^2 & 3R_x R_y & 3R_x R_z \\ 3R_x R_y & 3R_y^2 - R^2 & 3R_y R_z \\ 3R_x R_z & 3R_y R_z & 3R_z^2 - R^2 \end{pmatrix} \quad (IV.12)$$

$$= \frac{1}{(y^2 + z^2)^2} \begin{pmatrix} -(y^2 + z^2) & 0 & 0 \\ 0 & 2y^2 - z^2 & 3yz \\ 0 & 3zy & 2z^2 - y^2 \end{pmatrix}$$

$$T_3(\vec{R}) = \frac{1}{|\vec{R}^5|} \begin{pmatrix} 3R_x^2 - R^2 & 3R_x R_y & 3R_x R_z \\ 3R_x R_y & 3R_y^2 - R^2 & 3R_y R_z \\ 3R_x R_z & 3R_y R_z & 3R_z^2 - R^2 \end{pmatrix} \quad (IV.13)$$

$$= \frac{1}{(y^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} \begin{pmatrix} -(y^2 + z^2) & 0 & 0 \\ 0 & 2y^2 - z^2 & 3yz \\ 0 & 3zy & 2z^2 - y^2 \end{pmatrix}$$

La relation (IV.9) peut alors être réécrite comme suit :

$$E_\alpha(\vec{r}_0, \omega_0) = E_{e_\alpha}(\vec{r}_0, \omega_0) + \alpha(\omega_0) \sum_{\beta=x,y,z} S_{0_{\alpha\beta}}(\vec{r}_0, \vec{r}_p, \omega_0) \cdot E_{loc_\beta}(\vec{r}_p, \omega_0) \quad (IV.14)$$

où $\alpha = x, y, z$

Finalement, les composantes du champ total en fonction de la position y sont déterminées :

$$\begin{cases} E_x(\vec{r}_0, \omega_0) = E_{e_x}(\vec{r}_0, \omega_0) + \alpha(\omega_0) \{S_{0_{xx}} E_{loc_x}(\vec{r}_p, \omega_0)\} \\ E_y(\vec{r}_0, \omega_0) = E_{e_y}(\vec{r}_0, \omega_0) + \alpha(\omega_0) \{S_{0_{yy}} E_{loc_y}(\vec{r}_p, \omega_0)\} \\ E_z(\vec{r}_0, \omega_0) = \alpha(\omega_0) \{S_{0_{zy}} E_{loc_z}(\vec{r}_p, \omega_0)\} \end{cases} \quad (IV.15)$$

L'intensité du champ proche optique total au point \vec{r}_0 est définie comme le module au carré du champ, soit :

$$I(\vec{r}_0) = |E_x(\vec{r}_0, \omega_0)|^2 + |E_y(\vec{r}_0, \omega_0)|^2 + |E_z(\vec{r}_0, \omega_0)|^2 \quad (IV.16)$$

Calculons cette intensité lorsque le champ d'éclairage est parallèle à l'axe (Ox), c'est-à-dire lorsque $\theta=0$. Dans ce cas, l'intensité se réduit à :

$$I(\vec{r}_0) = |E_x(\vec{r}_0, \omega_0)|^2 \quad (\text{IV.17})$$

En utilisant les équations (IV.15), on obtient alors :

$$I(\vec{r}_0) \cong |E_e(\vec{r}_0, \omega_0)|^2 + 2 \operatorname{Re} \left\{ E_e^*(\vec{r}_0, \omega_0) \alpha(\omega_0) S_{0_{xx}} E_{\text{loc}}(\vec{r}_p, \omega_0) \right\} \quad (\text{IV.18})$$

où le terme quadratique en E_{loc}^2 a été négligé.

Les modulations du champ proche sont contenues dans le second terme. Le calcul complet doit être effectué en écrivant un petit programme numérique. Néanmoins, deux cas limites intéressants peuvent être discutés. Pour se faire, l'effet de la surface dans le calcul du champ local $E_{\text{loc}}(\vec{r}_p, \omega_0)$ au centre de la particule est négligé, et $E_{\text{loc}}(\vec{r}_p, \omega_0) = E_e(\vec{r}_p, \omega_0) = E_i(\vec{r}_p, \omega_0)$.

Il vient alors :

$$I(\vec{r}_0) = |E_i(\vec{r}_0, \omega_0)|^2 + 2 \operatorname{Re} \left\{ \alpha(\omega_0) S_{0_{xx}} E_i^*(\vec{r}_0, \omega_0) E_i(\vec{r}_p, \omega_0) \right\} \quad (\text{IV.19})$$

Considérons les distances éloignées de la sphère métallique, par rapport à la longueur d'onde, autrement dit : $y \gg \lambda_0$.

En posant $0 < |z| < 10a$, et $a \ll \lambda_0$, il vient $z \ll \lambda_0 \ll y$.

$$\text{Dans ce cas, le propagateur se réduit à : } S_{0_{xx}} \cong \frac{-e^{ik_2|\vec{R}|}}{\epsilon_2} k_2^2 T_{1_{xx}}(\vec{R}) \cong \frac{k_2^2}{\epsilon_2} \frac{1}{|y|} e^{ik_2|y|} \quad (\text{IV.20})$$

$$\text{Or, } E_i^*(\vec{r}_0, \omega_0) E_i(\vec{r}_p, \omega_0) = E_i^2 e^{ik_2 z} \cong E_i^2 \text{ car } k_2 z = \frac{2\pi}{\lambda_2} z \ll 1 \quad (\text{IV.21})$$

$$\text{Ainsi : } I(\vec{r}_0) = E_i^2 \left(1 + \frac{2k_2^2}{\epsilon_2} \frac{1}{|y|} \operatorname{Re} \left\{ \alpha(\omega_0) e^{ik_2|y|} \right\} \right) \quad (\text{IV.22})$$

Pour une particule métallique, la polarisabilité est un nombre complexe, donc $\alpha(\omega_0) = \alpha'(\omega_0) + i\alpha''(\omega_0)$ (IV.23)

Si on se place à la pulsation de résonance plasmon ω_{SP} , on a $\alpha(\omega_{\text{SP}}) = i\alpha''(\omega_{\text{SP}})$ (IV.24)

L'expression finale de l'intensité s'écrit alors :

$$I(\vec{r}_0) = E_i^2 \left(1 - \frac{2k_2^2(\omega_{SP})}{\epsilon_2} \frac{1}{|y|} \alpha'(\omega_{SP}) \sin[k_2(\omega_{SP})|y|] \right) \quad (IV.25)$$

Cette relation décrit, à un coefficient près, une fonction sinus cardinal, caractéristique des figures d'interférences.

Le second cas limite, consiste à considérer des petites distances par rapport à la sphère métallique, avec $y, z \ll \lambda_0$.

$$\text{Dans ce cas, le propagateur se réduit à : } S_{0_{xx}} \cong \frac{e^{ik_2|\vec{r}|}}{\epsilon_2} T_{3_{xx}}(\vec{R}) \cong \frac{-1}{\epsilon_2 |y^2 + z^2|^{\frac{3}{2}}} \quad (IV.26)$$

L'expression finale de l'intensité s'écrit alors :

$$I(y, z) = E_i^2 \left(1 + 2 \operatorname{Re} \left\{ \alpha(\omega_{SP}) S_{0_{xx}} \right\} \right) = E_i^2 \left(1 - \frac{2\alpha'(\omega_{SP})}{\epsilon_2 |y^2 + z^2|^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (IV.27)$$

L'équation (IV.27) permet d'évaluer l'intensité du champ proche, engendré par la particule en présence du champ incident. Le modèle et sa résolution numérique ont mis en évidence deux paramètres majeurs ayant un impact sur l'intensité du champ (et indirectement sur les modulations induites en surface). Il s'agit de la hauteur d'observation et de la longueur d'onde. La figure IV.34 met en évidence l'impact de la hauteur d'observation sur ces motifs d'interférences. Le graphe montre que plus le plan d'observation est éloigné de l'objet, plus l'intensité du champ exalté diminue. En revanche, ce champ d'exaltation en champ proche ne s'étale pas lors de l'augmentation de la distance d'observation, comme l'atteste la largeur constante du pic central. Pour les hauteurs d'observation présentées, les oscillations ne varient pas. Ceci s'explique par les valeurs relativement proches des hauteurs d'observation (écart de 10nm seulement).

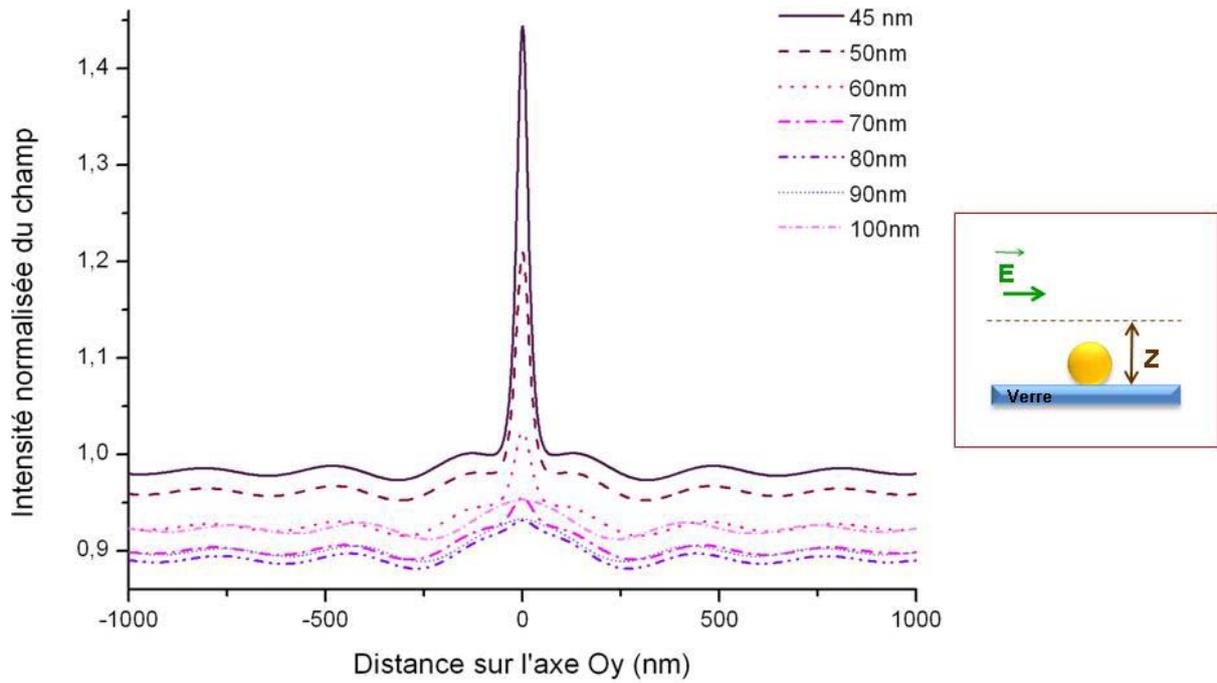


Fig IV. 34 : Intensité du champ pour différentes hauteurs d'observation z au dessus d'une sphère de 40nm de diamètre (Courbes issues du modèle).

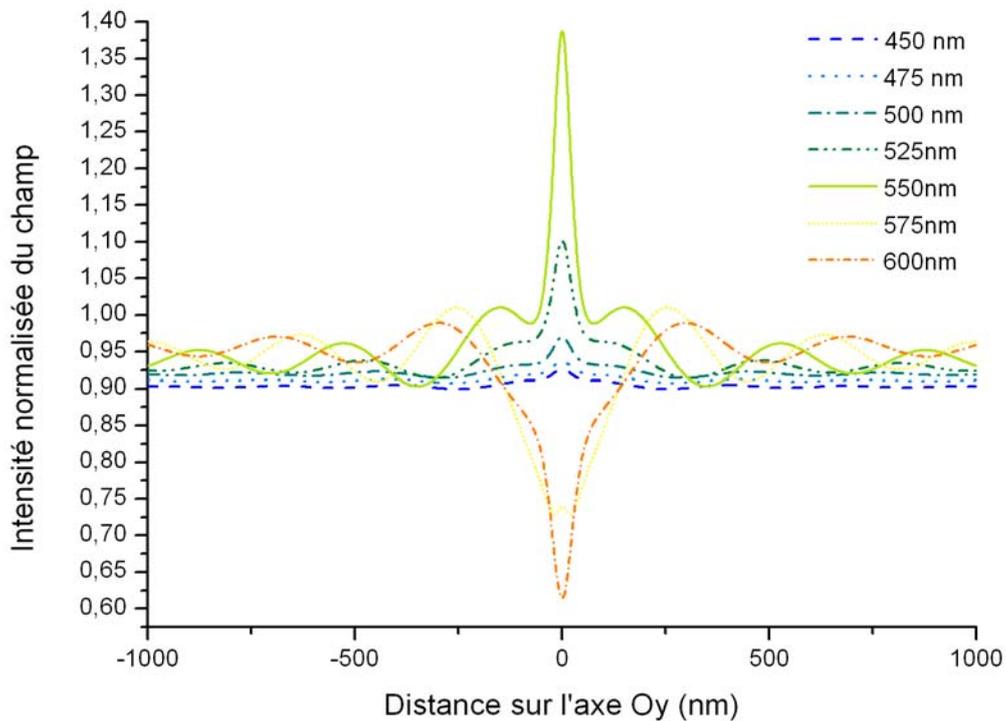


Fig IV. 35 : Intensité du champ pour différentes longueurs d'onde dans le cas d'une sphère de 40nm de diamètre. La hauteur d'observation z est de 60nm (Courbes issues du modèle).

La figure IV.35 décrit l'influence de la longueur d'onde sur l'intensité du champ. Pour des longueurs d'ondes proches de la résonance, le champ proche est exalté et confiné au niveau des objets. De ce fait, le champ confiné par la particule est plus important que celui incident.

La courbe alors obtenue est représentée par un pic, entouré de franges, lequel augmente lorsque la longueur d'onde se rapproche de la résonance. Dans le cas où la fréquence s'éloigne de celle de résonance des objets, le champ proche perd en intensité. Par ailleurs hors résonance les deux champs sont en décalage de phase. Ce phénomène se traduit par une inversion du pic dont l'intensité devient négative. Concernant les modulations, le champ incident étant toujours le même, l'intensité du champ réémis détermine leur amplitude ainsi que le pas des oscillations.

Par la suite, nous avons comparé nos résultats expérimentaux aux sections simulées. Nous avons précédemment décrit la photomigration comme le déplacement du film, des zones de plus forte intensité vers celle de moindre intensité. Dans ce cas, le comportement attendu est l'exact opposé de celui du champ au carré (normalisé). Par conséquent, les profils d'intensité du champ (Fig IV.36.b) sont en bonne corrélation avec la section mesurée dans le cas du disque (Fig IV.36.a), dont la morphologie est la plus proche des particules simulées.

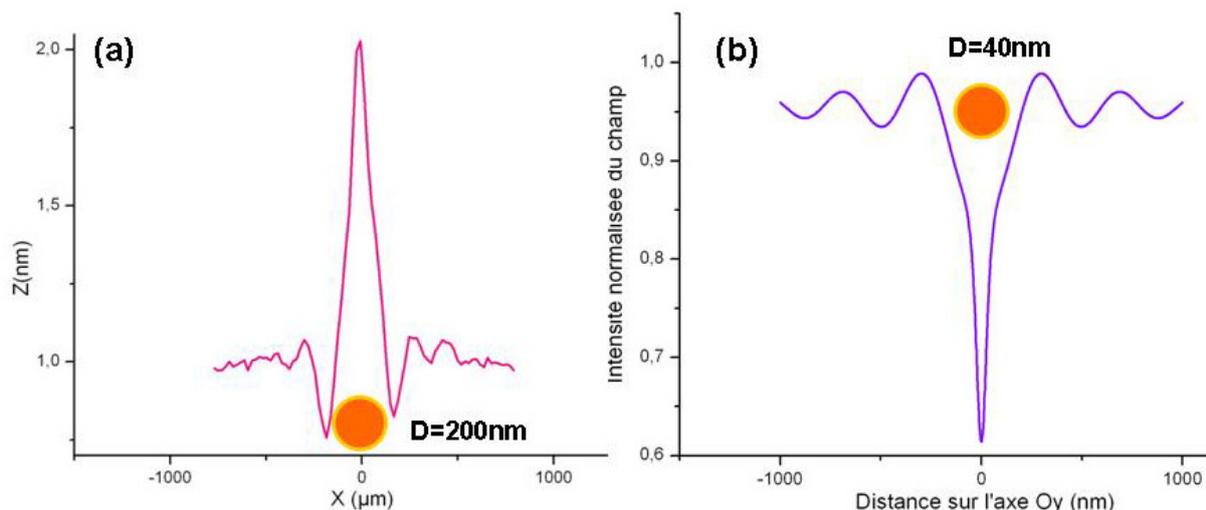


Fig IV. 36 : Validation du modèle. Comparaison (a) photomigration pour un disque lithographié d'or et (b) intensité du champ pour une particule d'or. Dans les deux cas, la longueur d'onde est hors résonance.

Le graphe IV.36 permet donc de valider le modèle décrit plus haut. Par ailleurs, l'intensité du champ décrivant un creux, nous en déduisons que nous nous sommes placés hors résonance pour ces structures. En revanche, nous ne disposons pas de spectres permettant de confirmer cette observation.

Dans le cas d'une particule polarisée linéairement suivant la direction (Ox), un autre paramètre peut être modifié. Il s'agit du plan d'observation du champ, lequel peut être orienté suivant différents angles. Dans le cas d'une particule de 40nm, recouverte d'une épaisseur de 60nm de tBuCN, les profils pour un plan d'observation selon Oy, Ox ou oblique (115° par rapport à l'axe (Ox)) sont présentés à la figure IV.37.

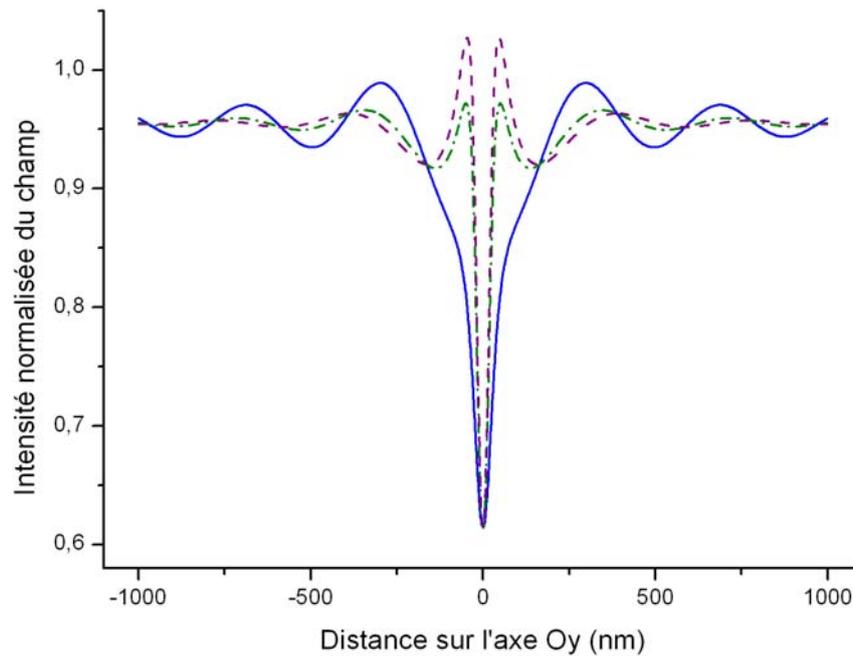


Fig IV. 37 : Simulation de l'intensité du champ pour une sphère de 40nm de diamètre éclairée à une longueur d'onde de 600nm, suivant trois angles d'observation : orienté suivant (Oy) (-), orienté à 115° selon l'axe (Ox) (- • -) ou orienté suivant (Ox) (- -). La hauteur d'observation z est de 60nm.

Quelle que soit l'orientation du plan d'observation, l'intensité du champ proche demeure constante (creux de même intensité). Les modulations présentent des amplitudes relativement similaires. En revanche, la phase est plus sensible à l'orientation du plan d'observation et explique les variations observées au niveau des oscillations sur le graphe.

IV.4.4 Influence de la polarisation

Dans cette section, différents angles de polarisation du champ électromagnétique incident, orienté dans le plan de l'échantillon, sont étudiés. Une variation de ce paramètre permet de changer la géométrie du champ réémis par les objets métalliques, tout en conservant la direction de l'onde incidente qui sert de référence. L'influence de la polarisation est alors déterminée en analysant l'évolution des images AFM (Fig IV.38). Ces dernières décrivent, de façon indirecte, les modifications subies par les cartes de champ.

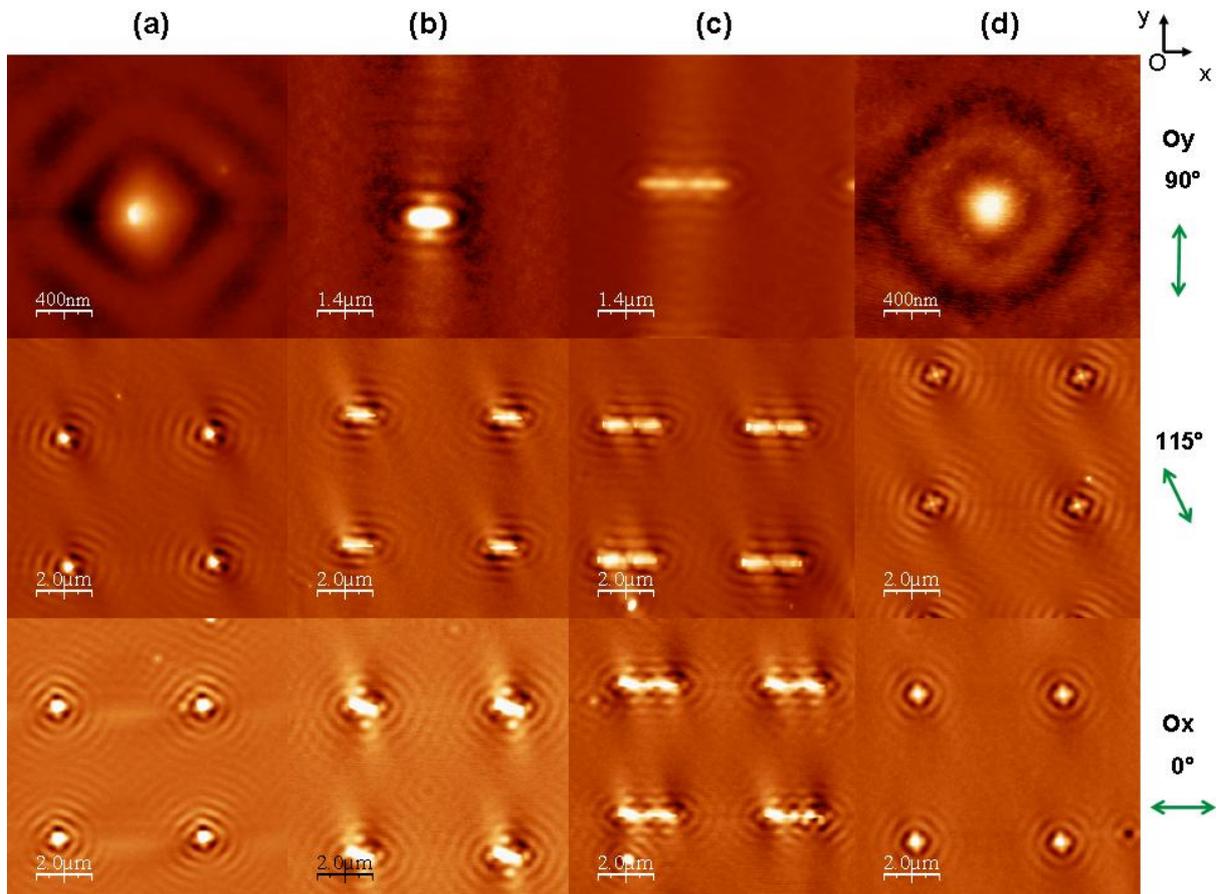


Fig IV. 38 : Images AFM de structures lithographiées irradiées en incidence normale. La polarisation est orientée : suivant l'axe (Oy), à 115° par rapport à l'axe (Ox) ou suivant l'axe (Ox). Les structures sont : (a) des triangles, (b) des barreaux, (c) des antennes et (d) des disques.

Les images AFM présentées à la figure IV.38, mettent en évidence la sensibilité des motifs de migration, résultant des interférences, vis-à-vis de la polarisation incidente. En effet, les motifs visibles sur chacune des images, pour un même objet, présentent des différences au niveau de leur orientation. Il semblerait qu'ils soient orientés parallèlement à la polarisation incidente. Par ailleurs, les motifs d'interférences des disques présentent une symétrie quatre. Celle-ci ne peut pas être liée à la géométrie des objets. La rugosité des objets lithographiés ainsi que leurs défauts de surface pourraient expliquer, en partie, le fait que les motifs ne soient pas parfaitement circulaires. Cependant, cette irrégularité ne permet pas d'expliquer la symétrie particulièrement bien définie des motifs. Les franges sont observées dans tout l'espace séparant deux motifs voisins. Par conséquent, nous avons attribué cette symétrie C_4 apparente à l'interférence supplémentaire des champs réémis à partir des objets, lesquels sont disposés en réseau carré et relativement proches les uns des autres.

Des sections, réalisées sur les images AFM (Fig IV.39), peuvent être qualitativement comparées aux profils établis à partir du modèle.

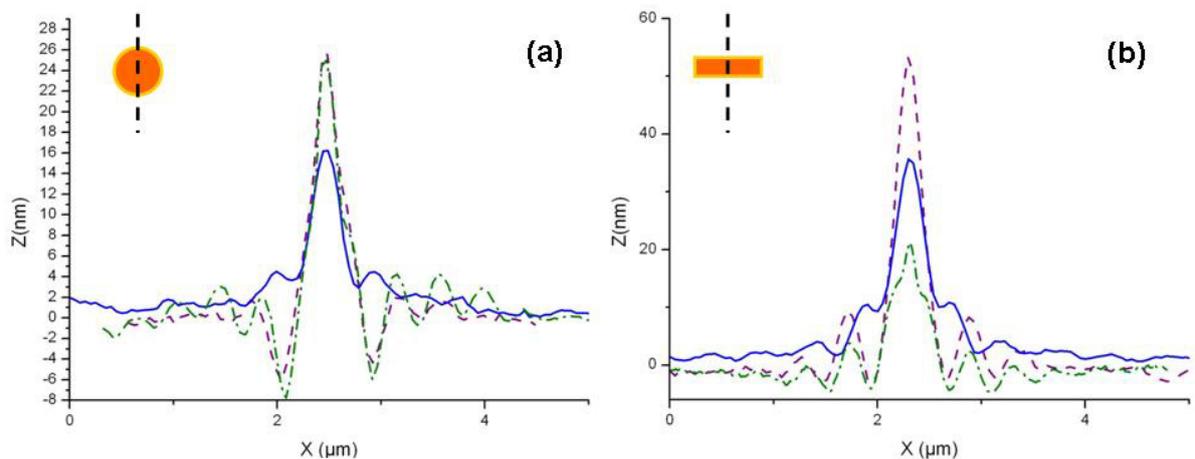


Fig IV. 39 : Sections verticales effectuées (a) sur un disque et (b) sur un barreau après irradiation suivant la polarisation s : orientée suivant (Oy) (-), orientée à 115° selon l'axe (Ox) (- • -) ou orientée suivant (Ox) (- -).

Dans ce cas non résonant, l'irradiation induit une remontée de matière au dessus des structures. A la périphérie de celles-ci, la déformation de la surface du film révèle des figures d'interférences, plus ou moins prononcées et étendues.

Nous observons à nouveau l'inversion de contraste entre les sections expérimentales (IV.39.a) et les profils de champ calculés (IV.37). Autrement dit, la plus forte migration survient à l'endroit où le champ est le plus intense.

IV.4.5 Polymère photoactif vs film moléculaire pur

Pour interpréter l'origine des figures observées après photomigration, nous avons comparé nos résultats expérimentaux aux rares travaux réalisés dans des conditions proches. Nous nous référons ici au travail de C. Hubert et al sur la photomigration par des structures résonantes [7] ou non résonantes [6].

La table IV.40 synthétise les paramètres employés dans la référence [7] et dans nos expériences. Il s'agit de bâtonnets et de disques cylindriques métalliques.

	Hubert et al	Nos travaux	Hubert et al	Nos travaux
Structures	ellipsoïdes	barres	disques	disques
Dimensions L : long l : large D : diamètre H : hauteur	1 μ m : L 60nm : l 50nm : H	1 μ m : L 70 nm : l 50nm : H	75 nm : D 50 nm : H	200 nm : D 50nm : H
Matériau	or	or	argent	or
Nature du film	PMMA-DR1	tBuCN	PMMA-DR1	tBuCN
Epaisseur du film	80 nm	20 nm	80 nm	20 nm
Durée d'éclairement	30 minutes	1 heure	20 minutes	1 heure
Puissance laser	100mW/cm ²	380mW/cm ²	50mW/cm ²	380mW/cm ²
Longueur d'onde	514 nm	514 nm	532 nm	514 nm

Table IV. 40 : Conditions expérimentales de photomigration induite : (colonnes 1 et 3) par des ellipsoïdes et des disques dans les travaux de C. Hubert et al, [7] et (colonnes 2 et 4) par des bâtonnets et des disques dans le cadre de ce travail.

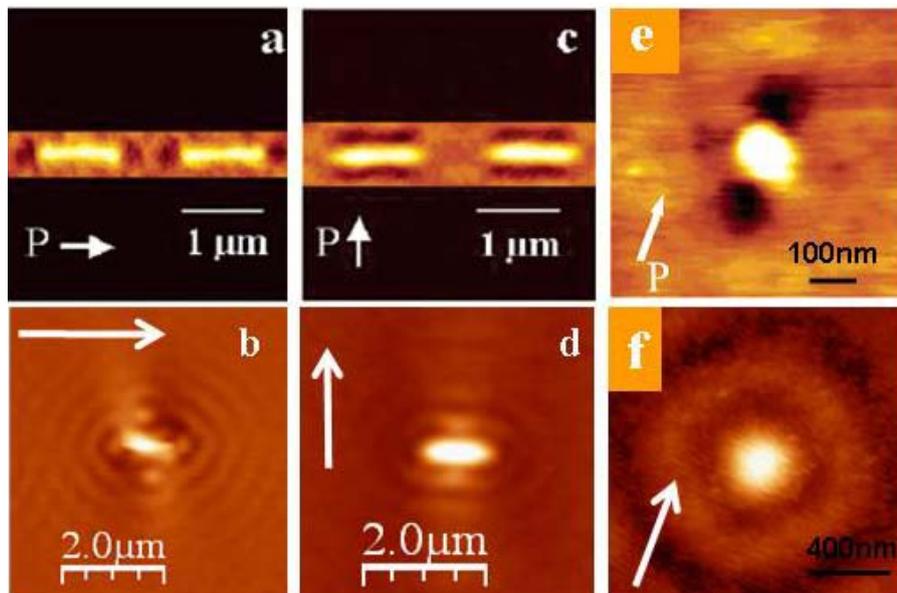


Fig IV. 41 : Comparaison de photomigrations obtenues pour des structures lithographiées. (a, c, e) Etude de C. Hubert et son équipe, [7] et (b, d, f) nos résultats expérimentaux. Les polarisations appliquées sont indiquées par les flèches sur les images.

La figure IV.41 présente, pour chacune des études, les motifs de photomigration au dessus, (Fig IV.41.a-d) de bâtonnets ou (IV.41.e-f) de disques, sous excitation polarisée. Dans le cas des bâtonnets, la polarisation incidente est orientée soit suivant l'axe (Ox) (Fig IV.41.a-b) soit suivant l'axe (Oy) (Fig IV.41.c-d).

La première observation est l'absence de franges d'interférences aux figures IV.41.a,c,e alors que celles-ci dominant dans les images IV.41.b, d, f. Les auteurs corrèlent les motifs observés à la distribution spatiale du champ proche, lequel n'est pas aisément visible dans nos images. Le tableau IV.40 permet d'identifier trois causes à ces différences. Tout d'abord, C. Hubert et

al ont travaillé à la résonance plasmon des structures, ce qui induit une exaltation du champ proche. D'autre part, les puissances laser utilisées sont plus faibles (et pour des temps d'irradiation plus courts), de sorte que le phénomène interférentiel, décrit à la section IV.4.3, est de plus faible amplitude. Enfin, le PMMA-DR1 migre moins facilement que le tBuCN. Il amplifie donc le contraste entre les régions de champ proche intense et celles faiblement modulées par les franges d'interférences.

A l'inverse, dans le cadre de notre étude, le tBuCN migre facilement, y compris suivant les variations lentes des franges. Par ailleurs, l'épaisseur du film déposé est plus fine dans notre cas (20nm contre 80nm). En complément, nous avons également effectué les irradiations avec une épaisseur de film de 60nm, et les mêmes motifs atténués ont été retrouvés. En outre, les franges observées dans notre cas sont de plus fortes amplitudes dans la mesure où nous avons utilisé des puissances laser plus élevées. Une intensité lumineuse plus importante induit une augmentation de l'amplitude de la déformation de surface. Nous avons donc effectué des irradiations à $50\text{mW}/\text{cm}^2$ et à $5\text{mW}/\text{cm}^2$. Les images AFM ont révélé les mêmes motifs atténués. En revanche, pour une illumination à $0,5\text{mW}/\text{cm}^2$, aucune migration n'est visible. Enfin, le laser accordé à 514nm n'est pas résonant avec les structures. Par conséquent, les effets en champ proche induits par les résonances plasmons ne sont pas dominants. Toutefois, l'examen plus détaillé des images AFM, au voisinage immédiat des structures, montre des motifs qui sont plus complexes que de simples interférences entre le champ réémis et l'onde incidente (Fig IV.42).

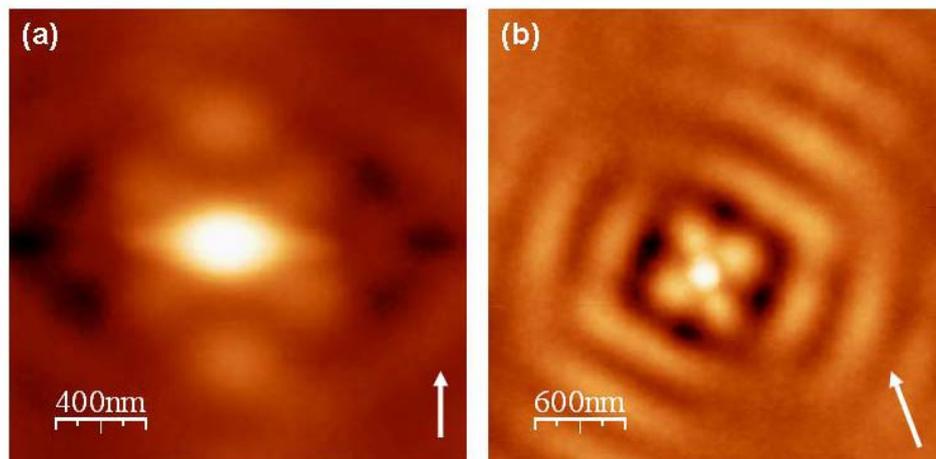


Fig IV. 42 : *Illustration de la complexité des cartes AFM pour un (a) bâtonnet ou (b) un disque. Les polarisations appliquées sont indiquées par la flèche blanche.*

Ces motifs complexes sont réminiscents de ceux décrit par C. Hubert et al, [6] dans le cas de l'irradiation non résonante de paires de triangles (Fig IV.43).

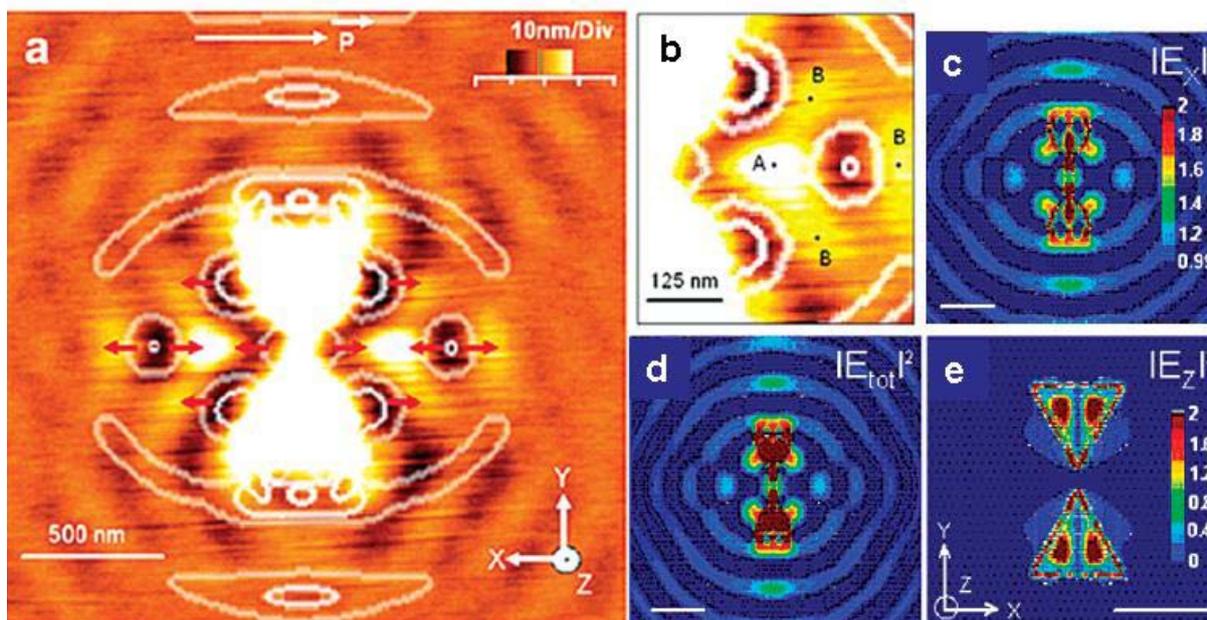


Fig IV. 43 : Illustration du piégeage optique moléculaire des molécules d'azobenzène par des champs transverses induits par irradiation non résonante de triangles d'argent. (a) Topographie photoinduite, dans le cas de la lumière incidente polarisée selon (OX), superposée avec l'intensité $|E_x^2|$ calculée. (b) Image AFM à plus fort grandissement de la zone adjacente au centre de la structure. Calcul de l'intensité $|E|^2$ du champ observé à 5nm au dessus des objets : (c) $|E_x|^2$, (d) $|E_{tot}|^2$, (e) $|E_z|^2$. L'échelle de couleur varie du bleu (faible) au brun (fort). La barre d'échelle représente 500 nm, sauf indication contraire. Images extraites de la référence *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4111-4116 (2008).[6]

Dans ce cas, la migration résulte de la superposition de deux mécanismes distincts. Dans les images et simulations, présentées à la figure IV.43, le champ incident est polarisé suivant l'axe (Ox). Les calculs (Fig IV.43.c-e) mettent en évidence quatre points de forte intensité du champ, de part et d'autre du centre de la structure. Ces points correspondent à des zones de forte migration, suivant la polarisation (Ox) (base des flèches rouges, Fig IV.43.a), à l'origine des accumulations de matière aux points notés A et B sur la figure IV.43.b.

De façon surprenante, une accumulation de polymère se produit également à l'aplomb des triangles. Les auteurs ont attribué cette photomigration à l'émission d'un champ polarisé suivant (Oz). En effet, la carte $|E_z|^2$, présentée à la figure IV.43.e, décrit une distribution spatiale du champ en bon accord avec la migration observée sur les images AFM. La dépolarisation, c'est-à-dire, la conversion d'une excitation polarisée suivant (Ox) en une émission suivant (Oz) peut être visualisée en ajustant le contraste sur les images AFM. Nous avons appliqué cette méthode aux images de la figure IV.42. Les résultats sont présentés à la figure IV.44.

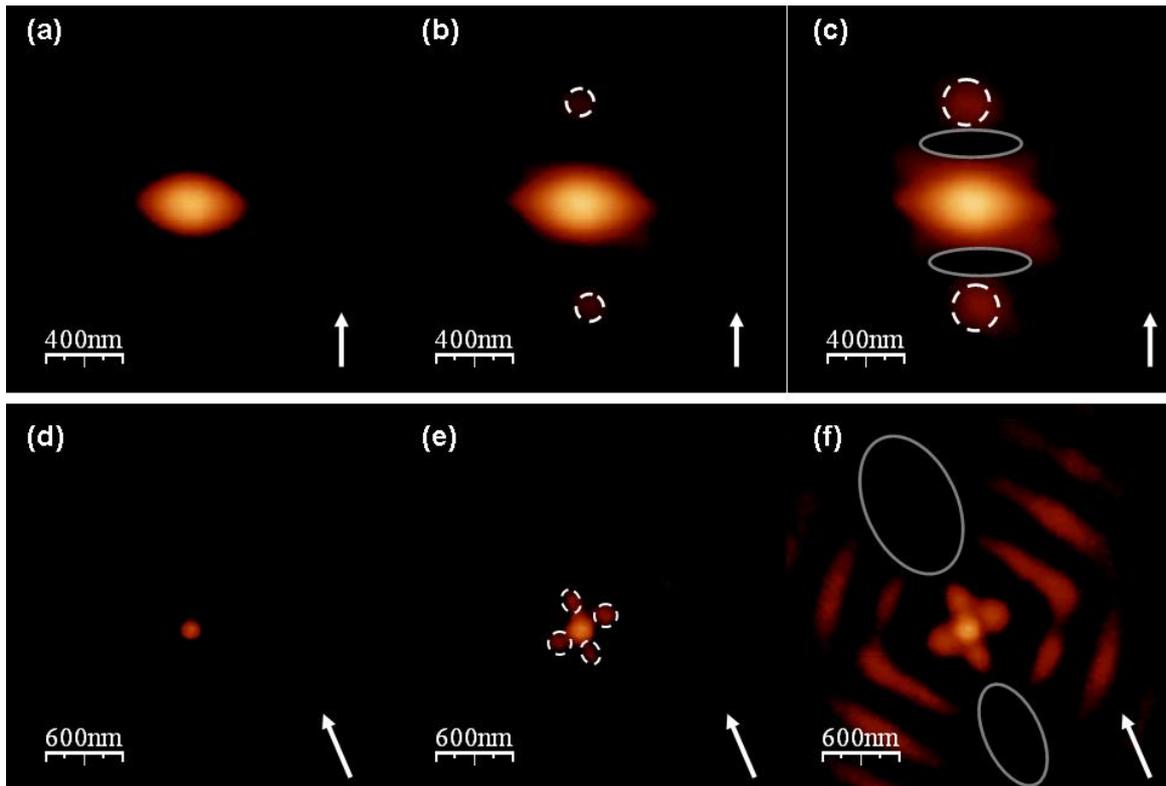


Fig IV. 44: Images AFM de (a, b, c) bâtonnets ou de (d, e, f) disques auxquelles ont été appliquées différentes échelles de contraste.

Comme C. Hubert et al, une dépolarisation en Z survient et se traduit sur les images AFM par une accumulation verticale de matière, au dessus des objets (Fig IV.43.a-d). En réduisant le contraste, les premiers motifs qui apparaissent suivent la symétrie de la polarisation incidente (Fig IV.43.b-e). Dans le cas de l'image IV.43.c, les zones adjacentes aux bâtonnets subissent la plus forte migration, tandis que le tBuCN s'accumule de part et d'autre de ces régions, suivant la polarisation. Sur l'image IV.43.f, la plus forte migration (creux en AFM) se produit également dans l'axe de la polarisation. A ces deux phénomènes s'ajoute un troisième mécanisme de migration. Celui-ci, qui dans notre cas est dominant, est induit par les franges d'interférences. Les motifs sont eux-mêmes orientés suivant la polarisation et une brisure de symétrie est également observée le long de celle-ci (Fig IV.43.f). La superposition de ces trois phénomènes permet d'interpréter la complexité des cartes AFM obtenues.

Dans cette partie, nous avons montré sur des structures lithographiées que le film de tBuCN subissait une photomigration efficace, capable de caractériser la distribution spatiale du champ électromagnétique. Toutefois, ces objets présentent des défauts, comme le montrent les images réalisées au MEB (Fig IV.28). Par ailleurs, leur fabrication rend difficile la diminution de leur taille. D'autres travaux ont récemment mis en évidence l'impact de la qualité cristallographique des objets sur leur réponse plasmonique. [26] La propagation des ondes

plasmons dans des nanofils d'argent monocristallins (synthèse chimique) y est montrée comme étant plus efficace que dans des barreaux lithographiés polycristallins. En effet, la rugosité et les défauts de surface induisent des pertes plus importantes, à l'origine d'une dissipation accrue, et donc d'une plus courte distance de propagation. La mesure de l'intensité du champ proche optique, excité en réflexion totale interne le long de ces objets, montre une variation très différente. Dans le cas du nanofil colloïdal, de fortes et régulières modulations traduisent une onde stationnaire par réflexion multiple de plasmons de surface aux extrémités de l'objet (mode Fabry Péro). A l'inverse, pour le barreau, la dissipation élimine presque entièrement ces oscillations.

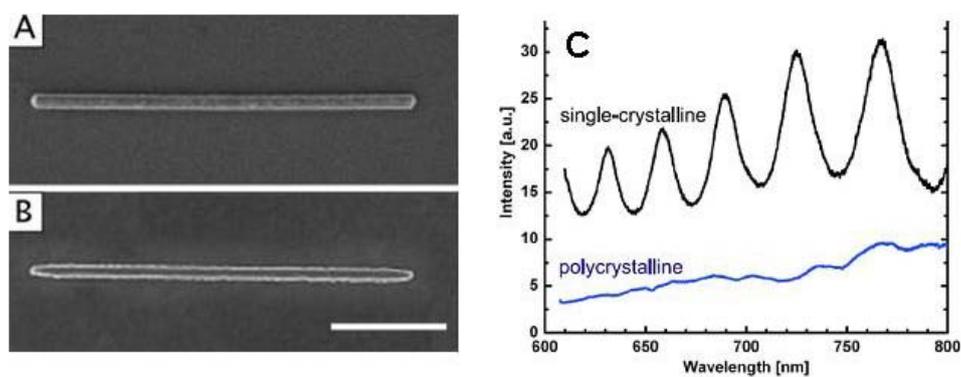


Fig IV. 45 : *Illustration de la cristallinité sur la propagation des ondes plasmons dans un nanofil d'argent (a) monocristallin ou (b) polycristallin. (c) Spectre de la lumière diffusée aux extrémités des deux objets imagés. Images extraites de la référence Phys. Rev. Lett., 95, 257403 (2005). [26]*

Ce résultat est une indication forte que le remplacement de structures lithographiées par des particules colloïdales permettrait de conserver les propriétés de confinement démontrées, tout en améliorant la propagation des plasmons de surface le long des structures métalliques. Nous nous sommes donc intéressés à des objets colloïdaux, dont la cristallinité permet d'améliorer les propriétés de confinement, d'exaltation, et à terme de propagation, du champ électromagnétique sub-longueur d'onde.

IV.5 La photomigration appliquée aux structures colloïdales

La photomigration est exploitée pour caractériser le champ électromagnétique au voisinage des objets colloïdaux décrits au chapitre II. Ceux-ci sont de morphologie similaire aux motifs lithographiés, présentés précédemment. Nous discuterons successivement les résultats obtenus pour des nanoprismes isolés puis, pour des nanoparticules couplées en réseaux de chaînes plus complexes.

IV.5.1 Les nanoprismes

Les échantillons de prismes introduits au chapitre II sont essentiellement un mélange de triangles, d'hexagones et de disques. Parmi ces formes, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux disques et aux triangles. Dans cette étude, nous examinerons deux paramètres dont dépend la photomigration, la polarisation du champ incident et la longueur d'onde d'excitation. Les images AFM obtenues pour les structures colloïdales seront comparées à celles imagées dans le cas de structures lithographiées de même morphologie.

Les nanoprismes circulaires ont un diamètre d'environ 600nm et une épaisseur de 20nm. La méthodologie des expériences de photomigration est identique à celle employée pour les structures lithographiées. Les images AFM de la photomigration sur les disques colloïdaux sont présentées aux figures IV.46.a-c, tandis que celles relatives aux structures lithographiées sont rappelées aux figures IV.46.d-e.

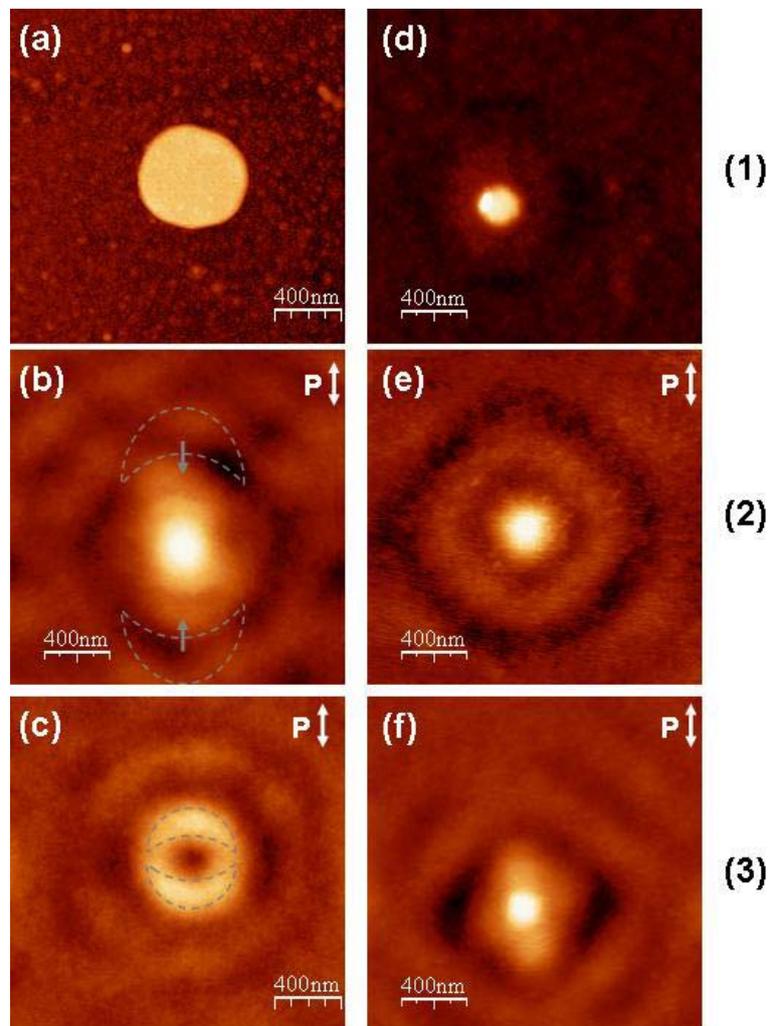


Fig IV. 46 : Images AFM d'une structure circulaire (a-c) colloïdale et (d-f) lithographiée, au cours de la caractérisation de la photomigration. Les images sont effectuées : (1) après dépôt du tBuCN, (2) après irradiation à une longueur d'onde de 514nm ou (3) après irradiation à une longueur d'onde de 457nm.

Les caractéristiques principales du motif de photomigration, observé après irradiation à une longueur d'onde de 514nm autour de disques colloïdaux (Fig IV.46.b), sont similaires à celles obtenues autour d'un disque lithographié (Fig IV.46.e). Les franges interférentielles sont, pour l'essentiel, identiques. Nous sommes dans le cas décrit en détail à la section IV.4.5, où l'onde incidente n'est pas résonante avec les structures. Le motif de photomigration résulte de trois mécanismes : les interférences, la migration dans le plan suivant la polarisation, et la dépolarisation verticale du champ. Toutefois, on peut noter que dans le cas des nanoprismes la figure centrale est entourée de deux lobes (présence de matière) orientés suivant la polarisation du champ électromagnétique incident. Deux causes peuvent être suggérées pour expliquer cette migration. D'une part, ces excroissances peuvent résulter d'un mode localisé comportant plusieurs minima le long du diamètre du disque et qui induit un déplacement à l'aplomb de celui-ci (Fig IV.43.e). [6] D'autre part, ces zones d'accumulation peuvent provenir de la présence de zones d'exaltation du champ électromagnétique (croissant-Fig IV.46.b). Finalement, à 514nm le phénomène d'interférence domine dans le cas des structures lithographiées, alors que pour les disques colloïdaux c'est la migration coplanaire qui est privilégiée. Toutefois, le diamètre du prisme mesure plus du double de celui du disque lithographié. Le graphe IV.47 montre que, dans le domaine visible, la variation spectrale de la constante diélectrique est très différente pour deux disques présentant un tel écart en dimension (par exemple courbe bleue et courbe orange). Cette observation explique que nos objets ne répondent pas de façon similaire, pour une même longueur d'onde.

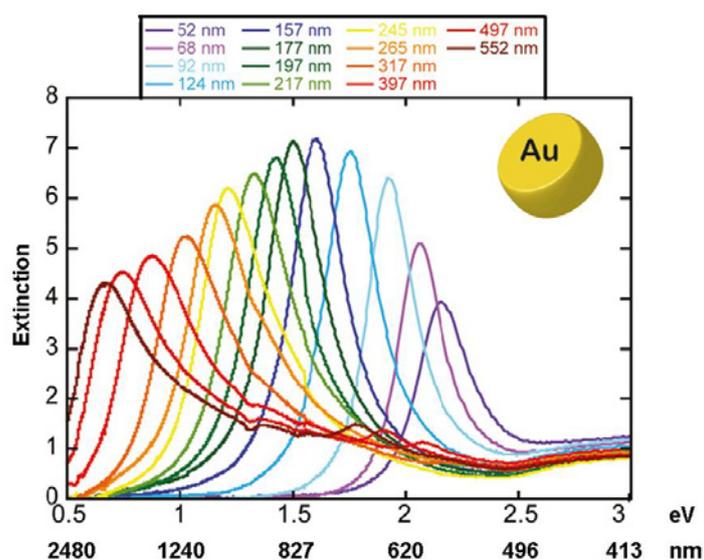


Fig IV. 47 : Spectres d'extinction pour des disques lithographiés d'or de différents diamètres. Images extraites de la référence ACS Nano, 5, 2535-2546 (2011).[27]

Sur le spectre des nanoprismes présenté au chapitre II, la constante diélectrique varie fortement de part et d'autre de 500nm. Les observations des figures IV.46.b et IV.46.e

correspondent à une irradiation dans la zone 500-1000nm, qui est celle de modes plasmons multipolaires. Par la suite, nous avons irradié ces mêmes objets à 457nm. Pour ces deux longueurs d'onde, le tBuCN présente une constante diélectrique proche, et donc une sensibilité comparable pour les deux séries d'expériences. A 457nm, les images AFM des disques colloïdaux (IV.46.c) et lithographiés (IV.46.f) présentent des topographies inversées. Dans le cas du disque lithographié, une forte accumulation de matière à l'aplomb du disque provient d'une migration selon le champ dépolarisé suivant Oz. Les deux zones d'accumulation dans le plan, orientées suivant la polarisation, dérivent des contributions de la migration selon la réponse dipolaire coplanaire. Ces deux mécanismes semblent dominer la migration induite par les interférences. Cette observation indique que le motif produit par un disque lithographié de plus petite dimension, à une longueur d'onde plus courte, se rapproche de celui obtenu auprès du disque colloïdal, plus grand, lorsqu'il est éclairé à 514nm. En revanche, dans le cas du disque colloïdal éclairé à 457nm, un creux est visible au centre de l'objet (Fig IV.46.c). Des zones d'accumulation, en forme de croissant, orientées suivant la polarisation incidente entourent cette zone de déplétion et, tout autour d'eux, des franges persistent. La forte migration de l'aplomb du disque peut être associée à l'inversion de l'intensité du champ électromagnétique au dessus de la particule, lorsque la longueur d'onde d'excitation se rapproche de la résonance plasmon (Fig IV.35). Dans ce cas, l'exaltation du champ provoque la fuite du tBuCN vers les régions périphériques. Néanmoins, l'accumulation a lieu sous l'influence de la polarisation, de sorte que celle-ci ne produise pas un anneau isotrope mais plutôt deux croissants. Pour finir, étant indifférente à la résonance, la dépolarisation n'a qu'une contribution mineure au motif final. Ces résultats sont résumés sous la forme de sections de profils, présentées à la figure IV.48.

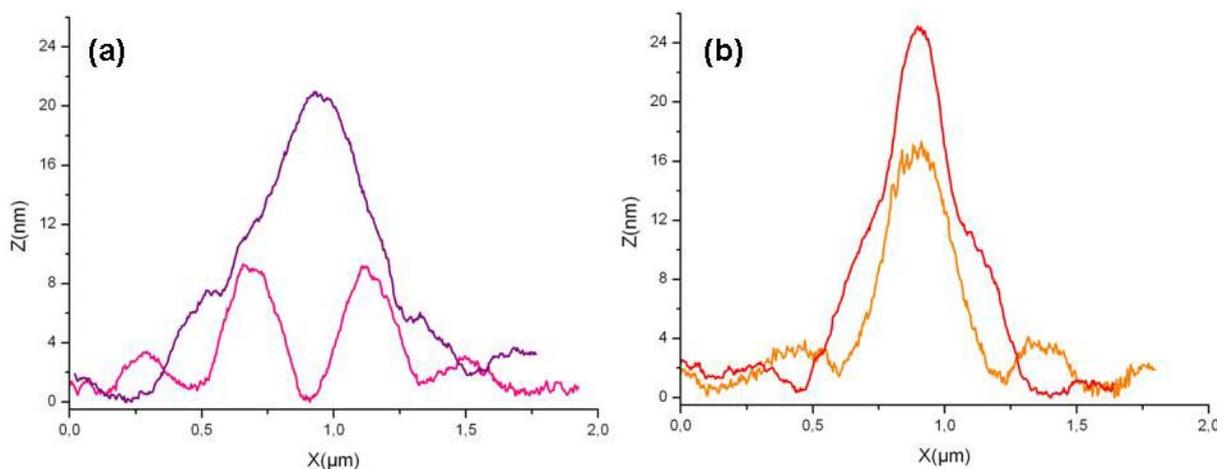


Fig IV. 48 : Sections réalisées suivant la polarisation incidente sur les prismes colloïdaux (a) et les disques lithographiés (b) après irradiation à : (-, -) 514nm et (-, -) 457nm.

Une dernière remarque concerne les similarités observées sur les images IV.46.b et IV.46.f. Un tel motif a été observé en 2010 pour des nanoparticules d'argent recouvertes d'une résine photopolymérisable. Cette dernière se réticule dans les zones de forte intensité de champ, tandis qu'elle demeure soluble dans les régions de faible intensité. Une dissolution de la résine non-réticulée révèle une empreinte du champ proche électromagnétique confiné au voisinage des objets. [28] La forme de ces empreintes, dans le cas d'une irradiation s polarisée linéairement, est très similaire aux motifs observés aux figures IV.46.b et IV.46.f.

Après avoir présenté les disques, nous nous sommes intéressés aux prismes possédant une forme triangulaire. Ces derniers présentent des dimensions latérales variant entre 580nm et 750nm, pour une épaisseur de 20nm. Les images AFM caractérisant la photomigration sont présentées à la figure IV.49. Comme pour les disques, les motifs de photomigration sont comparés à la réponse de structures lithographiées de même morphologie.

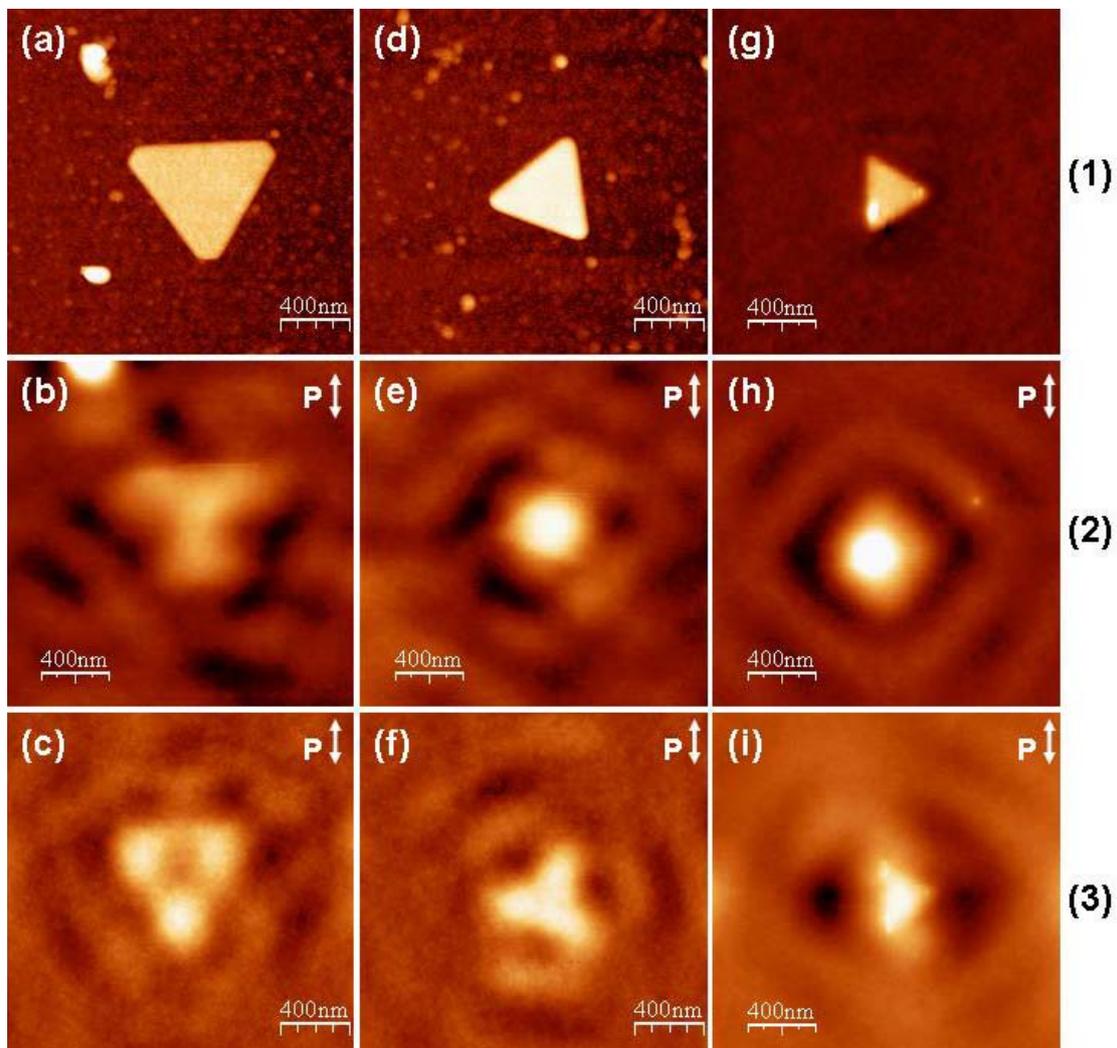


Fig IV. 49 : Images AFM de structures triangulaires (a-f) colloïdales ou (g-i) lithographiées. Les images sont effectuées : (1) après dépôt du $t\text{BuCN}$, (2) après irradiation en incidence normale à une longueur d'onde de 514nm ou (3) après irradiation en incidence normale à une longueur d'onde de 457nm.

Comme pour les disques, les deux longueurs d'onde d'éclairement induisent des motifs différents dans le film. Par ailleurs, les images AFM décrivent des comportements similaires de ceux présentés à la figure IV.46. Les trois mécanismes décrits à la section IV.4.5 sont à nouveau à l'œuvre.

Lors de l'éclairement à 514nm du triangle lithographié, la migration induite par les interférences est privilégiée. Le film est principalement structuré en franges annulaires concentriques. Dans le cas du triangle lithographié irradié à 457nm (Fig IV.49.i) et du petit triangle colloïdal éclairé à 514nm (Fig IV.49.e) des migrations comparables sont observées. Ce parallèle est cohérent avec les décalages spectraux des modes plasmons en fonction de la taille des prismes. [29,30] De même, les migrations observées pour le grand triangle colloïdal irradié à 514nm ou le petit triangle colloïdal irradié à 457nm sont très similaires. Elles peuvent également être mises en parallèle avec la photomigration présentée par C. Hubert et al pour les paires de triangles éclairés hors résonance (Fig IV.43). [6] Pour finir, l'irradiation du grand triangle colloïdal à 457nm, conduit à la formation d'un creux au centre de l'objet, alors que des accumulations de matière sont visibles au niveau des sommets des triangles. Comme pour le disque colloïdal éclairé à cette même longueur d'onde, il semblerait que l'on se soit rapproché d'une résonance plasmon de l'objet. Le champ confiné est exalté et la contribution de la migration induite par le mode plasmon interférant avec l'onde incidente augmente par rapport aux deux derniers mécanismes.

Une dernière remarque concernant les prismes est qu'ils sont orientés différemment. Dans un cas l'axe de polarisation est parallèle à l'un de ses côtés, alors que dans l'autre il constitue une de ses médianes. La sensibilité de la migration vis à vis de la polarisation incidente, combinée aux dimensions différentes des objets, peuvent expliquer les motifs dissemblables obtenus pour une même longueur d'onde.

A partir du modèle présenté à la section IV.3.2, un programme de simulation a été écrit par C. Girard au CEMES. Ce dernier inclut une méthode de résolution des équations de Maxwell, basée sur la méthode du tenseur de Green, ce qui permet de prendre en compte la géométrie des objets. Les calculs de photomigration ont été réalisés pour deux structures d'or (disque et triangle), déposées sur une surface de verre (d'indice 1.53), et irradiées à une longueur d'onde de 480 nm. Le disque modélisé présente un diamètre de 400nm et une épaisseur de 50nm. Le triangle affiche quant à lui, une dimension latérale de 400nm pour une épaisseur de 50nm. Les cartes représentées à la figure IV.50, illustrent différentes polarisations du champ électromagnétique incident.

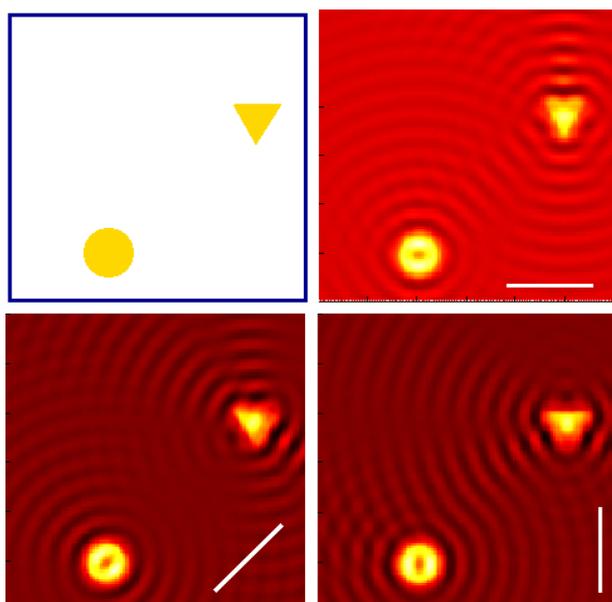


Fig IV. 50 : Cartes de simulation de la photomigration pour deux structures d'or (disque et triangle) déposées sur une surface de verre. L'irradiation est modélisée pour une longueur d'onde de 480nm et suivant la polarisation (barre blanche).

Les cartes simulées reproduisent les principaux traits des images AFM expérimentales. Le disque présente un creux en son centre, entouré de croissants de matière accumulée. Dans le cas du triangle, de la matière s'accumule à l'aplomb de celui-ci. L'influence de la migration coplanaire est également visible. Pour finir, des franges s'étalent autour des structures.

Finalement, dans nos conditions (hors résonance), le champ proche n'est vu qu'au travers de deux mécanismes sur les trois qui se superposent et n'est jamais dominant. Il sera donc nécessaire de caractériser le spectre des objets individuels pour mieux ajuster la fréquence incidente.

Le dépôt des prismes sur un substrat produit occasionnellement, et de manière aléatoire, des structures couplées de triangles et/ou de disques superposés. La migration induite par de tels groupements semble résulter de la simple addition de celle obtenue pour chacun des objets pris séparément. La figure IV.51 illustre cette observation.

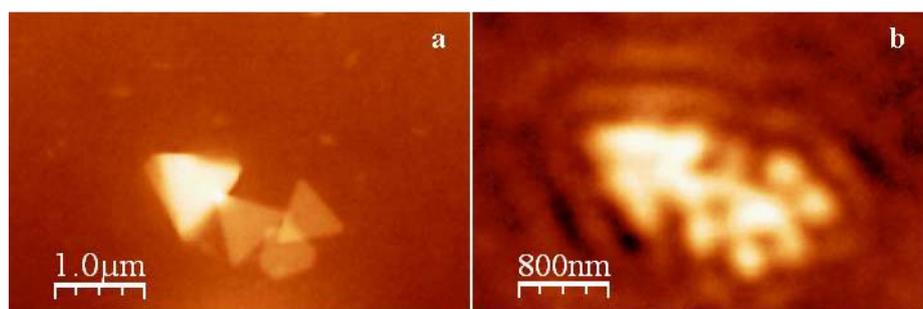


Fig IV. 51 : Images AFM d'un groupement constitué d'un empilement de prismes (a) après dépôt du film de tBuCN et (b) après irradiation du film à 457nm.

L'absence de phénomène de couplage entre les objets implique qu'un dépôt aléatoire des objets sur la surface n'est pas suffisant. Par conséquent, l'observation de cet effet nécessite de contrôler l'organisation et l'assemblage des objets. Nous nous sommes donc intéressés aux réseaux de chaînes constituées de nanoparticules. Ces structures complexes, présentées au chapitre II, vont permettre d'étudier le couplage résultant de leur assemblage volontaire et contrôlé.

IV.5.2 Les réseaux de chaînes

Les spectres expérimentaux ou calculés des réseaux de chaînes de particules en solution montrent un mode transverse à 520nm. Nous avons donc irradié ces objets, déposés sur un substrat et recouverts d'un film de 20nm de tBuCN, à 514nm suivant la polarisation "s". Les caractérisations AFM typiques, obtenues après éclairage des réseaux sont présentées à la figure IV.52.

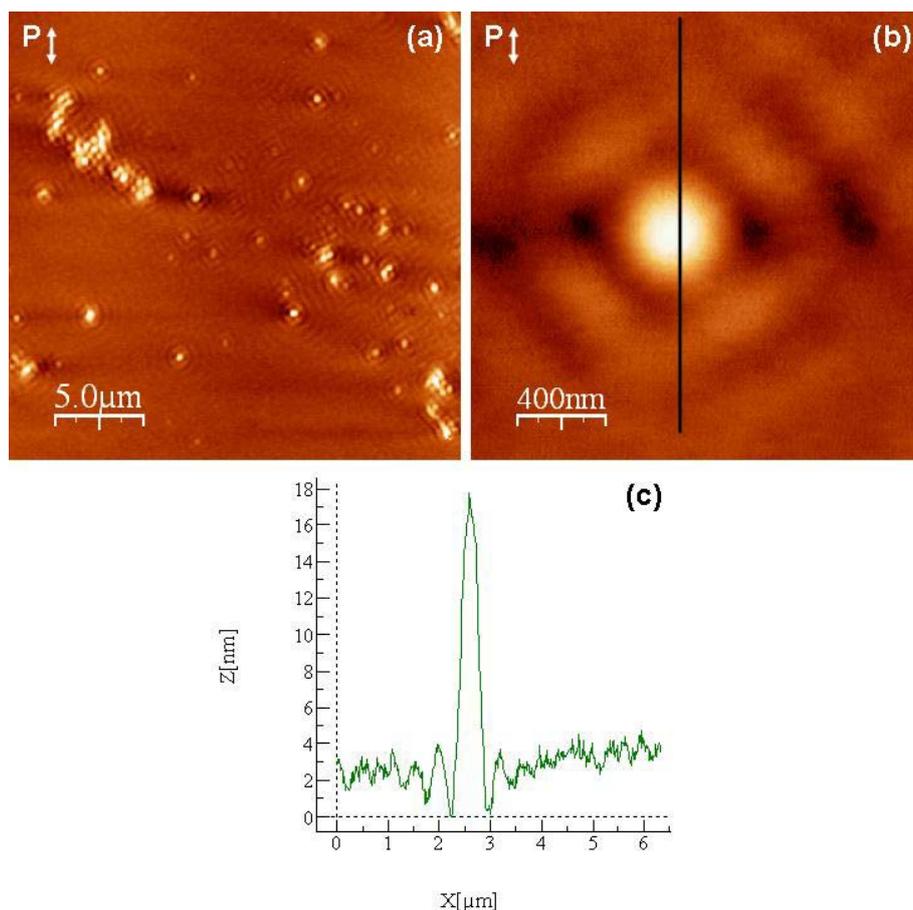


Fig IV. 52 : (a, b) Images AFM, à différents grossissements, après irradiation en incidence normale sur des structures compactes de réseaux de chaînes constituées de particules. (c) Section effectuée sur l'image AFM (b), suivant la ligne noire.

Deux conclusions principales découlent des observations des images AFM. Sur l'ensemble de l'échantillon les zones sans structures présentent des franges. En revanche, au niveau des agrégats, une accumulation de tBuCN est le plus souvent visible.

Les réseaux se comportent comme des plots homogènes d'or et les trois mécanismes décrits plus haut entrent à nouveau en jeu. Dans le cas de ces superstructures, le poids relatif de chacun des mécanismes est dans l'ordre décroissant : la migration due aux interférences, la migration verticale issue de la dépolarisation, et enfin la modulation des franges par migration suivant la polarisation incidente.

IV.5.3 Bilan pour l'irradiation en polarisation s

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'irradiation en incidence normale, suivant la polarisation "s", de plusieurs objets plasmoniques. En nous inspirant de précédentes publications, nous avons intégré un nouvel élément : un film photosensible plus performant. L'excitation directe des modes plasmon des objets, suivant la polarisation "s", induit la création d'un champ dipolaire à leur voisinage direct. Chaque objet devient un centre émetteur. Le champ émis interfère avec la lumière incidente du laser et donne lieu à des figures d'interférences. Ces dernières, issues de la photomigration du film, sont modulées par la polarisation incidente. Pour finir, une migration induite par la dépolarisation verticale du champ vient s'ajouter aux deux mécanismes cités précédemment. La forme et l'organisation des objets induit la création de différentes modulations en surface.

Par la suite, nous avons cherché à minimiser ces figures d'interférences. La solution choisie, une irradiation en réflexion totale interne, constitue l'objet de la section suivante.

IV.6 Exploration du champ évanescent en polarisation p

Les figures d'interférences obtenues lors de l'irradiation en polarisation "s", résultent de l'interaction entre l'émission propre des objets et la lumière incidente. Afin de n'observer que le champ électromagnétique évanescent créé par les structures plasmoniques seules, nous les avons éclairées en réflexion totale interne, suivant la polarisation "p". Dans une telle configuration, le substrat est illuminé en transmission, à travers un prisme, à l'angle critique d'incidence. Les faisceaux réfractés et réfléchis ont leur vecteur d'onde dans le plan du substrat. La lumière n'est pas transmise mais le champ électromagnétique pénètre la zone évanescente, ce qui suffit à exciter les structures plasmoniques qui s'y trouvent. Ceci induit la

création d'un champ dipolaire au niveau des structures, y compris dans le demi-espace supérieur où il ne peut interférer avec le champ incident.

IV.6.1 Partie expérimentale

Le protocole expérimental pour une telle configuration a déjà été présenté à la section I.3.1 et est résumé à la figure IV.53. Les conditions d'irradiation ont été déterminées à la section IV.3.3.

Rappelons que :

- pour une interface prisme/substrat à l'air : $P=200\text{mW}$ et $t=1\text{h}$.
- pour une interface prisme/substrat avec de l'huile : $P=75\text{mW}$ et $t=1\text{h}$.

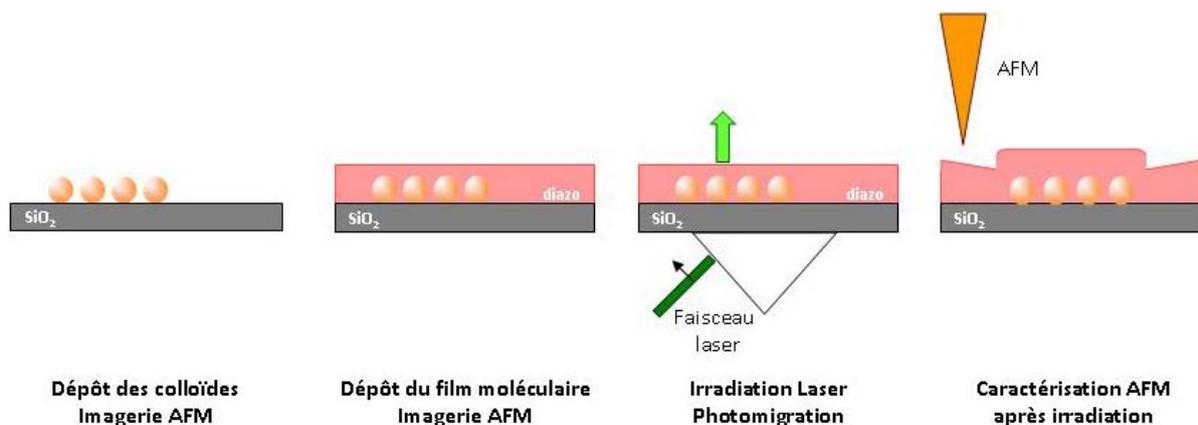


Fig IV. 53: Schéma des étapes de caractérisation du champ proche au voisinage d'objets plasmoniques à partir du phénomène de photomigration pour une irradiation effectuée en réflexion totale interne, suivant la polarisation "p". La topographie de la surface du film mince après irradiation est obtenue par AFM et comparée à celle avant irradiation. Les images obtenues sont corrélées aux cartes d'intensité du champ électromagnétique.

IV.6.2 Résultats et interprétation

Lors de l'irradiation sans huile d'adaptation d'indice, une photomigration au voisinage des réseaux de chaînes de particules est néanmoins observée par AFM (Fig IV.54). En premier lieu, notons l'absence des franges d'interférences. L'évolution du film uniforme, après irradiation, présente une alternance de zones d'accumulation et de déplétion de matière. Dans cette configuration, la migration n'est plus gouvernée que par deux mécanismes, la dépolarisation et, à moindre contribution, la migration dans le plan suivant la polarisation incidente.

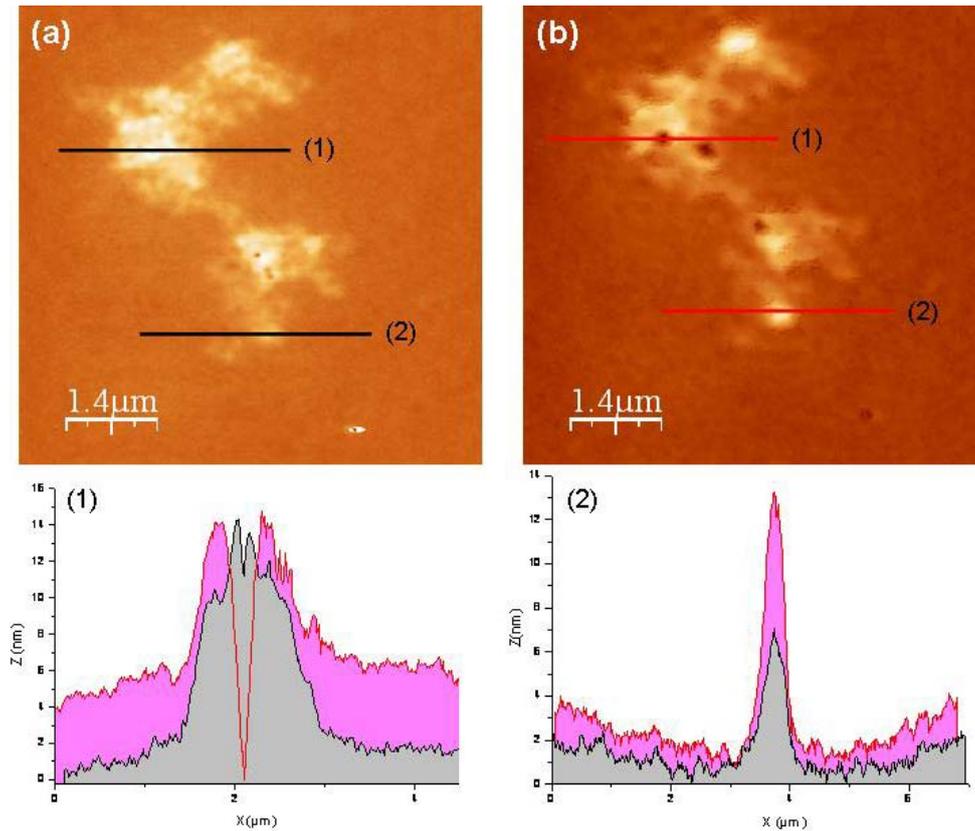


Fig IV. 54 : Migration du film après irradiation à une puissance de 200mW en réflexion totale interne suivant la polarisation p . Images AFM d'un groupement de nanoparticules (a-courbes noires) avant et (b-courbes rouges) après irradiation. Les sections (1) et (2) sont réalisées suivant les traits tracés sur les images AFM.

De récentes publications ont montré que ces superstructures modulent le champ électromagnétique. [31,32] Par conséquent, elles ne sont pas résonantes en tout point pour une même longueur d'onde. La figure IV.54 illustre cette observation en présentant deux cas particuliers. La section IV.54.1 décrit un cas résonant. Une exaltation localisée du champ se traduit par une fuite de matière, après irradiation. Au contraire, la section IV.54.2 correspond à un agrégat non-résonant. Cette fois-ci, la tendance d'intensité du champ s'inverse et la matière s'accumule.

Afin de mieux comprendre la cinétique de ces phénomènes, cette superstructure a été éclairée à deux reprises, dans des conditions similaires. L'évolution topographique du film de tBuCN consécutivement aux deux irradiations est illustrée à la figure IV.55.

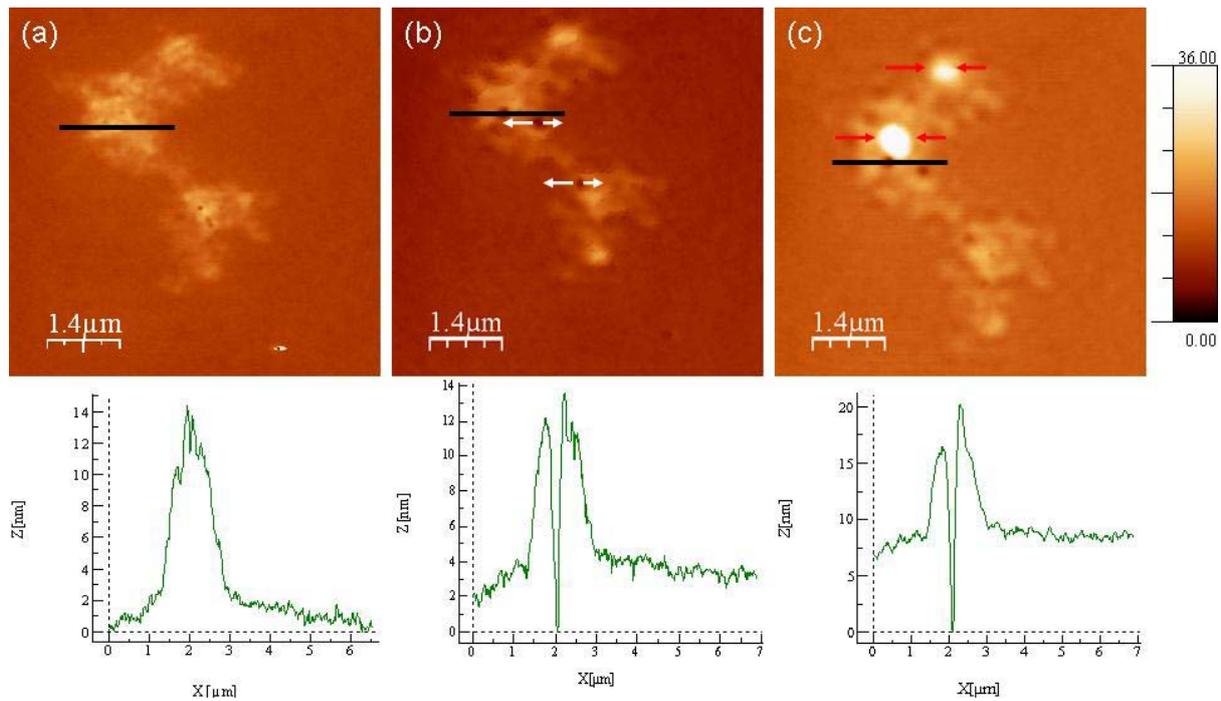


Fig IV. 55 : Images AFM et sections associées de deux irradiations successives, en réflexion totale interne suivant la polarisation "p", sur des structures agrégées de particules imagées (a) après dépôt du tBuCN. La puissance appliquée est de 200mW et les temps d'illumination sont respectivement (b) d'une heure et (c) de 30 minutes supplémentaires.

Les profils indiquent une accentuation des tendances observées lors de la première irradiation. Plus spécifiquement, il semblerait que les zones de déplétions surviennent plus rapidement que celles d'accumulation de matière. Cette observation suggère une cinétique plus rapide dans les cas résonants, comparativement à ceux non-résonants.

Par la suite, nous avons cherché à augmenter la sensibilité de notre montage en ajoutant une huile d'adaptation d'indice. Les structures lithographiées, ainsi que les prismes et les bâtonnets, ont été irradiés suivant cette nouvelle configuration. La figure IV.56 illustre les modulations de surface typiquement observées, lors de l'éclairement d'objets simples en réflexion totale interne, suivant la polarisation p. Notons qu'en l'absence de structures plasmoniques l'irradiation n'induit aucune migration photoinduite du film, si ce n'est une faible nanostructuration attribuée à la rugosité du substrat.

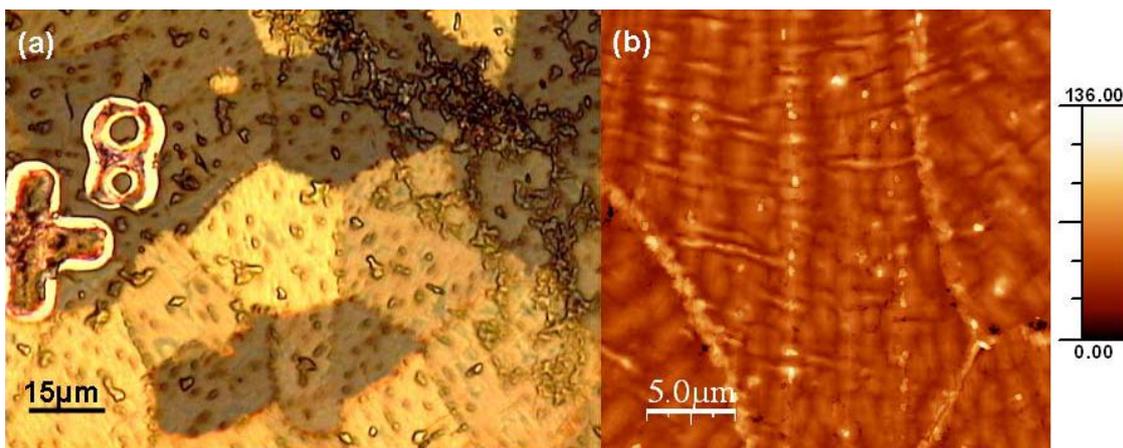


Fig IV. 56 : Images (a) optique et (b) AFM présentant les déformations de surface typiques observées lors de l'irradiation d'objets simples colloïdaux (prismes, bâtonnets) ou lithographiés suivant la polarisation "p".

Le film initialement lisse (rugosité de 0.5nm) devient, après irradiation, très rugueux (plusieurs dizaines de nanomètres) et présente des motifs aléatoires.

Une interprétation possible est la cristallisation photoinduite du tBuCN qui semble se produire uniquement lorsque l'huile optique est ajoutée dans cette configuration en réflexion totale interne. La présence de domaines observés en microscopie optique et par AFM semble confirmer la cristallisation du film (Fig IV.56). Toutefois, les thermogrammes du tBuCN ne montrent aucun pic de recristallisation dans sa phase amorphe. Autrement dit, celle-ci reste stable tant qu'on ne la soumet pas à des contraintes mécaniques ou thermiques, au-delà de sa température de transition vitreuse. Dans le cas présent, cette température est évaluée à 117°C. [12,13] Une cristallisation a également pu être observée dans des conditions très particulières, lors d'une sublimation sous vide, sur des substrats auxquels est appliquée une tension électrique. L'organisation moléculaire cristalline a été attribuée à des phénomènes d'électrocristallisation. [33]

La photoisomérisation des composés azoïques nécessite du volume libre. Si celui-ci n'est pas suffisant, l'efficacité de la photoisomérisation est fortement réduite. Cette inhibition peut également résulter du blocage moléculaire dans le cristal car les noyaux aromatiques interagissent via des interactions de van der Waals très stabilisantes. Bien que la cristallisation de certains composés diazoïques à partir d'une solution soit connue (par exemple le DR1 pur), ce phénomène n'avait jusqu'à présent jamais été observé dans le cas d'un film initialement amorphe. Si la rigidité de l'état excité est telle qu'elle interdit la photoisomérisation, l'état excité peut relaxer de manière radiative, par luminescence. Par conséquent, il ne devrait être possible d'observer de la fluorescence qu'à partir du moment où la photoisomérisation est bloquée. Nous avons donc cherché à caractériser la fluorescence des composés suivant les

configurations d'irradiations appliquées, et à différents moments du procédé. Lors de cette étude, quatre échantillons ont été observés : un échantillon avant dépôt de tBuCN, un échantillon après dépôt de tBuCN, un échantillon irradié en réflexion totale interne et un échantillon irradié en incidence normale. Les conditions utilisées pour l'étude en fluorescence sont identiques, de façon à pouvoir établir une comparaison rigoureuse. Les échantillons sont éclairés à une longueur d'onde de 488nm, à travers le réseau de 150 traits du spectroscopie Dilor XY (réseau dispersant le moins), et de l'objectif x10 d'un microscope Olympus BH2. Ce spectromètre est équipé d'une caméra CCD refroidie à l'azote liquide et est couplé à un laser argon Spectra Physics 2065-5s. La puissance appliquée est de $8\mu\text{W}$, pour un temps de $2 \times 20\text{s}$.

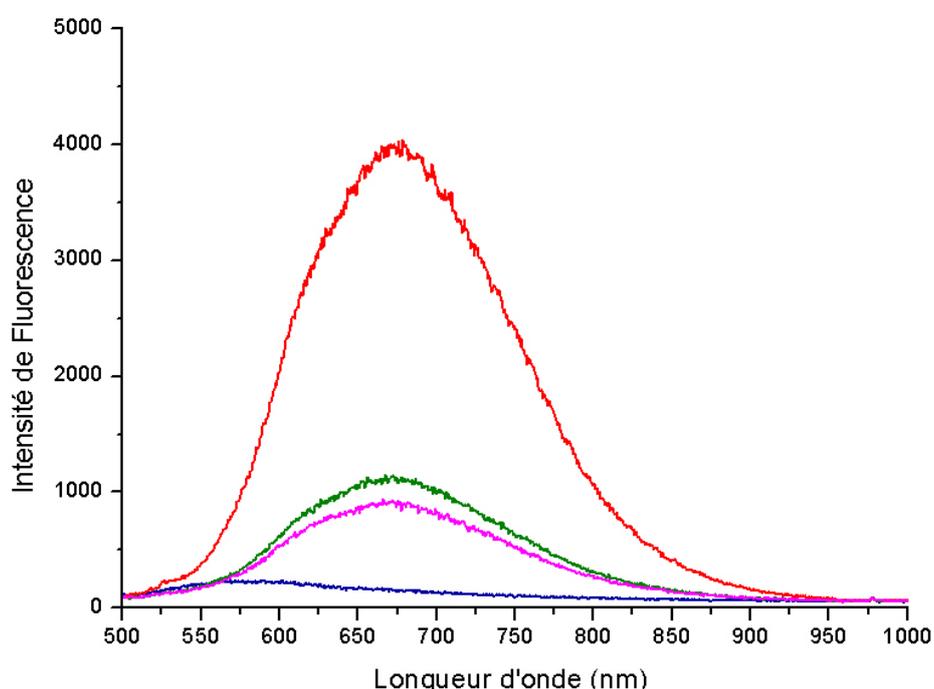


Fig IV. 57 : *Courbes de fluorescence en fonction de la longueur d'onde pour différents échantillons : avant dépôt du révélateur (courbe bleu foncée), après dépôt du révélateur (courbe verte), après irradiation en réflexion totale interne (courbe rouge), et après irradiation en incidence normale (courbe rose).*

Tous les substrats observés, hormis le verre seul, présentent une large fluorescence aux alentours de 650nm. L'irradiation en incidence normale induit une légère diminution de la fluorescence observée, relativement à celle du film natif. A l'inverse, après irradiation en réflexion totale interne, suivant la polarisation p, la fluorescence est très fortement augmentée. Il semblerait donc qu'une irradiation suivant la polarisation "s", privilégie le phénomène de photoisomérisation, alors qu'un éclairissement suivant la polarisation "p" favorise celui de relaxation radiative. Cette hypothèse appuie notre interprétation selon laquelle le film de tBuCN a cristallisé dans la seconde configuration.

Un tel phénomène rend extrêmement difficile la localisation des objets, et ce malgré un repérage rigoureux avant l'éclairement. En effet, les perturbations considérables subies par le film induisent un contraste pour lequel les objets ne sont plus visibles sous le film.

Malgré les difficultés décrites, nous avons été en mesure d'extraire des données pour les nanobâtonnets colloïdaux d'or. Les dimensions de l'objet observé sont respectivement une longueur de 200nm et un diamètre de 20nm. La figure IV.58 illustre l'évolution de la topographie du film mince photosensible, au voisinage de ce bâtonnet.

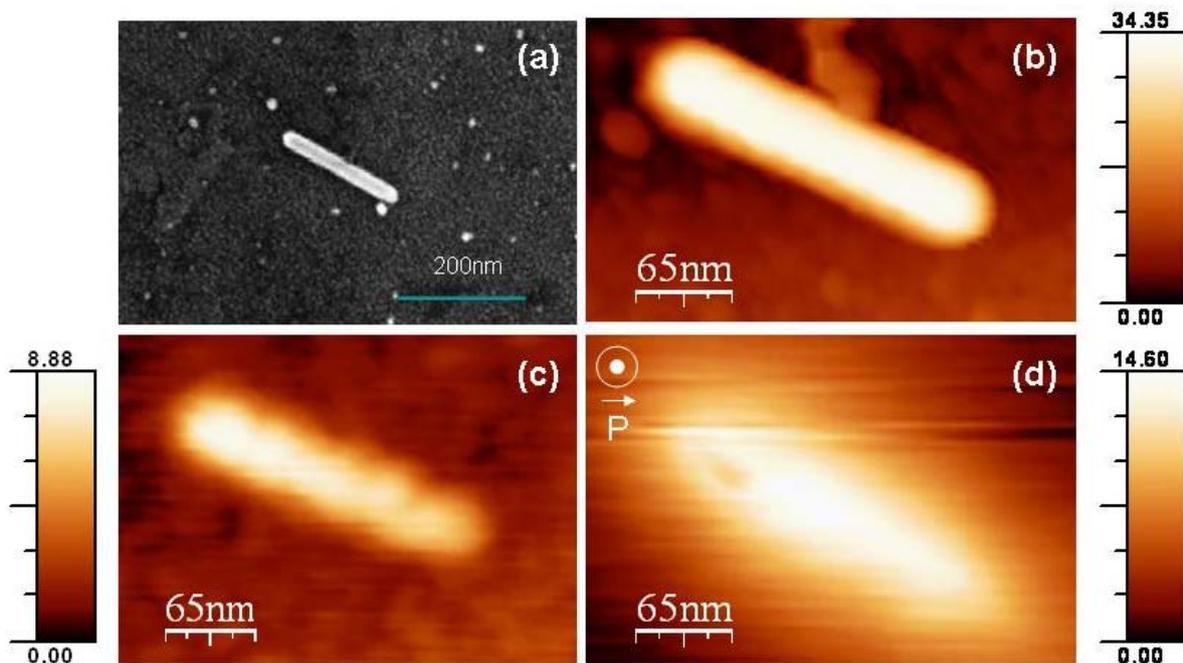


Fig IV. 58 : Suivi de l'évolution d'un nanobâtonnet au cours de l'étude. (a) Image MEB du bâtonnet, images AFM : (b) avant dépôt du film, (c) après dépôt du film et (d) après irradiation.

Des sections transversales du bâtonnet, représentées à la figure IV.60, ont été effectuées sur les images AFM et MEB de la figure IV.58.

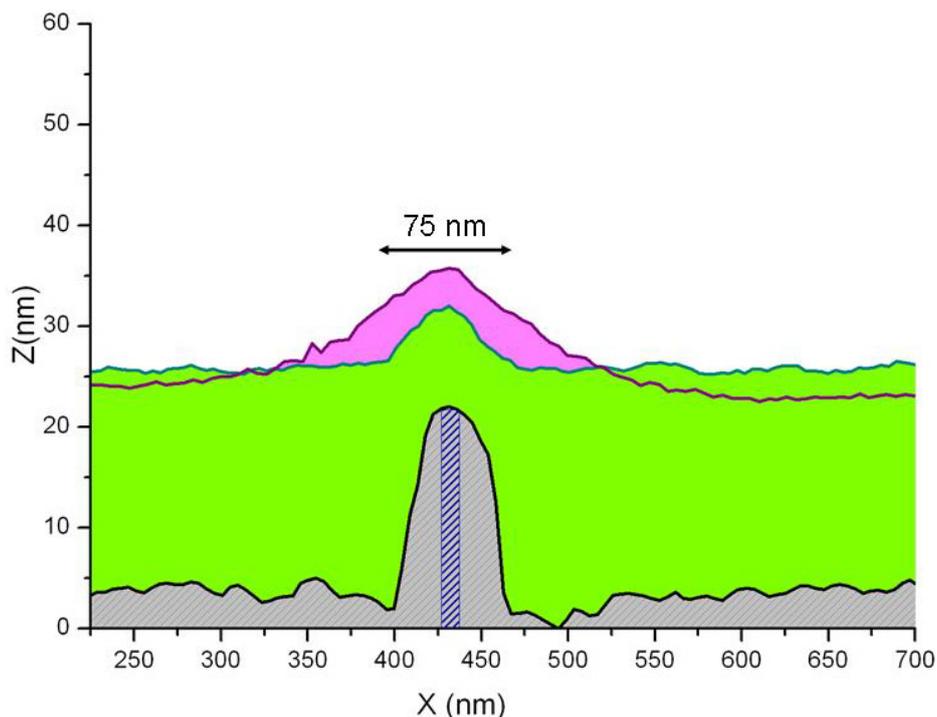


Fig IV. 59 : Section transversale effectuée sur le bâtonnet imagé à la figure IV.58. Evolution de la topographie du film au cours de l'étude : (tracé bleu) section sur l'image SEM, sections (courbe noire) avant et (courbe verte) après dépôt du tBuCN, (courbe violette) section après irradiation suivant la polarisation " p " à une puissance de 380mW/cm².

Le profil de l'image AFM, avant dépôt du film, montre des contours légèrement grossis par rapport à l'image réalisée au MEB. Ce phénomène est dû à la convolution de la pointe AFM. La section effectuée sur l'image AFM après dépôt du film montre un dépôt non-conforme, comme illustré à la figure IV.53. Enfin, le profil de l'image AFM après irradiation présente une remontée de matière et un élargissement du motif, directement au dessus de l'objet. La matière migre donc préférentiellement selon la direction du champ électromagnétique et le gradient d'intensité lumineuse. On peut noter que la largeur à mi hauteur du motif irradié mesure 75nm. Cette évolution topographique met en évidence le confinement (latéral) et l'exaltation du champ proche optique au voisinage des structures.

Les résultats obtenus sont en adéquation avec la description d'une migration induite par les modes plasmons. Le seul travail comparable que nous ayons trouvé dans la littérature repose sur l'irradiation à travers un prisme, en polarisation p, d'un film de PMMA-DR1 auprès duquel est approchée une pointe métallique STM. [5] Le rayon de courbure de celle-ci est de 20nm. L'exaltation du champ électromagnétique se traduit par l'apparition d'une accumulation verticale de matière en dessous de la pointe de métal, sur un diamètre d'environ 100nm, et le long du gradient du champ.

IV.6.3 Bilan

Dans cette section, nous avons présenté la photomigration résultant de l'irradiation de différents objets en réflexion totale interne, suivant la polarisation "p". Comme nous l'espérons, une telle configuration supprime l'interférence, du moins à large échelle. Malgré l'optimisation de nos conditions de dépôt et d'irradiation du film, nous avons rencontré des difficultés expérimentales. En effet, il s'est avéré que dans une telle configuration, le film avait tendance à cristalliser après l'irradiation. Toutefois, nous avons été en mesure d'extraire des données pour des nanobâtonnets colloïdaux et pour des objets couplés (réseaux de chaînes de particules). La photomigration observée pour les nanobâtonnets, consiste en une accumulation de matière au dessus des objets, suivant le gradient de champ et la direction de la polarisation incidente. Ce déplacement de matière a été attribué à une exaltation du champ électromagnétique, confiné au niveau des structures. Enfin les réseaux de chaînes réalisent une modulation spatiale des modes plasmons. La photomigration a mis en évidence les zones résonantes. Toutefois, la résolution n'est pas suffisante pour imager des chaînes individuelles.

IV.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé le confinement et l'exaltation du champ proche optique, à quelques nanomètres au dessus de structures plasmoniques. Pour se faire, nous avons choisi une méthode indirecte, basée sur la photomigration moléculaire. Cette technique a été adaptée à nos objets et à nos conditions expérimentales. Nous avons étudié la photomigration selon deux configurations : en incidence normale suivant la polarisation "s" et en réflexion totale interne suivant la polarisation "p". En incidence normale suivant la polarisation "s", trois mécanismes entrent en jeu. Des franges, résultants de l'interférence entre le faisceau incident et l'émission propre des particules apparaissent. Par ailleurs, le film migre dans le plan, suivant la polarisation. Enfin, un déplacement vertical de matière attribué à la dépolarisation du champ survient. En fonction de la forme, de la taille et de l'orientation des objets, mais aussi suivant la longueur d'onde excitatrice, la contribution de chacun de ces mécanismes varie.

En réflexion totale interne, deux mécanismes seulement interviennent. En effet, dans cette configuration, les figures d'interférences disparaissent. La polarisation est orientée majoritairement suivant la normale au plan de l'échantillon. Le film migre verticalement, suivant la polarisation et le gradient du champ incident.

Les deux modes de polarisation étudiés nous ont permis de mettre en évidence l'exaltation et le confinement du champ électromagnétique au voisinage des objets. Toutefois, même si la résolution spatiale des images AFM est correcte, elle demeure faible vis-à-vis de nos objets. Par ailleurs, nous avons montré que ces cartes résultent de la superposition de deux ou trois mécanismes. Par conséquent, leur interprétation est relativement complexe et la caractérisation du champ proche, de façon très indirecte, l'est tout autant. Cette observation souligne la nécessité d'effectuer des simulations, dont nous avons présenté un premier exemple, en parallèle et de façon systématique.

Finalement, cette complexité ainsi que la volonté de compléter notre étude nous a conduit à exploiter d'autres techniques de caractérisation du champ proche optique. Ces méthodes, la photoluminescence à deux photons et l'anisotropie de fluorescence, constituent l'objet du chapitre suivant.

IV.8 Références

- [1] Todorov, T., Nikolova, L., Tomova, N., Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. *Applied Optics* 23 (23), 4309-4312 (1984).
- [2] Bian, S., Li, L., Kumar, J., Kim, D.Y., Williams, J. *et al.*, Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films. *Applied Physics Letters* 73 (13), 1817-1819 (1998).
- [3] Kim, D.Y., Li, L., Jiang, X.L., Shivshankar, V., Kumar, J. *et al.*, Polarized Laser Induced Holographic Surface Relief Gratings on Polymer Films. *Macromolecules* 28 (26), 8835-8839 (1995).
- [4] Rochon, P., Batalla, E., Natansohn, A., Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films. *Applied Physics Letters* 66 (2), 136-138 (1995).
- [5] Bachelot, R., H'Dhili, F., Barchiesi, D., Lerondel, G., Fikri, R. *et al.*, Apertureless near-field optical microscopy: A study of the local tip field enhancement using photosensitive azobenzene-containing films. *Journal of Applied Physics* 94 (3), 2060-2072 (2003).
- [6] Hubert, C., Bachelot, R., Plain, J., Kostcheev, S., Lerondel, G. *et al.*, Near-Field Polarization Effects in Molecular-Motion-Induced Photochemical Imaging. *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (11), 4111-4116 (2008).
- [7] Hubert, C., Rumyantseva, A., Lerondel, G., Grand, J., Kostcheev, S. *et al.*, Near-Field Photochemical Imaging of Noble Metal Nanostructures. *Nano Letters* 5 (4), 615-619 (2005).

- [8] Juan, M.L., Plain, J., Bachelot, R., Vial, A., Royer, P. *et al.*, Plasmonic Electromagnetic Hot Spots Temporally Addressed by Photoinduced Molecular Displacement *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (16), 4647-4651 (2009).
- [9] Landraud, N., Peretti, J., Chaput, F., Lampel, G., Boilot, J.P. *et al.*, Near-field optical patterning on azo-hybrid sol-gel films. *Applied Physics Letters* 79 (27), 4562-4564 (2001).
- [10] Viswanathan, N.K., Yu Kim, D., Bian, S., Williams, J., Liu, W. *et al.*, Surface relief structures on azo polymer films. *Journal of Materials Chemistry* 9 (9), 1941-1955 (1999).
- [11] Fiorini, C., Prudhomme, N., de Veyrac, G., Maurin, I., Raimond, P. *et al.*, Molecular migration mechanism for laser induced surface relief grating formation. *Synthetic Metals* 115 (1-3), 121-125 (2000).
- [12] Ishow, E., Lebon, B., He, Y., Wang, X., Bouteiller, L. *et al.*, Structural and Photoisomerization Cross Studies of Polar Photochromic Monomeric Glasses Forming Surface Relief Gratings. *Chemistry of Materials* 18 (5), 1261-1267 (2006).
- [13] Ishow, E., Camacho-Aguilera, R., Guérin, J., Brosseau, A., Nakatani, K., Spontaneous Formation of Complex Periodic Superstructures under High Interferential Illumination of Small-Molecule-Based Photochromic Materials. *Advanced Functional Materials* 19 (5), 796-804 (2009).
- [14] Fuhrmann, T., Tsutsui, T., Synthesis and Properties of a Hole-Conducting, Photopatternable Molecular Glass. *Chemistry of Materials* 11 (8), 2226-2232 (1999).
- [15] Nakano, H., Takahashi, T., Kadota, T., Shiota, Y., Formation of a Surface Relief Grating Using a Novel Azobenzene-Based Photochromic Amorphous Molecular Material. *Advanced Materials* 14 (16), 1157-1160 (2002).
- [16] Ishow, E., Bellaïche, C., Bouteiller, L., Nakatani, K., Delaire, J.A., Versatile Synthesis of Small NLO-Active Molecules Forming Amorphous Materials with Spontaneous Second-Order NLO Response. *Journal of the American Chemical Society* 125 (51), 15744-15745 (2003).
- [17] Jones, C., Day, S., Shedding light on alignment. *Nature* 351 (6321), 15-15 (1991).
- [18] Lefin, P., Fiorini, C., Nunzi, J.-M., Anisotropy of the photoinduced translation diffusion of azo-dyes. *Optical Materials* 9 (1-4), 323-328 (1998).
- [19] Juan, M.L., Plain, J., Bachelot, R., Royer, P., Gray, S.K. *et al.*, Multiscale Model for Photoinduced Molecular Motion in Azo Polymers. *ACS Nano* 3 (6), 1573-1579 (2009).
- [20] Barrett, C.J., Rochon, P.L., Natansohn, A.L., Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers. *The Journal of Chemical Physics* 109 (4), 1505-1516 (1998).

- [21] Kumar, J., Li, L., Jiang, X.L., Kim, D.-Y., Lee, T.S. *et al.*, Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers. *Applied Physics Letters* 72 (17), 2096-2098 (1998).
- [22] Barada, D., Itoh, M., Yatagai, T., Computer simulation of photoinduced mass transport on azobenzene polymer films by particle method. *Journal of Applied Physics* 96 (8), 4204-4210 (2004).
- [23] Hubert, C., Fiorini-Debuisschert, C., Rocha, L., Raimond, P., Nunzi, J.-M., Spontaneous photoinduced patterning of azo-dye polymer films: the facts. *Journal of the American Chemical Society B* 24 (8), 1839-1846 (2007).
- [24] Hubert, C., Fiorini-Debuisschert, C., Maurin, I., Nunzi, J.M., Raimond, P., Spontaneous Patterning of Hexagonal Structures in an Azo-Polymer Using Light-Controlled Mass Transport. *Advanced Materials* 14 (10), 729-732 (2002).
- [25] Girard, C., Near fields in nanostructures. *Reports on Progress in Physics* 68 (8), 1883 (2005).
- [26] Ditlbacher, H., Hohenau, A., Wagner, D., Kreibig, U., Rogers, M. *et al.*, Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators. *Physical Review Letters* 95 (25), 257403 (2005).
- [27] Zorić, I., Zäch, M., Kasemo, B., Langhammer, C., Gold, Platinum, and Aluminum Nanodisk Plasmons: Material Independence, Subradiance, and Damping Mechanisms. *ACS Nano* 5 (4), 2535-2546 (2011).
- [28] Deeb, C., Bachelot, R., Plain, J.r.m., Baudrion, A.-L., Jradi, S. *et al.*, Quantitative Analysis of Localized Surface Plasmons Based on Molecular Probing. *ACS Nano* 4 (8), 4579-4586 (2010).
- [29] Kelly, K.L., Coronado, E., Zhao, L.L., Schatz, G.C., The Optical Properties of Metal Nanoparticles : The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (3), 668-677 (2002).
- [30] Shuford, K.L., Ratner, M.A., Schatz, G.C., Multipolar excitation in triangular nanoprisms. *The Journal of Chemical Physics* 123, 114713 (2005).
- [31] Girard, C., Dujardin, E., Li, M., Mann, S., Theoretical Near-Field Optical Properties of Branched Plasmonic Nanoparticle Networks. *Physical Review Letters* 97 (10), 100801 (2006).
- [32] Girard, C., Dujardin, E., Marty, R., Arbouet, A., Colas des Francs, G., Manipulating and squeezing the photon local density of states with plasmonic nanoparticle networks. *Physical Review B* 81 (15), 153412 (2010).
- [33] Ishow, E., Mager, L., Versini, G., Huber, F., Delaire, J.A. *et al.*, presented at the SPIE, 2005 (unpublished).

Chapitre V

Méthodes de champ proche à sonde virtuelle

Le chapitre d'introduction a brossé un rapide inventaire des différentes techniques qui permettent d'observer le confinement spatial ainsi que l'exaltation du champ proche optique. En particulier nous avons mis en lumière les limitations des microscopies en champ proche optique à balayage (SNOM ou PSTM) en raison de la taille physique de l'extrémité de la sonde locale. La taille minimum (d_a) de l'apex d'une pointe PSTM est de l'ordre d'environ 30nm. Elle ne permet donc pas de résoudre la topographie du champ engendré par des structures de diamètre inférieur à cette dimension limite (d_a). De plus, les interactions optiques entre cette pointe de dimension physique non négligeable et nos structures colloïdales auto-assemblées risquent de dénaturer la mesure du signal.

En conséquence, nous avons opté pour deux techniques en "champ lointain", basées sur le balayage "pixel par pixel" d'une "sonde virtuelle" utilisant une forme comprimée de champ électromagnétique. Dans notre étude, réalisée au laboratoire ICFO de Castelldefels en Espagne, cette sonde est un faisceau Gaussien monochromatique de lumière dont la taille (beam waist) coïncide avec le plan moyen de notre échantillon.

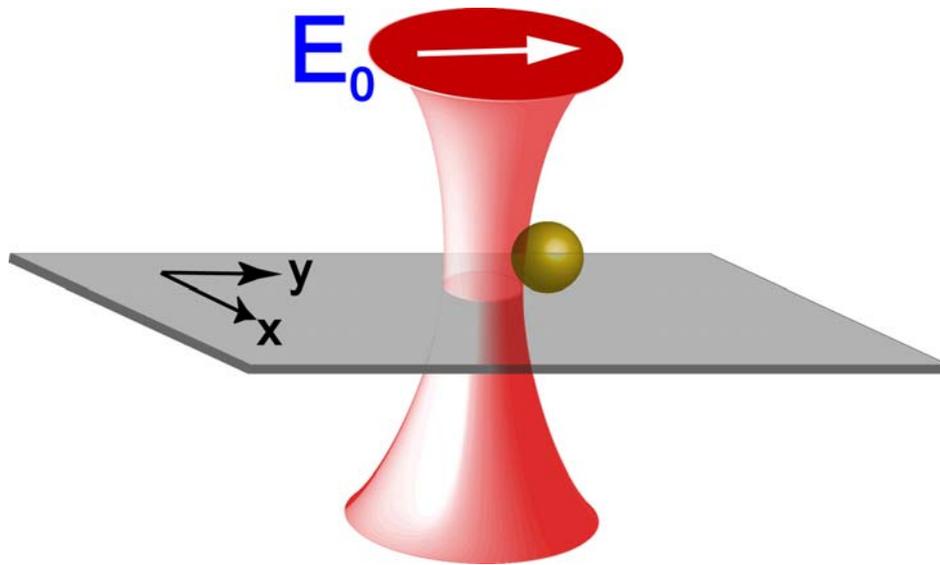


Fig V. 1 : Schéma du principe de microscopie en champ proche à l'aide d'une sonde virtuelle.

Cette technique, développée depuis plusieurs années, dans l'équipe de R. Quidant (ICFO), a l'avantage de s'affranchir du balayage d'une pointe physique. Elle peut être appliquée à des mesures de luminescence à deux photons (TPL) ou à l'enregistrement de cartes de température au voisinage de l'échantillon (technique FPA). Les principes physiques de ces deux techniques de balayage par sonde virtuelle seront détaillés dans les paragraphes qui suivent.

V.1. Principe de la TPL et FPA

V.1.1 TPL : le principe

La photoluminescence à deux photons (TPL) est aujourd'hui reconnue comme étant une technique adaptée pour la caractérisation des plasmons de surface autour de structures d'or. Cette méthode est basée sur l'excitation de transitions inter-bandes du métal. Cette dernière est principalement due à la recombinaison inter-bandes de trous de la bande d avec les électrons de la bande de conduction près de la surface de Fermi. [1]

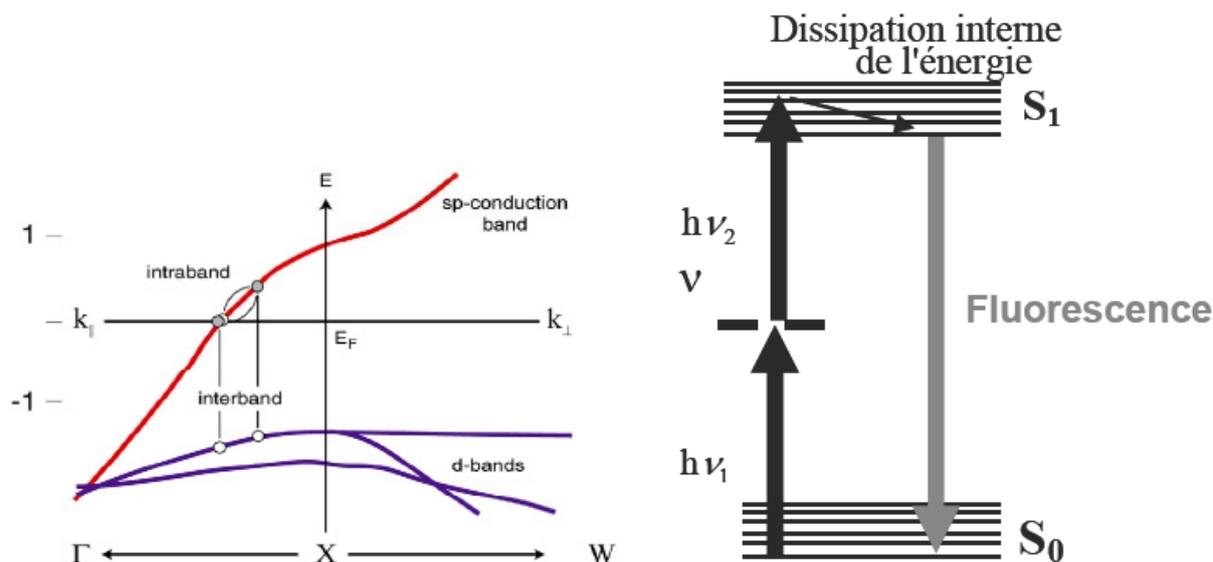


Fig V. 2 : Absorption de la luminescence à deux photons pour l'or. (a) Structure de bande de la vallée X pour l'or (b) schéma énergétique de l'excitation à deux photons [1] Image extraite de la référence *Phys. Rev. B*, **68**, 115433 (2003).

Le signal TPL est produit par absorption de deux photons dont la longueur d'onde se situe dans le proche infrarouge. [2]

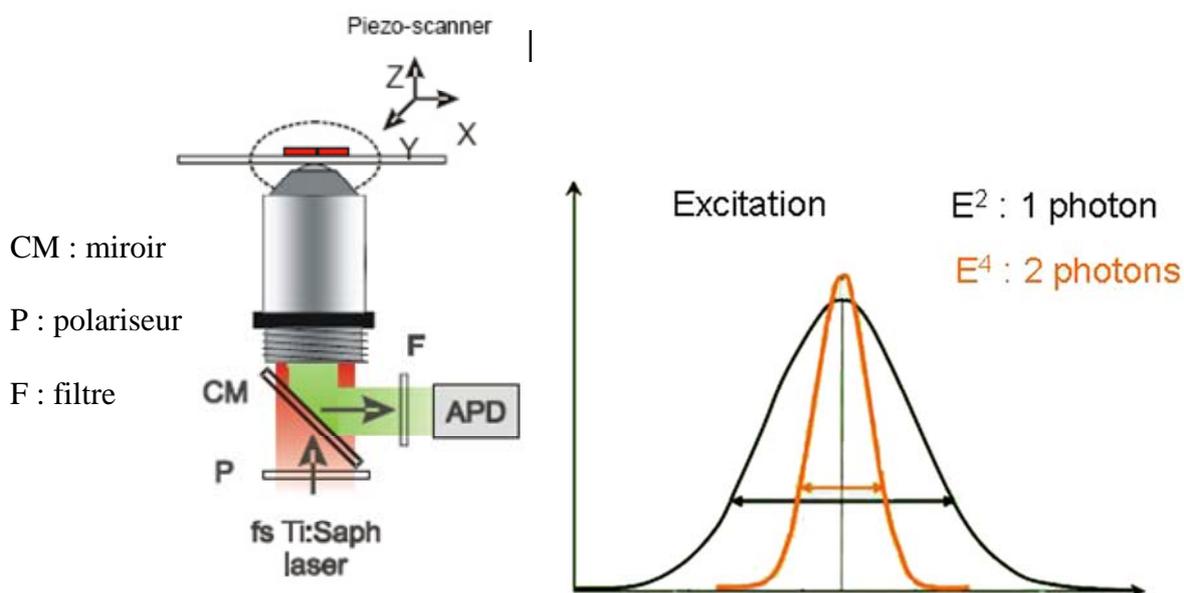


Fig V. 3 : Principe du montage TPL. (a) Schéma du montage [2], (b) schéma énergétique de l'excitation à deux photons. Image extraite de la référence *New J. Phys.*, **10**, 105013 (2008).

Le laser d'excitation est un laser impulsionnel femto seconde émettant dans le rouge et l'infrarouge. Étant données les faibles probabilités de transitions à deux photons, l'émission de fluorescence n'a lieu qu'au point où la densité de photons est la plus élevée. Autrement dit, la fluorescence n'est excitée qu'au voisinage du point focal de l'objectif de microscope. La génération du signal étant confinée au point focal, il suffit de collecter à chaque instant la

totalité de la fluorescence émergeant de l'échantillon. Le fait de localiser l'excitation permet de réduire la dégradation des échantillons, mais aussi de limiter les signaux parasites. La longueur d'onde d'émission de fluorescence, suite à un processus d'excitation bi photonique, est quasiment le double de la longueur d'onde d'excitation. Il est donc très facile, à la détection, de séparer efficacement le signal de fluorescence émis du rayonnement excitateur incident au moyen de filtres appropriés.

Des études précédentes ont montré que le signal TPL était proportionnel à la puissance quatre du champ local électrique à l'intérieur des structures d'or. [3]

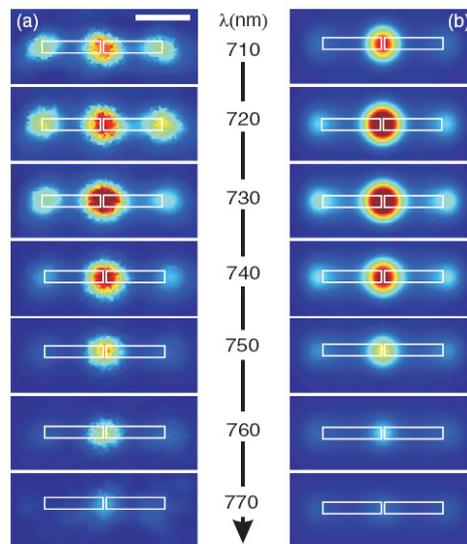


Fig V. 4 : Evolution avec la longueur d'onde incidente sur une antenne d'or lithographiée. (a) Séquence d'images TPL en fonction de la longueur d'onde excitatrice et (b) convolution de cartes $|E^4|$ avec un faisceau gaussien de 200 nm. Barre d'échelle de 500 nm. Images extraites de la référence *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 116805 (2008). [3]

La majorité des études réalisées jusqu'à présent ont porté sur l'observation d'antennes sous la forme de dimères ou de doubles barres, réalisées à partir de structures lithographiées, et donc d'assez grandes dimensions. [2-4] L'étude en longueur d'onde, effectuée par R. Quidant à l'ICFO (Fig V.4), a permis d'évaluer pour les antennes d'or les caractéristiques de résonance en champ proche comme la longueur d'onde centrale ou encore la bande-passante.

L'originalité de notre étude consistera à employer cette approche pour la caractérisation des objets présentés au chapitre II, à savoir des colloïdes cristallins d'assez petites dimensions. Malgré une résolution limitée, nous montrerons que cette technique permet une bonne observation du confinement optique. Afin de mieux comprendre les cartes obtenues à partir de cette technique nous avons développé, au sein du groupe, de petits modèles analytiques.

V.1.2 Modèle analytique pour décrire le signal TPL

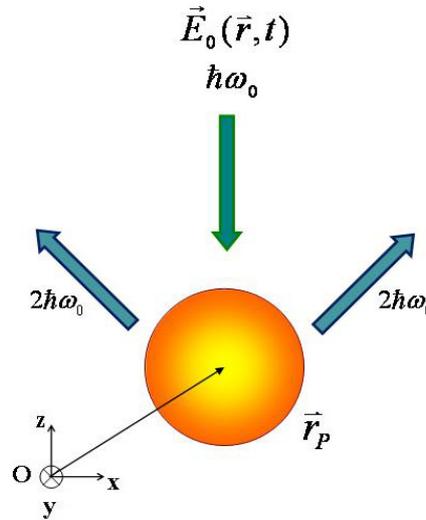


Fig V. 5 : Schéma d'une nanoparticule de rayon a éclairée par un faisceau de lumière incidente.

Considérons une nanoparticule de rayon a éclairée par un faisceau de lumière incidente. Le rayon de la particule est considéré comme très petit devant la longueur d'onde incidente. Le faisceau est assimilé à une onde plane monochromatique de fréquence ω_0 :

$$\vec{E}_0(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(kz - \omega_0 t) \quad (\text{V.1})$$

avec $k = n \frac{\omega_0}{c}$

La transformée de Fourier des fonctions du temps est définie par les deux relations :

$$f(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{i\omega t} dt \quad \text{et} \quad f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (\text{V.2})$$

Il vient alors :

$$\vec{E}_0(\vec{r}, \omega) = \frac{\vec{E}_0}{2} \left[e^{ikz} \delta(\omega - \omega_0) + e^{-ikz} \delta(\omega + \omega_0) \right] \quad (\text{V.3})$$

Le champ incident polarise la particule de façon linéaire :

$$\vec{\mu}^{(1)}(\omega) = \alpha(\omega) \vec{E}_0(\vec{r}_p, \omega) \quad (\text{V.4})$$

où $\alpha(\omega)$ représente la polarisabilité définie dans les chapitre précédents, et de façon non-linéaire :

$$\vec{\mu}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{2} \vec{\beta}(\omega_1, \omega_2) : \vec{E}_0(\vec{r}_p, \omega_1) \vec{E}_0(\vec{r}_p, \omega_2) \quad (\text{V.5})$$

Dans cette équation, $\beta(\omega_1, \omega_2)$ est un tenseur d'ordre 3 (hyperpolarisabilité) caractérisant le processus d'absorption à deux photons dans la particule.

La relation précédente est écrite dans l'espace des fréquences. Il est donc nécessaire de la réécrire dans l'espace du temps. En appliquant la transformée de Fourier inverse à la relation (V.5), il vient :

$$\bar{\mu}^{(2)}(\vec{r}_p, t) = \frac{1}{2} \iint d\omega_1 d\omega_2 e^{-2i(\omega_1 + \omega_2)t} \vec{\beta}(\omega_1, \omega_2) : \vec{E}_0(\vec{r}_p, \omega_1) \vec{E}_0(\vec{r}_p, \omega_2) \quad (\text{V.6})$$

En toute rigueur, du fait de la symétrie (sphérique) du problème, le tenseur β ne devrait pas exister. Toutefois, nous admettons qu'une brisure de symétrie survient en raison de la présence de la surface, laquelle interagit avec la particule. En négligeant le terme de rectification optique, indépendant du temps, le développement de la relation précédente donne :

$$\bar{\mu}^{(2)}(\vec{r}_p, t) = \frac{1}{8} \left[\vec{\beta}(\omega_0, \omega_0) : \vec{E}_0 \vec{E}_0 e^{2ikz_p} e^{-2i\omega_0 t} + \vec{\beta}(-\omega_0, -\omega_0) : \vec{E}_0 \vec{E}_0 e^{-2ikz_p} e^{2i\omega_0 t} \right] \quad (\text{V.7})$$

Dans le cadre de ce problème où une particule sur une surface est éclairée en incidence normale, la composante du champ selon z est nulle. De plus, du fait de la symétrie $C_{\infty v}$ de l'objet (particule+surface), seule la composante transverse de beta existe. Les autres composantes du tenseur sont nulles. En outre, dans le cadre de ce problème il sera dirigé perpendiculairement à la surface. En tenant compte des remarques précédentes, la relation (V.7) peut alors être simplifiée :

$$\bar{\mu}^{(2)}(\vec{r}_p, t) = \frac{1}{8} \text{Re} \left\{ \beta_{\perp}(\omega_0, \omega_0) \left[E_{0x}^2 \bar{u}_x + E_{0y}^2 \bar{u}_y \right] e^{2ikz_p} e^{-2i\omega_0 t} \right\} \quad (\text{V.8})$$

En plaçant la particule à l'origine du repère, il vient :

$$\bar{\mu}^{(2)}(\vec{r}_p, t) = \frac{\beta_{\perp}(\omega_0, \omega_0)}{8} \left(E_{0x}^2 \bar{u}_x + E_{0y}^2 \bar{u}_y \right) \cos(2\omega_0 t) \quad (\text{V.9})$$

Une relation bien connue en électromagnétisme [5] établit l'intensité rayonnée par le dipôle non-linéaire :

$$I(\vec{r}_p, t) = \frac{2}{3c^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} \mu^{(2)}(\vec{r}_p, t) \right]^2 \quad (\text{V.10})$$

En substituant la relation (V.9) dans (V.10), il vient :

$$I(\vec{r}_p, t) = \frac{1}{6} k_0^4 c^2 \beta_{\perp}^2(\omega_0, \omega_0) \|\vec{E}_0\|^4 \cos^2(2\omega_0 t), \quad (\text{V.11})$$

En moyennant par rapport au temps, l'équation devient :

$$I(\vec{r}_p) = \frac{1}{12} k_0^4 c^2 \beta_{\perp}^2(\omega_0, \omega_0) \|\vec{E}_0\|^4 \quad (\text{V.12})$$

La relation ainsi établie montre une variation en $2\omega_0$, c'est à dire à une fréquence double de celle du laser incident. Par ailleurs, elle dépend de la puissance quatre de l'amplitude du champ E_0 . Dans le cas d'une particule unique, seul E_0 intervient. Cependant, pour un ensemble formé de plusieurs particules, il faudra prendre le champ local à l'endroit de chaque particule. Le fait que le champ soit à la puissance quatre améliore la résolution de l'imagerie TPL (obtention d'un meilleur contraste). L'intensité rayonnée dépend donc du champ local, lui-même présent du fait de phénomènes linéaires et non linéaires. La complexité de ces-derniers sera illustrée dans la suite de ce chapitre.

V.1.3 Image TPL obtenue par une sonde virtuelle

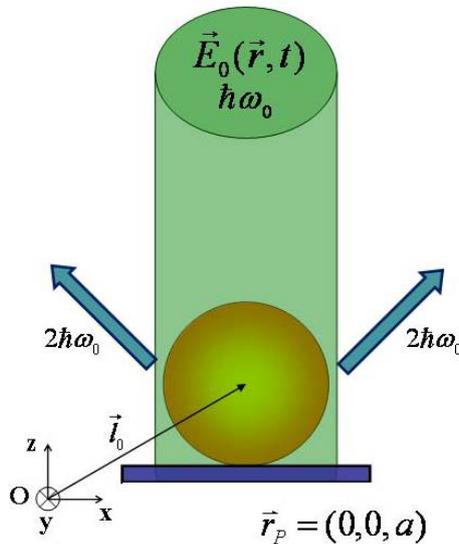


Fig V. 6 : Schéma d'une nanoparticule déposée sur une surface transparente et éclairée par un faisceau gaussien.

Examinons maintenant, le cas où la particule est déposée sur une surface transparente de constante diélectrique $\epsilon_s(\omega)$. L'échantillon est éclairé par un faisceau gaussien dont le centre, de coordonnées $\vec{l}_0 = (x_0, y_0)$, peut être déplacé à volonté dans le plan de la surface.

L'expression (V.1) peut alors être remplacée par l'expression suivante :

$$\vec{E}_0(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(kz - \omega_0 t) \eta(x, y) \quad (\text{V.13})$$

$$\eta(x, y) = e^{-\frac{|\vec{r} - \vec{l}_0|^2}{A}} \quad (\text{V.14})$$

où η caractérise l'extension de la zone éclairée. Les paramètres $\vec{l} = (x, y)$ et $\vec{l}_0 = (x_0, y_0)$ sont des distances projetées dans le plan de la surface. A représente une surface caractérisant l'aire éclairée par le faisceau.

La transformée de Fourier temporelle appliquée à ce champ a une forme similaire à celle donnée en (V.3) :

$$\vec{E}_0(\vec{r}, \omega) = \frac{\vec{E}_0 \eta(\vec{l})}{2} \left[e^{ikz} \delta(\omega - \omega_0) + e^{-ikz} \delta(\omega + \omega_0) \right] \quad (\text{V.15})$$

Dans cette nouvelle configuration, où la particule est supportée par une surface plane, le champ électrique $\vec{E}(\vec{r}_p, \omega)$ ressenti par la sphère est modifié par l'image de son dipôle dans la surface. Afin d'ajouter cette correction à notre modèle, nous pouvons écrire une équation auto-cohérente similaire à celle introduite dans le chapitre précédent (voir équations (IV.4) et (IV.7)). En combinant la relations (V.15), avec celles obtenues dans le chapitre IV, on obtient les composantes de la transformée temporelle du champ local $\vec{E}(\vec{r}_p, \omega)$, à l'emplacement de la particule :

$$\vec{E}^{(\alpha)}(\vec{r}_p, \omega) = \frac{1}{2} \left[e^{ikz_p} \delta(\omega - \omega_0) + e^{-ikz_p} \delta(\omega + \omega_0) \right] \vec{E}_0^{(\alpha)} \eta(\vec{l}_0, \vec{l}_p) \mathcal{G}(\omega) \quad (\text{V.16})$$

si $\alpha = x$ ou y , pour $\mathcal{G}(\omega) = \frac{4a^3}{4a^3 - \alpha(\omega)\Delta(\omega)}$ et en posant : $\vec{E}^{(z)}(\vec{r}_p, \omega) = 0$.

Dans cette expression finale : $\vec{r}_p = (\vec{l}_p, z_p) = (0, 0, a)$.

Maintenant, de manière analogue au calcul effectué lors du premier modèle (cf. équations (V.5) et (V.6)), il nous est possible de calculer la réponse non linéaire $\vec{\mu}^{(2)}(\vec{r}_p, t)$ en fonction des paramètres du faisceau gaussien. En appliquant de nouveau l'équation (V.6), il vient :

$$\vec{\mu}^{(2)}(\vec{r}_p, t) = \text{Re} \left\{ \vec{\beta}(\omega_0, \omega_0) : \vec{e}(\vec{r}_p, \omega_0) \vec{e}(\vec{r}_p, \omega_0) e^{-2i\omega_0 t} \right\} \quad (\text{V.17})$$

où $\vec{e}(\vec{r}_p, \omega_0)$ représente l'amplitude de Fourier du champ local décrit à partir des équations (V.16).

Ce vecteur bidimensionnel est proportionnel à l'amplitude du champ incident \vec{E}_0 , soit :

$$\vec{e}(\vec{r}_p, \omega_0) = \frac{1}{2} e^{ika} \eta(\vec{l}_0, 0) \mathfrak{S}(\omega_0) \vec{E}_0 \quad (\text{V.18})$$

En utilisant à nouveau la relation de symétrie $C_{\infty v}$ du tenseur $\vec{\beta}(\omega_0, \omega_0)$, introduite dans le modèle précédent, on obtient le dipôle induit suivant l'axe (Oz) :

$$\vec{\mu}^{(2)}(\vec{r}_p, t) = (0, 0, \mu^{(2)}(\vec{r}_p, t)) \quad (\text{V.19})$$

En tenant compte de l'approximation suivant laquelle : $e^{ika} \simeq 1$, l'amplitude de $\vec{\mu}^{(2)}(\vec{r}_p, t)$ peut être réécrite sous la forme :

$$\mu^{(2)}(\vec{r}_p, t) = \frac{1}{4} \beta_{\perp}(\omega_0, \omega_0) \eta^2(\vec{l}_0, 0) \mathfrak{S}^2(\omega_0) E_0^2 \cos(2\omega_0 t) \quad (\text{V.20})$$

Finalement, à partir de la relation (V.10), il nous est possible d'exprimer l'intensité du signal TPL en fonction de la longueur d'excitation $\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega_0}$, et de la position latérale \vec{l}_0 du "beam waist":

$$I(\vec{l}_0) = \frac{4}{3c^2} \omega_0^4 \beta_{\perp}^2(\omega_0, \omega_0) \mathfrak{S}^4(\omega_0) \eta^4(\vec{l}_0, 0) E_0^4 \quad (\text{V.21})$$

Cette expression dépend de la position centrale $\vec{l}_0 = (x_0, y_0)$ du faisceau gaussien, contenue dans le facteur :

$$\eta^4(\vec{l}_0, 0) = e^{-\frac{2}{a^2} |\vec{l}_0|^2} \quad (\text{V.22})$$

Les expressions (V.21) et (V. 22) décrivent la construction d'une image TPL. Cette dernière s'obtient en balayant le faisceau gaussien, dont la position centrale $\vec{l}_0 = (x_0, y_0)$ varie, au voisinage de l'objet plasmonique (particule d'or).

V.1.4 Mesure de température avec la technique FPA : application à la plasmonique

L'acronyme FPA signifie : "anisotropie de polarisation en fluorescence". Cette appellation désigne une méthode de mesure de température, basée sur l'enregistrement du taux d'anisotropie de fluorescence des molécules diluées dans le milieu environnant l'échantillon

(typiquement un milieu aqueux). Cette technique, maîtrisée depuis de nombreuses années, mesure l'anisotropie de polarisation de la fluorescence des molécules.

Cette-dernière est définie comme suit : [6]

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (\text{V.23})$$

où I_{\parallel} et I_{\perp} représentent les intensités de la fluorescence polarisée parallèlement ou perpendiculairement par rapport à la polarisation d'incidence.

Sous l'effet d'une élévation de température, les fluorophores se mettent à s'agiter. Cette agitation sera d'autant plus importante près des centres de chaleur, autrement dit au niveau des structures plasmoniques. En conséquence, l'anisotropie de fluorescence sera réduite près de ces sources de chaleur. Ceci se traduit mathématiquement par l'équation de Perrin selon laquelle :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} \left(1 + \frac{\tau_F}{\tau_R} \right) \quad (\text{V.24})$$

où τ_F décrit la durée de vie de fluorescence et τ_R représente le temps relié à la rotation des particules.

D'après l'équation de Debye-Stokes-Einstein :

$$\tau_R = \frac{V\eta(T)}{k_B T} \quad (\text{V.25})$$

où T est la température, $\eta(T)$ représente la viscosité du milieu et V décrit le volume moléculaire hydrodynamique.

La densité de chaleur ne peut être mesurée directement par illumination à l'aide d'une onde plane et nécessite un balayage avec un spot de petite dimension. Par conséquent, un faisceau balaye la surface en l'excitant en chaque point, tandis qu'un détecteur collecte la fluorescence émise. Après conversion, une topographie de la température régnant dans le plan situé au voisinage de l'échantillon est obtenue avec une résolution spatiale de 300nm et une précision de 0.1°C. La figure V.7 ci-dessous décrit le principe du montage tel qu'il a été conçu par G. Baffou à l'ICFO. Ce dernier vise à mesurer des cartes de température au voisinage de petites sphères d'or, dispersées sur une surface de verre.

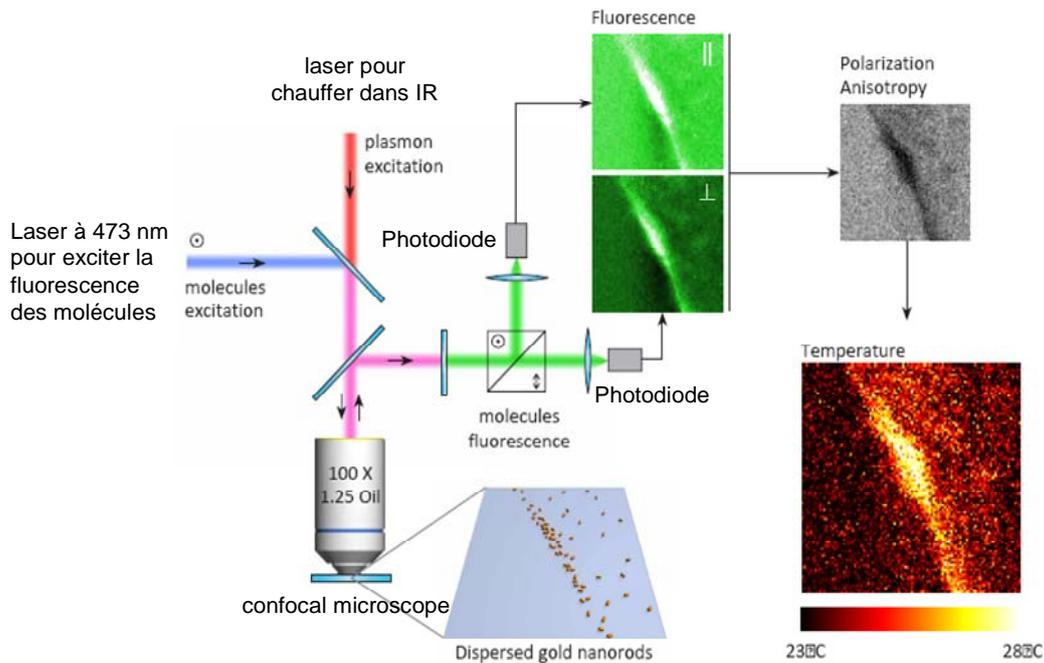


Fig V. 7 : Schéma du principe de mesure thermique FPA, appliquée à la plasmonique. Image extraite de la référence *Opt. Express*, **17**, 3291-3298 (2009). [6]

A partir de la carte FPA, il est possible de remonter à la température. Pour cela, une calibration doit être préalablement effectuée. Il s'agit d'étalonner le signal FPA mesuré dans le cas du mélange eau-glycérol utilisé (4 :1) en fonction de la température. Pour se faire, deux approches parallèles ont été réalisées : une expérimentale à l'aide d'un fluoromètre monté sur des diodes à avalanches (points verts Fig V.8) et l'autre en utilisant les équations citées plus haut (courbe verte Fig V.8). Les deux sont en bonne cohérence et ont permis de déterminer la fraction massique de glycérol donnant le meilleur ajustement ($C_m=0,785$).

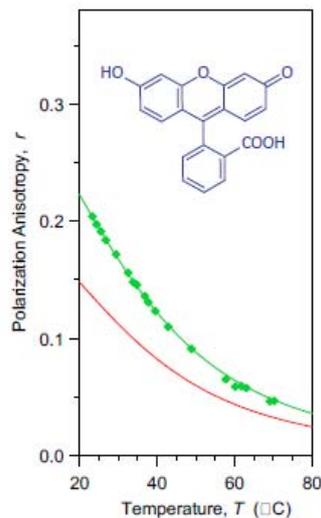


Fig V. 8 : Calibration de l'anisotropie de fluorescence pour le mélange glycérol-eau. (courbe verte) courbe théorique, (points verts) calibration expérimentale, (courbe rouge) et étalonnage en fonction de l'objectif Olympus ($\times 100$, NA 1.25). La structure chimique de la fluoresceine est représentée à l'intérieur du cadre. Image extraite de la référence *Opt. Express*, **17**, 3291-3298 (2009).[6]

Les différents paramètres nécessaires à cette calibration proviennent de la littérature. [7] La courbe de calibration obtenue a ensuite été ajustée au montage. Plus spécifiquement, les physiciens ont pris en compte la grande ouverture numérique de l'objectif Olympus (100×, NA 1.25) ainsi que son facteur de dépolariation (courbe rouge).

V.1.5 Echauffement et température au voisinage d'une nanoparticule de métal éclairée par une lumière monochromatique

Le système traitant de la technique TPL, décrit à la section V.1.3, est repris afin de mieux comprendre les mécanismes physiques à l'origine de l'élévation de la température au voisinage d'une nanoparticule d'or. Plus précisément, nous allons montrer dans cette partie, que le phénomène d'excitation optique des plasmons localisés à l'intérieur des particules de métal s'accompagne d'un phénomène de dépôt de chaleur. Cet effet, relativement complexe, est directement relié à la nature dissipative de la constante diélectrique $\epsilon_m(\omega)$ du métal. Il peut donc présenter des caractéristiques plus marquées selon la gamme de longueur d'onde $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ utilisée pour l'expérience. Afin de rendre compte des mécanismes élémentaires

découlant de cet effet, introduisons tout d'abord l'équation fondamentale régissant la dissipation au sein du métal :

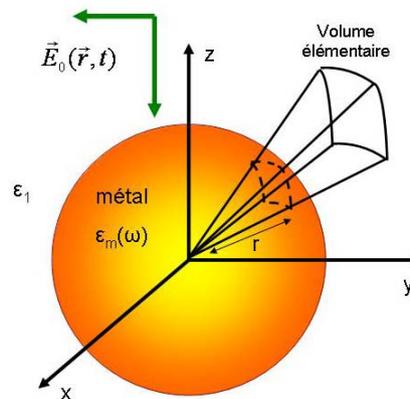


Fig V. 9 : Schéma d'une particule de métal éclairée par une lumière monochromatique.

$$q(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi} \left\langle \vec{E}_m(\vec{r}, t) \cdot \frac{\partial \vec{D}_m(\vec{r}, t)}{\partial t} \right\rangle_t \quad (V.26)$$

Cette quantité, laquelle représente la chaleur déposée par unité de temps et de volume (en erg. $s^{-1} \cdot (cm^3)^{-1}$), dépend du champ électrique et de l'induction \vec{D}_m dans le métal (unité CGS).

Le calcul de cette quantité $q(\vec{r})$ débute avec l'équation (V.3) décrivant la transformée de Fourier temporelle du champ incident. En négligeant la phase de l'exponentielle complexe, il vient :

$$\vec{E}_0(\omega) = \frac{\vec{E}_0}{2} [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] \quad (\text{V.27})$$

A partir de cette relation, on peut déterminer le champ dans le métal. Pour cela, il suffit de multiplier l'expression de $\vec{E}_0(\omega)$ par le facteur d'écran :

$$\tau(\omega_0) = \frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_m(\omega_0) + 2\varepsilon_1} \quad (\text{V.28})$$

Le champ dans le métal s'écrit donc sous la forme :

$$\vec{E}_m(\vec{r}, \omega) = \frac{\vec{E}_0}{2} [\tau^*(\omega_0)\delta(\omega - \omega_0) + \tau(\omega_0)\delta(\omega + \omega_0)] \quad (\text{V.29})$$

Cette expression permet de construire le vecteur d'induction, défini comme suit :

$$\vec{D}_m(\vec{r}, \omega) = \varepsilon_m(\omega)\vec{E}_m(\vec{r}, \omega) \quad (\text{V.30})$$

En prenant la transformée de Fourier inverse de cette expression, il vient :

$$\vec{D}_m(\vec{r}, \omega) = \frac{\vec{E}_0}{2} [\tau(\omega_0)\varepsilon_m^*(\omega_0)e^{i\omega_0 t} + \tau^*(\omega_0)\varepsilon_m(\omega_0)e^{-i\omega_0 t}] \quad (\text{V.31})$$

où le principe de causalité, se traduisant dans notre cas par la relation : $\varepsilon_m(-\omega_0) = \varepsilon_m^*(\omega_0)$, a été appliqué.

Il vient alors :

$$\frac{\partial \vec{D}_m(t)}{\partial t} = \frac{i\omega_0}{2} \vec{E}_0 [\tau(\omega_0)\varepsilon_m^*(\omega_0)e^{i\omega_0 t} - \tau^*(\omega_0)\varepsilon_m(\omega_0)e^{-i\omega_0 t}] \quad (\text{V.32})$$

A partir des relations (V.26), (V.29) et (V.32), il est possible d'établir l'expression relative à la quantité $q(\vec{r})$:

$$q(\vec{r}) = \frac{\omega_0}{8\pi} |\vec{E}_0|^2 |\tau(\omega_0)|^2 \text{Im}\{\varepsilon_m(\omega_0)\} \quad (\text{V.33})$$

La puissance totale dissipée sous forme de chaleur s'écrit :

$$Q(\omega_0) = \int q(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{4}{3} \pi a^3 q(\vec{r}) \quad (\text{V.34})$$

A partir des équations (V.28), (V.33) et (V.34), cette expression peut être réécrite comme suit :

$$Q(\omega_0) = \frac{a^3 \omega_0}{6} |E_0|^2 \frac{9\epsilon_1^2}{\epsilon_m^2(\omega_0) + 4\epsilon_1^2} \text{Im}\{\epsilon_m(\omega_0)\} \quad (\text{V.35})$$

A ce niveau, il est possible d'exprimer le facteur Q de façon assez simple, en fonction de la partie imaginaire de la polarisabilité. On obtient alors une expression très condensée de la chaleur déposée par unité de temps à l'intérieur de la particule :

$$Q(\omega_0) = \frac{\omega_0}{2} |E_0|^2 \text{Im}\{\alpha(\omega_0)\} \epsilon_1 \quad (\text{V.36})$$

Cette quantité, homogène à une puissance, est proportionnelle à la partie imaginaire de la polarisabilité d'une particule. Par conséquent, elle contient la signature du plasmon localisé de l'objet, lequel varie avec ω_0 . Cette constatation signifie que si l'on accorde la fréquence du laser avec celle de résonance plasmon des particules, le dépôt de chaleur sera plus élevé.

Examinons à présent les mécanismes de conversion de cette source de chaleur en gradient de température (Fig V.10).

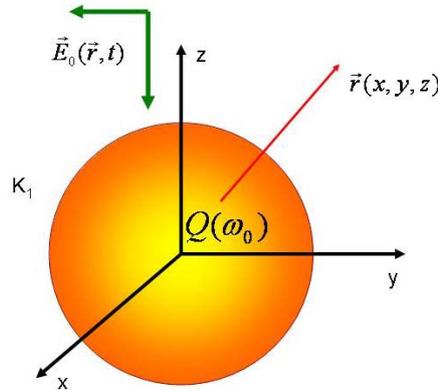


Fig V. 10 : Mécanismes de conversion d'une source de chaleur en gradient de température.

A présent, la particule se comporte comme une source ponctuelle. En régime stationnaire, la distribution de température peut être décrite par l'équation différentielle de Poisson :

$$\Delta T(\vec{r}, \omega_0) = \frac{-1}{K_1} Q(\omega_0) \delta(\vec{r}) \quad (\text{V.37})$$

où K_1 représente la conductivité thermique du liquide environnant la particule.

En absence de surface, la solution générale de cette équation s'écrit :

$$T(\vec{r}, \omega_0) = \frac{1}{4\pi K_1} \frac{Q(\omega_0)}{r} + T_0 \quad (\text{V.38})$$

où T_0 est la température en absence d'illumination. Il est à noter que la température suit le profil spectral de la puissance dissipée.

L'accroissement de température peut être écrit en remplaçant $Q(\omega_0)$ dans la relation (V.38) par son expression développée (V.36). Il vient alors :

$$\delta T(\vec{r}, \omega_0) = T(\vec{r}, \omega_0) - T_0 = \frac{\omega_0}{8\pi K_1} \varepsilon_1 |E_0|^2 \text{Im}\{\alpha(\omega_0)\} \frac{1}{r} \quad (\text{V.39})$$

Il est possible, afin de se rapprocher le plus possible des conditions usuelles des expériences, de relier l'intensité $|E_0|^2$ à la puissance du laser. Cette correspondance est décrite par la relation suivante (en CGS) :

$$|E_0|^2 = \frac{8\pi S_0}{c} \quad (\text{V.40})$$

où S_0 représente la puissance par unité d'aire délivrée par le laser.

Il vient alors :

$$\delta T(\vec{r}, \omega_0) = \frac{S_0 \omega_0 \varepsilon_1}{c K_1} \text{Im}\{\alpha(\omega_0)\} \frac{1}{r} \quad (\text{V.41})$$

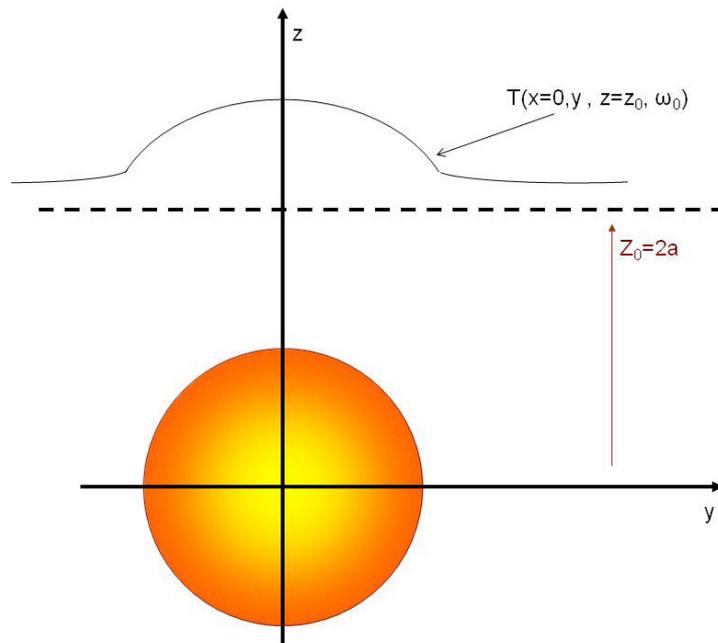


Fig V. 11 : Profil de la température au voisinage et à une hauteur z_0 au dessus de la particule.

La figure V.11 illustre le profil de la température au voisinage de la particule. Dans des conditions standards d'illumination, la puissance laser utilisée est de 4mW. En considérant un spot de 5mm de diamètre, la puissance surfacique appliquée est de l'ordre de 20W/cm². Dans de telles conditions et en se plaçant à une distance équivalente à deux rayons, relativement au centre de la particule ($r=2a$), une élévation de température d'environ 6°C est obtenue. [8]

V.1.6 Principe de l'imagerie FPA

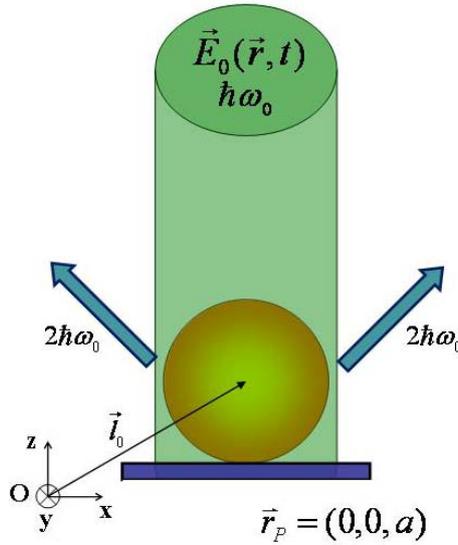


Fig V. 12 : Schéma d'une particule métallique déposée sur un substrat transparent et éclairée par un faisceau gaussien.

Du point de vue expérimental, l'enregistrement des cartes de température au voisinage d'un objet métallique isolé, et supporté par une surface, nécessite de balayer celle-ci par un faisceau de lumière monochromatique collimaté. Cette méthode d'imagerie a déjà été décrite pour la TPL, à la section V.1.3.

Cette technique a été mise au point pour la première fois par G. Baffou et R. Quidant à l'ICFO. Elle est décrite dans l'article [9] et permet d'imager avec une assez bonne résolution sur des objets isolés déposés ou lithographiés en surface.

Dans cette partie, nous proposons un modèle simplifié de cette méthode d'acquisition d'images. Ce dernier réutilise des éléments déjà définis et introduits dans la section V.1.3.

Parmi eux, le champ local à l'emplacement de la particule (équation (V.16)) :

$$\vec{E}^{(\alpha)}(\vec{r}_p, \omega) = \frac{1}{2} \left[e^{ikz_p} \delta(\omega - \omega_0) + e^{-ikz_p} \delta(\omega + \omega_0) \right] \vec{E}_0^{(\alpha)} \eta(\vec{l}_0, \vec{l}_p) \mathcal{G}(\omega) \quad (\text{V.42})$$

lequel tient compte, à travers $\mathcal{G}(\omega)$, de la présence de la surface.

Précédemment, nous avons établi qu'il était possible de calculer le champ dans le métal à partir de cette relation (équations (V.26), (V.27) et (V.28)). En négligeant l'effet de phase, il vient :

$$\vec{E}_m(\vec{r}, \omega) = \frac{\vec{E}_0}{2} \left[\tau^*(\omega_0) \delta(\omega - \omega_0) + \tau(\omega_0) \delta(\omega + \omega_0) \right] \eta(\vec{l}_0, \vec{l}_p) \mathcal{G}(\omega) \quad (\text{V.43})$$

En reprenant la démarche décrite dans la section précédente (équations (V.29) à (V.36)), nous obtenons une formule de la chaleur prenant en compte la position du faisceau de lumière :

$$Q(\vec{l}_0, \omega_0) = |E_0|^2 \frac{\omega_0}{2} \text{Im} \{ \alpha(\omega_0) \} \varepsilon_1 \eta^2(\vec{l}_0, \vec{l}_p) \mathcal{G}^2(\omega_0) \quad (\text{V.44})$$

Finalement, l'image en température est décrite par une relation analogue à l'équation (V.41), mais dans laquelle apparaît maintenant le profil gaussien élevé à la puissance au carré du faisceau d'éclairage.

$$\delta T(\vec{l}_0, z_0, \omega_0) = \frac{S_0 \omega_0 \varepsilon_1}{c K_1} \mathcal{G}^2(\omega_0) \text{Im} \{ \alpha(\omega_0) \} \frac{1}{\sqrt{(l_0^2 + z_0^2)}} e^{-\frac{|\vec{l}_p - \vec{l}_0|^4}{A^2}} \quad (\text{V.45})$$

En accordant la longueur d'onde du laser au voisinage de la résonance plasmon des objets, la topographie en température décrite par cette relation sera maximisée. L'amplitude de cette résonance est conditionnée par la dépendance spectrale de $\text{Im} \{ \alpha(\omega_0) \}$.

V.1.7 Comparaison des deux techniques

Dans le cas de structures lithographiées relativement larges (quelques centaines de nanomètres), des études ont mis en avant un comportement différent de la densité de chaleur rayonnée par les structures avec la cartographie enregistrée simultanément.[9]

Alors que les points chauds optiques proviennent majoritairement d'une accumulation de charges à l'interface des métaux, il semblerait que les zones d'échauffement correspondent, pour leur part, aux régions où les charges circulent librement. Ces mesures réalisées sur des objets "tests" parfaitement définis, montrent que dans des structures plasmoniques, la localisation de l'échauffement et des points chauds optiques n'est pas toujours la même. Ces deux techniques sont donc complémentaires puisqu'elles permettent la compréhension de la répartition énergétique en terme "rayonné" ou "dissipé" pour les structures plasmoniques et leur environnement.

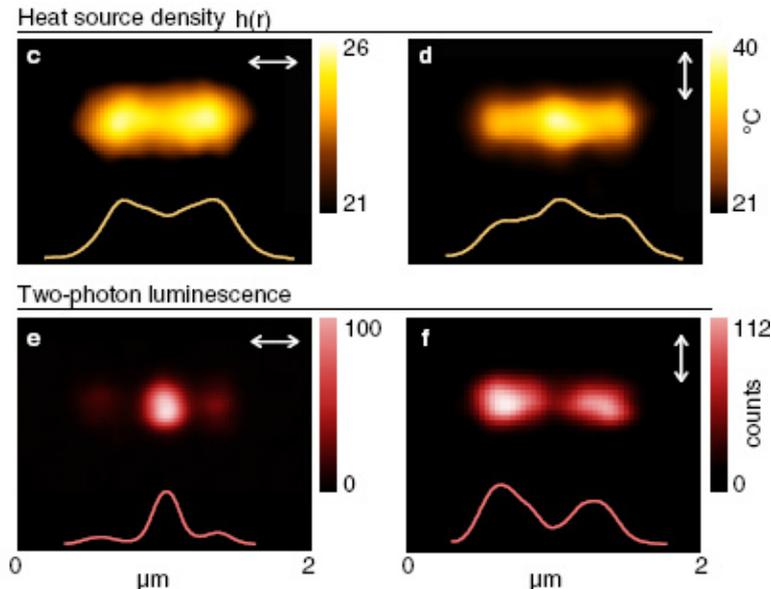


Fig V. 13 : Cartes de température pour une polarisation (c) horizontale et (d) verticale par rapport à la lumière incidente. ($P=3.5\text{mW}$, $\lambda= 850\text{nm}$). Photoluminescence à deux photons pour une polarisation (e) horizontale et (f) verticale par rapport à la lumière incidente. ($P=76\mu\text{W}$, $\lambda= 850\text{nm}$). Images extraites de la référence *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 136805 (2010). [9]

Parmi les différences fondamentales existant entre les deux techniques, il faut mentionner que la FPA peut s'appliquer à tous les métaux, alors que dans le domaine du visible, la TPL est seulement réalisable avec l'or. Par ailleurs, aucune des deux techniques n'est applicable dans le cas de diélectriques.

V.2 Partie expérimentale

V.2.1 Montage

Il a été souligné plus haut que les techniques de TPL et de FPA étaient complémentaires. Il est donc intéressant de faire ces mesures quasi-simultanément et avec le même montage. Un tel montage est possible comme cela est montré dans un récent article. [6] Ce dernier a été mis en place par G. BAFFOU au laboratoire ICFO à Barcelone.

Le montage est composé de deux lasers. Un laser bleu ($\lambda=473\text{nm}$), placé sous l'échantillon, sert à exciter la fluorescence des fluorophores déposés sur les structures à observer. Typiquement la fluorescéine est diluée dans du glycérol de façon à ralentir la rotation des molécules (liquide visqueux) et ainsi amplifier la sensibilité de la caractérisation. Un laser infrarouge (titanium- saphir), placé au dessus de l'échantillon, dont la plage de longueur d'onde s'étend de 700nm à 900nm et pouvant être utilisé en mode continu ou pulsé sert à

l'excitation et l'échauffement des structures plasmoniques. Le mode continu est utilisé pour la caractérisation en température alors que celui pulsé permet de mesurer la photoluminescence.

V.2.2 Echantillons

Les substrats utilisés sont des lamelles de verre de 2cm de côté et d'une épaisseur de 150 μ m recouverts d'une fine couche (20 nm) d'Oxyde d'Indium-Etain (ITO). Comme pour la photomigration, ils sont marqués par lithographie avec des croix d'or allant de A à Z horizontalement et de 1 à 26 verticalement. Afin de réaliser les mesures simultanées de TPL et de FPA, les nanostructures déposées sur le substrat de verre sont recouvertes par une goutte de glycérol-eau (4:1) contenant un mélange de fluorescéine ($c = 1,4 \times 10^{-4}$ M). Une lamelle de verre est ensuite placée par dessus l'ensemble, de façon à éviter les échanges d'eau avec l'air ambiant. En effet, de tels échanges pourraient affecter le taux de glycérol-eau et donc la viscosité du fluide.

V.2.3 Mesures

Dans les expériences, l'intensité de la lumière incidente est maintenue constante pour tous les angles de polarisation. Le laser est focalisé par l'objectif du microscope confocal ($\times 100$, NA : 1,25) et l'analyse est effectuée ligne par ligne, de haut en bas, et de gauche à droite.

Dans le montage décrit plus haut, en configuration TPL, les structures sont illuminées par un laser pulsé Titane-saphir (impulsions : 180 fs, fréquence de répétition : 76MHz). La luminescence collectée par les diodes à avalanche est filtrée de façon à s'affranchir de la lumière d'excitation. Après réglage et alignement du laser, la meilleure résolution a été obtenue pour des mesures effectuées avec une puissance allant de 2mW à 4mW. Une telle puissance permet une visualisation des effets optiques avec une résolution optimale.

Dans la configuration FPA, les structures sont illuminées simultanément par un laser Titane-saphir en mode continu dans le proche infrarouge et un laser bleu (linéaire) à 473nm. Après réglage et alignement du laser, la meilleure résolution a été obtenue pour des mesures effectuées avec une puissance allant de 3mW à 6mW. Les mesures en densité de température, autrement dit concernant la génération moyennée de chaleur provenant des structures plasmoniques s'obtiennent lorsque les deux lasers sont focalisés et se recouvrent partiellement, tandis que la platine sur laquelle repose l'échantillon est balayée. Le signal de fluorescence détecté est divisé par un cube et envoyé à deux photodiodes à avalanche de façon à distinguer ses composantes parallèles et perpendiculaires. A partir des deux cartes,

converties à l'aide d'une courbe de calibration, une cartographie de la température peut être établie.

La TPL est la technique la mieux résolue. Elle a donc fait l'objet d'une étude en longueur d'onde. La longueur d'onde optimale, se situe dans la gamme du titane saphir, à savoir entre 700nm et 900nm. Cette dernière permet une stabilité du laser après réglage, et l'obtention de la meilleure résolution possible. Par ailleurs, nos études ont montré qu'au-delà de 800nm le signal n'était plus visible, la puissance accessible n'étant pas suffisante. Après plusieurs tests, un compromis a été trouvé pour une longueur d'onde située autour de 730nm.

Notons que les nanobâtonnets possèdent deux modes de résonance plasmons, transversal ou longitudinal. En sélectionnant la longueur d'onde, un des deux modes peut être excité. Le mode longitudinal est localisé dans la fenêtre de longueur d'onde du laser titane saphir. Il sera donc excité chaque fois qu'une composante du champ électrique sera alignée avec l'axe principal du bâtonnet.

V.2.4 Cartes expérimentales

Les cartes obtenues sont traitées sous Photoshop de façon à mieux visualiser le signal et homogénéiser les images d'une même série. Ceci permettra, par la suite, une étude comparative plus rigoureuse. Après avoir déterminé les niveaux maximum et minimum d'entrée pour les images d'une même structure, ces extrema sont appliqués à chacune d'entre elles. Un tel réajustement permet de travailler avec des échelles identiques et donc comparables. Ensuite, le signal est lissé à l'aide d'un filtre gaussien, avant d'appliquer une échelle de couleur linéaire. Différentes échelles, avec différents niveaux de seuil sombre pour le fond, ont été appliquées afin de masquer le signal parasite provenant des molécules. Une fois les images formatées, elles ont été superposées avec les images MEB des objets. Cette superposition devrait permettre une meilleure interprétation des phénomènes en jeu dans les cartes observées.

V.2.5 Simulations TPL/FPA

Un programme FORTRAN permettant de simuler les cartes TPL et thermiques a été développé au CEMES. [8,9] Il est actuellement implémenté sur le super ordinateur HYPERION du centre de calcul de Toulouse (programme FORTRAN-GREEN3D). Ce dernier inclut une méthode de résolution des équations de Maxwell, basée sur la méthode du tenseur de Green. [8,9] Les éléments de base de ce programme sont les mêmes que ceux introduits aux paragraphes V.1.3 et V.1.6. La différence se situe au niveau du calcul du champ

auto-cohérent à l'intérieur des bâtonnets d'or, ou autres structures métalliques. En effet, ce dernier fait appel à une procédure de discrétisation en volume pour chacune des particules en interaction. L'image est alors reconstruite "pixel par pixel", en balayant la surface avec le centre du faisceau gaussien. La longueur d'onde, la position des structures sur la surface, ainsi que la polarisation du champ incident, sont des paramètres définis à l'intérieur du programme.

V.3 Etude d'un objet isolé

V.3.1 Mesures TPL : résultats et simulation

Les premières mesures sont effectuées sur des structures colloïdales isolées. Il s'agit des nanobâtonnets de 400nm de long et 20nm de large. Nos résultats expérimentaux sont ensuite comparés aux images simulées avec le programme FORTRAN-GREEN3D, décrit au paragraphe précédent.

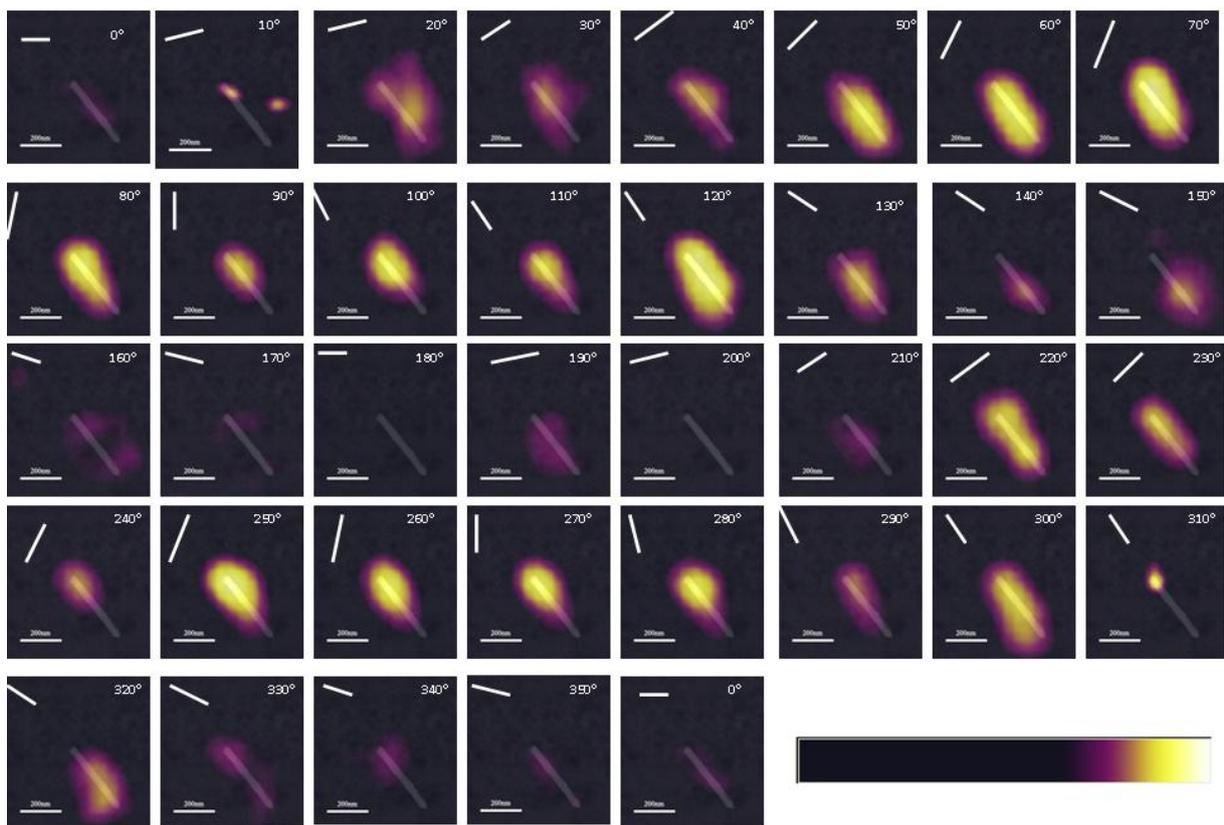


Fig V. 14 : Mesures de photoluminescence sur un bâtonnet isolé, en fonction de la polarisation incidente. La barre d'échelle représente 200nm.

Comme attendu, les signaux obtenus dépendent de la polarisation du champ électrique incident. Le signal est le plus intense lorsque la direction de la polarisation est alignée le long du bâtonnet. Autrement dit, plus l'angle de la polarisation est proche de l'axe principal de

l'objet et plus le signal est important. Lorsque la polarisation est perpendiculaire à l'axe principal du bâtonnet, une extinction complète du signal est observée.

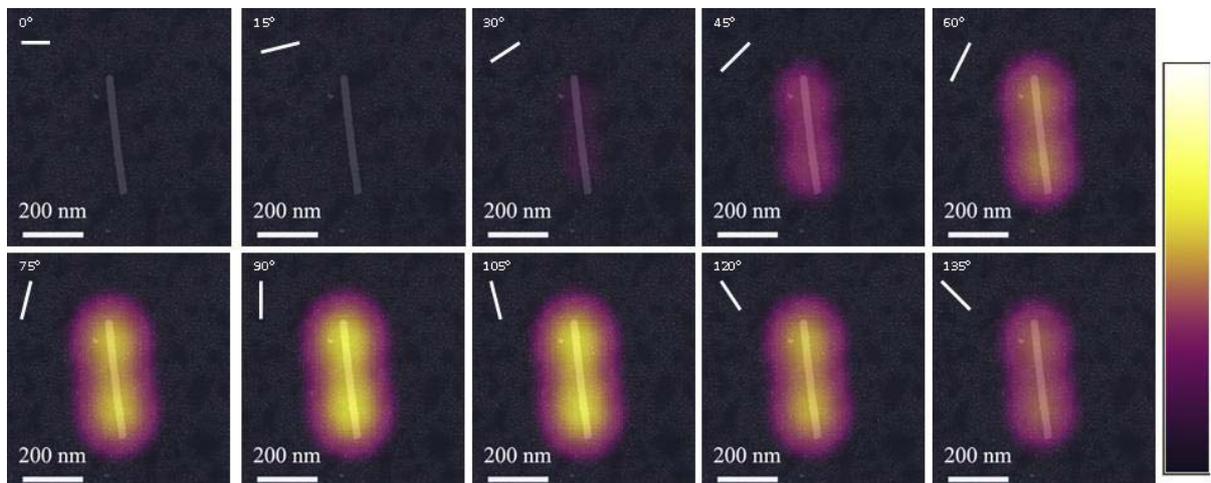


Fig V. 15 : *Images simulées de photoluminescence à deux photons sur un bâtonnet isolé.*

Les simulations effectuées pour un bâtonnet unique montre un signal confiné autour de l'objet. Le signal TPL obtenu par les calculs se présente sous la forme de deux "lobes" qui apparaissent au fur et à mesure que la polarisation se rapproche de l'axe du bâtonnet et dont l'intensité augmente tandis que l'écart entre les deux orientations diminue. Contrairement à l'expérience, les images calculées varient relativement peu dans leur forme mais affichent une variation en intensité proche des mesures. Cette différence peut en partie être expliquée par le fait que les calculs simulent des conditions expérimentales idéales. Ainsi les perturbations pouvant provenir de l'environnement extérieur ne sont pas prises en compte. Enfin, dans le cas du bâtonnet observé expérimentalement, même si l'objet est relativement isolé des structures subsistent autour et leur présence influe sur le signal détecté.

V.3.2 Etude fine de l'effet de polarisation sur un bâtonnet unique

Une étude de l'intensité du signal TPL, en fonction de l'angle de polarisation, est réalisée. [10]

La courbe obtenue semble indiquer que le signal, intégré sur la surface du bâtonnet en fonction de l'angle θ entre le petit axe de l'objet et la direction de polarisation, suit une loi de type $\text{Cos}^2(\theta)$ ou $\text{Cos}^4(\theta)$. S'agissant d'un processus à deux photons, l'intensité du signal obtenu est proportionnelle au champ incident à la puissance quatre. Ce raisonnement, soutenu par les modèles analytiques établis aux sections V.1.2 et V.1.3, appuie l'hypothèse d'un signal proportionnel à $\text{Cos}^4(\theta)$.

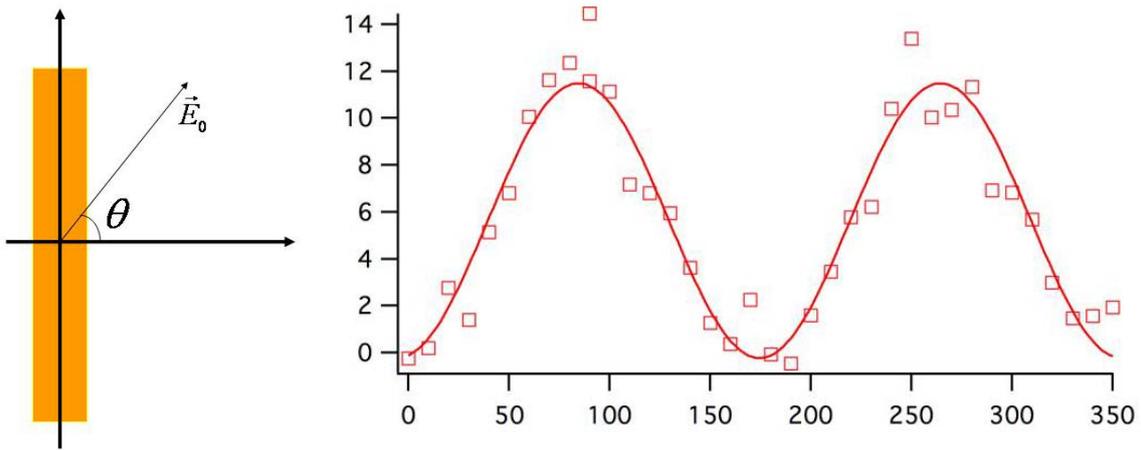


Fig V. 16 : Courbe représentant l'intensité du signal TPL détecté expérimentalement (points) pour un bâtonnet isolé, suivant l'angle de polarisation du champ lumineux incident θ , et ajustée par une fonction de type $\text{Cos}^2(\theta)$ ou $\text{Cos}^4(\theta)$ (courbe en trait plein). L'angle θ est représenté sur la figure de gauche. [10]

Toutefois, certains travaux ont émis l'hypothèse selon laquelle, l'excitation à deux photons soit assimilée à une paire de processus à un photon. Cette proposition sous entend que le signal suive une loi en $\text{Cos}^2(\theta)$. En effet, comme l'a suggéré Okamoto et son équipe, la photoluminescence est émise lorsque les électrons sont près de la surface de Fermi. [10] Les paires d'électron-trou sont créées par un processus séquentiel à un seul photon. Le mécanisme d'excitation peut alors être décrit comme suit. Après éclaircissement, un premier photon excite un électron dans la bande de conduction sp, située en dessous de la surface de Fermi. Ce dernier passe alors dans la bande de conduction au dessus de la surface de Fermi, et un trou est créé. Par la suite, un deuxième photon excite un électron de la bande d vers la bande de conduction sp, où le trou a été créé par le premier photon. Ce faisant, un trou est généré dans la bande d. Finalement une paire d'électron-trou, qui pourra se recombiner et rayonner a été créée.

Les deux fonctions proposées pour modéliser l'intensité du signal TPL perçu, en fonction de l'angle de polarisation incidente, ont des profils extrêmement proches. Pour cette raison, il est difficile de déterminer laquelle correspond le mieux en tant que courbe de tendance. Néanmoins, en nous basant sur les modèles décrits aux sections V.1.2 et V.1.3, nous aurions tendance à privilégier une évolution en $\text{Cos}^4(\theta)$.

V.3.3 Mesures FPA : résultats et simulation

De façon analogue à l'étude TPL réalisée à la section V.3.1, nous avons cherché à évaluer l'échauffement et la température au voisinage d'objets colloïdaux isolés. Il s'agit toujours des bâtonnets d'or de 400nm de long et 20nm de large. Les résultats expérimentaux sont, à

nouveau, comparés aux images thermiques calculées à l'aide du programme FORTRAN-GREEN3D.

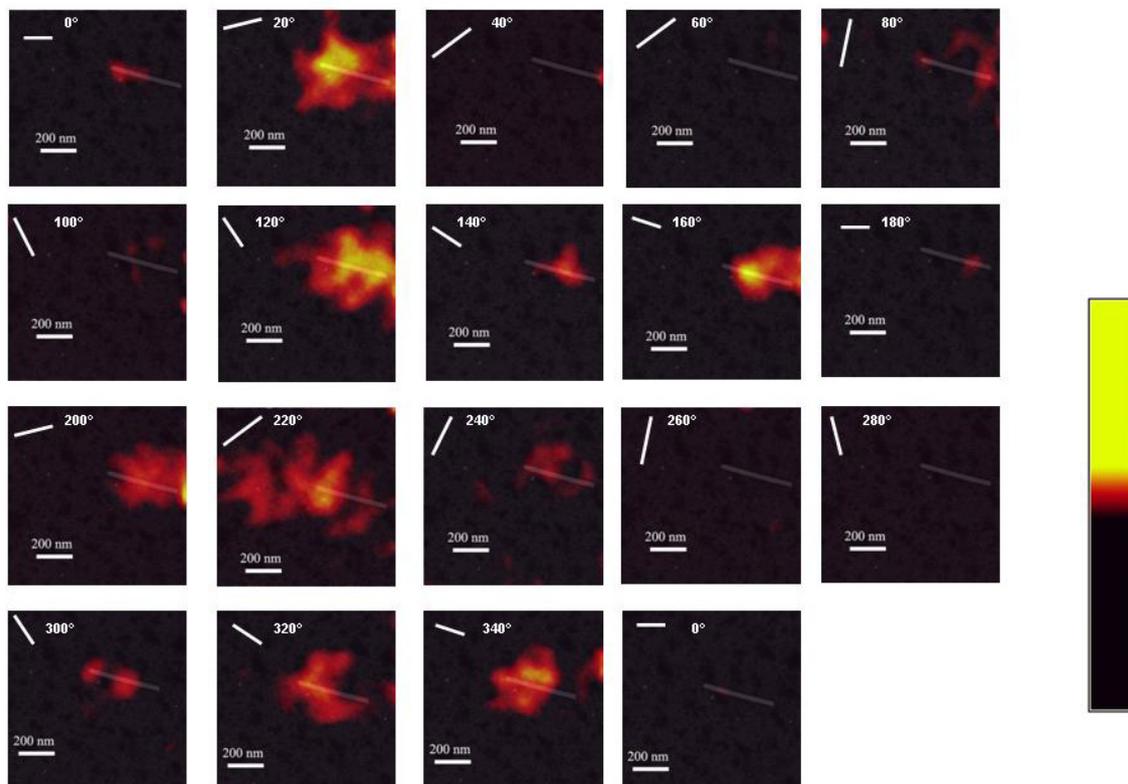


Fig V. 17 : Mesures thermiques effectuées sur un bâtonnet isolé en fonction de la polarisation incidente.

Comme nous l'avons souligné lors de l'approche analytique réalisée aux sections V.1.5 et V.1.6, le dépôt de chaleur dépend de la polarisation du champ électrique incident. L'accroissement de chaleur est d'autant plus intense lorsque la direction de la polarisation incidente est parallèle à l'axe majeur du bâtonnet. Dans le cas où cette dernière est orientée perpendiculairement à l'axe, aucune élévation de température n'est détectée.

Les cartes établies mettent en avant la moins bonne résolution de cette méthode (300-400nm) par rapport à celle obtenue en TPL (200nm). Ce point a déjà été abordé lors de l'étude analytique des deux techniques. Dans les modèles, nous avons mis en évidence l'évolution en $\frac{1}{r}$ suivie par le profil en température au voisinage des objets. Par conséquent, contrairement aux mesures TPL dans lesquelles le signal détecté est pur, les mesures thermiques présentent un phénomène de diffusion. Cet effet implique une plus grande sensibilité du système d'acquisition par rapport à d'éventuels signaux parasites et peut conduire à l'obtention de cartes complexes. Tous ces éléments, ajoutés à un montage non parfaitement optimisé

(premières expériences, dérive du signal), peuvent expliquer les cartes présentées à la figure V.17.

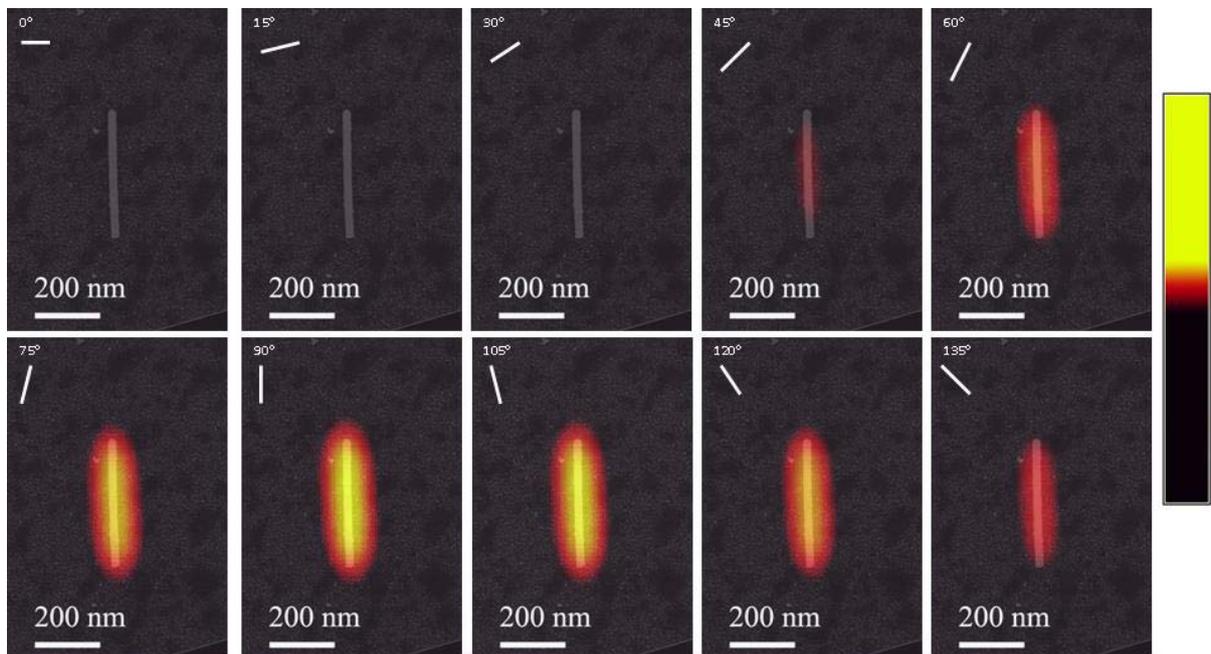


Fig V. 18 : Simulations thermiques effectuées sur un bâtonnet isolé pour différents angles de polarisation.

Le dépôt de chaleur, simulé sur les cartes de la figure V.18, englobe de façon homogène les objets, tout en suivant le profil suggéré à la figure V.11 de la section V.1.5. L'accroissement de température est d'autant plus grand que l'angle entre la polarisation du champ incident et l'axe principal du bâtonnet diminue. Contrairement au cas expérimental, les calculs affichent un signal confiné à l'objet. Cette remarque peut être expliquée par le fait que les modèles établis considèrent le milieu aqueux dans lequel baignent les objets métalliques comme isolé de l'environnement extérieur. Les différences observées entre la théorie et l'expérience pourraient, une fois de plus, être expliquées par les conditions expérimentales qui, contrairement à ce qui est simulé, ne sont pas idéales (dérive, environnement extérieur...).

V.3.4 Etude fine de l'effet de polarisation sur un bâtonnet unique

Une étude de l'intensité du signal FPA, en fonction de l'angle de polarisation, est réalisée.

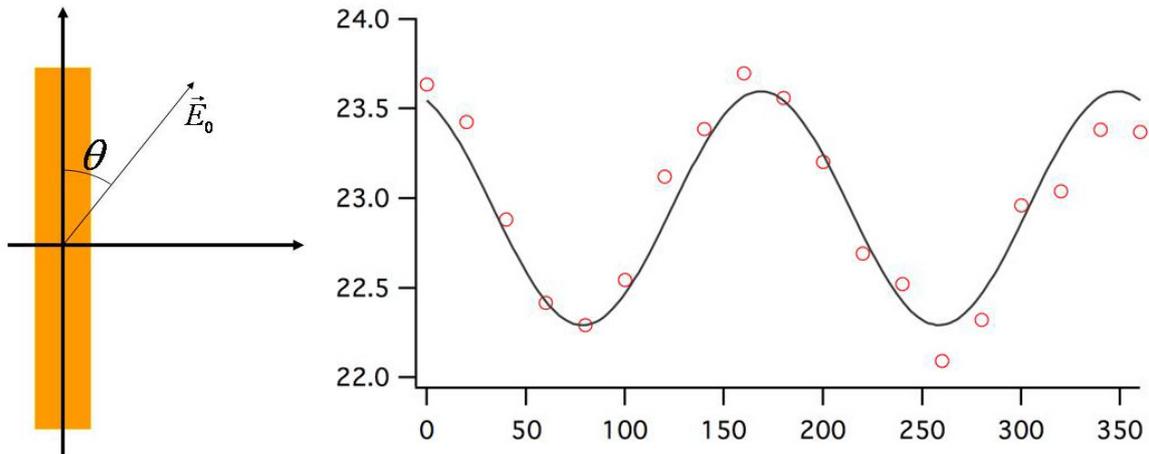


Fig V. 19 : Courbe représentant l'intensité du signal thermique détecté expérimentalement (points) pour un bâtonnet isolé suivant l'angle de polarisation du champ lumineux incident θ , et modélisée par la fonction $\text{Cos}^2(\theta)$ (courbe en trait plein). L'angle θ est représenté sur la figure de gauche.

La courbe obtenue semble indiquer que l'accroissement en température suit une loi en $\text{Cos}^2(\theta)$. Dans l'étude analytique effectuée aux sections V.1.5 et V.1.6, nous avons démontré que la distribution en température était proportionnelle au carré du champ incident. Cette constatation confirme l'évolution en $\text{Cos}^2(\theta)$ observée à la figure V.19.

V.3.5 Comparaison entre des objets isolés colloïdaux et lithographiés

Dans la section V.1.1, nous avons présenté le principe de la méthode TPL. Pour se faire, nous nous sommes appuyés sur des travaux réalisés par R. Quidant et son équipe sur des structures lithographiées. [3] Dans cette partie, nous nous intéressons à leur étude portant sur des bâtonnets d'or. Nous nous appliquerons à comparer les résultats décrits dans l'article avec nos expérimentations, présentées à la section V.3.1.

Les objets utilisés dans les travaux de l'équipe de l'ICFO mesurent 500nm de long, 100 nm de large et ont une épaisseur de 50nm. Le volume, de même que l'aire de ces objets sont donc plus importants que les nôtres.

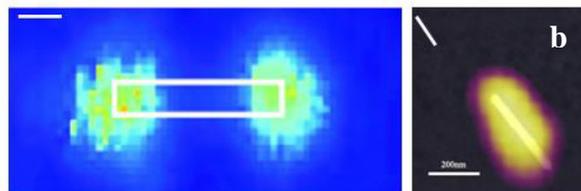


Fig V. 20 : Cartes TPL obtenue pour des bâtonnets éclairés à 730nm suivant une polarisation longitudinale. (a) Bâtonnet lithographié de 500nm de long, 100nm de large et 50 nm d'épaisseur [3] et (b) bâtonnet synthétisé (colloïde) de 400nm de long, 20nm de large et 20 nm d'épaisseur. Image extraite de la référence *Phys. Rev.Lett.*, **101**, 116805 (2008).

En règle générale, les signaux relevés pour les deux types de structures sont assez semblables. Dans l'article, le pic de résonance du mode longitudinal a été observé pour une longueur d'onde de 710nm. Cette valeur est proche de la longueur d'onde de 730nm utilisée pour éclairer leurs structures en TPL. Dans notre étude, l'éclairement a été effectué suivant la même longueur d'onde. En revanche, le pic de résonance du mode longitudinal pour nos colloïdes est plutôt situé autour de 800-900nm (voire au-delà). Par conséquent, même si le mode longitudinal est privilégié, la longueur d'onde excitatrice est moins efficace dans le cas de nos travaux. Cette constatation peut expliquer les différences obtenues entre les deux images, et notamment, le fait que le signal TPL relevé dans l'article soit plus fin et détaillé. Pour finir, nous avons souligné au début de cette partie la différence en dimension existant entre les objets. Dans ce cas, il n'est pas surprenant d'obtenir des cartes qui ne soient pas parfaitement identiques. Nous avons établi une comparaison qualitative entre les deux études. Toutefois, pour parfaire notre analyse, il faudrait également entreprendre une étude quantitative visant à confronter les intensités relevées dans les différents travaux.

En raison de leur cristallinité, une exaltation plus importante du signal est attendue pour les objets colloïdaux. Néanmoins, ceci n'est qu'une supposition et une étude visant à évaluer le rapport signal sur bruit dans chacun des cas serait nécessaire pour parachever cette comparaison. Dans cette optique, des objets strictement comparables seraient nécessaires de façon à estimer rigoureusement les intensités relatives.

V.4 Colloïdes couplés

L'étude de structures assemblées d'objets plasmoniques colloïdaux met en avant la notion de couplage. L'apparition d'un tel phénomène induit un signal qui n'est plus exclusivement dépendant de la polarisation. Les structures simples, composées de quelques objets seulement, sont plus faciles à simuler. Par ailleurs, de tels systèmes permettent, par analogie avec les simulations, de mieux comprendre les phénomènes physiques en jeu.

V.4.1 Résultats

Afin de nous assurer que les phénomènes présentés sont bien dus à un effet de couplage entre les objets, nous avons tenu à vérifier que les cartes obtenues ne soient pas une simple addition du signal détecté pour chacun des objets constituant le groupement.

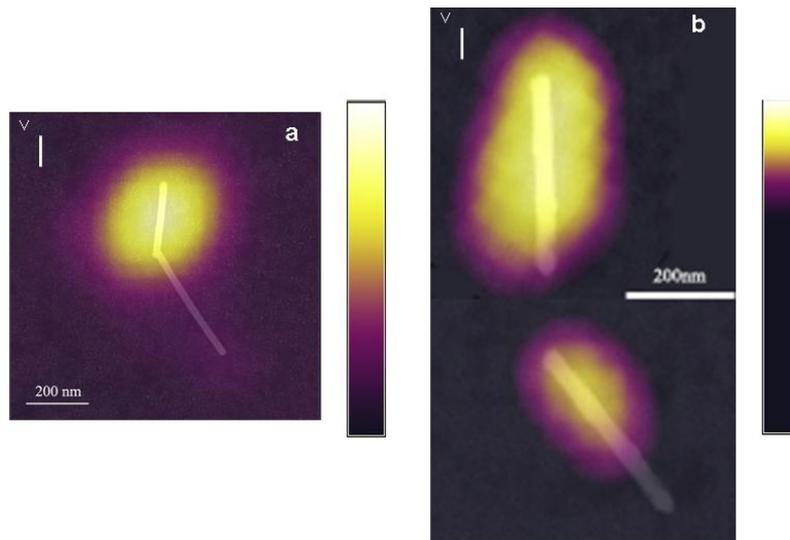


Fig V. 21 : *Signal TPL obtenu avec une polarisation verticale : (A) pour une structure complexe en forme de coude, (B) pour des bâtonnets isolés ayant la même orientation que ceux de la structure complexe.*

La figure V.21 permet de confirmer que le signal détecté résulte du couplage entre les objets. Alors que sur l'image (V.21.a) le signal n'est visible qu'au niveau d'un des bâtonnets, l'image (V.21.b) présente une réponse relativement élevée pour les deux bâtonnets observés séparément. Ces observations soulèvent des questions concernant la superposition des cartes TPL ou FPA avec les images réalisées au microscope électronique à balayage, et plus particulièrement dans le cas d'objets couplés. Une réflexion sur les phénomènes en jeu ainsi que des cartes à grand champs, incluant plusieurs structures, permettent de réduire le degré de liberté de superposition et ainsi d'assurer la pertinence des cartes présentées à ce jour.

V.4.2 Etude de la localisation du signal détecté et son lien avec la polarisation

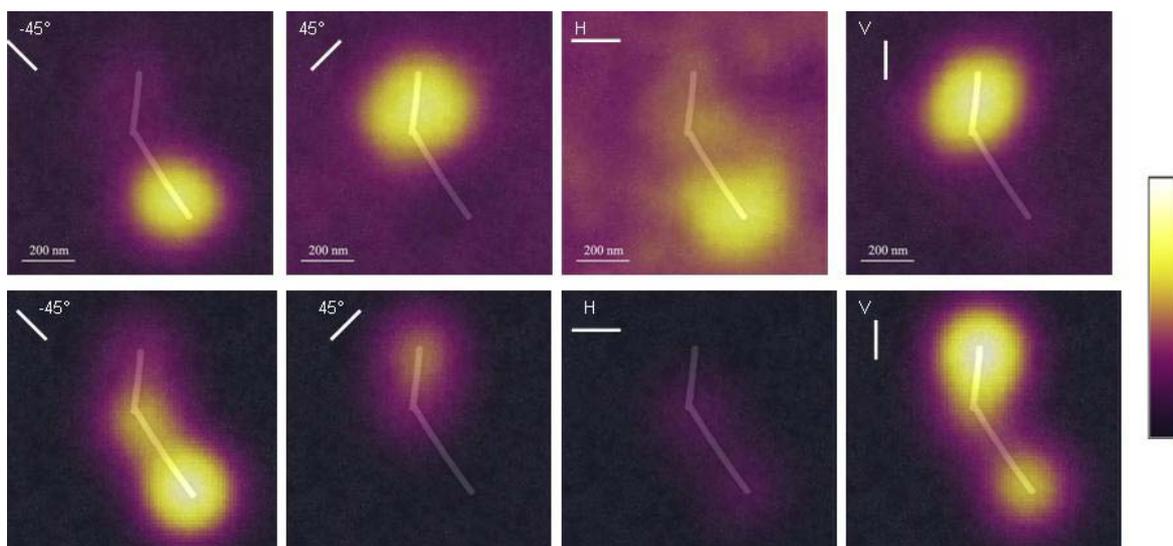


Fig V. 22 : *Mesures expérimentales (ligne du dessus) et théoriques (ligne du dessous) en TPL illustrant l'effet de pointe.*

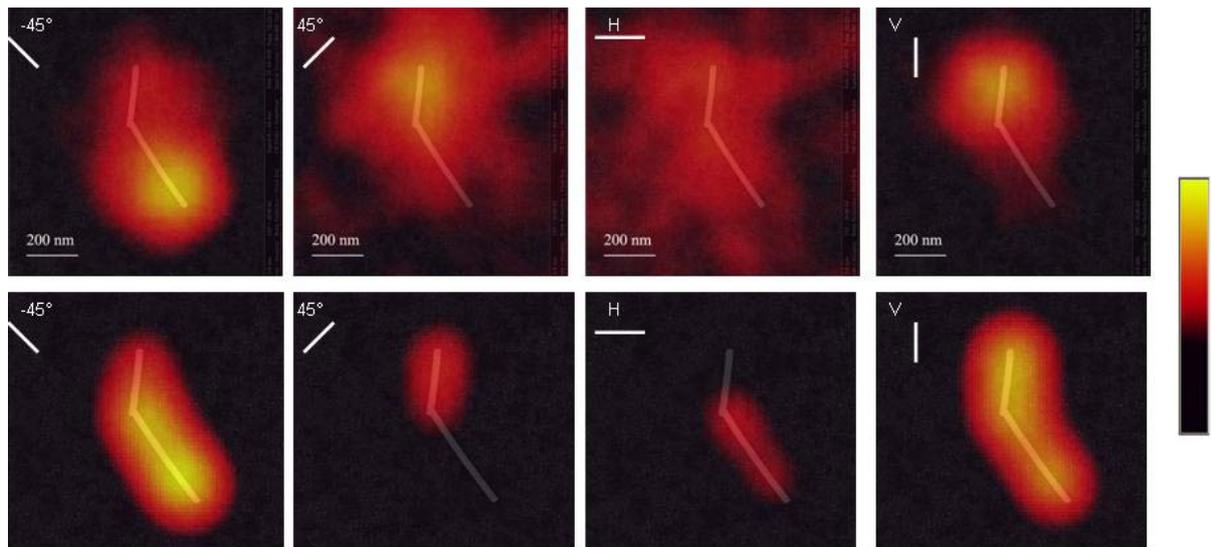


Fig V. 23 : *Mesures expérimentales (ligne du dessus) et théoriques (ligne du dessous) en FPA illustrant l'effet de pointe.*

Les figures V.22 et V.23 présentent les cartes TPL et thermiques obtenues expérimentalement et théoriquement pour un groupement simple constitué de deux bâtonnets couplés. Un confinement du signal au niveau des structures est clairement visible. Des points chauds, issus d'une énergie rayonnée (Fig V.22, TPL) ou dissipée (Fig V.23, FPA), apparaissent à différentes localisations suivant la direction de la polarisation incidente. En règle générale, lorsque l'un des objets est orienté suivant la polarisation, une exaltation de la réponse non linéaire est observée. Un déplacement des points chauds suivant la polarisation incidente est mis en évidence dans la figure ci-dessus. Cette dernière illustre également le bon accord existant entre la théorie et les expériences. Dans la section V.1.7, nous avons clairement établi la différence entre les informations auxquelles les deux techniques donnent accès. Malgré cela, les cartographies TPL et thermiques affichent des localisations et intensités relatives du signal détecté comparables.

Plusieurs points permettent d'expliquer cette constatation. En premier lieu, il est important de souligner la petite dimension des bâtonnets. Une telle morphologie n'est pas idéale pour l'obtention d'un signal détaillé. Prenons par exemple le cas d'un bâtonnet isolé, nous avons déjà montré, lorsque les conditions d'acquisition sont optimisées, que le signal est majoritairement localisé à ses extrémités. Si le bâtonnet présente une dimension longitudinale trop faible en comparaison de l'extension du signal détecté, les deux points chauds se superposent et forment alors une large tâche étendue à tout l'objet. Par ailleurs, comme nous l'avons déjà mentionné à la section précédente (V.3.5), la longueur d'onde d'éclairement n'est pas optimale vis-à-vis de la résonance plasmon des objets. Or, l'étude analytique effectuée pour les deux méthodes a clairement mis en évidence l'importance d'accorder ces deux

longueurs d'onde. Finalement, le lissage du signal en raison de la petite longueur des bâtonnets et la non-optimisation des conditions d'acquisitions permettent d'expliquer l'absence de plus grandes différences entre les deux types de cartographies.

V.4.3 Vers des effets plus complexes

Plus le nombre d'objets impliqués est important, plus les phénomènes de couplage s'avèrent complexes. Dans cette section nous nous intéressons à un groupement constitué de trois bâtonnets couplés. La particularité de cette structure réside dans le fait que deux des bâtonnets se recouvrent.

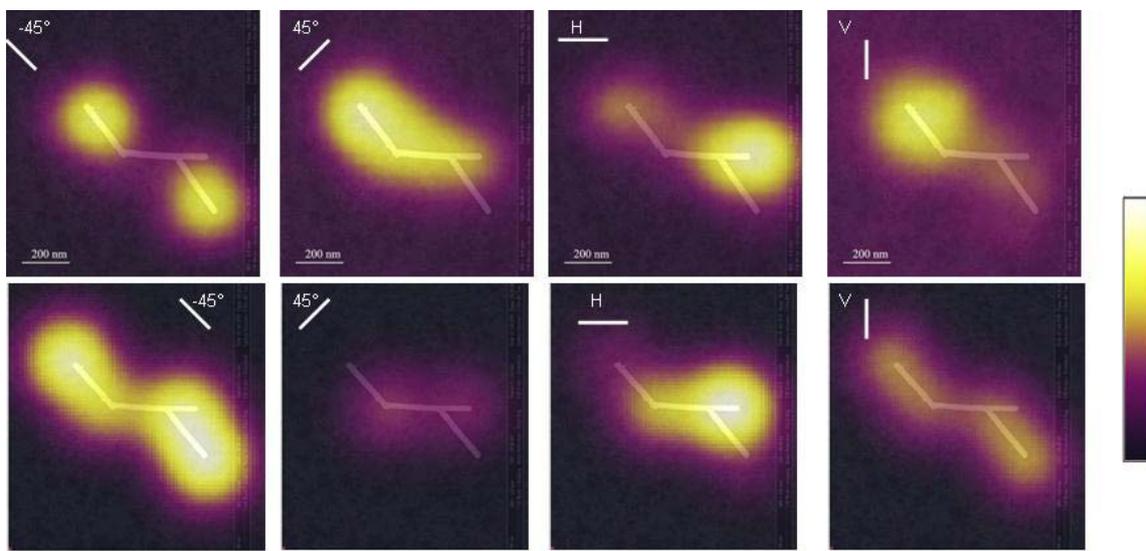


Fig V. 24 : Mesures expérimentales (ligne du dessus) et théoriques (ligne du dessous) en TPL illustrant l'effet de pointe.

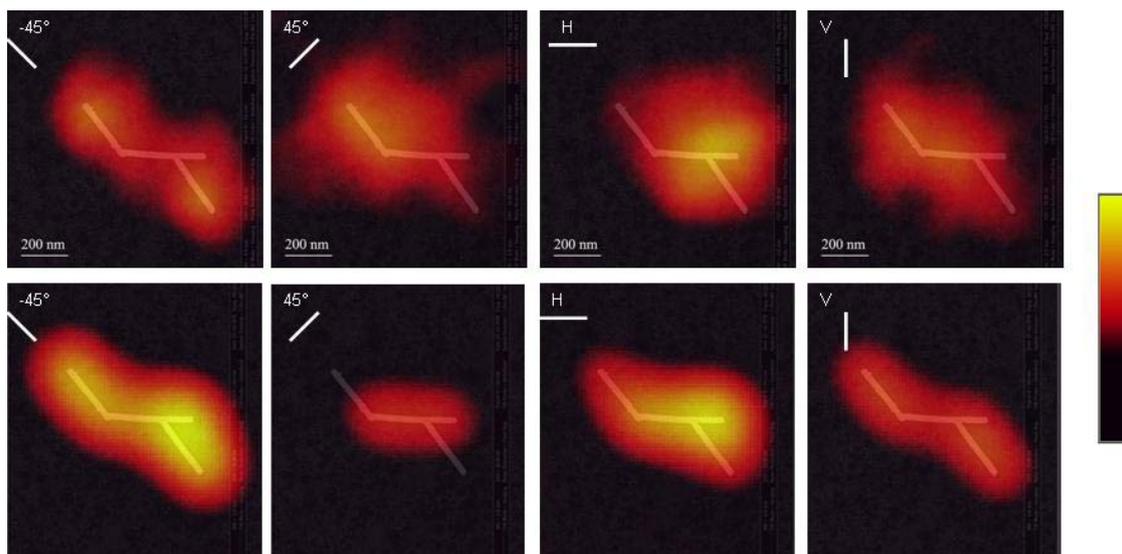


Fig V. 25 : Mesures expérimentales (ligne du dessus) et théoriques (ligne du dessous) en FPA illustrant l'effet de pointe.

Les figures V.24 et V.25 mettent en avant la bonne corrélation qui existe entre les cartes expérimentales et simulées, du moins dans la grande majorité des cas. Des points chauds, localisés ou étendus, sont visibles. Typiquement, l'intensité de la réponse non linéaire est toujours plus importante lorsque l'un des objets est orienté suivant la polarisation du champ électrique optique incident. Dans le cas de la structure étudiée, les différences observées entre les cartes expérimentales ou calculées surviennent pour une polarisation incidente de 45° . Nous avons maintenant clairement établi que la longueur d'onde d'excitation utilisée correspondait au mode longitudinal des bâtonnets. Autrement dit, dans le cas où la polarisation est alignée avec l'un des axes principaux des trois bâtonnets (-45°), le signal perçu est maximisé. En revanche, à 45° , la direction de la polarisation n'est alignée avec aucun axe majeur des objets. Au contraire, elle est dirigée perpendiculairement à ces derniers. Cette constatation est en bonne cohérence avec les cartes de simulations, lesquelles affichent un signal faible. Expérimentalement une exaltation de la réponse non linéaire est observée, impliquant l'existence de phénomènes plus complexes, non résolus par les calculs. Plusieurs hypothèses ont été posées pour expliquer cette exaltation. La présence de CTAB ou de matière organique entre les bâtonnets induisant un espace et/ou un changement d'indice optique a été soulevée. Des simulations en ce sens ont été réalisées et ont montré qu'un changement d'indice de la structure, au même titre qu'un espace de 2nm à 6nm entre les objets, n'induit pas de changement au niveau du signal calculé. Un effet d'antenne verticale a alors été suggéré. Un tel phénomène a été observé plus d'une fois expérimentalement. Sa compréhension constituera l'objet d'une réflexion plus approfondie au bilan sur les deux méthodes (V.4.5).

V.4.4 Extension du signal avec la polarisation

Au-delà de quatre bâtonnets, il est difficile de réaliser des simulations. Les cartes obtenues pour de telles structures, comme la "louche" exposée à la figure V.26, amènent cependant à certaines réflexions. Cette fois-ci, les points chauds détectés en TPL et l'accroissement en température relevé par imagerie thermiques sont situés dans des régions différentes de la structure.

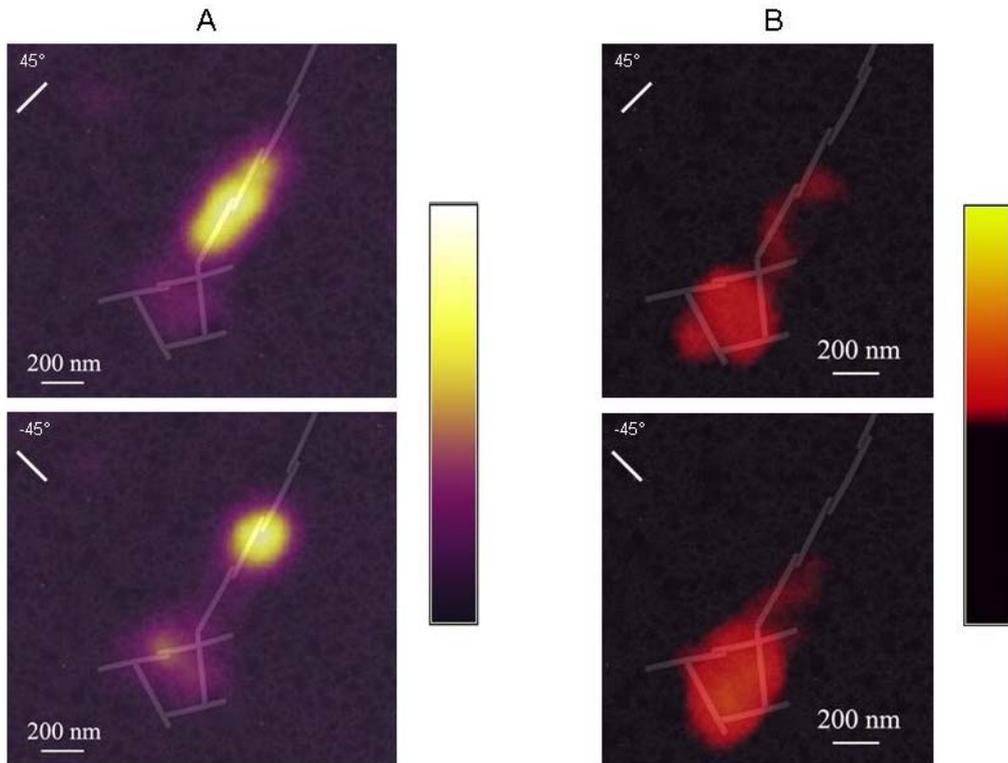


Fig V. 26 : Mesures expérimentales (A) TPL et (B) FPA pour une structure complexe.

Au niveau de la "queue", les bâtonnets sont agencés en quinconces, parallèlement les uns aux autres. Dans cette région, les images TPL présentent une extension ou une localisation du signal en fonction de la polarisation du champ électrique optique incident. En imagerie thermique, le dépôt de chaleur est uniquement observé pour une des deux polarisations présentées (45°). Il est à noter que l'élévation en température est assez faible, relativement à l'intensité du signal perçu en TPL.

En TPL, la boucle formée par les bâtonnets n'induit pas, ou très peu (jonction des deux bâtonnets parallèles), d'exaltation de la réponse non linéaire optique. En revanche, sur les cartes en température, la boucle constitue une région de localisation de la chaleur. Autrement dit, un tel agencement des objets caractérise un lieu de circulation des courants.

V.4.5 Bilan TPL/FPA

Comme annoncé lors de l'étude analytique pour les deux techniques, la résolution sur les images TPL (200 nm), est bien meilleure que sur celles thermiques (300-400nm). Les cartographies obtenues à partir de l'une ou l'autre des deux méthodes, ont permis d'accéder à différentes informations et on mis en évidence divers phénomènes. Dans le cas de structures couplées simples, constituées de bâtonnets, l'agencement de ces derniers s'est avéré crucial. Dans ce bilan, nous tenterons de broser un rapide inventaire des effets observés. Nous nous

efforcerons d'expliquer l'origine de tels phénomènes, ou du moins l'interprétation que nous en avons à ce jour.

Lorsqu'un des objets est aligné suivant la polarisation incidente, une exaltation de la réponse non linéaire est détectée. Par ailleurs, pour une distance suffisamment petite entre deux objets, et lorsque l'un d'eux est orienté suivant la direction de la polarisation incidente, une forte amplification de l'intensité du signal est perçue. L'observation du couplage entre les objets a mis en évidence deux configurations particulières : les pointes et les antennes. Lorsque les bâtonnets sont disposés de manière à former une pointe ou un « V », comme illustré à la figure V.27, nous avons constaté une concentration de l'intensité du signal. Cet effet semble s'amplifier lorsque la polarisation a une direction s'approchant de la bissectrice de l'angle formé par les bâtonnets. Le second effet observé, que nous avons assimilé à un effet d'antenne, est illustré à la figure V.28. Lorsque deux bâtonnets ont la même direction mais ne sont pas alignés (écart de quelques nanomètres), et que la direction de la polarisation incidente leur est perpendiculaire, une forte amplification du signal est visible. Un effet similaire a été rencontré lorsque les deux bâtonnets se chevauchent (Fig V.24 et V.25 de la section V.4.3).

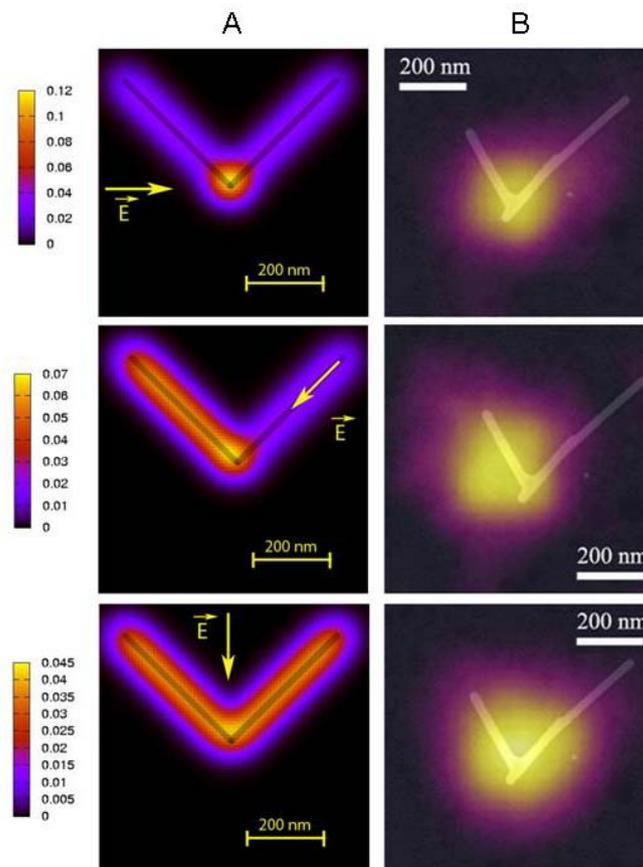


Fig V. 27 : Mesures TPL (A) théoriques et (B) expérimentales illustrant l'effet de pointe.

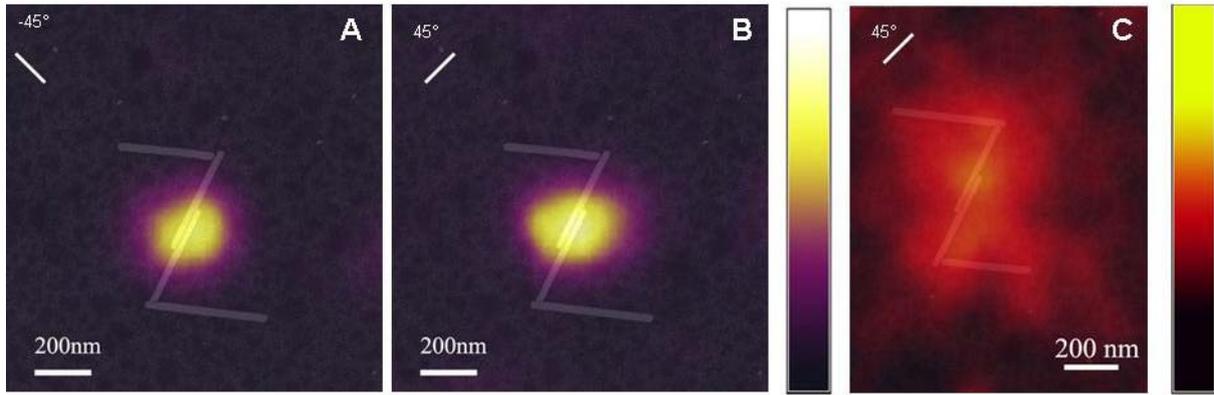


Fig V. 28 : Mesures (A, B) TPL et (C) thermiques illustrant l'effet d'antenne et de couplage.

La figure V.28.A illustre l'effet d'antenne. Singulièrement, les images V.28.B et V.28.C affichent un signal au niveau de l'antenne, alors que la polarisation appliquée devrait plutôt favoriser l'effet de pointe. Il est possible que le couplage des bâtonnets ait induit un décalage spectral rapprochant cette structure couplée de la résonance par rapport à la longueur d'onde utilisée pour les mesures. Dans ce cas, l'exaltation du champ expliquerait la concentration du signal dans cette région. Par ailleurs, la moins bonne résolution du signal thermique explique l'aspect plus "diffus" observé sur les images. Alors que pour les deux images le signal prédomine au niveau de l'antenne, il est évident que l'énergie rayonnée est autrement plus intense que la chaleur déposée. Il semblerait donc que les antennes ne "chauffent" pas.

Nous avons montré que pour une certaine organisation des bâtonnets, une direction particulière de la polarisation du champ électrique optique incident pouvait conduire à la localisation ou à l'extension du signal détecté. En outre, à la section V.4.3, nous avons souligné que cet effet n'était pas traduit par les simulations. En effet, le modèle établi ne donne qu'une analyse partielle des phénomènes en jeu. Ceci est certainement dû à une simplification dans laquelle seuls les premiers termes de la réponse non linéaire de l'or ont été pris en compte. En s'appuyant sur de précédents articles, [11] une équation plus complète de la réponse non linéaire de l'or établie à la section V.1.2 (équation V.5) peut être donnée :

$$\begin{aligned} \bar{\mu}^{(2)}(\omega_1, \omega_1) = & \frac{1}{2} {}^1\chi^{1+1}(\omega_1, \omega_1) : \vec{E}(\omega_1)\vec{E}(\omega_1) \\ & + \frac{1}{6} \left\{ \left({}^1\chi^{1+2}(\omega_1, \omega_1) : \vec{\nabla}\vec{E}(\omega_1)\vec{E}(\omega_1) \right) + \left({}^1\chi^{2+1}(\omega_1, \omega_1) : \vec{E}(\omega_1)\vec{\nabla}\vec{E}(\omega_1) \right) \right\} \end{aligned} \quad (V.46)$$

où ${}^1\chi^{1+1}$ est un tenseur d'ordre trois caractérisant le processus d'absorption à deux photons et ω_1 représente la fréquence du laser. Les tenseurs de rang quatre ${}^1\chi^{1+2}$ et ${}^1\chi^{2+1}$ symbolisent la réponse non linéaire de l'or à un champ et un gradient de champ.

L'équation (V.46) met en évidence l'existence de phénomènes non linéaires d'ordre deux plus complexes. En s'appuyant sur cette nouvelle expression, l'hypothèse avancée pour résoudre l'effet observé est la présence de gradient de champ local $\vec{\nabla}\vec{E}(\mathbf{r}_i, \omega_i)$, en chaque point \mathbf{r}_i de la matière.

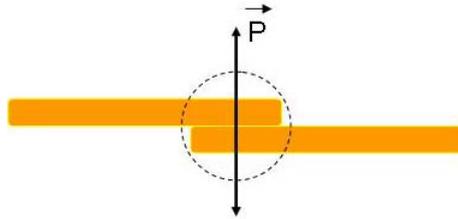


Fig V. 29 : Schéma illustrant la configuration en antenne.

Dans la configuration en antenne, décrite par le schéma ci-dessus, l'exaltation de la réponse non linéaire optique résulte de l'augmentation du gradient de champ au niveau de l'antenne (zone en pointillée sur le schéma). Cette augmentation se traduit par un signal global, lequel viendrait s'ajouter au signal détecté dans la carte simulée.

V.5. Structures complexes (PNN)

Dans cette partie, les structures observées sont des réseaux de chaînes constituées de nanoparticules.

V.5.1 Structures agrégées

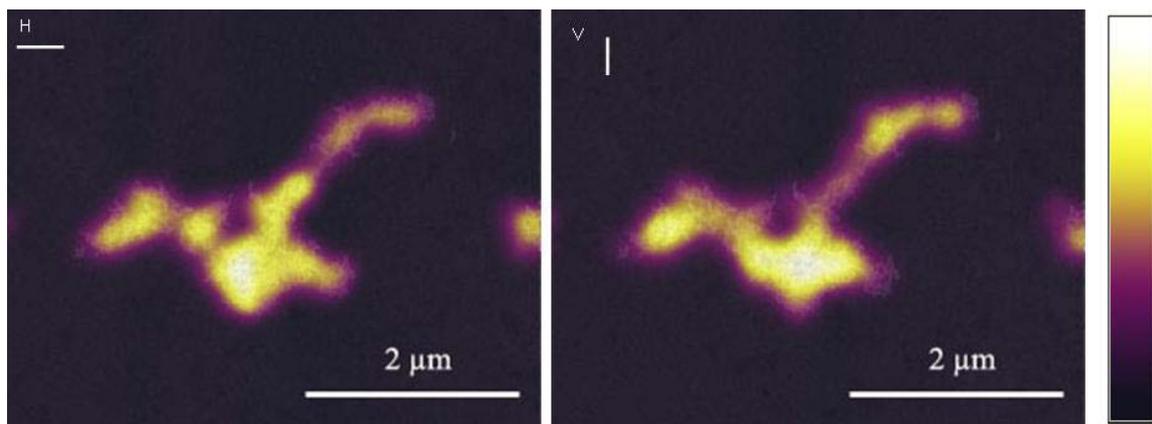


Fig V. 30 : Mesures TPL d'une structure complexe formée de nanoparticules agrégées suivant la polarisation horizontale et verticale.

La figure V.30 décrit les cartes obtenues en TPL dans le cas de groupements complexes et agrégés. Pour de telles structures, le signal ne dépend quasiment plus de la polarisation incidente mais uniquement de la densité de matériel détecté. Dans le cas de structures de

moindre dimension, formées d'empilement d'objets, un signal "globulaire" d'intensité homogène, et totalement indépendant de la polarisation, est détecté.

Nous avons succinctement présenté les résultats obtenus pour des structures agrégées. Dans la section suivante, nous nous intéresserons au cas de structures complexes monocouches et monoparticulaires.

V.5.2 Structures monoparticulaires et monocouches

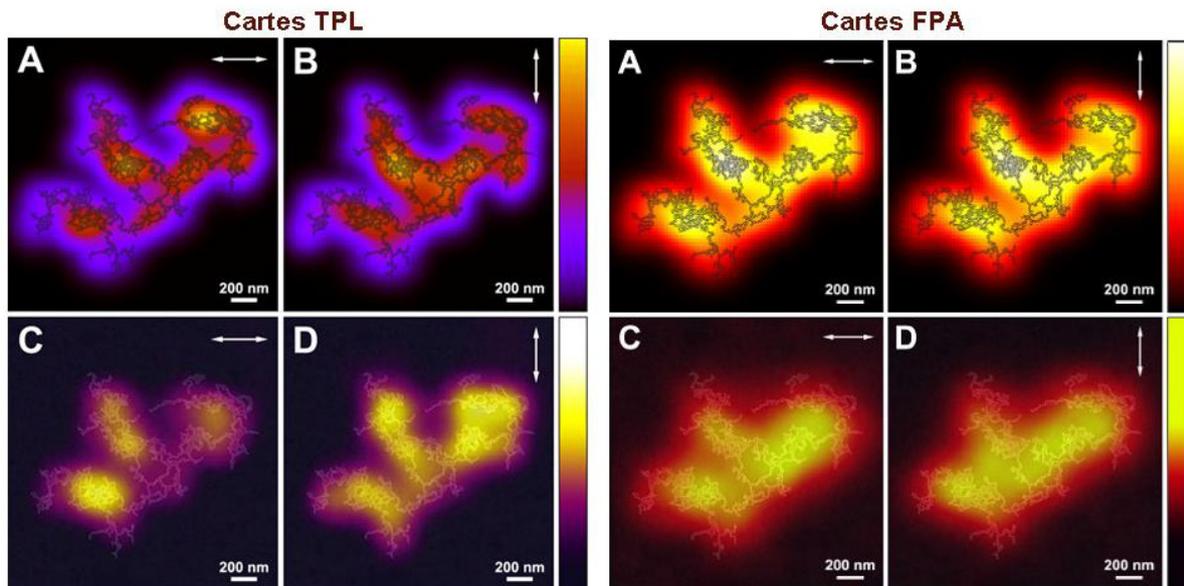


Fig V. 31 : *Mesures TPL et thermiques (A-B) théoriques et (C-D) expérimentales dans le cas de structures complexes composées de nanoparticules assemblées.*

La figure V.31 présente les cartes théoriques et expérimentales, obtenues à partir des deux méthodes de caractérisation, dans le cas de réseaux monoparticulaires et monocouches de chaînes de particules. Les images acquises en TPL mettent en avant une exaltation de la réponse non linéaire sous la forme de points chauds plus ou moins étendus et dont la localisation dépend directement de la direction de la polarisation incidente. Sur les cartes thermiques, la position du dépôt de chaleur semble peu varier suivant la direction de la polarisation du champ électromagnétique incident. Typiquement, l'accroissement en température englobe la totalité de la structure. Seule la quantité de chaleur déposée est affectée par ce paramètre. Les structures étudiées semblent donc concentrer la chaleur.

Les groupements observés étant relativement complexes, il est difficile de déterminer intuitivement la localisation des points chauds. Les simulations constituent alors un outil indispensable pour la confrontation et la compréhension de nos résultats expérimentaux. La complexité des structures entraîne une perte d'anisotropie. Par conséquent, le signal obtenu est moyenné. Dans une telle configuration, les gradients de champ sont relativement faibles.

L'absence de ce phénomène explique la bonne corrélation entre les cartes simulées et celles expérimentales (Fig V.31).

V.6 Bilan

Dans le chapitre IV, nous avons mis en évidence la complexité de la photomigration, utilisée pour caractériser le champ proche optique, et la nécessité de recourir à de nouvelles méthodes. Notre choix s'est porté sur deux techniques en "champ lointain", basées sur le balayage par une sonde dite virtuelle : des mesures de photoluminescence à deux photons (TPL) et l'enregistrement de cartes de température au voisinage de l'échantillon (technique FPA).

Après avoir décrit le principe de ces deux méthodes en nous appuyant sur des modèles analytiques simples, nous avons présenté nos résultats expérimentaux. Ces derniers, confrontés aux cartes simulées, ont été interprétés et nous ont permis de mettre en relief des phénomènes physiques issus du couplage. La forte dépendance existant entre la localisation des points chauds, résultants d'effets de couplage fort entre les divers objets et l'orientation de la polarisation du champ électrique incident, a clairement été établie. Enfin, à la section V.1.7, nous avons mis en avant les informations obtenues à l'aide de l'une ou l'autre des deux techniques ainsi que leurs différences.

Différentes réponses ont pu être observées, en fonction des objets plasmoniques utilisés et de leur organisation. Les particules assemblées en réseaux de chaînes se sont révélées d'excellentes sources de chaleur. Par conséquent, ces structures semblent plus adaptées au dépôt de chaleur et pourraient s'avérer utiles en biologies et/ou médecine. L'une des applications directe de cette propriété en médecine, et plus précisément en oncologie, est le traitement par hyperthermie. [12-14] De nombreuses études ont montré qu'il était aujourd'hui possible de synthétiser des objets d'or ayant une résonance plasmon située dans le proche infrarouge [15] et fonctionnalisés de façon à se fixer sélectivement sur une tumeur cancéreuse. [16] Une illumination conséquente dans le proche infrarouge et à la résonance plasmonique des structures permettrait d'induire un échauffement local à même d'endommager sérieusement une tumeur sans affecter les tissus environnants. La figure V.32 illustre le principe du traitement par hyperthermie avec réduction de la tumeur après éclairage. Dans le cas où cet échauffement ne détruirait pas la tumeur, il permettrait au moins de favoriser la chimio ou radiothérapie sans avoir à augmenter les doses et ainsi de limiter les effets secondaires de ces thérapies. Par ailleurs, l'échauffement induit permettrait

de repérer l'emplacement de la tumeur et d'évaluer la taille de celle-ci en fonction de la quantité de chaleur relevée.

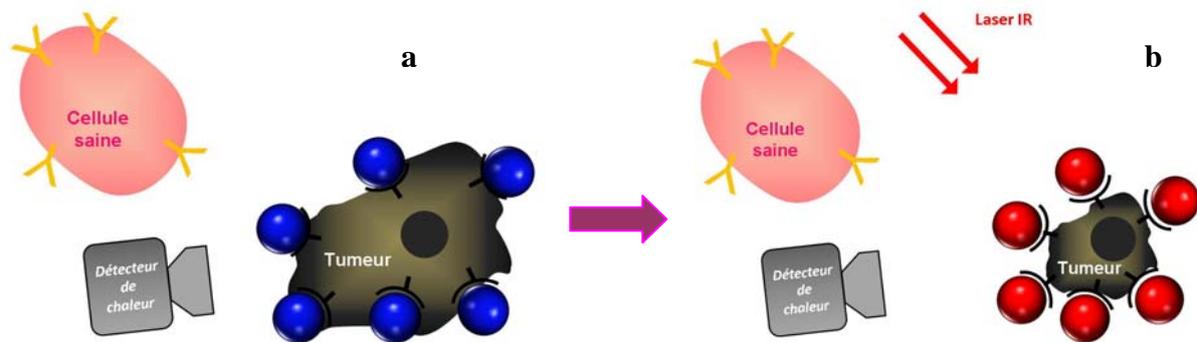


Fig V. 32 : Schéma du principe de l'hyperthermie (a) avant et (b) après irradiation des particules.

Il est à noter que ce traitement est également possible avec des particules magnétiques et en plongeant le patient dans un champ magnétique haute-fréquence (entre 100 kHz et 10 mT). [17-19]

Nous avons présenté les applications possibles des structures constituées de particules, nous nous intéressons à présent aux structures formées de bâtonnets. Nous avons mis en évidence leur capacité à fortement localiser ou au contraire étendre le signal, en fonction de l'orientation de la polarisation incidente. Pour cette raison, ces objets semblent propices au transport d'information. Récemment des études ont montré l'émission de lumière au travers de nanofils d'argent, utilisés comme guide d'ondes couplés à des circuits hybrides, [20] ou simplement déposés sur une surface diélectrique [21]. Toutefois, une telle application nécessite, au préalable, de mettre en place des méthodes plus fines d'assemblage des objets, de façon à contrôler précisément l'agencement final de la structure. E. Kumacheva et son équipe ont déjà mis au point des méthodes permettant l'assemblage des bâtonnets en chaînes ou dans d'autres conformations, de façon bien contrôlée. [22,23] Toujours dans le cas de structures constituées de bâtonnets, nous avons souligné des différences entre l'expérience et la théorie, pour certaines directions de la polarisation incidente. Nous avons noté que ces différences surviennent pour une configuration particulière, illustrée à la figure V.29. Les objets couplés sont parallèles, mais non alignés, et sont illuminés suivant une polarisation orientée perpendiculairement à au moins un des axes principaux des bâtonnets constituant le groupement. Dans la mesure où l'excitation est considérée comme privilégiant le mode longitudinal, une polarisation transverse ne devrait pas entraîner de réponse de la part des structures. Expérimentalement, cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée et une exaltation de la réponse non linéaire a été plus d'une fois observée à la jonction entre les deux objets. Ces

différences proviennent de phénomènes complexes liés à la réponse non linéaire d'ordre deux de l'or. Nous avons suggéré l'augmentation du gradient du champ local $\vec{\nabla}\vec{E}(\mathbf{r}_i, \omega_i)$ au niveau des antennes, ce dernier n'étant pas modélisé par le programme FORTRAN-GREEN3D. Une amélioration des modèles établis serait donc de prendre en compte cet effet. Dans ce cas là, la modélisation serait plus fidèle, même si beaucoup plus complexe à mettre en place.

V.7 Références

- [1] Beversluis, M.R., Bouhelier, A., Novotny, L., Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Physical Review B* **68** (11), 115433 (2003).
- [2] Ghenuche, P., et al., Mode mapping of plasmonic stars using TPL microscopy. *New Journal of Physics* **10** (10), 105013 (2008).
- [3] Ghenuche, P., Cherukulappurath, S., Taminiau, T.H., van Hulst, N.F. *et al.*, Spectroscopic Mode Mapping of Resonant Plasmon Nanoantennas. *Physical Review Letters* **101** (11), 116805 (2008).
- [4] ten Bloemendal, D., Ghenuche, P., Quidant, R., Cormack, I. *et al.*, Local Field Spectroscopy of Metal Dimers by TPL Microscopy. *Plasmonics* **1** (1), 41-44-44 (2006).
- [5] Landau, L., Lifchitz, E., Electrodynamics of Continuous Media. *Editions MIR* **8** (1990).
- [6] Baffou, G., Kreuzer, M.P., Kulzer, F., Quidant, R., Temperature mapping near plasmonic nanostructures using fluorescence polarization anisotropy. *Optics Express* **17** (5), 3291-3298 (2009).
- [7] Chen, Y.M., Pearlstein, A.J., Viscosity-temperature correlation for glycerol-water solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **26** (8), 1670-1672 (1987).
- [8] Baffou, G., Quidant, R., Girard, C., Heat generation in plasmonic nanostructures: Influence of morphology. *Applied Physics Letters* **94** (15), 153109-153103 (2009).
- [9] Baffou, G., Girard, C., Quidant, R., Mapping Heat Origin in Plasmonic Structures. *Physical Review Letters* **104** (13), 136805 (2010).
- [10] Imura, K., Nagahara, T., Okamoto, H., Near-Field Two-Photon-Induced Photoluminescence from Single Gold Nanorods and Imaging of Plasmon Modes. *The Journal of Physical Chemistry B* **109** (27), 13214-13220 (2005).
- [11] Girard, C., Galatry, L., The second-order polarizability of a spherical system near a metal surface. *Surface Science* **154** (1), 254-266 (1985).

- [12] Gobin, A.M., Lee, M.H., Halas, N.J., James, W.D. *et al.*, Near-Infrared Resonant Nanoshells for Combined Optical Imaging and Photothermal Cancer Therapy. *Nano Letters* **7** (7), 1929-1934 (2007).
- [13] Hauck, T.S., Jennings, T.L., Yatsenko, T., Kumaradas, J.C. *et al.*, Enhancing the Toxicity of Cancer Chemotherapeutics with Gold Nanorod Hyperthermia. *Advanced Materials* **20** (20), 3832-3838 (2008).
- [14] Pissuwan, D., Valenzuela, S.M., Cortie, M.B., Therapeutic possibilities of plasmonically heated gold nanoparticles. *Trends in Biotechnology* **24** (2), 62-67 (2006).
- [15] Van de Broek, B., Frederix, F., Bonroy, K., Jans, H. *et al.*, Shape-controlled synthesis of NIR absorbing branched gold nanoparticles and morphology stabilization with alkanethiols. *Nanotechnology* **22** (1), 015601 (2011).
- [16] Gu, F.X., Karnik, R., Wang, A.Z., Alexis, F. *et al.*, Targeted nanoparticles for cancer therapy. *Nano Today* **2** (3), 14-21 (2007).
- [17] Lacroix, L.-M., Carrey, J., Respaud, M., A frequency-adjustable electromagnet for hyperthermia measurements on magnetic nanoparticles. **79**, 093909 (2008).
- [18] Lacroix, L.-M., Malaki, R.B., Carrey, J., Lachaize, S. *et al.*, Magnetic hyperthermia in single-domain monodisperse FeCo nanoparticles: Evidences for Stoner-Wohlfarth behavior and large losses. **105**, 023911 (2009).
- [19] Mehdaoui, B., Meffre, A., Lacroix, L.M., Carrey, J. *et al.*, Large specific absorption rates in the magnetic hyperthermia properties of metallic iron nanocubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322** (19), L49-L52 (2010).
- [20] Guo, X., Qiu, M., Bao, J., Wiley, B.J. *et al.*, Direct Coupling of Plasmonic and Photonic Nanowires for Hybrid Nanophotonic Components and Circuits. *Nano Letters* **9** (12), 4515-4519 (2009).
- [21] Shegai, T., Miljković, V.D., Bao, K., Xu, H. *et al.*, Unidirectional Broadband Light Emission from Supported Plasmonic Nanowires. *Nano Letters* **11** (2), 706-711 (2011).
- [22] Fava, D., Nie, Z., Winnik, M.A., Kumacheva, E., Evolution of Self-Assembled Structures of Polymer-Terminated Gold Nanorods in Selective Solvents. *Advanced Materials* **20** (22), 4318-4322 (2008).
- [23] Nie, Z., Fava, D., Kumacheva, E., Zou, S. *et al.*, Self-assembly of metal-polymer analogues of amphiphilic triblock copolymers. *Nature Materials* **6** (8), 609-614 (2007).

Conclusion

L'objectif principal de ce travail de thèse a été d'étudier les propriétés optiques de nanostructures plasmoniques auto-assemblées, composées principalement de réseaux étendus de chaînes de nanoparticules d'or.

Les superstructures ont été fabriquées à partir d'une méthode développée en 2005 par S. Lin, à l'université de Bristol. Après l'avoir décrite et avoir détaillé le mécanisme de formation des chaînes dans le **chapitre II**, nous avons cherché à optimiser la topologie des objets au moyen de deux facteurs, l'environnement diélectrique du milieu ambiant et la température. Ces tentatives se sont avérées infructueuses et, finalement, le protocole initial a été conservé. Durant ce travail de thèse, d'autres objets ont également été utilisés : des

nanobâtonnets et des nanoprismes d'or. Alors que les prismes ont seulement été caractérisés au moyen de la photomigration moléculaire, les bâtonnets ont été utilisés sous forme d'entité unique en photomigration ou couplés en surface pour être observés en TPL et en FPA.

Comme cela a été montré dans le **chapitre III**, la caractérisation optique des objets nécessite leur dépôt sur un substrat solide. Dans le cas des objets isolés (nanoprismes et nanobâtonnets) cette étape n'a pas constitué de réel problème. En revanche, notre défi a été de contrôler le dépôt des réseaux sur des substrats de silice. Différents traitements du substrat ont été testés. Un dépôt par chimisorption s'est révélé être le plus efficace. Suivant cette approche, les interactions électrostatiques (fortes) entre un substrat rendu cationique et des réseaux constitués de particules anioniques ont été privilégiées. Deux techniques ont été développées et ont permis d'obtenir deux topologies différentes exploitables pour la caractérisation en champ proche. L'immersion du substrat dans une solution de soude produit en surface des réseaux monoparticulaires et monocouches, étendus sur plusieurs micromètres. L'augmentation de la densité de charge par greffage d'une monocouche d'ammonium, lors de la fonctionnalisation à l'APTES en phase liquide, induit un morcellement des structures. Un contrôle du temps d'immersion, autrement dit de la quantité de charge et de la densité de la monocouche greffée, offre la possibilité de maîtriser la fragmentation et donc la longueur des segments. Alors que les premiers objets seront privilégiés pour l'étude du confinement et de l'exaltation du champ proche, les seconds, plus simples, seront utiles pour la simulation de cartes d'intensité du champ proche optique.

Une fois les objets et leur dépôt maîtrisés, nous nous sommes intéressés à la caractérisation du champ proche optique en leur voisinage. Trois techniques ont été appliquées à nos objets :

(i) Une méthode indirecte, reposant sur la photomigration d'un film moléculaire constitué de photochromes, a tout d'abord été utilisée et décrite au **chapitre IV**. L'application de cette technique à des structures lithographiées, lors d'une irradiation suivant le mode s, a mis en évidence un phénomène d'interférence entre le faisceau incident et les objets agissant comme des antennes. Un modèle analytique a confirmé les résultats obtenus expérimentalement. Nos expériences ont révélé une sensibilité du film à la polarisation (motifs orientés suivant la polarisation dans le plan) et ont permis une meilleure compréhension du mécanisme de photomigration. L'irradiation suivant le mode s d'objets colloïdaux a suggéré la possibilité de contrôler la répartition spatiale du champ suivant la longueur d'onde appliquée (excitation de nouveaux modes). Le phénomène d'interférence est toujours visible avec ces objets. Enfin, une irradiation suivant le mode p a permis l'élimination

des franges, du moins à large échelle. Malgré quelques difficultés dues à la cristallisation du film suivant ce mode de polarisation, des résultats ont été obtenus pour un bâtonnet d'or. Ils ont mis en évidence une exaltation et un confinement latéral du champ au dessus de l'objet. Cette observation s'est avérée en bon accord avec notre interprétation du mécanisme de photomigration. Toutefois, les cartes obtenues pour les réseaux branchés de nanoparticules se sont révélées relativement complexes et difficiles à interpréter.

(ii) et (iii) Des méthodes de microscopie confocale, dites à sonde virtuelle, ont alors été utilisées afin de compléter notre étude. Il s'agit de la photoluminescence à deux photons (TPL) et de l'anisotropie de polarisation de fluorescence (FPA), décrites au **chapitre V**. L'intérêt de telles techniques repose sur leur affranchissement vis-à-vis d'une pointe de balayage du système. La technique de FPA, appliquée aux réseaux de particules, a montré leur capacité à déposer la chaleur. Ces observations ont conduit à suggérer leur application dans le domaine médical avec notamment le traitement par hyperthermie. Le couplage aléatoire des bâtonnets à la surface des échantillons a montré, à partir de la TPL, la possibilité de localiser ou au contraire d'étendre le signal. Une telle propriété est très recherchée dans le domaine du transport de l'information optique. En revanche, pour de telles applications, un meilleur contrôle de l'organisation des bâtonnets en surface serait nécessaire. Par conséquent, un travail d'auto-assemblage en chimie est nécessaire. En outre, ces expériences ont mis en évidence l'intérêt du couplage entre les plasmons localisés. Aussi la synthèse d'autres objets aux caractéristiques spécifiques (par exemple objets cœur-coquille) et leur assemblage est plus que souhaitable. De nouveaux systèmes permettraient de compléter cette étude et d'étendre les applications possibles.

