HAL
open science

Etude par luminescence à deux photons des propriétés plasmoniques de nano-objets uniques métalliques ou hybrides

Céline Molinaro

To cite this version:

Céline Molinaro. Etude par luminescence à deux photons des propriétés plasmoniques de nano-objets uniques métalliques ou hybrides. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Saclay (COmUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS321 . tel-01900352

HAL Id: tel-01900352

https://theses.hal.science/tel-01900352

Submitted on 22 Oct 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.

NNT : 2016SACLS321

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
L'UNIVERSITE PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE N°572
Ecole Doctorale Ondes et Matière

Spécialité de doctorat : Nanophysique

Par

Mme Céline Molinaro

Etude par luminescence à deux photons des propriétés plasmoniques de nano-objets uniques métalliques ou hybrides

Thèse présentée et soutenue au CEA Orme des Merisiers, le 21 octobre 2016 :

Composition du Jury :

M. Palpant Bruno	Professeur (LPQM)	Président du Jury
M. Bidault Sébastien	Chargé de recherche (Institut Langevin)	Rapporteur
M. Dujardin Erik	Directeur de recherche (CEMES)	Rapporteur
M. Cluzel Benoît	Maître de conférences (ICB)	Examinateur
Mme Maître Agnès	Professeur (INSP)	Examinatrice
Mme Fiorini-Debuisschert Céline	Directeur de recherche (CEA Saclay)	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier F. Daviaud pour m'avoir accueilli au Service de Physique de l'État Condensé où j'ai passé mes trois années de thèse.
Je tiens ensuite à remercier tous les membres du jury : S. Bidault et E. Dujardin pour avoir accepté la tâche de rapporteur de mon (long) manuscrit, B. Palpant pour avoir présidé le jury ainsi que B. Cluzel et A. Maître.

Concernant les collaborations, je remercie les partenaires des projets ANR HAPPLE, sur lequel j'ai pu travailler durant ses trois années de thèses, et SAMiRé, pour lequel j'ai eu l'opportunité de réaliser quelques expériences en fin de thèse. Je remercie tout particulièrement O. Soppera et W. Heni pour m'avoir accueilli une semaine dans leur laboratoire à l'IS2M. Merci également à S. Marguet pour ton dynamisme et bien sur pour avoir synthétisé de belles nanoparticules d'or notamment des nanobâtonnets d'or m'ayant été utiles une grande partie de mes années de thèse !
Je remercie également E. Lacaze pour m'avoir permis de caractériser des échantillons très prometteurs.
Enfin, je remercie l'équipe de V. Derycke pour m'avoir laissé l'accès à leur MEB.

La partie la plus longue de ces remerciements va maintenant concerner le laboratoire nanophotonique. En premier lieu, je remercie ma directrice de thèse, C. Fiorini-Debuisschert, tout d'abord pour m'avoir proposé cette thèse et surtout pour avoir suivi et discuté avec attention mes résultats expérimentaux.
Je tiens également à remercier F. Charra, directeur du laboratoire. Ces conseils, son aide, sa gentillesse ainsi que son grand sens physique m'ont beaucoup apporté. Je remercie également L. Douillard pour ses remarques toujours pertinentes. Je remercie S. Vassant, fraichement recruté, dont j'ai partagé le bureau durant cette dernière année. Enfin, je remercie B. Delomez pour sa bonne humeur et la réalisation des portes échantillons.

Merci également aux "non-permanents", et notamment aux postdocs : Etienne (merci de m'avoir appris à utiliser l'AFM et pour tes conseils avisés) et Kim (merci pour ta gentillesse et les nombreuses pauses "thé").
Je remercie maintenant tous les anciens thésards devenus docteurs ! Un grand merci à Maud pour les longues discussions entre ton STM et ma manip' et à Patrick pour avoir partagé le même bureau pendant plus de deux ans, m'avoir convertie aux mots fléchés et permis d'écouter du JJG à fond au sous sol. Merci également à Farid et Alice, respectivement physico-chimiste et chimiste, pour avoir égaillé de longues journées de manip' au sous-sol.
Ensuite, vient le moment de remercier les thésards qui vont bientôt devenir docteur ! Un grand

merci à Sylvain pour avoir toujours partagé ses nombreuses idées que ce soit sur la plasmonique, sur le compost ou encore sur la création d'un mur végétal ! Également un grand merci à Sarra pour nos nombreuses discussions et analyses consciencieuses du menu.
Enfin, je remercie également les (nombreux) stagiaires passés par le laboratoire que je ne nommerai pas tous. Merci tout particulièrement à Tessnim pour m'avoir donné envie d'aller au Japon et à Anaïs.

Je vais terminer ces remerciements en remerciant ma famille pour m'avoir toujours soutenue tout au long de cette thèse et plus généralement dans tous les projets que j'entreprends !
Je remercie également mes amis teubreux et escrimeurs notamment, pour avoir suivi ma thèse de près ou de loin, assisté ou pas à ma soutenance, avoir inventé le nanophoton et m'avoir soutenu tout ce temps ! Merci à vous : PO, Clément, Mélissa, Laura, Perrine, Charlotte, Mélissa, Charles, Hélène, Marion, Corentin et Matilda et tous ceux que j'ai pu oublier !

Merci à vous tous, pour tout ce que vous m'avez apporté, ainsi qu'aux nombreux détails qui ont contribué à ce qu'une journée passe plus vite (merci notamment à JJG, JdG et PPL) et à ce que les nombreuses expériences réalisée se passent bien (merci au laser d'avoir tenu le coup, et à l'AFM pour sa coopération).

Table des matières

Remerciements **1**

Liste des abréviations **9**

Table des figures **11**

Introduction générale **25**

I Plasmonique et méthodes de caractérisation **29**

1 Effets plasmoniques - considérations générales **31**

1.1 Plasmon propagatif 32

1.2 Plasmon localisé 34

1.2.1 Longueur d'onde de résonance 34

1.2.2 Exaltation locale de champ 38

1.3 Choix des nano-objets 41

1.3.1 Synthèse et fabrication 41

1.3.2 Choix du métal 43

2 Méthodes de simulation **45**

2.1 FDTD - *Finite Difference Time Domain* 46

2.2 BEM - *Boundary Element Method* 47

2.3 DDA - *Discrete Dipole Approximation* 47

2.4 Comparaison des trois méthodes 48

2.5 Méthode retenue - MNPBEM 49

3 Caractérisation des propriétés plasmoniques de nano-objets **51**

3.1 Mesures d'ensemble en solution 52

3.1.1 Spectrométrie UV-visible 52
3.1.2 Photoluminescence 54
3.1.3 Conclusion 54
3.2 Microscopie en champ sombre 55
3.2.1 Principe 55
3.2.2 Résultats 55
3.3 Microscopie à photo-émission d'électrons 56
3.3.1 Principe 57
3.3.2 Résultats 57
3.4 Cathodoluminescence 59
3.4.1 Principe 60
3.4.2 Résultats 61
3.5 Dispositif expérimental mis en œuvre 62
3.5.1 Corrélation topographie/luminescence à deux photons 63
3.5.2 Résolution 64
3.6 Conclusion 66

II Étude de la luminescence à deux photons de nanobâtonnets d'or colloïdaux 69

4 Étude des nanobâtonnets 10 nm x 40 nm 71
4.1 Choix de la nanoparticule 72
4.2 Echantillons 73
4.3 Corrélation topographie / luminescence à deux photons 74
4.4 Etude de l'influence de la polarisation du faisceau incident 75
4.5 Étude de l'influence de la longueur d'onde du faisceau incident 76
4.6 Étude spectrale 79
4.6.1 Polarisation du signal émis 81
4.6.2 Influence du substrat et du surfactant 82
4.7 Conclusion : origine de la luminescence à deux photons 83

5 Effets thermiques liés à l'excitation de modes de plasmon 85
5.1 Puissance incidente 50 µW 87
5.1.1 Premières observations 87
5.1.2 Caractérisations topographiques 89

5.1.3 Caractérisations optiques 91
5.1.4 Caractérisations spectrales 93
5.2 Forte puissance incidente 1 mW 94
5.3 Faible puissance, par étapes à 30 µW 95
5.4 Approche théorique 96
5.4.1 Énergie de fusion 96
5.4.2 Énergie absorbée et température du NB - une impulsion 96
5.4.3 Évolution de la température après la première impulsion 97
5.5 Conclusion 99

6 Influence du volume 103
6.1 Échantillons 104
6.2 Etude en luminescence à deux photons 106
6.2.1 Influence de la polarisation et de la longueur d'onde incidente 107
6.2.2 Étude spectrale 110
6.2.3 Maximum de TPL 111
6.3 Simulations BEM 112
6.3.1 Calcul des sections efficaces 112
6.3.2 Simulation du champ proche 118
6.3.3 Confrontation des données expérimentales et des simulations 119
6.4 Conclusion 122

III Influence d'effets de singularité et études de nano-objets couplés 123

7 Influence d'effets de singularité géométrique 125
7.1 1ère étude - Bipyramides normales, fines et tronquées avec des résonances longitudinales proches 126
7.1.1 Étude en luminescence à deux photons 128
7.1.2 Maximum de TPL 130
7.1.3 Étude spectrale 131
7.2 2nde étude - Bipyramides fines et tronquées avec des résonances proches 132
7.2.1 Étude en solution 133
7.2.2 Étude à l'échelle unique 136
7.2.3 Exaltation en intensité 139
7.3 Comparaison bipyramides/nanobâtonnets 139

7.4 Conclusion 140

8 Mise en œuvre et étude de nano-émetteurs hybrides 143

8.1 Couplage d'un fluorophore à une nanoparticule 144

8.1.1 Intérêt des nanosources hybrides 144

8.1.2 Techniques de fonctionnalisation 146

8.1.3 Dispositif expérimental utilisé 152

8.2 Exemples de réalisations 154

8.2.1 Fonctionnalisation de nanobâtonnets colloïdaux 154

8.2.2 Disques lithographiés 158

8.2.3 Dimères lithographiés 163

8.2.4 Conclusion 175

8.2.5 Couplage des NBs avec le PPV via la méthode LbL 176

8.3 Conclusion 179

9 Nano-objets plasmoniques couplés 181

9.1 Ouvertures en nœud papillon 182

9.1.1 Simulations 183

9.1.2 Fabrication 183

9.1.3 Étude en luminescence à deux photons 185

9.2 Étude d'échantillons d'or semi-continu 192

9.2.1 Fabrication 194

9.2.2 Caractérisation des points chauds 195

9.2.3 Évolution des échantillons suite à une dégradation à une puissance incidente de 20 µW 200

9.2.4 Influence de la puissance 206

9.2.5 Conclusion 213

Conclusion générale et perspectives 215

Annexes 219

A Caractérisation de l'organisation de nanobâtonnets 219

A.1 Échantillons 219

A.2 Caractérisations optiques 220

A.3 Conclusion 221

B Microscopes Électroniques à Balayage et à Transmission 223
B.1 Microscope Électronique à Balayage 223
B.2 Microscope Électronique à Transmission 224

C Dispositif expérimental 227
C.1 Filtres 228
C.1.1 Faisceau infrarouge 228
C.1.2 Faisceau bleu 230
C.2 Détecteurs 231

D Microscope à Force Atomique 233
D.1 Principe 233
D.2 Pointes utilisées 235

E Protocole d'immobilisation de NPs colloïdales sur substrat 237

F Méthode d'ajustement des bandes spectrales 239

G Cristallinité 241

H Influence de la puissance incidente sur un substrat d'ITO 245

I Simulations BEM - NB 15 nm x 60 nm 249

J Caractérisation des fluorophores utilisés pour les nanosources hybrides 251
J.1 Rhodamine 6G 251
J.2 PPV 251
J.3 Boites quantiques (QD) 253

K Méthode de dénombrement des points chauds 255

L Influence de la puissance sur les dégradations de l'or SC 257
L.1 Or semi-continu de 10 nm sur ITO 257
L.2 Or semi-continu de 10 nm sur verre 260
L.3 Or semi-continu de 22 nm sur ITO 262

Bibliographie 263

Liste des abréviations

1PL : *One-Photon Luminescence* - Luminescence à un photon
2PL : *Two-Photon Luminescence* - Luminescence à deux photons
ADN : Acide DésoxyriboNucléique
AFM : *Atomic Force Microscopy* - Microscopie à force atomique
ANR : Agence National de la Recherche
BEM : *Boundary Element Method* - Méthode des éléments finis de frontières
BNA : *Bow tie Nano-Aperture* - Ouverture en nœud papillon
BP : BiPyramide
CCD : *Charge Coupled Device* - Récepteur à transfert de charge
CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique
CFC : Cubique Face Centrée
CFD : *Constante Fraction Discriminator* - Discriminateur à Fraction Constante
CL : CathodoLuminescence
CPM : *Channel PhotoMultiplier* - Photomultiplicateur
CTAB : Cetyl TrimethylAmmonium Bromide
DDA : *Discrete-Dipole Approximation* - Approximation des dipôles discrets
EELS : *Electron Energy Loss Spectroscopy* - Spectroscopie à pertes d'énergie
EFISHG : *Electric Field Induced Second Harmonic Generation* - Génération de seconde harmonique induite par le champ électrique
ENS : École Normale Supérieure
F : Fine
FDTD : *Finite Difference Time Domain* - Méthode de calcul de différences finies dans le domaine temporel
FEMTO-ST : Franche-Comté Electronique, Mécanique, Thermique et Optique - Sciences et Technologies
FFT : *Fast Fourier Transform* - Transformée de Fourier
FIB : *Focused Ion Beam* - Sonde ionique focalisée
HAPPLE : *Hybrid-Anisotropic Plasmon-Photonics for Light Emission* - Nano-émetteurs hybrides anisotropes
INSP : Institut des NanoSciences de Paris
IR : InfraRouge
IS2M : Institut de Science des Matériaux de Mulhouse
ITO : *Indium Tin Oxyde* - Oxyde d'indium et d'étain
LbL : *Layer-by-Layer* - Couche par couche

LC : *Liquid Crystal* - Cristal liquide
LDOS : *Local Density Of States* - Densité locale d'états
LEEM : *Low-Energy Electron Microscopy* - Microscopie à électrons de faible énergie
LEPO : Laboratoire d'Électronique et de Physique Organique - SPEC
LNIO : Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique - Université de Technologie de Troyes
LSP : *Localized Surface Plasmon* - plasmon de surface localisé
MCP-PMTs : *MicroChannel Plate - PhotoMultiplier Tubes* - Galette de microcanaux et tube photomultiplicateur
MD : Miroir Dichroïque
MDEA : MethylDiEtanolAmine
MEB : Microscope Électronique à Balayage
NA : *Numerical Aperture* - Ouverture Numérique
NB : NanoBâtonnet
NIMBE : Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Énergie - service du CEA
NM : Non Mesurable
NP : NanoParticule
PAH : Poly(Allylamine Hydrochloride)
PEEM : *PhotoEmission Electron Microscopy* - Microscopie à photo-émission d'électrons
PETIA : PentaErythritol TrIAcrylate
PPV : Poly(5-methoxy-(3-sulfoproxy)-1,4-PhenyleneVivylene)
PSS : Poly(Sodium 4-Styrènesulfonate)
PSTM : *Photon Scanning Tunneling Microscopy* - Microscopie à effet tunnel et émission de photon
QD : *Quantum Dot* - Boîte quantique
SAMiRé : Sondes Actives pour la MIcroscopie optique en champ proche à très haute Résolution
SC : Semi-Continu
SHG : *Second Harmonic Generation* - Génération de seconde harmonique
SNOM : *Scanning Near field Optical Microscopy* - Microscopie optique en champ proche
SPASER : *Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation* - Amplification des plasmons de surface par stimulation d l'émission radiative
SPEC : Service de Physique de l'État Condensé - service du CEA
SPP : *Surface Plasmon Poalriton* - Plasmon-polariton de surface
T : Tronquée
TAC : *Time to Amplitude Converter* - Convertisseur Temps-Amplitude
TAO : *Tip Assited Optic* - Pointe assistée optiquement
TEM : *Transmission Electron Microscopy* - Microscopie Électronique en Transmission
TPL : *Two-Photon Luminescence* - Luminescence à deux photons
UPMC : Université Pierre et Marie Curie

Table des figures

1.1 Illustration d'un plasmon propagatif (à gauche) et d'un plasmon localisé (à droite). 32

1.2 Illustration d'un plasmon propagatif à l'interface entre un métal et un diélectrique. 32

1.3 Diagramme de dispersion pour un plasmon propagatif et pour un plasmon localisé. 33

1.4 Représentation schématique de l'origine d'un LSP. 34

1.5 Spectres d'extinction de quatre NPs d'or. 35

1.6 Représentation schématique de la distribution de charge (en haut) et distribution du champ (en bas) dans le cas d'une résonance dipolaire (a), quadrupolaire (b) et sextupolaire (c). 36

1.7 Principaux paramètres influant la longueur d'onde de résonance plasmonique. . 37

1.8 Simulations FDTD de l'exaltation locale de champ pour une nanosphère (à gauche), un nanobatonnet (au centre) et un ellipsoïde (à droite) d'or excités à leur résonancerespective. 38

1.9 Champ proche E^2 pour une pointe d'or immergée dans l'eau. 39

1.10 Images MEB d'un dimère (à gauche) et d'un trimère (au centre). Représentation schématique de l'exaltation de champ attendue pour un dimère de NBs (à droite). 39

1.11 Facteurs d'exaltation théoriques pour un dimère de sphère d'or ayant un rayon r et un entrefer d. 40

1.12 Représentation d'une nanosource de lumière composée d'une nanoparticule d'or et d'un fluorophore (en rouge). 41

1.13 Tableau présentant les valeurs d'exaltation de champ typiques pour une nanosphère, un NB, une BP et un dimère d'or. 41

1.14 Images en topographie d'un nanofil issu de chimie colloïdale (à gauche) et de lithographie électronique (à droite). 42

2.1 Principe de la discrétisation en FDTD. Deux maillages différents peuvent être utilisés, le maillage bleu est plus fin que le rouge. 46

2.2 Principe de la discrétisation du BEM. Les courants et charges de surface sont calculés au centre de chaque maille. 47

2.3 Principe de la discrétisation utilisée en DDA. 48

2.4 Section efficace de diffusion pour une nanosphère d'or de 80 nm de diamètre dans l'eau, calculée pour quatre méthodes. 48

2.5 Comparaison des méthodes FDTD, BEM et DDA. 49

2.6 Différentes formes de nano-objets proposées par MNPBEM : une sphère, un bâtonnet, un tore et un triangle (de gauche à droite). 49

3.1 Techniques expérimentales utilisées en plasmonique, arrangées par méthode d'excitation et de collection. 52

3.2 Spectres d'extinction normalisés de différents nano-objets d'or colloïdaux. . . . 53

3.3 Principe de la microscopie en champ sombre. 55

3.4 Image de nanoboites d'or et d'argent en champ sombre (à gauche) et MEB (à droite) de la même zone. 56

3.5 Différentes voies de relaxation d'une nanoparticule excitée à sa résonance plasmon. 57

3.6 Schéma de principe d'un PEEM. 58

3.7 Images LEEM (à gauche), PEEM à 730 nm (au centre) et une superposition des deux (à droite) d'une nano-étoile d'or colloïdale. 58

3.8 Images MEB d'un nanofils (a) et de sa cartographie PEEM à une puissance incidente de 110 MW/cm^2 (b). 59

3.9 Représentation schématique de deux techniques de microscopie électronique : la CL et l'EELS. 60

3.10 Schéma de principe de la cathodoluminescence dans un MEB. 61

3.11 Images MEB (à gauche), en cathodoluminescence polychromatique (au centre) et monochromatique (à droite) pour un faisceau incident de 30 keV. 61

3.12 Banc expérimental permettant les mesures corrélées en topographie et en intensité de luminescence. 62

3.13 Schéma expérimental simplifié (a). Images corrélées en topographie (b) et en intensité de TPL (c) de nanobilles de latex fluorescentes sur lame de verre à $\lambda = 800$ nm et $P = 1$ mW. 63

3.14 Images corrélées en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence à deux photons (à droite) de QDs. Images et expérience réalisées par E. Paleau. . 64

3.15 Dispositif expérimental optique utilisé. 65

3.16 Tableau récapitulatif des modes d'excitations et collections, du phénomène examiné et de la résolution des 4 techniques présentées dans cette section. 67

3.17 Comparaison des images caractérisant le champ pour la CL, le PEEM et la TPL. 68

4.1 Spectre d'extinction en solution de NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm 72

4.2 Aperçu d'une grille lithographiée au microscope optique. 73

4.3 Image TEM haute résolution d'un NB d'or colloïdal 10 nm x 10 nm x 40 nm . 73

4.4 Image MEB (a) de la même zone que la zone imagée simultanément en topographie (b) et d'intensité de TPL (c) et (d) pour des NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm immobilisés sur lamelle ITO. 74

4.5 Diagramme polaire (à gauche) et cartésien (à droite) de l'intensité de luminescence en fonction de l'angle de polarisation incidente. 75

4.6 Influence de la longueur d'onde sur l'intensité de la TPL enregistrée pour un NB unique immobilisé sur ITO et excité en polarisation longitudinale (points rouges et roses). Le spectre d'extinction (courbe noire) correspond au spectre d'extinction mesuré en solution. 76

4.7 Spectres d'absorption des NBs en solution (courbe noire) et déposés sur lamelle d'ITO (courbe rouge). 77

4.8 Section efficace d'absorption et de diffusion en fonction de la longueur d'onde incidente calculée par la théorie de Gans pour un NB 10 nm x 10 nm x 40 nm (à gauche). Influence de la longueur d'onde sur l'intensité de la TPL enregistrée pour un NB unique immobilisé sur ITO et excité en polarisation longitudinale (points rouges et roses). Le spectre d'extinction (courbe noire) correspond au spectre d'extinction mesuré en solution. Les courbes théoriques (tirets verts et bleus) représentant les section efficace C_{abs} et C_{abs}^2 sont calculées via la théorie de Gans (à droite). 78

4.9 Spectres d'émission d'un NB d'or, orienté à - 20° unique excité à $\lambda = 800$ nm et $P = 20$ µm pour différentes polarisations. 79

4.10 Spectre d'extinction normalisé obtenu pour des NBs en solution (courbe noire). Spectre d'émission d'un NB unique (courbe bleue) avec l'ajustement par une fonction gaussienne (tirets rouges) de la bande visible. Représentation du spectre après extraction de la partie visible du spectre (courbe bleue claire). 80

4.11 Représentation de la première zone de Brillouin (à gauche). Structure de bande de l'or au niveau de la première zone de Brillouin (à droite) au point X (a) et au point L (b). 80

4.12 Spectres du signal émis en l'absence de polariseur (courbe noire), en présence du polariseur avec une direction de polarisation parallèle au NB (courbe rouge) et perpendiculaire au NB (courbe verte). 81

4.13 Spectres d'émission de NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm uniques sur substrat de verre et d'ITO 82

4.14 Voies de relaxations d'une particule plasmonique. 83

4.15 Mécanisme de luminescence à deux photons de NBs d'or colloïdaux. 84

5.1 Images TEM de la solution avant exposition (à gauche) et après exposition réalisée à 800 nm à 40 μJ avec des impulsions de 100 fs pendant 7 min en solution. 86

5.2 Images corrélées en topographie (en haut) et en intensité de luminescence à deux photons (en bas), respectivement avant et après exposition du NB entouré en bleu. 88

5.3 Coupe prise selon le petit axe du NB, pour un même NB avant (courbe bleue) et après (courbe rouge) exposition. 88

5.4 Images en topographie (a) et (b), et en phase (c) et (d) d'un NB unique respectivement avant et après dégradation. 89

5.5 À gauche, image HRTEM de NBs après dégradation. À droite, image HRTEM d'un NB avant et après dégradation présentant une forme de banane. 90

5.6 Image MEB de NBs uniques après dégradation (cercle rouge) et non-dégradé (cercle vert) et leur zoom respectif. 91

5.7 Histogramme détaillant le nombre de NBs ayant présenté un décalage donné de leur résonance TPL suite à une photodégradation (à gauche). Diagramme polaire de l'intensité de luminescence à deux photons en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident pour le même NB unique avant et après dégradation à 50 μW (à droite). 92

5.8 Spectres d'émission du même NB unique à résonance à 810 nm avant dégradation (courbe noire) et à résonance à 780 nm après dégradation (courbe rouge). . . . 93

5.9 Spectre d'un NB unique avant (à gauche) et après (à droite) dégradation avec les ajustements gaussiens pour la bande visible et IR. 94

5.10 Image MEB de NBs uniques après dégradation à 1 mW (cercle rouge) et non-dégradé (cercle vert) et leur zoom respectif. 95

5.11 Énergie absorbée par le NB en considérant une impulsion. 97

5.12 Profil de température d'un NB en fonction du temps, suite à une première impulsion. 99

5.13 Représentation schématique des effets des dégradations : modification du rapport d'aspect et altération de l'ITO. 101

6.1 Spectres d'extinction en solution de chaque type de NB. 105

6.2 Images MEB des NBs 6 nm x 6 nm x 27 nm (a), 10 nm x 10 nm x 40 nm (b), 21,5 nm x 21,5 nm x 84 nm (c) et 39 nm x 39 nm x 145 nm (d). 106

6.3 Tableau récapitulant les longueurs d'ondes de résonances longitudinales λ^L et la largeur de résonance Γ^L_{res} des 4 NBs étudiés en solution via le spectre d'extinction et sur substrat. 108

6.4 Influence de la longueur d'onde sur l'intensité de la TPL enregistrée pour un NB unique immobilisé sur ITO et excité en polarisation longitudinale (points rouge et rose). Le spectre d'extinction (courbe noire) est pris en solution pour les mêmes NB. Les courbes théoriques (tirets verts et bleus) représentant les sections efficaces C_{abs} et C_{abs}^2 sont calculées via la théorie de Gans. 109

6.5 Spectre de luminescence de chaque NB, normalisé par rapport au maximum présenté à 730 nm(à gauche). Évolution du rapport des bandes $1/\beta$ en fonction du diamètre du NB (à droite). 110

6.6 Tableau représentant le pourcentage de polarisation de chaque bande, le long de l'axe longitudinal pour la bande infrarouge et le long de l'axe transversal pour la bande visible. 111

6.7 Histogramme du nombre de NBs présentant un maximum de TPL donné et ajustement des données via une gaussienne (à gauche). Intensité maximum de TPL (courbe noire) et C_{abs}^2 (courbe rose, échelle de droite) en fonction du diamètre du NB (à droite). 111

6.8 Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion calculées via la méthode BEM pour un NB 6 nm x 6 nm x 24 nm, pour une polarisation parallèle (a) et (c) et perpendiculaire (b) et (d) au grand axe du NB où (c) et (d) sont des zooms de (a) et (b). 113

6.9 Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion calculées via la méthode BEM pour un NB 10 nm x 10 nm x 40 nm, pour une polarisation parallèle (a) et (c) et perpendiculaire (b) et (d) au grand axe du NB où (c) et (d) sont des zooms de (a) et (b). 114

6.10 Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion calculées via la méthode BEM pour un NB 20 nm x 20 nm x 80 nm, pour une polarisation parallèle (a) et (c) et perpendiculaire (b) et (d) au grand axe du NB où (c) et (d) sont des zooms de (a) et (b). 115

6.11 Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion calculées via la méthode BEM pour un NB 40 nm x 40 nm x 130 nm, pour une polarisation parallèle (a) et (c) et perpendiculaire (b) et (d) au grand axe du NB où (c) et (d) sont des zooms de (a) et (b). 116

6.12 Tableau récapitulatif des sections efficaces de diffusion et d'absorption aux longueurs d'ondes de résonances longitudinales et transverses. 117

6.13 Répartition du champ électrostatique interne et externe calculé, via la méthode BEM, aux conditions de résonance longitudinale de chaque NB, pour un NB 6 nm x 6 nm x 24 nm à $\lambda^L = 793$ nm (a), 10 nm x 10 nm x 40 nm à $\lambda^L = 799$ nm (b), 20 nm x 20 nm x 80 nm à $\lambda^L = 828$ nm (c) et 40 nm x 40 nm x 130 nm à $\lambda^L = 820$ nm (d). 118

6.14 Répartition du champ électrostatique interne et externe calculé, via la méthode BEM, aux conditions de résonance transverse de chaque NB, pour un NB 6 nm x 6 nm x 24 nm à $\lambda^T = 522$ nm (a), 10 nm x 10 nm x 40 nm à $\lambda^T = 522$ nm (b), 20 nm x 20 nm x 80 nm à $\lambda^T = 522$ nm (c) et 40 nm x 40 nm x 130 nm à $\lambda^T = 534$ nm (d). 119

6.15 Coupe de champ à l'excitation réalisée en condition de résonance et prise le long de l'axe longitudinal de chaque NB (à gauche) et à l'émission en condition de résonance et prise le long de l'axe transversal du chaque NB (à droite). . . . 119

6.16 Comparaison des maxima de TPL mesurés expérimentalement (courbe noire) avec ceux déduit des exaltations locales de champ à la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} \simeq \lambda^L$ et à la longueur d'onde d'émission $\lambda_{em} \simeq \lambda^T$ en considérant un effet de surface (courbe rouge) et un effet de volume (courbe bleue) (à gauche). Mécanisme de luminescence. Les étapes prises en compte dans le modèle théorique sont entourées. (à droite). 121

6.17 Comparaison des maxima de TPL mesurés expérimentalement (courbe noire) avec ceux déduits des exaltations locales de champs et de la relaxation de l'état excité en considérant un effet de surface (courbe rouge) et un effet de volume (courbe bleue). 121

7.1 Schémas représentatifs de chacune des bipyramides (à gauche) normales, (au centre) tronquées et (à droite) fines. 127

7.2 Spectres d'extinction en solution des nanobipyramides. 127

7.3 Images MEB de nanobipyramides normales (à gauche), tronquées (au centre) et fines (à droite). 128

7.4 Diagramme en représentation polaire de l'intensité émise par la bipyramide en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident (à gauche). Superposition des spectres d'extinction normalisés avec la dépendance en longueur d'onde de la TPL (à droite). 129

7.5 Représentation d'une bipyramide (à gauche) et d'un nanobâtonnet (à droite) sur leur substrat. 129

7.6 Histogramme et distribution gaussienne du nombre de BPs ayant un maximum de TPL donné. 131

7.7 Spectres enregistrés à résonance pour une nanobipyramide normale (à gauche), tronquée (au centre) et fine (à droite). 132

7.8 Images HRTEM de la pointe d'une nanobipyramide normale (à gauche), tronquée (au centre) et fine (à droite). 132

7.9 Image MEB réalisée sur l'échantillon des BPs fines. 133

7.10 Spectre d'extinction normalisée des deux types de BPs considérés dans cette section. 134

7.11 Spectres de TPL pour chaque BP et spectre d'extinction (à gauche). Influence de la longueur d'onde incidente sur la TPL (à droite). 135

7.12 Superposition des spectres d'extinction normalisés avec la dépendance en longueur d'onde des intensités TPL mesurées pour les deux types BPs. 136

7.13 Tableau récapitulant les différentes longueurs d'ondes de résonance longitudinale et largeurs de résonance obtenues, soit en extinctions soit en TPL à l'échelle unique ou en solution. 137

7.14 Superposition des spectres d'extinction et de TPL en solution et sur une BP unique pour les BPs fines (à gauche) et tronquées (à droite). 137

7.15 Tableau récapitulant les différentes longueurs d'ondes des pics observés sur les spectres d'extinction et de TPL en solution et à l'échelle unique. 138

7.16 Histogramme et distributions gaussienne du maximum de TPL obtenu pour chaque BP à une puissance incidente de $P = 10$ µW. 139

7.17 Comparaison des maxima de TPL, pour une puissance incidente de 20 µW, pour les NBs et les BPs. 140

8.1 Représentation de Jablonski simplifiée ne faisant intervenir que le niveau fondamental S_0 et le niveau excité S_1, mettant en évidence la même énergie que l'excitation soit à un ou deux photons. 145

8.2 Représentation d'une fonctionnalisation isotrope à gauche et d'une fonctionnalisation anisotrope à droite. 146

8.3 Schéma réactionnel illustrant la polymérasition photo-induite. 148

8.4 Principe de la nanophotopolymérisation pour une sphère. 148

8.5 Évolution de l'absorption des bicouches en fonction du pH de la solution. . . . 150

8.6 Principe du dépôt LbL. 151

8.7 Détail de la mesure de durée de vie via un dispositif de mesures d'intensités de fluorescence corrélées en temps. 152

8.8 Spectres de luminescence à un et deux photons et d'absorption d'une solution de fluorescéine (à gauche). Durée de vie (à droite) de luminescence à un et deux photons (courbe noire) de la fluorescéine et ajustement par une décroissance exponentielle (courbe rouge). 153

8.9 Tableau récapitulant la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{abs}, la longueur d'onde d'émission maximale λ_{em} et le temps de vie de 4 fluorophores. . . 154

8.10 Cartographie de champ pour un NB de 10 nm x 10 nm x 40 nm excité à sa résonance transverse, simulé via la méthode BEM (à gauche). Photopolymérisation schématique attendue, les lobes de polymères sont représentés en rouge (à droite). 155

8.11 Images TEM haute résolution de NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm préalablement photopolymérisés. 156

8.12 Image en topographie d'un échantillon de NBs non-exposés (à gauche). Images corrélées en topographie (au centre) et en intensité de luminescence à deux photons à $\lambda = 800$ nm et $P = 20$ µW (à droite) de NBs photopolymérisés. . . . 157

8.13 Diagramme en représentation polaire de l'intensité de TPL de deux NBs photopolymérisés en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident (à gauche). Spectre de luminescence des mêmes NBs superposés à celui de la rhodamine 6G en solution (à droite). 157

8.14 Représentation schématique d'un disque d'or photopolymérisé. 159

8.15 Image MEB d'un disque photopolymérisé (à gauche). Spectres de fluorescence en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident pour un disque d'or photopolymérisé (à droite). 159

8.16 Images corrélées en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence pour des polarisations orthogonales (X au centre et Y à droite) réalisée pour une puissance incidente $P = 20$ µW à $\lambda = 800$ nm. 160

8.17 Images en intensité de luminescence pour un ensemble de disques pour des polarisations orthogonales réalisées à $P = 20$ µW et à $\lambda = 800$ nm. 161

8.18 Images en topographie des disques photopolymérisés C2 (à gauche) et C3 (à droite). 161

8.19 Coupe verticale (à gauche) et horizontale (à droite) de l'image en topographie du disque C3. 162

8.20 Spectres de luminescence des disques photopolymérisés C2 (à gauche) et C3 (à droite) pour deux polarisations X et Y réalisées à $P = 20$ µW et à $\lambda = 800$ nm. 162

8.21 Sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction pour le dimère d'or posé sur substrat de verre dans le vide (n = 1), pour une polarisation selon X correspondant à l'axe du dimère (à gauche) et selon Y perpendiculairement à l'axe du dimère (à droite). 164

8.22 Sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction pour le dimère d'or posé sur substrat de verre dans un milieu d'indice n = 1,5, pour une polarisation selon X correspondant à l'axe du dimère (à gauche) et selon Y perpendiculairement à l'axe du dimère (à droite). 165

8.23 Cartographie en coupe du champ E à la longueur d'onde de résonance pour une polarisation selon X (à gauche) et selon Y (à droite). 165

8.24 Représentation schématique d'un dimère d'or avec le photopolymère attendu. . 166

8.25 Images corrélées en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence pour des polarisations orthogonales (centre et à droite) à $P = 80$ µW et $\lambda = 770$ nm. 166

8.26 Images corrélées en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence pour des polarisations orthogonales (centre et à droite) à $P = 80$ µW et $\lambda = 770$ nm. 167

8.27 Images en topographie de deux dimères neufs. 167

8.28 Spectres de luminescence d'un dimère neuf (à gauche). Sections efficaces d'extinctions calculées via la méthode BEM (à droite). 168

8.29 Images corrélées en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence pour des polarisations orthogonales (centre et à droite) à $P = 0{,}4$ µW et $\lambda = 400$ nm. 169

8.30 Images corrélées en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence pour des polarisations orthogonales (centre et à droite) à $P = 0{,}4$ µW et $\lambda = 400$ nm. 169

8.31 Images en intensité de luminescence pour des polarisations orthogonales à $P = 20$ µW et $\lambda = 780$ nm. 170

8.32 Images en topographie des dimères entourés en jaune (à gauche), en rouge (au centre) et en vert (à droite) sur la figure 8.31. 171

8.33 Spectres de luminescence mesurés à un photon, $\lambda = 400$ nm et $P = 0{,}4$ µW, (à gauche) et à deux photons, $\lambda = 780$ nm et $P = 20$ µW, (au centre) ainsi que le temps de vie de luminescence mesuré à un photon du dimère photopolymérisé. 172

8.34 Spectres (à gauche) et temps de vie (à droite) de luminescence mesurée à un photon, $\lambda = 400$ nm et $P = 0{,}4$ µW, du dimère photopolymérisé. 173

8.35 Spectres de luminescence mesurés à un photon, $\lambda = 400$ nm et $P = 0{,}4$ µW, (à gauche) et mesurés à deux photons, $\lambda = 780$ nm et $P = 20$ µW, (au centre) ainsi qu'image en topographie AFM (à droite). 174

8.36 Tableau récapitulant les données des 4 dimères présentés ci-dessus. NM signifie non-mesurable. NE signifie que non-exposé. Les intensités sont en cps/sec et ont été enregistrées pour des mêmes puissances incidentes. 175

8.37 Évolution de l'intensité de luminescence en fonction du nombre de bicouches déposés sur des NBs (à gauche). Spectres de TPL pour un NB seul, le PPV seul et un NB recouvert de PPV. 176

8.38 Représentation schématique (à droite) et spectres de luminescence associés (à droite) des trois échantillons avec une, deux ou trois couches de fluorophore, réalisés à $\lambda = 800$ nm et $P = 250$ µW. 177

8.39 Représentation schématique(en haut à gauche), spectre de luminescence à deux photons (à droite) et temps de vie (en bas à gauche) de l'échantillon ayant le fluorophore placé uniquement en dernière couche. 178

9.1 Intensité du champ simulée pour une polarisation perpendiculaire à l'axe du nœud papillon en incidence normale. 183

9.2 Images MEB des mêmes plaques avant (a) et après gravure d'ouvertures en nœud papillon (b). Image AFM (c) des mêmes plaques avant ouverture avec une coupe sur ces trois plaques (d). 184

9.3 BNA 1 - Images en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence à deux photons pour des polarisations orthogonales (au centre et à droite) à $\lambda = 780$ nm et $P = 25$ µW. 185

9.4 BNA 2 - Images en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence à deux photons pour des polarisations orthogonales (au centre et à droite) à $\lambda = 780$ nm et $P = 25$ µW. 186

9.5 BNA 3 - Images en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence à deux photons pour des polarisations orthogonales (au centre et à droite) à $\lambda = 780$ nm et $P = 25$ µW. 186

9.6 Images en topographie (en haut) et en intensité de luminescence pour quatre polarisations différentes à $\lambda = 780$ nm et $P = 500$ µW. 187

9.7 Diagramme en représentation polaire de l'influence de la polarisation sur l'intensité de TPL pour BNA 1 (à gauche) et BNA 2 (à droite). 188

9.8 Tableau récapitulant les intensités de TPL enregistrées pour les résonances du coté selon X et de l'entrefer selon Y ainsi que l'exaltation d'intensité obtenue pour les trois BNA considérées. 189

9.9 Spectres de luminescence pour une polarisation selon X (à gauche) et selon Y (à droite) pour une plaque non-ouverte et les plaques BNA 1 et BNA 2. Ces spectres ont été pris à $\lambda = 780$ nm et $P = 25$ µW pour les plaques ouvertes et 300 µW pour la plaque non-ouverte. 189

9.10 Spectres de luminescence dans l'air (courbe rouge) et dans le tétradécane (courbe noire) respectivement à $\lambda = 780$ nm et $\lambda = 860$ nm à $P = 20$ µW. . . . 190

9.11 Images MEB en colonne de gauche et PEEM pour les trois colonnes de droite pour différentes longueur d'onde incidente d'échantillons d'or semi-continu de différentes épaisseurs. 193

9.12 Images MEB d'or semi-continu déposé sur lamelle d'ITO d'une épaisseur de 6 nm (a), 10 nm (b), 14 nm (c) et 22 nm (d). 194

9.13 Cartographie d'intensité de TPL d'échantillons d'or semi-continu de différentes épaisseurs (de haut en bas, indiquées en rouge) et pour deux polarisations orthogonales, réalisées à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW. 196

9.14 Cartographie d'intensité de TPL d'échantillons d'or semi-continu d'épaisseur équivalente de 10 nm pour une même polarisation et puissance incidente $P = 30$ µW mais une longueur d'onde incidente allant de 780 à 900 nm. 197

9.15 Spectre de TPL de l'or semi-continu réalisé à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW. . . . 198

9.16 Nombre moyen de points chauds par unité de surface en fonction de l'épaisseur d'or semi-continu déposé pour les mêmes puissances et longueurs d'onde incidentes avec une loi normale (tirets rouges) attendu théoriquement. 199

9.17 Intensité moyenne des points chauds en fonction de l'épaisseur équivalente d'or 199

9.18 Cartographie en intensité de TPL d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur équivalente de 10 nm, avant et après dégradation du point chaud signalé par une cible jaune. La photodégradation a été réalisée par illumination locale et continue pendant 2 minutes à $\lambda = 800$ nm, $P = 20$ µW et une polarisation verticale. La caractérisation a été effectuée dans les deux cas de polarisations orthogonales (double-flèche blanche) à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW. 201

9.19 Cartographie en intensité de TPL d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur équivalente de 14 nm, avant et après dégradation du point chaud signalé par une cible jaune. La photodégradation a été réalisée par illumination locale et continue pendant 2 minutes à $\lambda = 800$ nm, $P = 20$ µW et une polarisation horizontale. La caractérisation a été effectuée dans les deux cas de polarisations orthogonales (double-flèche blanche) à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW. 202

9.20 Cartographie en intensité de TPL d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur équivalente de 22 nm, avant et après dégradation du point chaud signalé par une cible jaune. La photodégradation a été réalisée par illumination locale et continue pendant 2 minutes à $\lambda = 800$ nm, $P = 20$ µW et une polarisation verticale. La caractérisation a été effectuée dans les deux cas de polarisations orthogonales (double-flèche blanche) à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW. 203

9.21 Évolution du nombre moyen de points chauds présents sur l'échantillon suite à une dégradation de $P = 20$ µW à $\lambda = 800$ nm sur un point chaud existant. . . 204

9.22 Distribution des distances mesurées entre les différents points chauds modifiés et le point chaud localement photodégradé (à gauche). Variation de la distance moyenne entre le point exposé et un point chaud modifié en fonction de l'épaisseur équivalente d'or des différents échantillons testés (à droite). 205

9.23 Images en intensité de luminescence à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW (en haut), en topographie (au centre) et en phase (en bas), avant et après une dégradation à $P = 250$ µW durant 2 min sur le point entouré en jaune, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 10 nm sur substrat d'ITO. 207

9.24 Images en intensité de luminescence à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW pour deux polarisations orthogonales (en haut et au centre) et en topographie (en bas), avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 1$ mW durant 2 min sur le point entouré en jaune, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 10 nm sur substrat de verre. 209

9.25 Images en topographie (en haut) et en phase (en bas), avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 1$ mW durant 2 min, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 10 nm sur substrat de verre. 210

9.26 Images en intensité de luminescence à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW pour deux polarisations orthogonales, avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 10$ mW durant 2 min sur le point entouré en jaune, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 22 nm sur substrat d'ITO. 211

9.27 Images en topographie (en haut) et en phase (en bas), avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 10$ mW durant 2 min, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 22 nm sur substrat d'ITO. 212

9.28 Intensité de TPL pour les quatre NBs (carrés bleus), les BPs fines (triangle rouge) et tronquées (triangle noir) et l'or semi-continu d'épaisseur 14 nm (disque vert) en fonction de leur volume respectif, pour une puissance incidente équivalente à 20 µW. 216

A.1 Représentation schématique du cristal liquide (a). Vue de coté des couches de cristal liquide avec les joints de grains en rouge et des dislocations en orange et bleu (b). Image polarisée en lumière blanche du haut de l'échantillon de cristal liquide (c). 220

A.2 Résonances plasmoniques pour les NBs 6,5 nm x 6,5 nm x 30 nm dans le LC pour une lumière incidente non-polarisée (a), polarisée le long des stries (b) et polarisée orthogonalement aux stries (c). 221

A.3 Images en intensité de luminescence à $\lambda = 820$ nm et $P = 560$ µW pour une polarisation parallèle (à gauche) et perpendiculaire (à droite) aux stries. 222

A.4 Histogrammes (points) du nombre d'occurence en fonction de l'intensité des points lumineux pour une polarisation incidente parallèle aux stries (bleu) et perpendiculaire aux stries (rouge). Un ajustement gaussien a été réalisé pour chaque. 222

B.1 Schéma des radiations émises par un échantillon suite à son interaction avec un faisceau d'électrons. 224

B.2 Principe du TEM. 225

C.1 Dispositif expérimental. 227

C.2 Transmittance du miroir dichroïque 2 fixe, SemRock FF735-Di02-25x36. 228

C.3 Transmittance du miroir dichroïque 1 utilisé dans le cas d'un faisceau incident IR. 228

C.4 Transmittance des filtres SemRock LP02-785RE-25 (à gauche) et NF03-785E-25 (à droite). 229

C.5 Transmittance des filtres SemRock NF03-808E-25 (à gauche) et FF01-750 (à droite). 229

C.6 Transmittance du miroir dichroïque 1, SemRock FF458-Di02-25x36, utilisé dans le cas d'un faisceau incident bleu. 230

C.7 Transmittance du filtre SemRock FF01-736/LP25. 230

C.8 Rendement quantique du spectromètre. 231

C.9 Rendement quantique du compteur de photon (à gauche, courbe C993) et du photo-multiplicateur (à droite, courbe rouge). 231

D.1 Principe de la mesure de la déviation de la pointe AFM. 234

D.2 Principe d'un AFM à cantilever (a). Trois principaux modes d'imagerie AFM : le mode contact (b), le mode contact-intermittent (c) et le mode non-contact (d). 234

D.3 Pointes AFM "classique" (a) et "fine" (b). 235

E.1 Principales étapes de l'immobilisation des NBs sur substrat d'ITO. 238

F.1 Spectre d'un NB d'or (courbe noire) avec l'ajustement par une fonction gaussienne (courbe rouge) de la bande visible (à gauche). Représentation du spectre après extraction de la partie visible du spectre (courbe grise) avec l'ajustement par une fonction gaussienne (courbe bleue) de la bande IR (à droite). 239

F.2 Spectre d'un NB d'or avec ses deux ajustements via des courbes gaussiennes, de la bande visible et de la bande IR. 240

G.1 Structure du CFC avec son paramètre de maille a (à gauche). Différents plans réticulaires (trois colonnes à droite). 241

G.2 Images TEM et FFT associée de NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm (a), 21,5 nm x 21,5 nm x 84 nm (b) et (c) et 39 nm x 39 nm x 145 nm (d) et (e). 242

G.3 Illustration des différentes voies d'évolution pour des structures CFC, de la graine aux nanocristaux. Les couleurs verte, orange et violette représentent respectivement les facettes {100}, {111} et {110}. 243

H.1 Images en topographie AFM (à gauche) et MEB (à droite) de l'ITO dégradé à des puissances P de 20 mW, 30 mW et 40 mW à $\lambda = 800$ nm. 245

H.2 Images en topographie AFM (à gauche) et MEB (à droite) pour les dégradations réalisées à $P = 40$ mW (en haut) et à $P = 30$ mW (en bas) à $\lambda = 800$ nm pendant 2 min. 246

I.1 Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion calculées via la méthode BEM pour un NB 15 nm x 15 nm x 60 nm, pour une polarisation parallèle (a) et (c) et perpendiculaire (b) et (d) au grand axe du NB. 250

I.2 Champ électrostatique interne et externe calculé, via la méthode BEM, aux conditions de résonance longitudinale (à gauche) et transversale (à droite) du NB 15 nm x 15 nm x 60 nm. 250

J.1 Formule chimique de la rhodamine 6G (à gauche). Spectres d'absorption (courbe noire) et de luminescence (courbe rouge) mesurée en excitation à deux photons, de la rhodamine 6G dans l'éthanol (à droite). 252

J.2 Formule chimique et spectres d'absorption (courbe noire) et d'émission (courbe rouge) (à gauche) et temps de vie (à droite) du PPV en solution dans l'eau. . . 252

J.3 Spectres de luminescence des QDs 510 nm (à gauche) et 620 nm (à droite). . . 253

J.4 Temps de vie (courbes noires) des QDs 510 nm (à gauche) et 620 nm (à droite) et leurs approches exponentielles (courbes rouges et bleues) en luminescence à un photon. 253

K.1 Images d'un échantillon d'or semi-continu, obtenues suite au seuillage et au filtrage. 256

L.1 Images en topographie (en haut) et en phase (en bas), avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 500$ µW durant 2 min, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 10 nm sur substrat d'ITO. 258

L.2 Images en topographie (en haut) et en phase (en bas), avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 1$ mW durant 2 min, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 10 nm sur substrat d'ITO pour deux polarisations orthogonales à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW. 259

L.3 Images en intensité de luminescence à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW (en haut), en topographie (au centre) et en phase (en bas), avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 250$ µW pendant 2 min sur le point entouré en jaune, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 10 nm sur substrat de verre. 260

L.4 Images en topographie (en haut) et en phase (en bas), avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 500$ µW durant 2 min, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 10 nm sur substrat de verre. 261

L.5 Images en topographie (en haut) et en phase (en bas), avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 1$ mW durant 2 min, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 22 nm sur substrat d'ITO. 262

Introduction générale

La recherche dans le domaine des nanosciences est en plein essor depuis les années 80, tant au niveau de l'instrumentation, que de la création des nano-objets. Dans le cadre de la nanophotonique, appelée aussi nano-optique, domaine d'étude des interactions entre des nano-objets et la lumière, les nanoparticules (NPs) métalliques sont au centre de l'attention. Les NPs, via leurs propriétés plasmoniques ont notamment la propriété de permettre une localisation et une concentration du champ électromagnétique sur des dimensions bien inférieures à la longueur d'onde. Ainsi de nombreuses perspectives sont possibles dans les domaines des technologies de l'information et de la communication [1]. Le cas des nanoparticules d'or est particulièrement intéressant. Elles présentent de fortes exaltations locales de champ qui sont à l'orginie d'une très forte luminescence [2] comparée aux propriétés de l'or massif [3]. Dans le cas des nanobâtonnets (NBs), une exaltation de plus d'un million [4] a été mise en évidence.

En biologie [5], les nanoparticules sont très utilisées, notamment en marquage [6] et en imagerie [7]. Il est alors possible d'obtenir des images autant, voir mieux, résolue tout en utilisant des puissances incidentes plus faibles. Ces nanoparticules sont décrites par la littérature [8, 9, 10] comme étant des "molécules plasmoniques". De façon intéressante, ces nanoparticules ne clignotent pas et ne blanchissent pas [11], contrairement aux fluorophores. Enfin, les exaltations de champ pouvant entrainer une augmentation de la température des nanoparticules, elles peuvent, par exemple, être utilisées en photothérapie pour détruire des cellules cancereuses [12, 13].

Les nanoparticules sont également utilisées dans le photovoltaïque [14] où elles permettent d'augmenter l'absorption des cellules solaires [15] et de piéger la lumière plus efficacement [16].

Enfin, elles présentent également des applications en nano-optique. En effet, ces fortes exaltations de champ donnent lieu à de très forts gradients de champ qui peuvent être mis à profit pour le piégeage optique d'objets nanométriques, comme des nanobilles de 50 nm de diamètre [17, 18]. Ainsi, le piégeage d'une protéine unique [19] a pu recemment être mis en évidence. Couplées à des fluorophores, ces nanoparticules peuvent également permettre le développement de nouveaux types de lasers [20, 21] appelés SPASER (*Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation*). Ils se basent sur l'émission stimulée du mode de plasmon.

En confinant et en exaltant efficacement le champ optique à l'échelle nanométrique, les NPs se comportent comme de véritable nano-antennes optiques qui peuvent être mises à profit pour le développement de nanosources de lumière, comme le propose le projet ANR HAPPLE

(*Hybrid-Anisotropic Plasmon-Photonics for Light Emission*) sur lequel j'ai eu l'occasion de travailler. Ce projet est en collaboration avec l'équipe de R. Bachelot (LNIO - UTT de Troyes), S. Marguet (NIMBE - CEA) et l'équipe de O. Soppera (IS2M - Mulhouse).

L'émission de lumière n'est pas uniquement une propriété intrinsèque attachée à un matériau, luminescent par exemple. Elle résulte également de l'interaction entre ce matériau et son environnement électromagnétique local. Plus précisément, l'émission de lumière dépend directement du transfert d'énergie d'une source de photons donnée vers un ou plusieurs modes du champ électromagnétique. L'objectif du projet HAPPLE est notamment d'étudier comment peut être optimisé le couplage entre des fluorophores et des nano-antennes plasmoniques. Dans ce cadre, un premier point concerne le choix de la nano-antenne optique et de façon indissociable la caractérisation de ses propriétés de nano-antenne.

Au cours de ma thèse, je me suis particulièrement intéressée à l'étude en luminescence à deux photons (TPL pour *Two-Photon Luminescence*) des propriétés plasmoniques de nano-objets métalliques ou hybrides. Le but des travaux que j'ai menés était à la fois de mieux comprendre l'origine de la luminescence à deux photons de différents nano-objets plasmoniques, et de voir dans quelles mesures la luminescence à deux photons peut être utilisée en vue de l'optimisation des propriétés de nano-antennes (localisation et intensité du champ) de nano-objets métalliques. Ce manuscrit est divisé en trois parties :

- Une première partie est consacrée à l'état de l'art sur la plasmonique et les méthodes de caractérisation associées tant expérimentalement que théoriquement. Le choix des nanostructures (métal, lithographiées ou issues de chimie colloïdale) étudiées est discuté. Le dispositif expérimental, permettant la corrélation des images en topographie et en luminescence à deux photons, est présenté, ainsi que la méthode numérique choisie : le BEM (*Boundary Element Method*).
- L'étude en luminescence à deux photons des nanobâtonnets (NBs) d'or colloïdaux est abordée dans une seconde partie. Cette étude complète a permis de proposer un mécanisme pour expliquer la luminescence à deux photons. Bien que la littérature fasse état d'un grand nombre d'articles sur ce sujet, les conclusions sont parfois contradictoires. Ici, j'ai réalisé une étude approfondie de NBs comprenant des analyses en intensité de TPL à la fois résolue en polarisation et résolue spectralement. Ces études ont permis d'aboutir à un mécanisme permettant de rendre compte des différents processus intervenant dans la TPL de nanoparticules. Pour aller plus loin, les propriétés plasmoniques de NBs ayant des résonances plasmoniques similaires mais présentant de fortes différences de volume ont été comparées. Nous avons ainsi pu montrer que l'intensité du signal de TPL résulte non seulement des exaltations locales de champs à la longueur d'onde d'excitation mais que les effets d'exaltation locale de champ à la longueur d'onde de luminescence doivent également être considérés. De même, le processus de relaxation des électrons chauds résultant de l'excitation des NPs à leur résonance plasmonique doit être pris en compte. Nous avons également montré que les propriétés de TPL des NBs peuvent être mises à profit pour l'analyse de la distribution de ces objets au sein de matériaux tels que des polymères de cristal liquide. Ces études, réalisées en collaboration avec E. Lacaze (INSP - UPMC) ont ainsi permis de révéler l'organisation de ces NBs, qui se trouvent organisés par le cristal liquide. Enfin, nous avons pu mettre en évidence l'influence d'effets thermiques résultant de l'excitation de points chauds

plasmoniques sur les NBs. De très faibles variations morphologiques, se produisant très en dessous des puissances couramment utilisées pour entrainer des effets de fusion locale de l'or ont été observées. Cependant, ces faibles variations morphologiques, ont des conséquences importantes sur la TPL des NBs considérés notamment un décalage non négligeable de la résonance longitudinale vers le bleu.

- Enfin, une dernière partie est dédiée aux influences d'effet de singularité et de couplage des nanostructures sur la TPL. Un chapitre est consacré à la mise en œuvre et la caractérisation de nano-émetteurs hybrides. Plusieurs tests ont été réalisés avec des nanoparticules d'or lithographiées et issues de chimie colloïdale, ainsi qu'avec des fluorophores organiques et des boîtes quantiques (QDs pour *Quantum Dots*). Au delà de la caractérisation des propriétés optiques de ces nano-objets hybrides, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des structures plasmoniques en analysant précisément par TPL l'influence de singularité géométriques. Des nanobipyramides, issues d'une collaboration avec S. Parola et F. Lerouge (ENS Lyon) ont été caractérisées. Enfin, l'influence du couplage de nanostructures, allant de la mise en œuvre de nano-ouvertures de type nœud papillon (collaboration avec S. Marguet (NIMBE - CEA) et T. Grosjean (FEMTO-ST, Besançon)) à la considération d'échantillons plus complexes d'or semi-continu, a été attentivement étudié.

Première partie

Plasmonique et méthodes de caractérisation

Chapitre 1

Effets plasmoniques - considérations générales

Sommaire

1.1 Plasmon propagatif 32
1.2 Plasmon localisé 34
1.2.1 Longueur d'onde de résonance 34
1.2.2 Exaltation locale de champ 38
1.3 Choix des nano-objets 41
1.3.1 Synthèse et fabrication 41
1.3.2 Choix du métal 43

Un plasmon de surface est une oscillation collective d'électrons, se produisant à l'interface entre un métal et un milieu diélectrique. Un plasmon de surface est : soit propagatif, aussi appelé plasmon-polariton de surface (SPP pour *Surface Plasmon Polariton*) soit localisé (LSP pour *Localized Surface Plasmon*). Ces plasmons trouvent de nombreuses applications en photonique [22]. Une illustration de chacun de ces plasmons est donnée en figure 1.1.

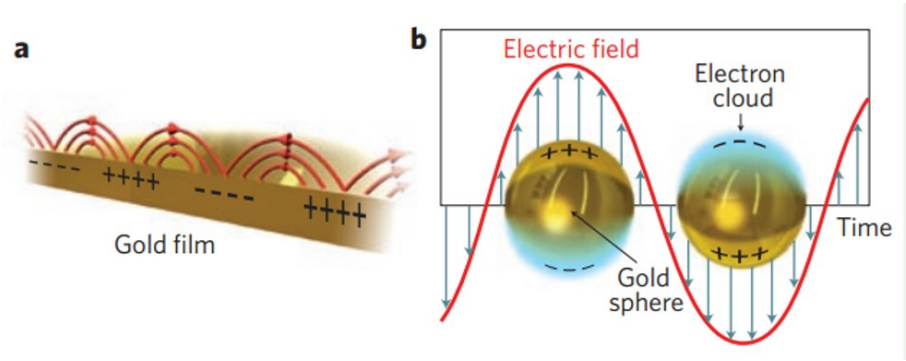


Figure 1.1 – Illustration d'un plasmon propagatif (à gauche) et d'un plasmon localisé (à droite). Adaptée de [18].

1.1 Plasmon propagatif

Les lois de l'électromagnétisme prévoient l'existence de modes guidés, à l'interface entre un métal et un diélectrique. Ces modes guidés sont liés à la présence d'ondes de surface que sont les SPP. Le SPP se propage donc à l'interface entre un métal et un milieu diélectrique, comme représenté en figure 1.2.

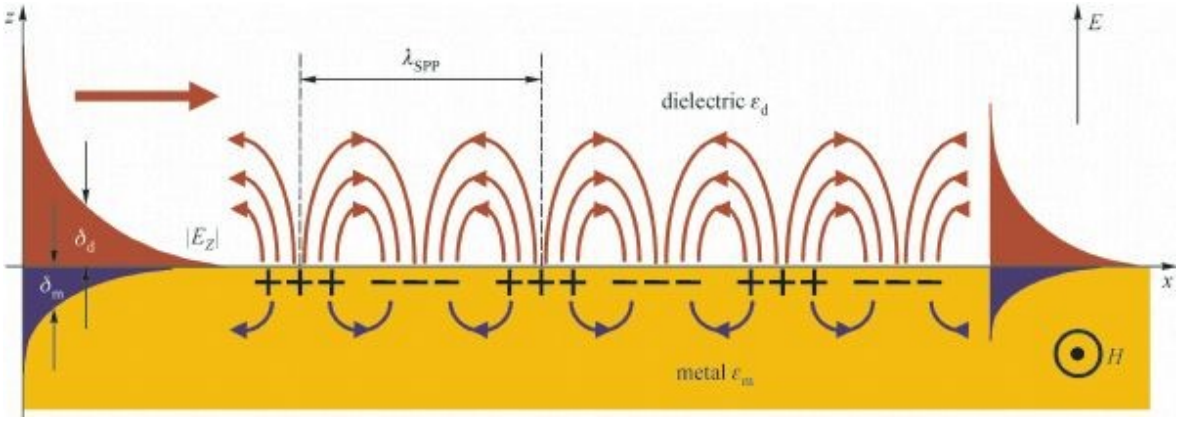


Figure 1.2 – Illustration d'un plasmon propagatif à l'interface entre un métal et un diélectrique. Adaptée de [23].

Ce plasmon ne peut pas être excité directement par une onde lumineuse propagative. En effet, la courbe de dispersion de la lumière décrite par $\omega_i = ck_i$ ne croise jamais la courbe de dispersion d'un SPP, comme présenté sur la figure 1.1 à droite. Pour exciter un SPP, il faut

qu'il y ait accord de phase entre les deux ondes $k_i = k_{SPP}$ et que la longueur d'onde incidente corresponde à $\omega_i = \omega_{SPP}$. La relation de dispersion, issue des conditions de continuité des équations de Maxwell et donnant la condition d'existence du plasmon de surface, est :

$$k_x = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \tag{1.1}$$

avec k le vecteur d'onde selon l'axe définissant l'interface métal-diélectrique, ω la pulsation de l'onde, $\epsilon_d = \epsilon'_d + i\epsilon''_d$ et $\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$ les constantes diélectriques du milieu diélectrique et du métal et c la vitesse de la lumière.

Cette relation de dispersion est représentée par la courbe rouge en figure 1.3.

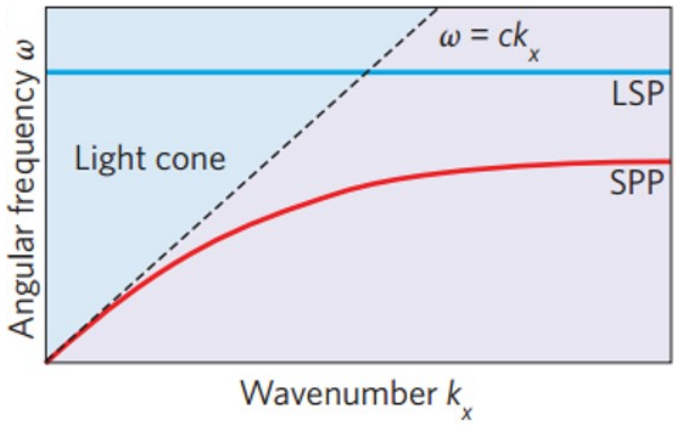


Figure 1.3 – Diagramme de dispersion pour un plasmon propagatif et pour un plasmon localisé. Adaptée de [18].

Pour un vecteur d'onde k faible, le SPP se comporte comme un photon. Pour des k plus grands, la relation de dispersion atteint une asymptote correspondant à la pulsation d'un SPP :

$$\omega_{SPP} = \frac{\omega_P}{\sqrt{1 + \epsilon_d}} \tag{1.2}$$

avec ω_P la pulsation du métal massif.

Ce plasmon est confiné à l'interface. Sa décroissance selon z, axe perpendiculaire à l'interface, est exponentielle. Ce fort confinement spatial est la source de la forte exaltation locale de champ. Pour des fréquences petites, l'épaisseur de peau δ_i où $i = d,\ m$ suivant que l'épaisseur de peau soit calculée du coté métal m ou du coté diélectrique d, peut s'écrire :

$$\delta_i = \frac{\lambda}{2\pi}\sqrt{\frac{|\epsilon'_m| + \epsilon_d}{\epsilon_i^2}} \tag{1.3}$$

Comme représenté sur la figure 1.2, l'épaisseur de peau est plus grande dans le milieu diélectrique que dans le métal.

La propagation du SPP selon x entraine également des pertes. L'intensité du plasmon décroit avec le carré du champ électrique. La longueur de propagation du plasmon L (distance à laquelle l'intensité est divisé par e) est définie par :

$$L = \frac{1}{2k''_x} \tag{1.4}$$

avec k''_x la partie imaginaire de k_x. Par exemple, dans le cas de l'or et à une longueur d'onde de 633 nm, L est de 10 µm tandis que les épaisseurs de peau sont de 328 nm dans l'air et de 28 nm dans l'or.

1.2 Plasmon localisé

Un LSP est une oscillation collective des électrons de conduction d'une NP. Cette NP est de taille comparable ou inférieure à la longueur d'onde d'excitation. Le champ est alors confiné à la surface de la NP, donnant lieu à de grandes exaltations de champ. Ce mode de plasmon LSP, contrairement au SPP, peut se coupler directement à la lumière (voir figure 1.1). Quand le front d'onde lumineux arrive sur la NP, les électrons se mettent alors à osciller, comme l'illustre la figure 1.4.

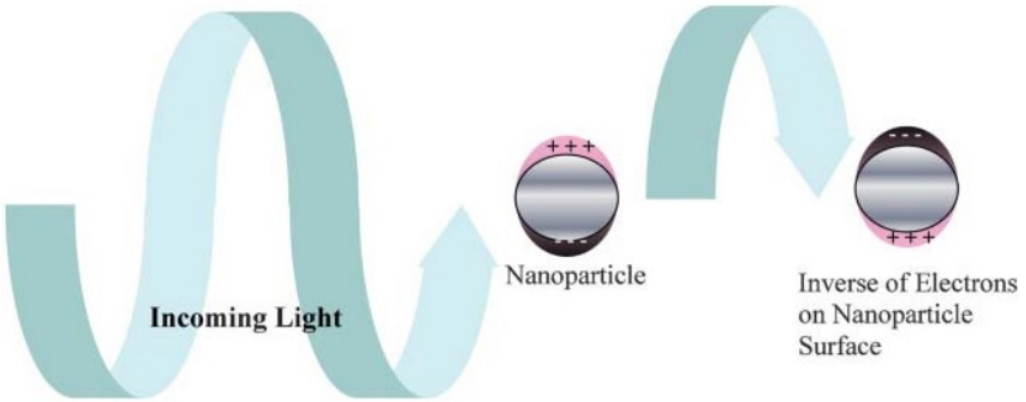


Figure 1.4 – Représentation schématique de l'origine d'un LSP. Issue de [24].

1.2.1 Longueur d'onde de résonance

Ces NPs présentent un maximum d'absorption à une fréquence de résonance appelée fréquence de résonance plasmonique. Cette fréquence dépend de la forme et de la taille de la NP, du milieu diélectrique environnant, du métal utilisé et du couplage éventuel avec d'autres nanoparticules. Elle peut alors être finement ajustée en jouant sur tous les paramètres précédents.

Cette fréquence de résonance peut être obtenue via les spectres d'absorption et de diffusion de ces nanoparticules. Il existe différentes méthodes pour mesurer l'absorption et la diffusion

de NP : la spectrométrie UV-Visible (voir figure 1.5) et la microscopie à champ sombre. Ces méthodes sont décrites en détail dans le chapitre 3. Par ailleurs, les sections efficaces d'absorption et de diffusion des NPs peuvent être déterminées théoriquement avec des expressions analytiques, pouvant être obtenues dans certains cas.

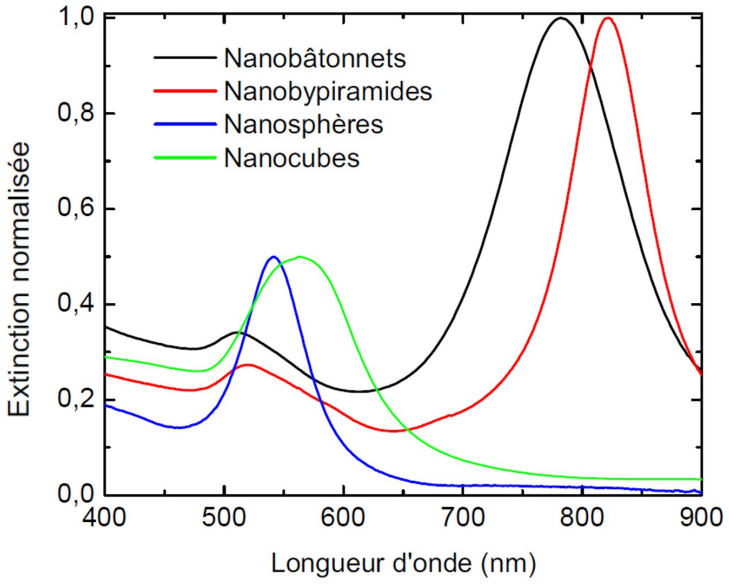


Figure 1.5 – Spectres d'extinction de quatre NPs d'or. La synthèse des NBs, nanosphères et nanocubes a été réalisée par S. Marguet (NIMBE - CEA), celle des BPs a été réalisée par F. Lerouge (ENS Lyon).

La théorie de Mie peut être utilisée pour obtenir la fréquence de résonance de petites NPs sphériques. Cette théorie permet de calculer la polarisabilité ainsi que les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction de NPs sphériques. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, la polarisabilité α d'une sphère de rayon r et de permittivité ϵ_1 immergée dans un milieu environnant de permittivité ϵ_2 est donnée par :

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0\epsilon_1 r^2 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \tag{1.5}$$

Dans ce cas, la résonance sera obtenue lorsque $Re(\epsilon_1) = -2\epsilon_2$.

Le calcul sera détaillé dans le cas des NBs, rentrant dans la catégorie des particules ellipsoïdales (théorie de Gans-Mie), en section 4.5. Cependant, cette théorie, ainsi que toutes celles utilisant l'approximation quasi-statique ne sont valables que dans le cas de NPs métalliques rentrant dans le cadre de l'approximation dipolaire, soit en pratique des NBs dont la taille est inférieure à 50 nm (correspondant au libre parcours moyen des électrons de la bande d) pour l'or et l'argent.

Influence du milieu environnant

Au vu de la condition de résonance trouvée au paragraphe précédent, une augmentation de l'indice environnant la NP va avoir pour effet de décaler la longueur d'onde de résonance

plasmonique vers le rouge.

Influence de la forme

Selon la forme de la NP, il peut y avoir différents axes potentiels d'oscillation des électrons, donnant ainsi lieu à l'existence de plusieurs fréquences de résonance. Les spectres d'extinction en figure 1.5 mettent en évidence une seule fréquence de résonance pour les nanosphères et nanocubes.

Dans le cas de NPs ayant une forme elliposïdale, chaque axe de l'ellipsoïde aura sa propre longueur d'onde de résonance. Un NB présente deux longueurs d'ondes de résonances : une transversale (autour de 530 nm) et une longitudinale. Les BPs présentent des propriétés similaires.

Influence de la taille

Pour des NPs ayant une taille non-négligeable par rapport à la longueur d'onde incidente, l'approximation quasi-statique n'est plus valable. L'effet retard, dû au déphasage des oscillations des électrons, et les pertes par rayonnement vont induire un décalage de la longueur d'onde vers le rouge et un élargissement de la résonance.

Au delà du mode dipolaire, d'autres modes d'ordres plus élevés peuvent apparaitre, comme présentés en figure 1.6.

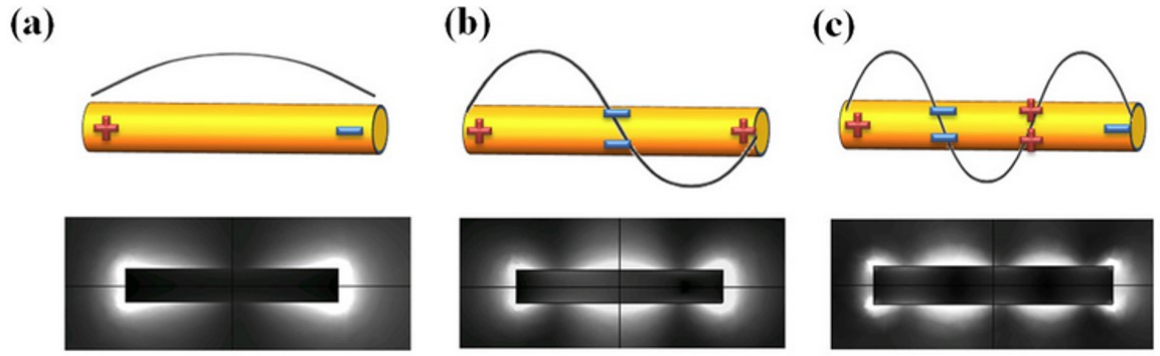


Figure 1.6 – Représentation schématique de la distribution de charge (en haut) et distribution du champ (en bas) dans le cas d'une résonance dipolaire (a), quadrupolaire (b) et sextupolaire (c). Adaptée de [25].

Influence du couplage

Le couplage entre deux ou plusieurs NPs est possible lorsque la distance les séparant est inférieure à la longueur d'onde incidente. L'effet induit par le couplage va pouvoir être observé en fonction de la polarisation de l'onde incidente :

- dans le cas d'une polarisation parallèle à la structure, la longueur d'onde de résonance va être décalée vers le rouge.
- dans le cas d'une polarisation perpendiculaire, la longueur d'onde de résonance est décalée vers le bleu.

Conclusion

Les principaux paramètres influant la longueur d'onde de résonance d'un plasmon localisé sont résumés sur la figure 1.7.

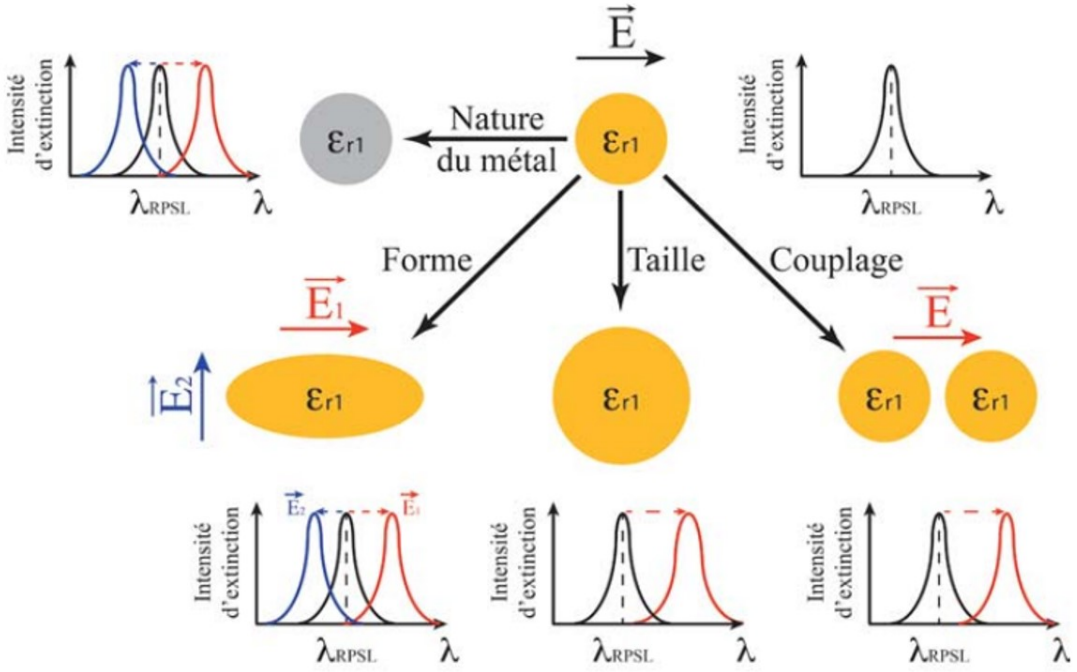


Figure 1.7 – Principaux paramètres influant la longueur d'onde de résonance plasmonique. Issue de [26].

1.2.2 Exaltation locale de champ

Les NPs, excitées à leur fréquence de résonance correspondant à leur maximum d'absorption ou de diffusion, sont alors le siège d'exaltations locales du champ électromagnétique comme l'illustre la figure 1.8. On peut définir l'exaltation locale de champ K comme le rapport entre le champ localisé E_{loc} et le champ incident E_{inc} : $E_{loc} = KE_{inc}$. Les NPs se comportent ainsi comme de véritables antennes pour le champ électromagnétique. Ces nano-antennes [27] ont les mêmes propriétés que les autres antennes : elles sont caractérisées par un gain, une efficacité et une directivité. Cependant, les nano-antennes optiques sont sujettes à des pertes, liées à la partie imaginaire de la constante diélectrique du matériau métallique utilisé. Ces NPs présentent des pertes liées à la cristallinité [28] des nano-objets ainsi qu'au substrat utilisé [29]. Ces pertes peuvent se traduire par un échauffement du matériau (effet Joule) induisant une augmentation de température. Des déformations plus ou moins importantes, pouvant aller jusqu'à la fusion [30, 31] sont observées si l'excitation optique est intense. Ces déformations et en particulier le *reshaping* peuvent être mises à profit pour imager le champ [32]. Des phénomènes de diffusion d'atomes d'or [33, 34] ont été observés dans le cas d'élévation de température réduite. En contrôlant bien l'élévation de température des NBs, il est possible de réduire leur rapport d'aspect [35]. Une étude complète sur le sujet de la dégradation de NB sur substrat est détaillée au chapitre 5.

Selon la polarisation de l'onde incidente, on peut aussi contrôler la localisation du champ dans le cas d'une sphère, voir figure 1.8. Ici, la polarisation de l'onde incidente est verticale.

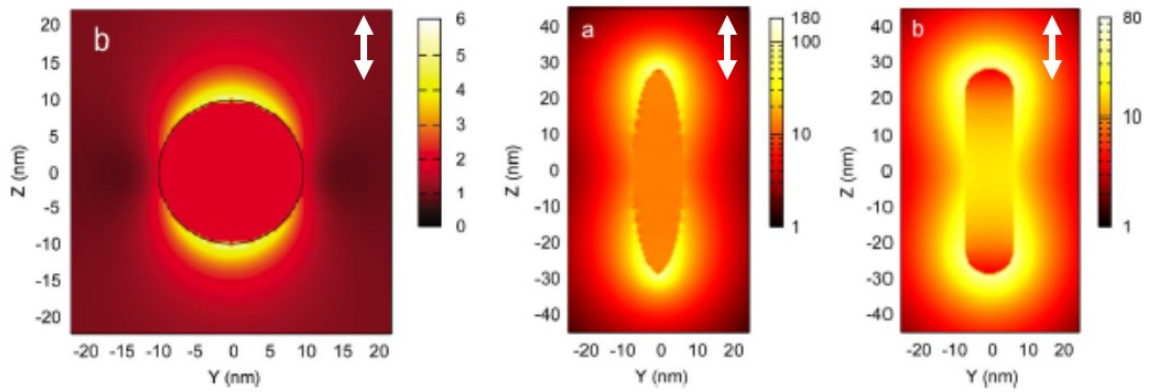


Figure 1.8 – Simulations FDTD de l'exaltation locale de champ pour une nanosphère (à gauche), un nanobatonnet (au centre) et un ellipsoïde (à droite) d'or excités à leur résonance respective. La direction de polarisation est signalée par la double-flèche blanche. Adaptée de [36].

Influence des singularités géométriques - Effet de pointe

Au delà des effets liés aux résonances plasmoniques, les charges électriques à la surface vont se déplacer sous l'effet du champ excitateur, pour s'accumuler aux zones de fortes courbures du nano-objet. Cet effet est appelé effet de pointe (ou effet paratonnerre). Plus la taille de la pointe est réduite, plus l'effet de pointe sera important. Afin de l'exciter correctement, le

champ incident doit être parallèle à l'axe de la pointe, comme l'illustre la figure 1.9.

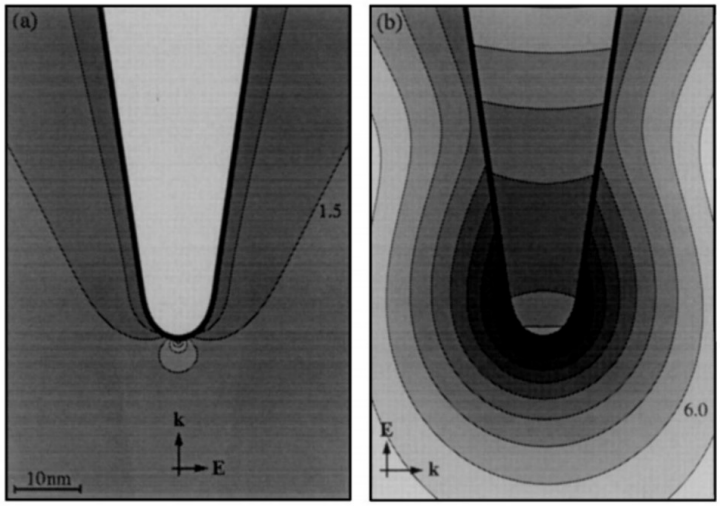


Figure 1.9 – Champ proche E^2 pour une pointe d'or immergée dans l'eau. La direction et la polarisation du champ sont indiquées par k et E. Pour l'image de gauche, il n'y a pas d'exaltation, pour l'image de droite l'exaltation est d'environ 3000. Issue de [37].

Cet effet de pointe, qui peut être une source supplémentaire de localisation du champ, se retrouve aussi sur des NPs présentant des pointes telles que des nano-étoiles ou encore nanobipyramides.

Cas du couplage

De fortes exaltations de champs peuvent être obtenues pour des nanostructures couplées, excitées à leur longueur d'onde de résonance et avec une polarisation incidente correspondant à l'axe de la nanostructure. Ces fortes exaltations, appelées points chauds, sont utilisées pour piéger des nano-objets [38]. La plupart des nanostructures couplées étudiées dans la littérature sont des dimères réalisés en lithograhie électronique. La structure la plus courante étant le dimère de disque [39]. Des assemblages plus complexes comme des trimères [40] ou des chaînes [41] ou encore des auto-assemblages de BPs [42] ont également été étudiés. Des images de certaines de ces structures sont présentées en figure 1.10.

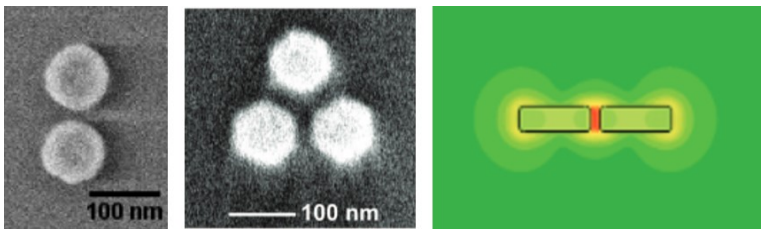


Figure 1.10 – Images MEB d'un dimère (à gauche) et d'un trimère (au centre). Adaptées de [39] et de [40]. Représentation schématique de l'exaltation de champ attendue pour un dimère de NBs (à droite). Adaptée de [43].

Les fortes exaltations de champs, présentées par un dimère de sphères, sont liées à la taille de la NP ainsi qu'à celle de l'entrefer. Un exemple de l'influence de ces différents paramètres sur l'exaltation de champ générée, est présentée en figure 1.11.

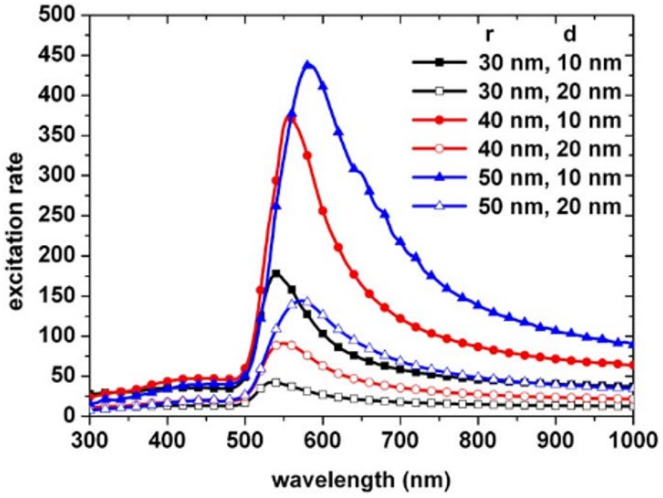


Figure 1.11 – Facteurs d'exaltation théoriques pour un dimère de sphère d'or ayant un rayon r et un entrefer d. Adaptée de [44].

Pour une distance d identique, l'exaltation augmente avec le rayon des sphères. Pour un rayon r identique, l'exaltation augmente quand l'entrefer diminue. Pour obtenir une structure générant de fortes exaltations de champ, il faut réduire l'entrefer, jusqu'à une limite inférieure au nanomètre [45]. Cependant en lithographie électronique, la résolution classique est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Pour créer des dimères ayant un entrefer nanométrique, de l'ADN peut être utilisé [46, 47] ou de l'autoassemblage de NPs colloïdales [48] via du cristal liquide (voir annexe A).

Enfin, afin d'optimiser l'effet de couplage de dimères, des triangles sont utilisés à la place des disques. L'effet de pointe, généré par le triangle va alors venir renforcer l'effet de couplage. Ces dimères de triangles [49], appelés nœud papillon (*bowtie*), peuvent être réalisés par lithographie électronique ou être gravés dans un film métallique (BNA pour *Bowtie NanoAperture*) [50]. Une étude théorique [51] compare les propriétés de directivité et de gain de trois nano-antennes (dimères de disques, triangles et BNA) en fonction de la taille des particules et de l'entrefer. Les dimères de disques ont été utilisés dans le cadre de la réalisation de nanosources hybrides en section 8.2.3. Les ouvertures en nœud papillon ont été étudiées en section 9.1.

Intérêt des exaltations locales de champ

Les exaltations locales de champ sont au cœur de la réalisation de nanosources de lumière (projet ANR HAPPLE et SAMiRé). En effet, ces exaltations de champ étant fortement localisées et intenses, il est possible d'utiliser ces effets afin d'exalter la fluorescence d'un fluorophore, comme illustré en figure 1.12.

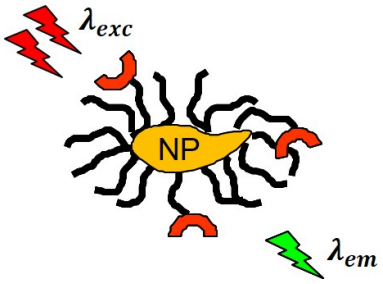


Figure 1.12 – Représentation d'une nanosource de lumière composée d'une nanoparticule d'or et d'un fluorophore (en rouge).

L'intensité de fluorescence d'une nanosource de lumière est définie par [52] :

$$I_{fluo} \propto \xi \eta K \tag{1.6}$$

où ξ est l'efficacité de collection, η le rendement quantique et K est l'exaltation de champ. Le chapitre 8 est entièrement consacré aux nanosources de lumière. Pour maximiser l'intensité de fluorescence, il faut notamment utiliser des structures à fortes exaltations locales de champ. Un tableau présentant des facteurs d'exaltation de champ typiques pour quatre nanostructures d'or est présenté en figure 1.13.

	Nanosphère	Nanobâtonnet	Bipyramide	Dimère
K	5	80	300	10 000

Figure 1.13 – Tableau présentant les valeurs d'exaltation de champ typiques pour une nanosphère, un NB, une BP et un dimère d'or. Les valeurs sont issues de [53, 36].

Dans le cas d'une excitation multiphotonique, il faut également prendre en compte l'anisotropie des NPS. En effet, les particules anisotropes, comme les NBs, présentent l'avantage de bénéficier d'un effet d'antenne à l'excitation et à l'émission.

L'influence du volume et de la forme de la NP sur leurs exaltations de champ ont été étudiées expérimentalement et sont décrites respectivement en chapitre 6 et 7. À noter, qu'un fort facteur d'exaltation est obtenu dans le cas d'un dimère. L'étude des dimères est abordée au chapitre 8.

1.3 Choix des nano-objets

1.3.1 Synthèse et fabrication

Des nano-objets peuvent être obtenus par plusieurs techniques dites *top-down* ou *bottom-up* (voie descendante ou ascendante). Les méthodes *top-down* permettent de créer des nanostructures métalliques directement sur substrat comme le bombardement d'ions sur un métal [54] ou la lithographie électronique. Deux techniques sont couramment utilisées en lithographie : la lithographie à faisceau d'électrons (EBL pour *Electron-Beam Lithography*) [55] et la sonde

ionique localisée (FIB pour *Focused Ion Beam*) [56]. Ces deux méthodes permettent d'obtenir des nanostructures avec une taille, une forme et un espacement contrôlés, permettant notament la réalisation de structures couplées [57]. Cependant, ces structures sont souvent polycristallines et rugueuses. En effet, la rugosité d'un fil lithographié est bien plus importante que celle d'un fil issu de chimie colloïdale, comme présenté en figure 1.14.

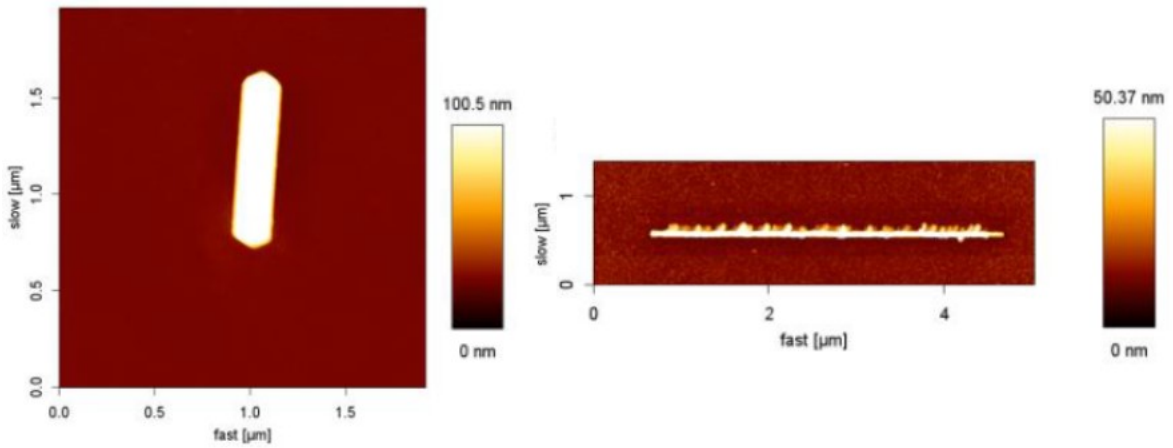


Figure 1.14 – Images en topographie d'un nanofil issu de chimie colloïdale (à gauche) et de lithographie électronique (à droite). Adaptée de [58].

Ces deux paramètres ont une forte influence sur les propriétés plasmoniques des structures. De plus, afin de garantir une bonne accroche sur le substrat, une couche de chrome ou de titane est nécessaire entre la nanostructure et le substrat. Ce dernier peut également influer sur les propriétés des nano-objets déposés. Une résolution de 10 nm est possible sur les instruments récents.

Les méthodes chimiques (*top-down*) permettent également de synthétiser des NPs. Ces NPs peuvent être synthéthisés en phase gazeuse [59]. En solution, plusieurs méthodes comme l'électrolyse [60], la thermolyse [61], la photolyse [62] ainsi que la croissance de germes d'or (*Seed-mediated growth*) [63] permettent la synthèse de NPs métalliques dites colloïdales. Cette dernière technique se base sur la réduction d'un sel métallique en solution. Le rendement, la monodispersité, la taille, la cristallinité et la forme des nanoparticules obtenues sont affectés et contrôlés selon le germe utilisé, le pH de la solution, le ou les surfactants utilisés ainsi que par le solvant [64, 65, 66]. Cependant, la synthèse d'objets colloïdaux peut donner lieu à des mélanges de NPs de formes et de tailles variables.

Les NPs obtenues sont entourées d'une couche de surfactant permettant notamment d'éviter l'agrégation des NPs entre elles. L'impact de l'épaisseur du surfactant sur la résonance plasmonique de nanoparticules et sur leurs spectres de luminescence est toujours sujet à controverses [67, 68]. Contrairement au cas des méthodes *top-down*, les NPs obtenues par chimie colloïdale sont monocristallines et peuvent avoir une taille nanométrique. Cependant, elles sont plus difficilement repérables que les structures lithographiées sur un échantillon. En effet, les méthodes d'immobilisation sur substrat donnent lieu à des dépôts de NPs de façon aléatoire, les structures sont donc éparpillées sur le substrat et pas nécessairement uniques. Enfin, dans le cas de NPs anisotropes, leur orientation n'est pas contrôlée.

Dans le cadre de ma thèse, nous avons donc opté pour des NPs issues de chimie colloïdale dans le cas d'études sur des nano-objets uniques et non-couplés. Ainsi de petites particules ont pu être étudiées. Les nano-objets couplés ou hybrides, ont été majoritairement réalisés par lithographie électronique car le contrôle du couplage de NPs colloïdales est plus difficile à mettre en œuvre.

1.3.2 Choix du métal

Le choix du métal utilisé pour la génération de LSP doit permettre de confiner le champ tout en minimisant les pertes. Afin d'observer les résonances plasmoniques, celles-ci doivent avoir lieu dans le visible. Les métaux ayant une résonance plasmon dans le visible sont l'or (Au), l'argent (Ag), le cuivre (Cu), l'aluminium (Al), le platine (Pt) et la palladium (Pd). Le platine et le palladium donnent lieu à de faibles résonances plasmoniques [69], tandis que l'or, l'argent ainsi que le cuivre et l'aluminium [70] dans une moindre mesure, présentent de fortes résonances. Le cuivre et l'aluminium ont l'inconvénient de s'oxyder facilement, ce sont des métaux non-nobles. L'or et l'argent sont des métaux nobles. Cependant, en vue d'éventuelles applications des nanoparticules en biologie, l'or n'est pas toxique [71] tandis que les nanoparticules d'argent [72] le sont.

Conclusion

En conclusion, les nano-objets que nous avons choisi d'étudier sont des nanoparticules d'or, issues de chimie colloïdale, ayant le cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) pour surfactant. Le choix s'est porté sur les NBs et les BPs. Ces deux NPs présentent deux résonances : une dans le visible et une dans l'infrarouge. Cet anisotropie est nécessaire pour la réalisation de l'objectif principal, à savoir la mise en œuvre de nanosources de lumière par excitation multiphotonique. En effet, les NBs et BPs présentent l'avantage de bénéficier d'un effet d'antenne à l'excitation et à l'émission. Les BPs, pouvant également bénéficier d'un effet de pointe, permettraient d'observer une plus grande exaltation locale de champ que les NBs.

Pour l'étude de nano-objets hybrides ou couplés, la lithographie électronique a été utilisée. Des dimères de sphères, des ouvertures en nœud papillon sur substrat d'or et des structures aléatoires (or semi-continu) ont été sélectionnés pour leurs grandes exaltations locales de champ également.

Chapitre 2

Méthodes de simulation

Sommaire

2.1 FDTD - *Finite Difference Time Domain* 46
2.2 BEM - *Boundary Element Method* 47
2.3 DDA - *Discrete Dipole Approximation* 47
2.4 Comparaison des trois méthodes 48
2.5 Méthode retenue - MNPBEM 49

Il existe de nombreuses méthodes numériques, permettant le calcul des spectres d'extinction, de diffusion et d'absorption ainsi que des cartographies de champ. Ces méthodes résolvent, avec des approches différentes, les équations de Maxwell dans le cas d'un milieu isotrope :

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} + \Delta \wedge \boldsymbol{E} = 0 \tag{2.1}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} - \frac{1}{c}\Delta \wedge \boldsymbol{D} = \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j} \tag{2.2}$$

$$\Delta \cdot \boldsymbol{D} = 4\pi\rho \tag{2.3}$$

$$\Delta \cdot \boldsymbol{B} = 0 \tag{2.4}$$

où $\boldsymbol{B}$ et $\boldsymbol{E}$ sont les composantes magnétiques et électriques du champ, $\boldsymbol{D}$ le déplacement électrique, $\boldsymbol{j}$ et ρ les densités de courants et de charges. L'approche théorique est très importante. Elle peut permettre d'expliquer un résultat expérimental, de prédire les propriétés d'une structure et de les optimiser avant sa réalisation. Dans la littérature, de nombreux articles comparent et présentent différentes méthodes de calcul utilisées dans le cas de nanoparticules métalliques [73, 74, 75]. Parmi toutes les méthodes existantes, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à trois méthodes dont les principes sont détaillés ci-dessous. Leurs caractéristiques seront comparées, dans le but de déterminer la méthode s'adaptant le mieux aux structures retenues dans le cadre de cette thèse.

2.1 FDTD - *Finite Difference Time Domain*

La FDTD (*Finite Difference Time Domain*) est une méthode de calcul dite des différences finies. La résolution des équations de Maxwell se fait par une discrétisation spatiale et temporelle aux différences finies [76]. Le calcul des grandeurs se fait alors de proche en proche. Les détails de la méthode de calcul sont abordés en références [77, 78, 79]. Une valeur du champ électromagnétique est calculée en tout point du maillage. Un exemple de vue 3D du maillage est donnée en figure 2.1.

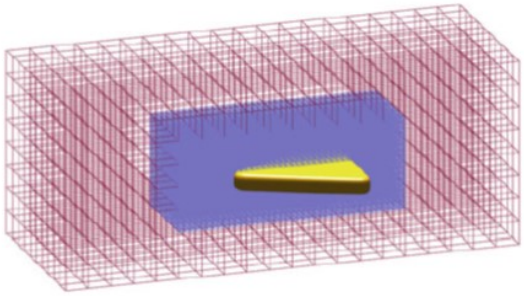


Figure 2.1 – Principe de la discrétisation en FDTD. Deux maillages différents peuvent être utilisés, le maillage bleu est plus fin que le rouge. Adaptée de [80].

Une nanoparticule (en jaune) est au centre de deux maillages, un maillage fin (en bleu) et un plus grossier (en rouge). Le champ est alors calculé dans ces trois espaces. Afin de ne pas avoir d'effet miroir, le milieu environnant doit être absorbant.

L'avantage de cette méthode est de pouvoir observer des phénomènes depuis l'instant initial jusqu'au régime permanent en passant par le régime transitoire. Cette méthode permet également de simuler n'importe quel objet (forme, périodicité ou apériodicité) de manière rigoureuse. Cependant, le temps de calcul est relativement long à cause du maillage volumique.

2.2 BEM - *Boundary Element Method*

La méthode des éléments finis de frontière (BEM pour *Boundary Element Method*) fait partie des méthodes intégrales. Cette méthode résout les équations de Maxwell, en termes d'intégrales de surface [81] mettant en jeu les charges et les courants de surface, sur la frontière du domaine (ici la surface de la particule) avant d'étendre la solution à l'intérieur et à l'extérieur de la nanoparticule. Les détails de la résolution sont disponibles en référence [82]. Les calculs peuvent être réalisés dans le cadre de l'approximation quasistatique ou en retardé. Contrairement à la FDTD, seule la surface est discrétisée, selon un maillage représenté en figure 2.2.

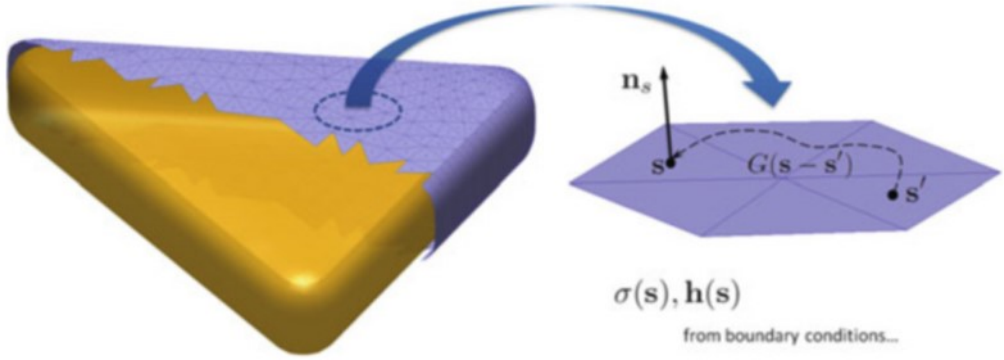


Figure 2.2 – Principe de la discrétisation du BEM. Les courants et charges de surface sont calculés au centre de chaque maille. Adaptée de [80].

Les courants et charges de surface sont calculés au centre de chaque maille. Le maillage doit être suffisamment fin pour permettre à la méthode de converger.

Cette méthode présente les avantages d'un faible temps de calcul et de l'accessibilité directe des charges et courants de surface. De plus, les conditions d'espace libre étant contenues dans la formulation, il n'est pas nécessaire d'utiliser un milieu extérieur absorbant. Cette méthode est cependant difficilement applicable aux milieux à paramètres continument variables ou fortement hétérogènes (comme les milieux poreux). Enfin, le maillage de surface peut compliquer le processus de définition d'une nanoparticule.

2.3 DDA - *Discrete Dipole Approximation*

L'approximation des dipôles discrets (DDA pour *Discrete Dipole Approximation*) est une méthode de résolution fréquentielle, modélisant le nano-objet étudié en un réseau fini de points

polarisables distribués en volume et en surface. Chaque point est considéré comme un dipôle, voir figure 2.3.

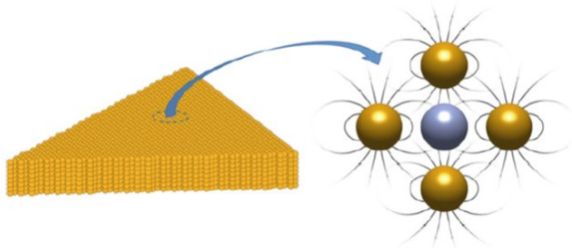


Figure 2.3 – Principe de la discrétisation utilisée en DDA. Adaptée de [80].

La polarisabilité de chaque point est obtenue par la superposition des champs électromagnétiques externes et des champs créés localement par tous les autres éléments du réseau. Le détail de la résolution est présenté dans les références [83, 84]. Cette méthode peut être utilisée pour des nanoparticules de formes variables, mais présente des problèmes de convergence pour des particules présentant un grand rapport d'aspect. Le temps de calcul est assez long et l'espace mémoire nécessaire est important.

2.4 Comparaison des trois méthodes

Myroshnychenko et al. [73] rend compte de la comparaison des trois méthodes ci-dessus dans le cadre des nanoparticules d'or. Un aperçu synthétique va être donné dans ce paragraphe. Ces trois méthodes donnent des résultats identiques et justes, comme le montre la figure 2.4 qui regroupe les courbes donnant la section efficace de diffusion obtenue selon les trois méthodes préalablement discutées et le calcul complet selon la théorie de Mie (calcul analytique dans le cas d'une NP sphérique).

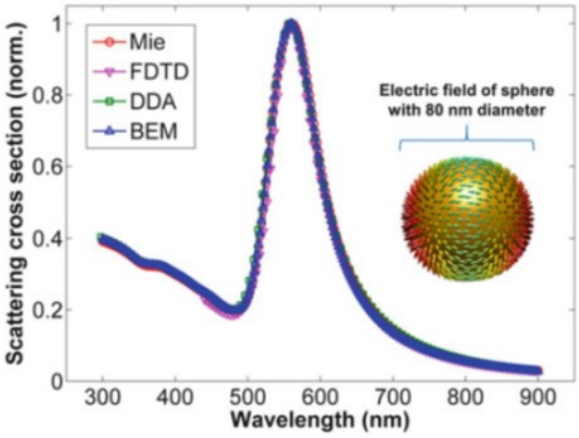


Figure 2.4 – Section efficace de diffusion pour une nanosphère d'or de 80 nm de diamètre dans l'eau, calculée pour quatre méthodes. Adaptée de [80].

	FDTD	BEM	DDA
Vitesse de calcul	Lente	Rapide	Moyenne
Capacité mémoire requise	Faible	Moyenne	Forte
Facilité d'implémentation	Moyenne	Complexe	Facile

Figure 2.5 – Comparaison des méthodes FDTD, BEM et DDA.

Les éléments clés, permettant de choisir entre ces méthodes vont alors être le temps de calcul, la capacité mémoire requise, la facilité d'implémentation (ce dernier paramètre varie avec le logiciel utilisé). Ces paramètres sont comparés sous forme de tableau en figure 2.5.

Chaque méthode présente des avantages et des inconvénients. En plus de ces paramètres, il faut prendre en compte les limites de chaque méthode, le DDA ne s'applique pas aux particules ayant un grand rapport d'aspect (dimension excédant la longueur d'onde), tandis que le milieu environnant la nanoparticule doit être absorbant en FDTD.

Nous avons choisi pour calculer les propriétés optiques de nanoparticules d'or (NB et dimères de disques) la méthode BEM. Cette méthode a l'avantage de présenter de faibles temps de simulation tout en permettant la simulation de toutes les formes possibles pour une nanoparticule. Enfin, son dernier avantage est son coût nul, via l'utilisation de la boite à outils nommée MNPBEM [85, 86] (pour *Metal NanoParticle Boundary Element Method*) développée sous Matlab et libre de droits.

2.5 Méthode retenue - MNPBEM

Ce modèle, précodé, permet de simuler les propriétés optiques de nanoparticules de formes prédéfinies. Un aperçu des formes possibles est donné en figure 2.6.

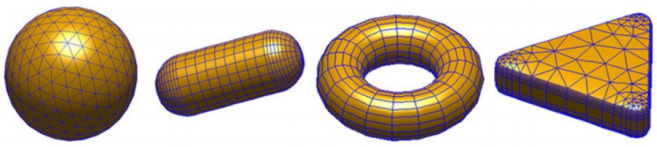


Figure 2.6 – Différentes formes de nano-objets proposées par MNPBEM : une sphère, un bâtonnet, un tore et un triangle (de gauche à droite). Adaptée de [86].

J'ai utilisé ce modèle pour simuler les sections efficaces et les cartographies de champ de NBs d'or. Pour cela, deux fichiers, un permettant de simuler les spectres d'extinction, d'absorption et de diffusion, et un simulant le champ du NB ont été utilisés et adaptés à nos structures. Le NB est représenté ici par un cylindre avec des extrémités hémisphériques. Les principaux paramètres d'entrée modifiables de ce code sont :

- a le diamètre du cylindre.
- lg la longueur du cylindre.

- n le nombre de points de discrétisation. Plus ce nombre est élevé plus le maillage du NB sera fin, plus le résultat sera précis mais plus le temps de simulation sera élevé. Il est nécessaire de trouver, pour chaque NB, un n suffisamment grand pour que la simulation converge tout en minimisant le temps de calcul.
- les tables des fonctions diélectriques du milieu extérieur et du matériau du NB. Ici, le milieu extérieur est de l'eau d'indice 1,33 (proche de l'indice effectif moyen entre l'air et l'ITO) et le NB est composé d'or [87].
- la polarisation et l'angle d'incidence du faisceau.
- l'approximation utilisée ou non lors des calculs (quasi-statique ou retardé).

Dans le cas de la simulation des spectres :

- Lbd_Min et Lbd_Max les longueurs d'ondes à chaque extrémité du spectre.
- $Lbd_NbPoints$ le nombre de points où la valeur du spectre est calculée.

Dans le cas de la simulation du champ :

- $enei$ la longueur d'onde du faisceau incident.
- $NbPtsX$ le nombre de points par ligne de la coupe de champ.

La convergence est systématiquement vérifiée en variant le paramètre n. Les simulations des NBs sont présentées en section 6.3.

Les dimères de disques d'or ont été simulés par S. Mitiche (LEPO) et sont présentés en section 8.2.3.

Chapitre 3

Caractérisation des propriétés plasmoniques de nano-objets

Sommaire

3.1 Mesures d'ensemble en solution 52
3.1.1 Spectrométrie UV-visible 52
3.1.2 Photoluminescence 54
3.1.3 Conclusion 54
3.2 Microscopie en champ sombre 55
3.2.1 Principe 55
3.2.2 Résultats 55
3.3 Microscopie à photo-émission d'électrons 56
3.3.1 Principe 57
3.3.2 Résultats 57
3.4 Cathodoluminescence 59
3.4.1 Principe 60
3.4.2 Résultats 61
3.5 Dispositif expérimental mis en œuvre 62
3.5.1 Corrélation topographie/luminescence à deux photons 63
3.5.2 Résolution 64
3.6 Conclusion 66

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour caractériser les propriétés plasmoniques de nano-objets. Ces techniques diffèrent soit par la nature de l'excitation ou de la détection des modes de plasmons, comme le résume la figure 3.1, soit par les particules considérées. De fait, ces techniques permettent d'avoir accès à différentes grandeurs avec des résolutions variables.

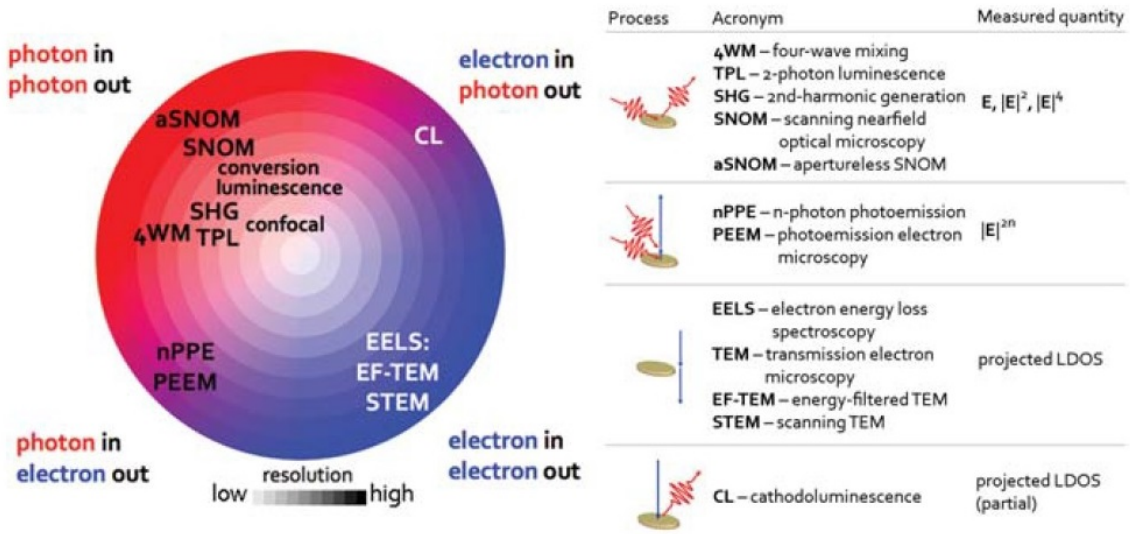


Figure 3.1 – Techniques expérimentales utilisées en plasmonique, arrangées par méthode d'excitation et de collection. Adaptée de [88].

Toutes les techniques mentionnées en figure 3.1 ne pourront pas être détaillées dans ce chapitre. Seules la microscopie en champ sombre, la microscopie à photo-émission d'électrons, la cathodoluminescence ainsi que la technique utilisée tout au long de ma thèse, permettant la corrélation entre les mesures topographiques et la luminescence à deux photons sont décrites et comparées dans ce chapitre.

3.1 Mesures d'ensemble en solution

Plusieurs paramètres peuvent être observés dans la cas de mesures réalisées sur un ensemble de nanoparticules en solution, comme la photoluminescence et l'extinction.

3.1.1 Spectrométrie UV-visible

La spectrométrie UV-visible permet d'observer l'intensité lumineuse absorbée par une solution ou un échantillon, en fonction de la longueur d'onde incidente envoyée. Pour cela, un faisceau incident d'une longueur d'onde donnée (variant dans une gamme prédéfinie par l'utilisateur) est envoyée parallèlement sur une cuve dite de référence et une cuve de même dimension, contenant la solution à étudier. L'instrument va collecter l'intensité en sortie de la cuve de référence I_0 et l'intensité en sortie de la cuve à étudier I, définie par :

$$I = I_0 \exp(-NC_{ext}d) \tag{3.1}$$

avec N le nombre d'éléments par unité de volume, $C_{ext} = C_{abs} + C_{diff}$ la section efficace d'extinction d'un élément et d l'épaisseur de solution traversée. Le rapport des deux intensités est appelé transmittance T, définie par :

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{3.2}$$

Pour séparer l'absorption de la diffusion, une analyse en champ sombre (voir section 3.2) est nécessaire, même si la mesure peut s'avérer être difficile dans le cas de petits objets, où la section efficace de diffusion est négligeable. Dans cas dernier cas, on peut définir l'absorbance par :

$$A = -\log T \tag{3.3}$$

Enfin, la loi de Beer-Lambert permet de remonter à la concentration de la solution :

$$A = \epsilon \; l \; C \tag{3.4}$$

avec ϵ le coefficient d'extinction molaire, l la longueur de la solution traversée et C la concentration de la solution.

Dans le cas de caractérisation de nano-objets, cette technique permet d'obtenir les spectres d'absorption des nano-objets en solution. La concentration des objets en solution sera alors directement accessible. Plusieurs types de nano-particules d'or issues de chimie colloïdale ont été étudiées via ce système, leurs spectres d'extinction sont présentés en figure 3.2.

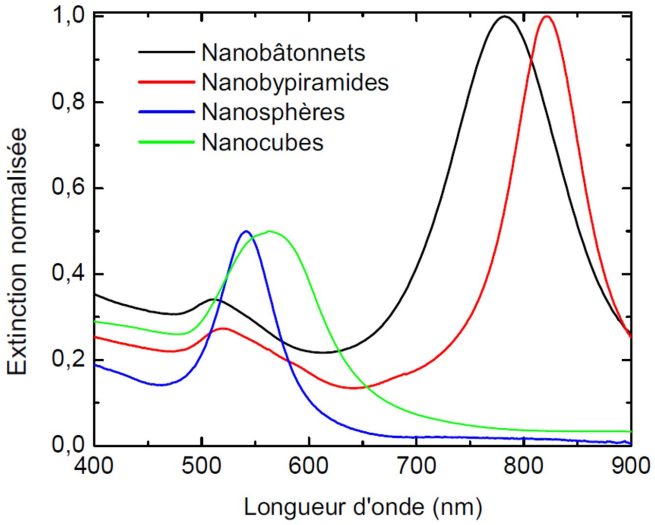


Figure 3.2 – Spectres d'extinction normalisés de différents nano-objets d'or colloïdaux.

Chaque solution de nano-objets livre un spectre d'extinction différent. Dans le cas de NPs anisotropes telles que des NBs et des BPs, le spectre présente deux résonances contre une

seule dans le cas des cubes et des sphères. Ces deux résonances sont associées aux oscillations des électrons selon les deux axes des NPs (résonance transverse et longitudinale). Dans le cas des NBs et des BPs, la résonance longitudinale est directement liée au rapport d'aspect de la nanoparticule [89]. La synthèse d'objets colloïdaux peut donner lieu à des mélanges de NPS de formes et de tailles différentes : dans le cas d'une solution de NBs, il y a aussi des sphères. Il est alors possible d'estimer la pureté de la solution, dans le cas d'une solution de NBs notamment, en calculant le rapport entre l'absorption maximale en résonance longitudinale et en résonance transverse [90]. Ce rapport est directement lié au pourcentage de sphères dans la solution. Cependant, si la solution n'est pas pure et présente un mélange de nanoparticules plus complexe (triangles, fils..), la résonance longitudinale trouvée en solution ne sera pas représentative du rapport d'aspect de la nanoparticule étudiée. Enfin, l'écart à mi-hauteur du pic de résonance principale donne une information sur la dispersité des nano-objets de la solution. Plus le pic est étroit, plus la solution est monodisperse. Cet écart évolue aussi en fonction du type de nano-objets étudiés : par exemple, l'écart à mi-hauteur varie en fonction du rapport d'aspect des NBs [91].

3.1.2 Photoluminescence

La relaxation des modes plasmoniques peut donner lieu à un signal de luminescence (une étude détaillée de ce signal est réalisée au chapitre 4). Des mesures de photoluminescence peuvent également être réalisées en solution. Pour cela, une cuve ou une goutte de solution sur une lamelle de verre, est déposée sur un statif de microscope. Sous incidence laser, en luminescence à un ou deux photons, on peut mesurer l'intensité globale émise et analyser spectralement le contenu du signal collecté. De nombreuses études ont été réalisées sur des nanoparticules d'or en solution [92, 93]. Le spectre et les mesures d'intensité peuvent permettre de remonter aux résonances plasmoniques des nanoparticules en solution, à condition que la solution soit bien monodisperse.

3.1.3 Conclusion

Les mesures d'ensemble présentées ci-dessus ont l'avantage d'être facilement mises en oeuvre. Cependant, en solution les nano-particules vont présenter des orientations spatiales différentes, inconnues et surtout incontrôlables. Des effets d'agrégats peuvent aussi apparaître [94, 13]. Les solutions de nanoparticules n'étant jamais parfaitement monodisperses, il est impossible de savoir quelles particules ou nano-objets non-voulus passent dans le faisceau à un instant donné. Des élargissement des résonances, ainsi que des superpositions d'effets de NPs de formes variées vont alors être observés.

Afin de contrôler exactement la provenance du signal, il est nécessaire de pouvoir effectuer des études sur des nano-objets uniques. Ainsi, aucun effet dû à l'agrégation ne sera enregistré involontairement. De plus, des caractérisations topographiques via un AFM ou un MEB permettent d'identifier et d'éventuellement sélectionner les nano-particules à étudier.

3.2 Microscopie en champ sombre

La microscopie en champ sombre permet d'obtenir le spectre de diffusion des nanoparticules étudiées. Cette technique trouve des applications notamment en biologie pour étudier des cellules vivantes [95] mais aussi dans la cryptographie [96]. De plus, cette technique permet, dans le cas de grandes nanoparticules, de les visualiser. Ainsi, des études de nanoparticules à l'échelle unique ont pu être effectuées [97, 98] via cette technique de caractérisation.

3.2.1 Principe

Le principe de la microscopie en champ sombre est présenté en figure 3.3. Les expériences sont généralement effectuées dans une configuration en transmission. Un condenseur focalise la lumière blanche sortant du diaphragme sur l'échantillon. Le centre du faisceau est occulté de façon à ce que l'éclairage de l'échantillon ne se fasse qu'avec des composantes de champ ayant une forte incidence par rapport à l'échantillon. En jouant sur l'ouverture de l'objectif utilisé pour la collection, on fait en sorte de ne collecter uniquement la lumière diffusée par les nano-objets présents à la surface de l'échantillon.

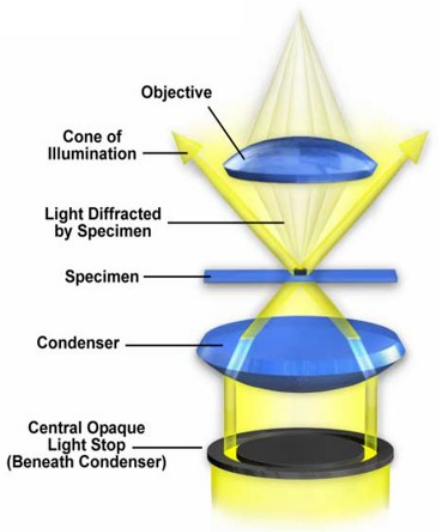


Figure 3.3 – Principe de la microscopie en champ sombre.

Ainsi, pour que cette technique fonctionne, l'ouverture numérique du condenseur doit être supérieure à celle de l'objectif utilisé. Le signal diffusé peut être directement enregistré sur une caméra, au même titre qu'une image en champ clair, ou collecté globalement et intégré sur une fibre éventuellement reliée à un spectromètre pour l'analyse des composantes spectrales du signal.

3.2.2 Résultats

Sur les images obtenues en imagerie en champ sombre, un fond sombre est observé tandis que les nano-objets apparaissent clairs. Un exemple d'image réalisée en champ sombre est

présentée en figure 3.4.

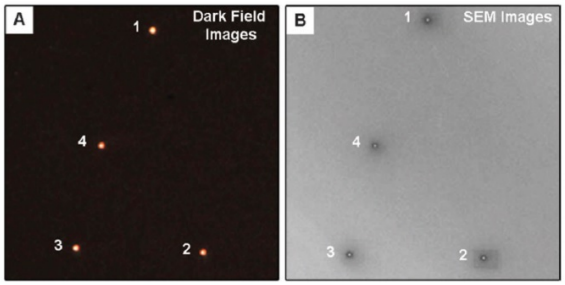


Figure 3.4 – Image de nanoboites d'or et d'argent en champ sombre (à gauche) et MEB (à droite) de la même zone. Adaptée de [99].

Sur l'image de gauche, les points rouges correspondent au signal émis en champ sombre de nanoboites d'or et d'argent. Cette image est corrélée à l'image MEB à droite. Une fois les structures repérées et identifiées, il est possible d'étudier spectralement le signal diffusé par une ou plusieurs nanoparticules. Ce signal provient uniquement de la diffusion de la nanoparticule. Connaître le spectre de diffusion d'une nanoparticule, permet d'avoir accès à sa résonance plasmonique ainsi qu'à sa section efficace de diffusion. Différents paramètres peuvent alors être étudiés comme les facteurs influençant la largeur du pic de diffusion observé [100] ou l'évolution de l'intensité de diffusion avec la taille d'un NB d'or [101].

L'imagerie en champ sombre est très utilisée en biologie [102] car c'est une technique non-invasive et non-destructive, permettant d'imager à des puissances incidentes relativement faibles grâce aux propriétés plasmoniques des nano-particules. Cependant, cette technique est plutot utilisée pour étudier de grosses nano-particules. En effet, l'intensité diffusée étant proportionnelle à la racine du volume de la particule [103, 104], il est difficile d'observer de petites nano-particules. La résolution de ce système est également directement liée à l'ouverture numérique de l'objectif et du condenseur utilisés. Plus la collection de l'objectif est grande, plus le signal collecté sera grand et ainsi plus les petites nanoparticules ayant une diffusion faible pourront être détectées. Des résolutions de l'ordre du nanomètre peuvent être obtenues selon les cas. Enfin, cette technique a aussi l'avantage d'être peu coûteuse (système simple).

3.3 Microscopie à photo-émission d'électrons

Le principe de la microscopie à photo-émission d'électrons (PEEM pour *PhotoEmission Electron Microscopy*) est de collecter les électrons photo-émis par un échantillon éclairé sous-incidence laser. Le schéma 3.6 présente les différentes voies de relaxation d'un mode de plasmons. Des phonons, photons et électrons vont être émis suite à l'excitation du plasmon.

Le PEEM va collecter uniquement les électrons. Pour cela, différentes optiques électroniques sont utilisés permettant de faire une image directe (pas de balayage) des électrons photo-émis et d'aboutir à une cartographie du champ proche de l'échantillon [105]. En parallèle, des images LEEM (*Low Energy Electron Microscopy*) [106, 107] peuvent être enregistrées, afin d'avoir la topographie de l'échantillon. Cette technologie a été principalement utilisée en science des

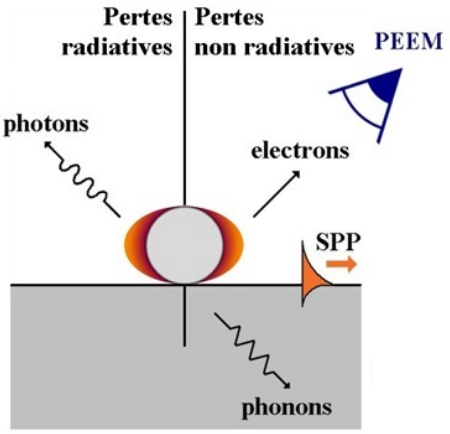


Figure 3.5 – Différentes voies de relaxation d'une nanoparticule excitée à sa résonance plasmon.

matériaux pour étudier des surfaces [108, 109]. Cette technique est utilisée au laboratoire, principalement par L. Douillard (LEPO).

3.3.1 Principe

Tout d'abord, l'échantillon est placé dans une chambre à ultravide (pression de 10^{-10} mbar). Il est ensuite illuminé par un faisceau laser non-focalisé en incidence oblique ou rasante. Des plasmons de surfaces vont être excités. Le PEEM va extraire uniquement les électrons grâce à une tension d'extraction de l'ordre du kV. Enfin, différentes optiques vont permettre d'imager le faisceau d'électrons collectés sur un écran fluorescent, voir figure 3.6.

Pour le mode LEEM, un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon. Les électrons secondaires sont collectés suivant le même principe que pour le PEEM. Une information topographique, similaire à celle d'un MEB, est alors obtenue.

3.3.2 Résultats

Le PEEM permet d'imager les plasmons de surface localisés de nano-objets de formes variées [111, 112, 113]. Un exemple d'images LEEM et PEEM est donné en figure 3.7.

Une nano-étoile d'or colloïdale est observée en mode LEEM. Sa photo-émission, pour une polarisation donnée, à également été enregistrée. La polarisation du faisceau incident permet d'adresser sélectivement une pointe de l'étoile. Des effets de pointes sont alors mis en évidence.

Des plasmons propagatifs peuvent aussi être observés en PEEM. L'image en figure 3.8, réalisée sur un fil d'or colloïdal, met en évidence les modes de plasmons d'ordres supérieurs [115].

Des spots aux extrémités et le long du fil sont observés. Cette image, présentant les battements entre le mode de plasmon et le champ incident, met en évidence la très haute résolution du PEEM. Une résonance multipolaire est observée.

Enfin, le temps de vie des électrons chauds peut également être visualisé grâce à des

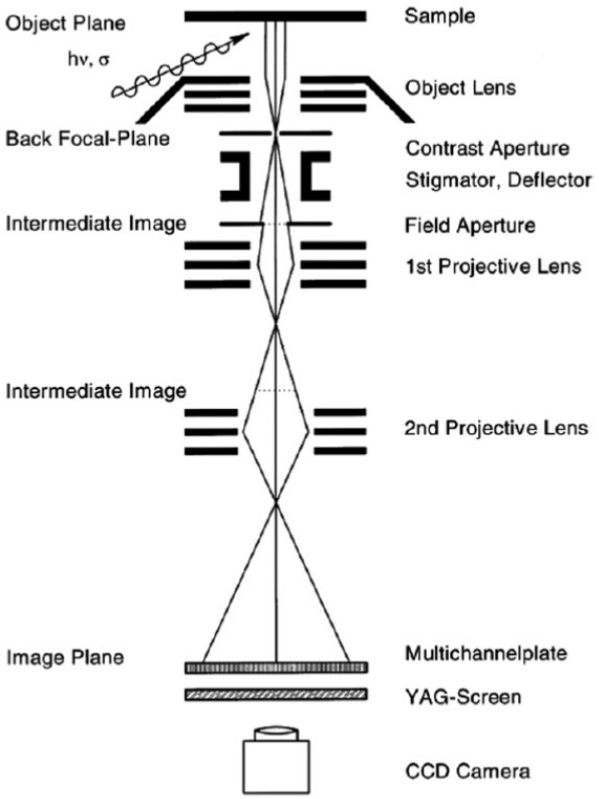


Figure 3.6 – Schéma de principe d'un PEEM. Adaptée de [110].

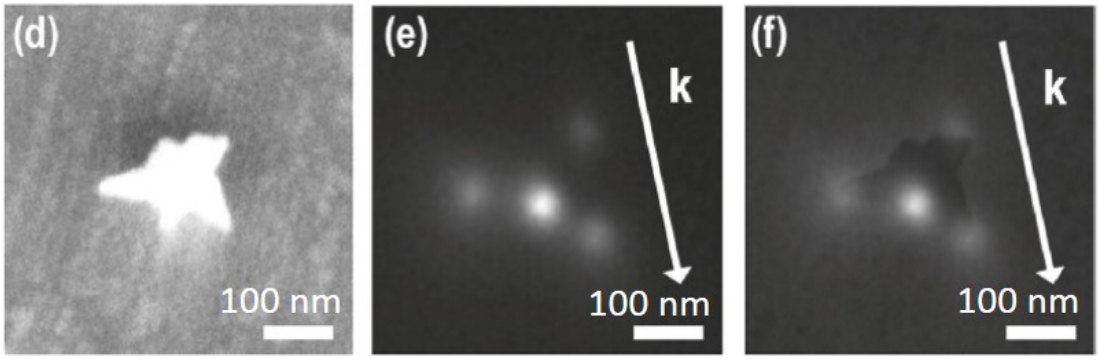


Figure 3.7 – Images LEEM (à gauche), PEEM à 730 nm (au centre) et une superposition des deux (à droite) d'une nano-étoile d'or colloïdale. Adaptée de [114]

expériences résolues en temps [116]. Un temps minimal de 100 attosecondes [117] a pu être atteint.

Le PEEM permet de caractériser le signal relié à l'absorption du champ interne de l'échantillon avec une sensibilité forte à la composante z du champ. Cette technique d'imagerie comporte l'avantage de disposer d'un grand champ de vue (le laser étant non-focalisé). Une

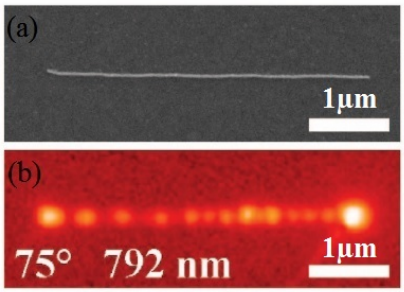


Figure 3.8 – Images MEB d'un nanofils (a) et de sa cartographie PEEM à une puissance incidente de 110 MW/cm² (b). Adaptée de [115].

résolution de quelques nanomètres a été atteinte sur des instruments récents. Plus couramment, la résolution spatiale en PEEM est de 20 nm et de 10 nm en LEEM. En effet, l'avantage majeur de cette technique est qu'elle collecte des électrons, ainsi la résolution des images obtenues n'est pas limitée par la diffraction optique. Cependant, pour obtenir une image, il est nécessaire que l'échantillon soit conducteur et placé dans une chambre ultravide. Enfin, un dernier avantage, pour l'expérimentateur, est de pouvoir choisir de travailler soit avec une excitation électronique en mode LEEM soit avec une excitation optique en mode PEEM.

3.4 Cathodoluminescence

Contrairement à la technique PEEM précédemment développée, ici, il s'agit de mettre à profit l'excitation de plasmons par voie électronique. Suite à cette excitation, la cathodoluminescence (CL) permet de récupérer des photons tandis que la spectroscopie à pertes d'énergie (EELS pour *Electron Energy Loss Spectroscopy*) collecte des électrons, comme représenté sur la figure 3.9.

Les électrons collectés par l'EELS ont perdu de l'énergie lors de leurs interactions avec l'échantillon. Dans le cas de structures plasmoniques, l'énergie perdue est directement liée aux modes de plasmons. Cette technique permet de caractériser à la fois les processus radiatifs et non-radiatifs tandis que la CL ne permet de caractériser que les processus radiatifs [119].

La cathodoluminescence consiste à récupérer la lumière émise par un matériau, ou plus généralement par un échantillon, lors de son bombardement par un faisceau d'électrons. Principalement installée dans les MEBs, la cathodoluminescence a d'abord été utilisée pour caractériser des matériaux et a trouvé de nombreuses applications dans les géosciences [120]. Les semi-conducteurs ont également été caractérisés par cette technique, notamment les boites quantiques [121, 122] et les puits quantiques [123, 124]. Plus récemment, la cathodoluminescence a été utilisée pour des études en biologie [125, 126]. À l'échelle de nanostructures plasmoniques, la cathodoluminescence permet de cartographier les exaltations de champs [127] avec une résolution nanométrique.

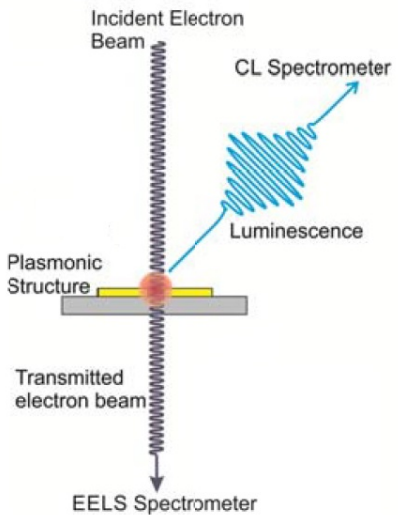


Figure 3.9 – Représentation schématique de deux techniques de microscopie électronique : la CL et l'EELS. Adaptée de [118].

3.4.1 Principe

L'échantillon est placé dans une chambre sous-vide. Un faisceau d'électron (ayant une tension d'accélération ajustable) est envoyé sur l'échantillon. Ce faisceau est très souvent généré par le canon à électrons d'un MEB. Il va alors créer des paires électrons/trous. Les électrons ainsi crées sont des électrons chauds. Ils vont ensuite perdre leur énergie via un processus de thermalisation et/ou de diffusion. Puis les paires électrons/trous vont relaxer en émettant des photons. Les photons, émis par l'échantillon, sont ensuite collectés par un miroir parabolique, comme le met en évidence la figure 3.10. Ce signal de luminescence est ensuite envoyé à un spectromètre.

Plusieurs types d'acquisitions peuvent être réalisées :

- polychromatique : toute la lumière émise est collectée. Le balayage permet d'obtenir une cartographie en intensité de l'échantillon étudié quelle que soit l'énergie des photons collectés.
- monochromatique : seule la lumière émise à la longueur d'onde choisie est collectée. Le balayage permet ensuite de cartographier l'échantillon en intensité à cette longueur d'onde donnée. Ainsi l'observation d'un mode de plasmon spécifique est possible.
- spectrale. Le signal émis par l'échantillon, en un point fixe, est analysé spectralement. Ces données permettent d'accéder aux propriétés spectrales des modes de plasmons de la nanostructure étudiée.

Une autre configuration permettant de collecter l'intensité est possible : en collectant par dessous l'échantillon [129]. En effet, les photons passent préférentiellement par le milieu ayant l'indice de réfraction le plus grand (à savoir la lamelle de verre), ainsi, dans certains cas, plus de 80 % du signal part dans l'échantillon. Cette technique, dans une conformation classique, présente un faible taux de collection.

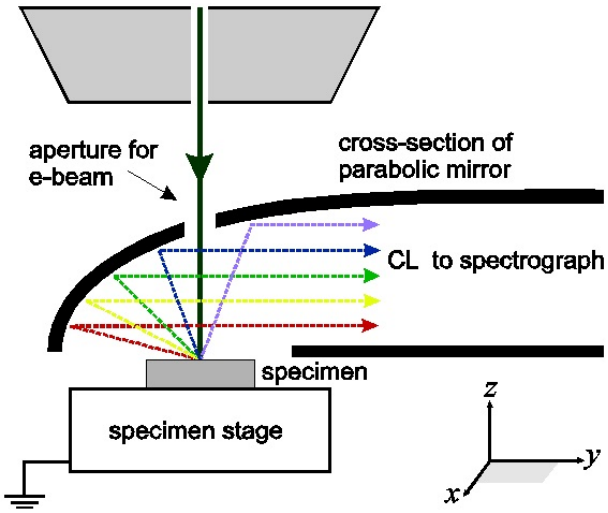


Figure 3.10 – Schéma de principe de la cathodoluminescence dans un MEB. Adaptée de [128].

3.4.2 Résultats

La cathodoluminescence, via la production de paires électrons/trous suite à l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon, est directement reliée au champ proche présent au niveau des nanostructures. Elle permet de rendre compte de l'exaltation de champ de diverses nanostructures lithographiées [130]. Elle a été mise à profit aussi pour observer les modes plasmoniques de nanofils d'or [131], de nanoparticules d'argent [132] en analysant la polarisation du signal émis [133]. Un exemple d'images, réalisées avec cette technique est présenté en figure 3.11. Des tétrahèdres colloïdaux d'or sont observés en CL ainsi qu'en MEB.

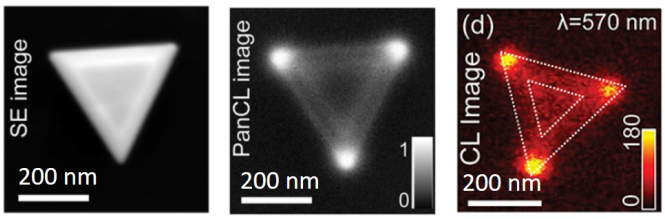


Figure 3.11 – Images MEB (à gauche), en cathodoluminescence polychromatique (au centre) et monochromatique (à droite) pour un faisceau incident de 30 keV. Adaptée de [134].

Les images à gauche et au centre représentent la même structure colloïdale, en imagerie MEB et en cathodoluminescence polychromatique. Cette technique permet bien l'étude de nano-objets à l'échelle unique. L'état et la forme de la nanostructure sont validés et contrôlés par le mode MEB. Une image monochromatique, d'une autre structure, similaire, est également présentée. On observe, pour les images en intensité, des exaltations de champ au niveau des pointes de ce tétrahèdre.

La CL a l'avantage de permettre d'imager un échantillon en profondeur, en variant la

tension d'accélération du faisceau. Pour des tensions d'accélération classiques, c'est une technique non-destructive pour l'échantillon. Le signal de CL est directement relié à l'absorption du champ proche. Cependant, cette technique nécessite de travailler sous vide. Une température basse de 10 K permet d'obtenir des images de meilleure qualité (intensité), et de diminuer les interactions et possibles altérations de l'échantillon par le faisceau d'électrons.

3.5 Dispositif expérimental mis en œuvre

Le banc expérimental dont un aperçu est présenté en figure 3.12, utilisé pendant ma thèse permet de générer simultanément des images corrélées en topographie et en intensité de luminescence à deux photons. Les mesures peuvent être réalisées soit à l'air soit en milieu liquide, et elles ne sont pas limitées à des substrats conducteurs.

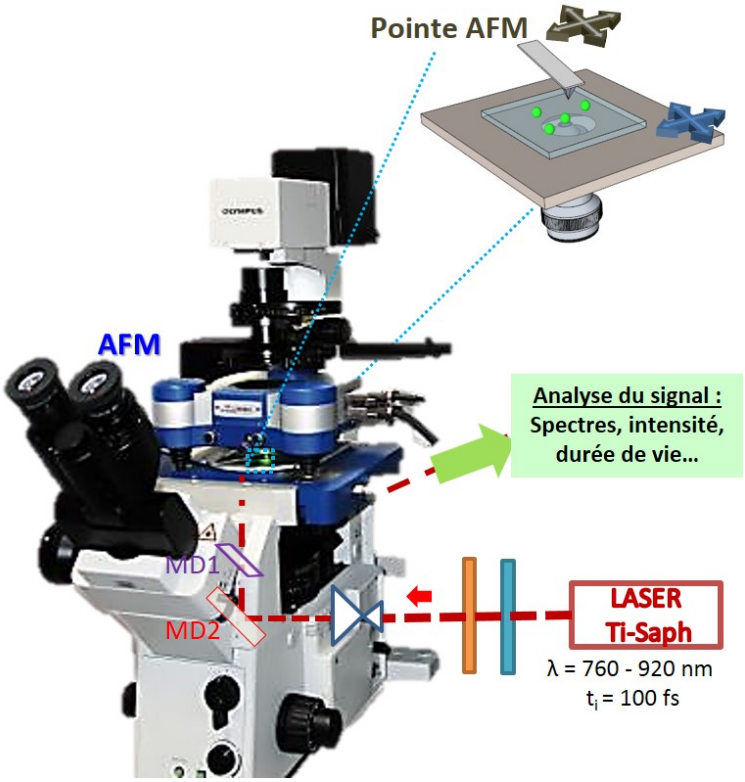


Figure 3.12 – Banc expérimental permettant les mesures corrélées en topographie et en intensité de luminescence. MD signifie miroir dichroïque.

Cette technique est également bien adaptée à la caractérisation de nano-objets hybrides grâce notamment à un module permettant l'analyse temporelle du signal. Ce module sera présenté en section 8.1.3. La limite de résolution est ici égale à la limite de diffraction. Cependant, cette impossibilité d'obtenir une très haute résolution, comparée aux techniques présentées précédemment, est ici compensée par l'utilisation d'une excitation localisée à l'échelle d'un nano-objet unique. En effet, le dispositif expérimental permet l'acquisition simultanée d'une image en topographie résolue à l'échelle de quelques nanomètres et d'une image en

luminescence à deux photons. Les effets de la polarisation de l'excitation incidente peuvent ainsi être directement reliés à la géométrie des nano-objets considérés. Il est alors possible d'exciter différents modes plasmoniques.

3.5.1 Corrélation topographie/luminescence à deux photons

Afin d'obtenir des images corrélées en topographie et en intensité de luminescence, un AFM à cantilever (NanoWizard III, JPK) est couplé à un microscope inversé. On ne collecte ici que les relaxations radiatives (voir figure 3.5) à savoir les photons. L'AFM est utilisé en mode contact intermittent (voir annexe D.1). Le point important pour obtenir une corrélation est d'avoir la pointe AFM parfaitement alignée avec le faisceau laser. Ensuite, seule la platine piezo-électrique bougera afin de balayer l'échantillon. Deux sondes, représentées schématiquement à gauche de la figure 3.13, vont donc collecter les données topographiques et d'intensité en même temps. La pointe AFM représente une sonde et le spot laser l'autre sonde. Pour chaque point enregistré en topographie, un point en intensité de luminescence est également enregistré. Un exemple d'images corrélées en topographie et en intensité de luminescence est présenté en figure 3.13.

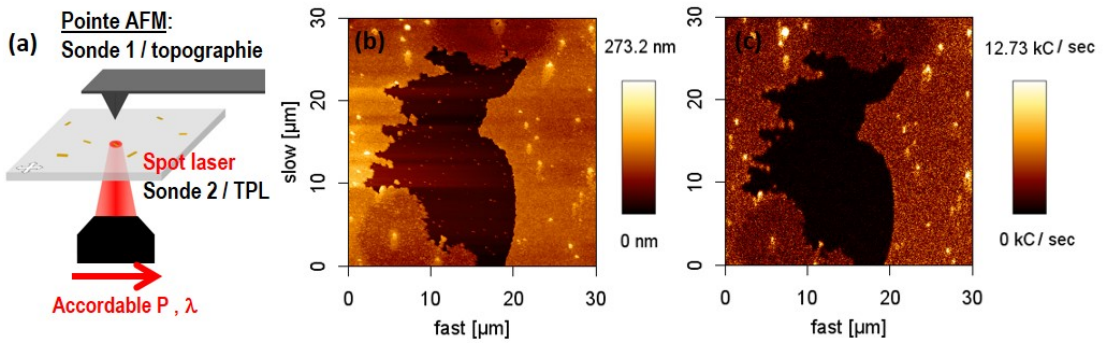


Figure 3.13 – Schéma expérimental simplifié (a). Images corrélées en topographie (b) et en intensité de TPL (c) de nanobilles de latex fluorescentes sur lame de verre à $\lambda = 800$ nm et $P = 1$ mW.

Ces images représentent des nonbilles de latex, formant des figures uniques et aisément repérables. Le même motif est observé en topographie et en luminescence à deux photons. Ces agrégats de billes peuvent être utilisés pour aligner la pointe AFM avec le laser.

Des objets uniques, comme des QDs, peuvent également être imagés et détectés à l'échelle unique via ce dispositif expérimental, comme l'attestent les images corrélées en topographie et en luminescence à deux photons présentées en figure 3.14.

Un schéma du dispositif expérimental est présenté en figure 3.13. La partie optique est détaillée en figure 3.15. Un laser Titane-Saphir (Tsunami, SpectraPhysis) accordable en longueur d'onde de 760 à 920 nm délivre des impulsions de 100 fs toutes les 12,5 ns. En sortie de cavité, la puissance moyenne maximale du faisceau laser est de 1,4 W. Le laser est associé à un microscope inversé (Olympus IX71). Un étage composé d'une lame demi-onde et d'un polariseur permet de contrôler la puissance incidente. Un système afocal, composé de deux lentilles,

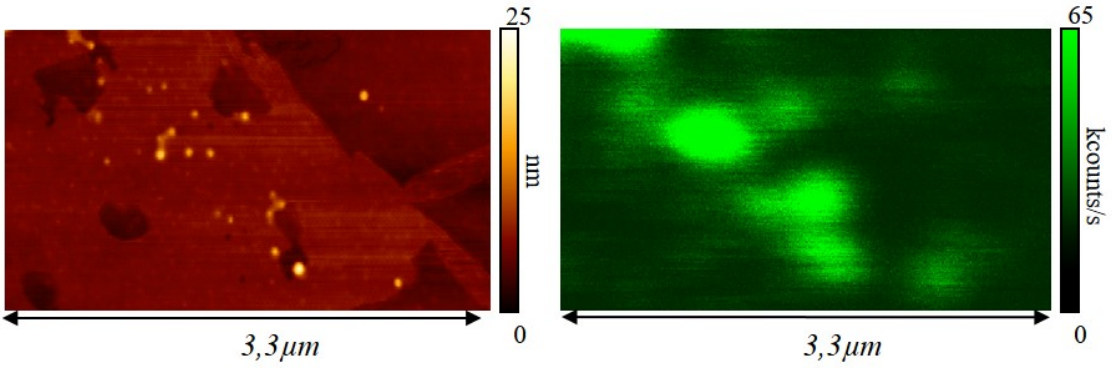


Figure 3.14 – Images corrélées en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence à deux photons (à droite) de QDs. Images et expérience réalisées par E. Paleau.

permet de dilater le faisceau et ainsi de remplir totalement la pupille de l'objectif. Une lame demi-onde permet de contrôler la polarisation du faisceau incident. Enfin, un compensateur de Babinet-Soleil est présent juste avant l'entrée dans le microscope afin de compenser la dépolarisation du faisceau incident. Ce dernier est ensuite focalisé sur l'échantillon par un objectif à huile d'immersion (x100, ON 1,3), après s'être réfléchi sur le miroir dichroïque 2 (SemRock FF735-Di02-25x36). La luminescence de l'échantillon est collectée par le même objectif de microscope et séparée du faisceau incident par le miroir dichroïque 1 (SemRock FF750-SDi02-25x36). Le signal est envoyé ensuite dans la chaine de détection. Après avoir été filtré (SemRock razor edge 785, stopline 785 et 808 et FF-01-750), il est focalisé sur un CPM (Perkin Elmer C993 série MP) et une fibre multimode reliée à un spectromètre et une caméra CCD (Andor DU401-BR-DD) refroidie à - 80 ° C. Une caméra CCD permet d'observer en lampe blanche l'échantillon. Les caractéristiques des filtres et miroirs dichroïques sont disponibles en annexe C. Un polariseur amovible est présent au niveau de la chaine de détection de façon à analyser la polarisation du signal de luminescence.

Ce banc expérimental contient également d'autre sources d'excitations : un faisceau laser continu vert à 532 nm et un faisceau bleu, issu du doublage du faisceau infrarouge et accordable entre 380 nm et 460 nm. Ils sont couplés au statif de microscope de la même façon que l'infrarouge. Chaque faisceau possède son propre système afocal et sa lame demi-onde. Le miroir dichroïque 1, placé dans une tourelle peut être aisément changé en tournant la tourelle afin d'utiliser le miroir adapté en fonction du faisceau incident utilisé.

3.5.2 Résolution

Le système expérimental comportant 2 sondes, chacune a sa propre résolution.

Topographie

La résolution spatiale est ici directement liée à la pointe utilisée. Plus la pointe est fine, plus la résolution sera élevée. Deux types de pointes ont été utilisés. Ces pointes sont en silicium. Le premier type (ACTA Probes, AppNano) utilisé couramment, a un rapport d'aspect compris

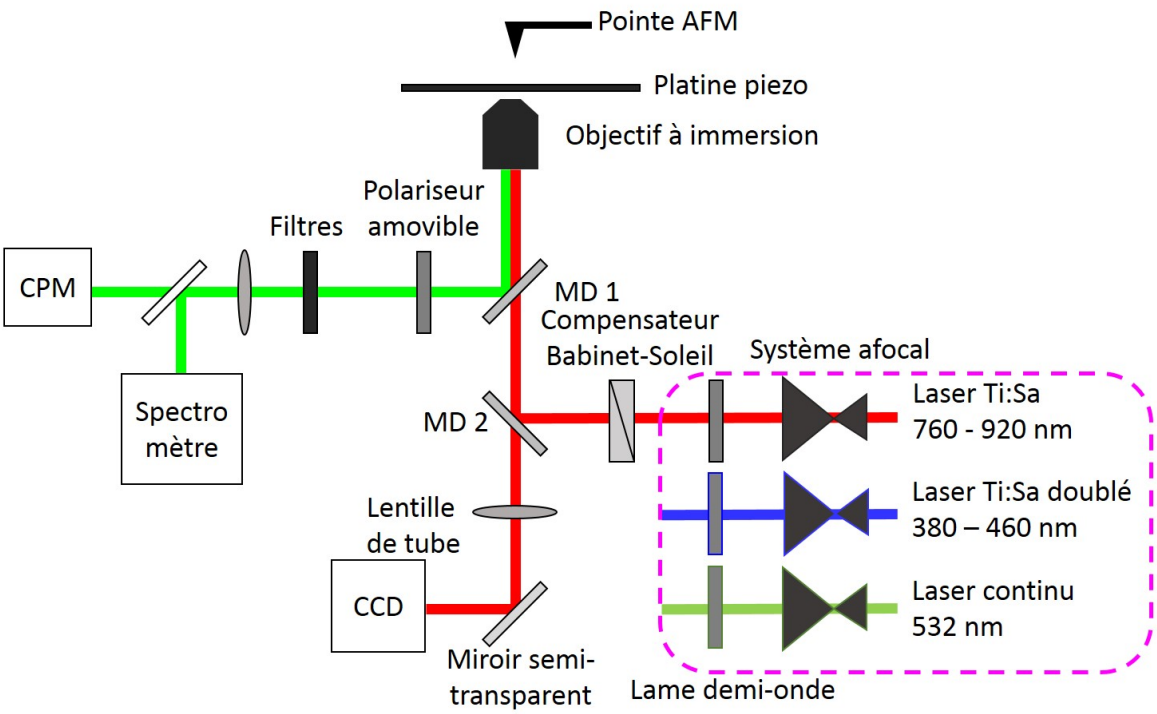


Figure 3.15 – Dispositif expérimental optique utilisé. Les tirets roses encadrent les trois sources lasers possibles.

entre 1 et 3. Le second type de pointes (AR5-NCHR, NanoWorld), ayant un rapport d'aspect d'au moins 5, a été utilisé dans les cas où une pointe plus fine était nécessaire (voir section 9.2). Les spécifications exactes de ces pointes sont fournies en annexe D.1. Une résolution inférieure à 10 nm était couramment observée.

Optique

La résolution optique est liée à la longueur d'onde du faisceau incident et à la nature de l'objectif. Dans le cas d'une pupille d'objectif totalement remplie, le *waist* du faisceau w est défini par :

$$w_0 = \frac{0,61\lambda}{NA} \tag{3.5}$$

avec λ la longueur d'onde du faisceau et NA (*Numerical Aperture*) l'ouverture numérique de l'objectif. Ce qui donne, pour une longueur d'onde incidente respectivement de 800 nm et 400 nm, l'objectif x100 à immersion ayant NA = 1,3, un rayon de faisceau théorique respectivement de $w_{0,\ 800\ nm,\ th}$ = 375 nm et de $w_{0,\ 400\ nm,\ th}$ = 188 nm. Pour l'IR le choix de l'afocal a été fait de manière à remplir totalement la pupille de l'objectif. Le rayon du faisceau IR à 800 nm est donc de $w_{0,\ 800\ nm,\ exp}$. Ce n'est pas le cas du faisceau bleu. Sur ce faisceau, la première lentille sert à focaliser le faisceau IR dans le cristal (permettant la conversion de fréquence), sa focale n'est donc pas très grande afin de ne pas abimer ce cristal. Ensuite, pour

des raisons d'encombrement du banc expérimental, la seconde lentille n'a également pas une grand focale. La pupille n'est donc pas totalement remplie, entrainant un rayon de faisceau d'environ de $w_{0,\ 400\ nm,\ exp} = 500$ nm à 400 nm. La résolution expérimentale est quasi égale à la résolution théorique. Ce n'est pas le cas pour le faisceau bleu. La résolution du faisceau vert n'est pas présentée car il n'a jamais été utilisé pour caractériser des nano-objets.

Afin de préserver la pointe et d'éviter toute influence de la pointe sur les mesures d'intensité, la pointe AFM était rétractée (mode *fake approach*) d'une centaine de micromètre lors des mesures d'intensités ou de balayage à petite échelle.

En conclusion, le banc expérimental présenté ici, et utilisé durant toute la durée de ma thèse, permet de réaliser des images corrélées en topographie et en intensité de luminescence. Des études en luminescence à un ou deux photons peuvent être effectuées. La luminescence de l'échantillon est caractérisable en intensité, spectralement et temporellement (voir section 8.1.3).

Enfin, ce banc expérimental permettra, à plus long terme, d'envisager la possibilité d'utiliser une sonde SNOM (*Scanning Near field Optical Microscopy*) ou encore de développer et d'utiliser des pointes à sondes actives permettant l'exaltation de fluorescence. Une résolution inférieure à la limite de diffraction pourrait être envisagée par une adaptation du banc expérimental vers la fluorescente sous pointe (*Tip enhanced fluorescence*).

3.6 Conclusion

Différentes techniques, utilisées pour caractériser les propriétés plasmoniques de nano-objets, ont été décrites et comparées. Les études en solution réalisées par spectrométrie ou photoluminescene présentent l'inconvénient du non-contrôle du ou des nano-objets à caractériser. Afin de contrôler le nano-objet étudié, il est nécessaire de réaliser des études à l'échelle de nano-objet unique.

La microscopie en champ sombre, la cathodoluminescence, le PEEM et la caractérisation corrélées en topographie et en intensité de luminescence à deux photons permettent tous la caractérisation de nano-objets uniques. Cependant, ces techniques n'utilisent pas les mêmes excitations et collections, ni les mêmes types de particules. Elle n'imagent pas les mêmes paramètres et présentent des configurations différentes. Un tableau récapitulatif de ces données est présenté en figure 3.16.

Ces différences d'excitation et de collection sont observables sur la figure 3.17 où les cartographies de champ sur des nanotrianqles obtenues en cathodoluminescence, PEEM et en TPL sont présentées. Même si ces structures de types nanotriangles d'or ne sont pas identiques pour les trois expériences, à première vue les cartographies du champ obtenues présentent toutes des signaux plus forts aux extrémités du triangle.

La CL ayant une excitation électronique, les sommets du triangle ont la même réponse. Pour une excitation optique polarisée, comme dans les cas du PEEM et de la TPL, les pointes des nanotriangles vont pouvoir être adressées en fonction de la polarisation utilisée. Une différence majeure est observée. Dans le cas d'une polarisation le long d'une arrête, correspondant à l'image de gauche, ce ne sont pas les mêmes pointes qui sont adressées. Le même cas est observé pour une polarisation orthogonale à une arête. En effet, en TPL on observe

Technique	Excitation	Détection	Phénomène examiné	Résolution
Champ sombre	optique*	optique	diffusion	limite de diffraction
CL	électronique	optique	absorption	nanométrique
PEEM	optique	électronique	absorption	nanométrique
TPL	optique*	optique	absorption	limite de diffraction

Figure 3.16 – Tableau récapitulatif des modes d'excitations et collections, du phénomène examiné et de la résolution des 4 techniques présentées dans cette section. * signifie que l'excitation optique est localisée. Elle est en champ large pour le PEEM. Pour la détection optique, dans les 3 cas il s'agit de détection en champ lointain. Inspirée de [135].

un balayage à l'excitation tandis qu'en PEEM, on observe les images en photo-émission ce qui revient à balayer l'émission.

Enfin, bien qu'ayant des résolutions nanométriques, le PEEM et la cathodoluminescence nécessitent de réaliser les expériences sous-vide et sur substrat conducteur, ce qui rajoute des contraintes. La microscopie en champ sombre, elle, n'est pas bien adaptée à l'étude de petits objets uniques (avec des sections efficaces de diffusions restreintes). D'autres techniques de microscopie en champ proche comme le SNOM [137, 138], le PSTM (*Photon Scanning Tunneling Microscopy*) [139] ou encore la technique de nano-EFISHG (*Electric Field Induced Second Harmonic Generation*) [140] permettent également l'étude des propriétés plasmoniques de nano-objets. Cependant ces techniques sont très dépendantes de la pointe utilisée.

Le dispositif expérimental, utilisé dans le cadre de cette thèse, permet d'imager des nano-objets uniques. Des images corrélées en topographie et en luminescence peuvent être réalisées avec une bonne résolution. Ces images permettent de pouvoir analyser les effets de la polarisation de l'excitation incidente par rapport à la géométrie du nano-objet étudié comme décrit en détail dans la seconde partie de ce manuscrit. La luminescence est excitable à un ou deux photons et peut être caractérisée en intensité, spectralement et en durée de vie. Toutes ces caractérisations permettent également de pouvoir étudier efficacement un nano-objet hybride. Enfin, les échantillons sont étudiés à l'air ou en solution. La seule contrainte sur l'échantillon vient de l'utilisation d'un objectif à forte ouverture numérique, impliquant l'utilisation de lamelles.

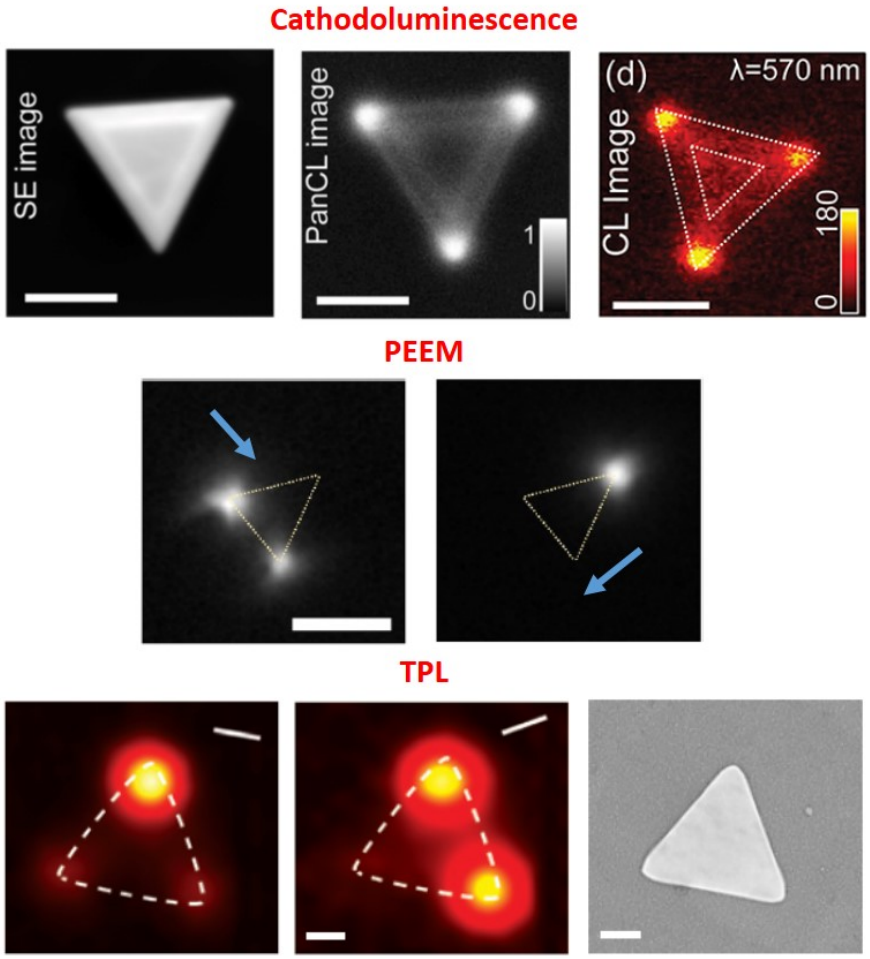


Figure 3.17 – Comparaison des images caractérisant le champ pour :
- la cathodoluminescence (en haut) : images MEB (à gauche), en cathodoluminescence polychromatique (au centre) et monochromatique (à droite) pour un faisceau incident de 30 keV de nanotétrahèdre d'or. Adaptée de [134]
- le PEEM (au centre) : image PEEM d'un nanotriangle d'or lithographié pour deux polarisations incidentes différentes pour une excitation à 800 nm et un angle d'incidence de 75 °. Adaptée de [136].
- la TPL (en bas) : images en TPL (à gauche et au centre) pour deux polarisations incidentes différentes pour une excitation à 800 nm et MEB (à droite) de nanotriangles d'or colloïdaux. Adaptée de [48].
La barre d'échelle est de 200 nm pour toutes les images.

Deuxième partie

Étude de la luminescence à deux photons de nanobâtonnets d'or colloïdaux

Chapitre 4

Étude des nanobâtonnets 10 nm x 40 nm : origine de la luminescence à deux photons

Sommaire

4.1 Choix de la nanoparticule 72
4.2 Echantillons 73
4.3 Corrélation topographie / luminescence à deux photons 74
4.4 Etude de l'influence de la polarisation du faisceau incident 75
4.5 Étude de l'influence de la longueur d'onde du faisceau incident . . 76
4.6 Étude spectrale 79
4.6.1 Polarisation du signal émis 81
4.6.2 Influence du substrat et du surfactant 82
4.7 Conclusion : origine de la luminescence à deux photons 83

Ce chapitre est dédié à la caractérisation approfondie des propriétés de la luminescence à deux photons de NBs uniques colloïdaux déposés sur substrat. L'origine précise de la luminescence des NBs d'or est encore sujette à controverses [141]. En effet, de nombreuses études réalisées avec une excitation à un ou deux photons, en solution ou sur substrat, sur des NBs colloïdaux ou lithographiés de tailles et de rapports d'aspect variables présentent des résultats assez hétérogènes et variés. Toutes ces études ne sont pas toujours comparables à celle réalisée ici. En effet, une majorité d'études s'est concentrée sur de grands NBs [142] et en solution [143, 92] où des effets d'agrégats peuvent être observés [13, 94]. La luminescence à deux photons de ces NBs, de taille 10 nm x 10 nm x 40 nm, a été caractérisée via des études de l'influence de la polarisation et de la longueur d'onde du faisceau incident ainsi qu'une étude spectrale et résolue en polarisation de la TPL. Ces études ont permis de proposer un nouveau mécanisme de luminescence à deux photons.

4.1 Choix de la nanoparticule

Nous avons choisi d'étudier les NBs parmi toutes les autres nano-particules, car les NBs présentent peu de pertes [144]. Par ailleurs, ils présentent deux résonances : une transverse et une longitudinale. Cette dernière est fine et accordable avec le rapport d'aspect du NB [145]. Le spectre d'absorption des NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm a été réalisé en solution et est présenté en figure 4.1. Ce spectre montre deux résonances : une résonance longitudinale vers $\lambda^L = 800$ nm et une résonance transverse vers $\lambda^T = 530$ - 550 nm.

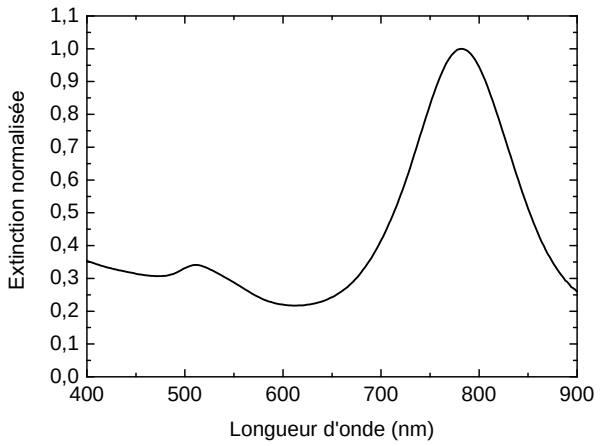


Figure 4.1 – Spectre d'extinction en solution de NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm

Les NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm présentent un rapport d'aspect de 4, correspondant à une longueur d'onde de résonance longitudinale autour de 800 nm. Cette résonance a été choisie car elle présente l'avantage de se situer dans la gamme d'accordabilité du laser Ti :Sa.

4.2 Echantillons

Afin d'étudier des NBs uniques, ils doivent tout d'abord être immobilisés sur un substrat. Nous avons choisi de travailler avec une densité de NBs $\leq$ 1 NB / µm². En effet, au vu du banc expérimental présenté (voir section 3.5), le *waist* du faisceau laser infrarouge, utilisé pour la caractérisation des NBs, est de 400 nm. Une distance entre deux NBs de 1 µm permet d'éviter l'excitation multiple de NBs. Comme détaillé en annexe E, l'immobilisation des NBs sur substrat est réalisée en laissant s'évaporer une goutte de solution de NBs ayant la concentration voulue. Afin de permettre une bonne accroche des NBs, une fonctionalisation préalable du substrat est réalisée. Enfin, un rinçage est réalisé pour éliminer les NBs non-accrochés et le surfactant résiduel. Afin de permettre le repérage des structures, les NBs ont principalement été déposés sur des lamelles d'ITO contenant des grilles lithographiées, voir figure 4.2. Quelques dépôts sur lamelles de verre ont également été réalisés.

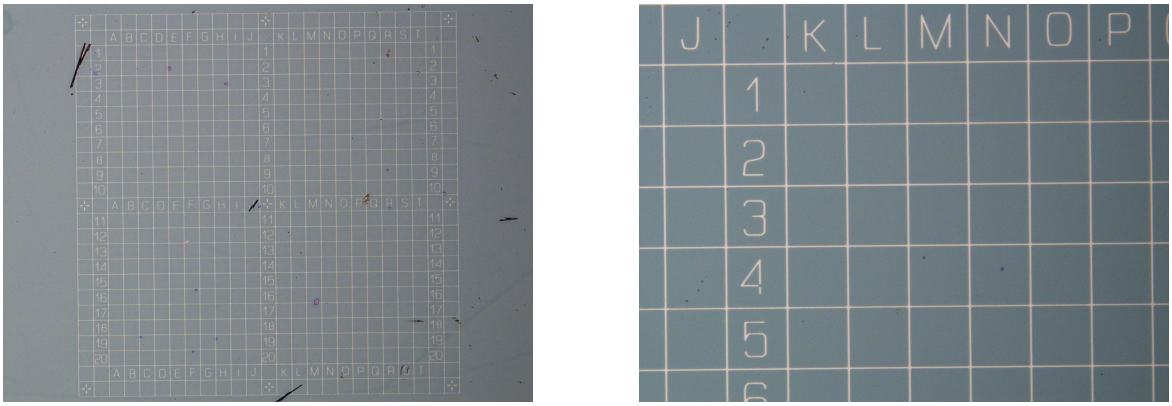


Figure 4.2 – Aperçu d'une grille lithographiée au microscope optique.

Des NBs ont également été immobilisés sur grille TEM (pour *Transmission Electron Microscopy* - voir annexe B.2). Les images obtenues par TEM haute résolution, voir figure 4.3 des NBs montrent que les NBs sont majoritairement monocristallins. Les plans atomiques sont visibles sur l'image de droite.

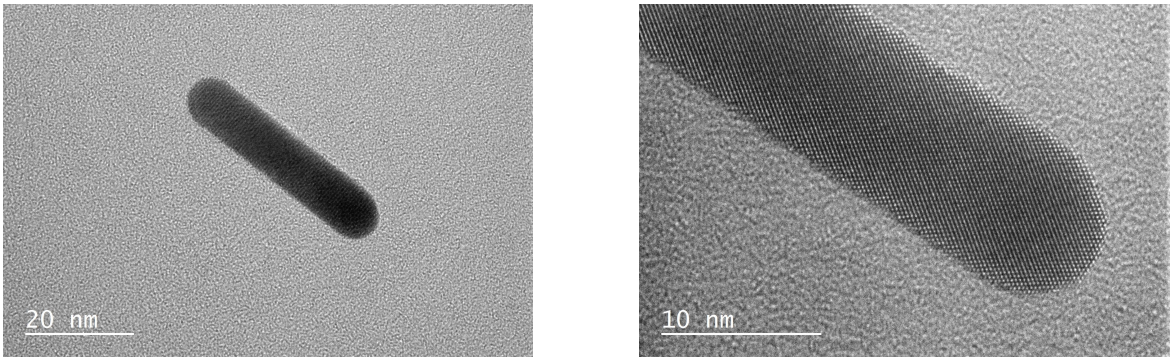


Figure 4.3 – Image TEM haute résolution d'un NB d'or colloïdal 10 nm x 10 nm x 40 nm

Une étude systématique a mis en évidence la faible polydispersité de la solution. En effet,

la solution contient très peu de sphères et quasiment uniquement des NBs, leur taille variant assez faiblement d'un NB à l'autre. Grâce aux images TEM, une étude de la cristallinité des NBs a pu être réalisée et est détaillée en annexe G. Il ressort de cette étude que le plan majoritaire composant les NBs est la famille de plans {111}.

4.3 Corrélation topographie / luminescence à deux photons

Les études ont été réalisées sur une lamelle d'ITO contenant une grille lithographiée, permettant le repérage préalable des NBs au MEB. Cette étude permet de certifier l'orientation et la dispersion (densité surfacique) des NBs, permettant ainsi de valider leur unicité. Cette étude préalable permet aussi de gagner du temps lors de l'étude en corrélation topographie et intensité de luminescence, les structures étudiées étant soigneusement sélectionnées (NBs uniques). L'échantillon a été observé en luminescence à deux photons en utilisant le dispositif expérimental présenté en section 3.5.

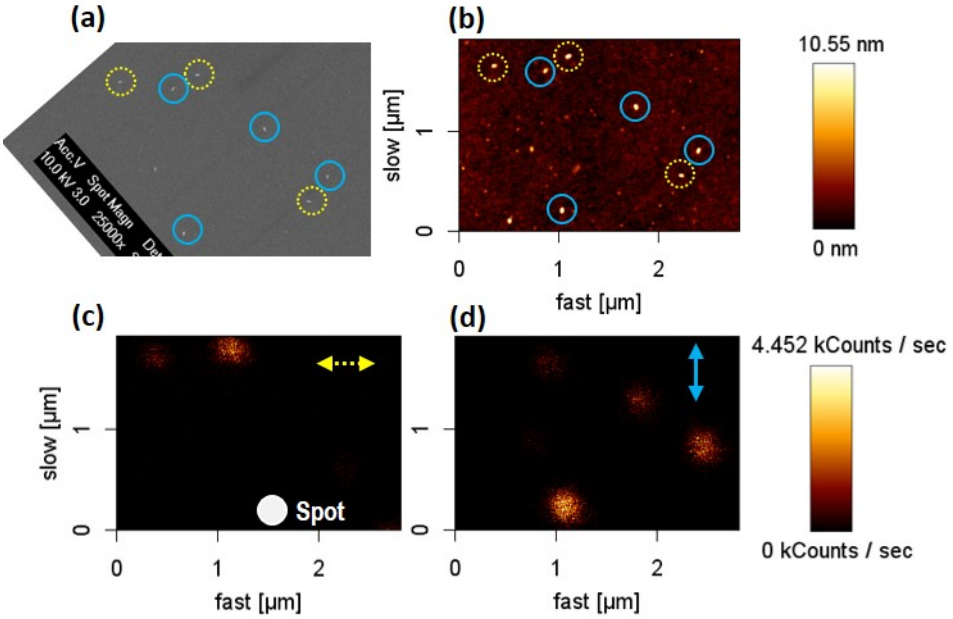


Figure 4.4 – Image MEB (a) de la même zone que la zone imagée simultanément en topographie (b) et d'intensité de TPL (c) et (d) pour des NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm immobilisés sur lamelle ITO. Les images en intensité (c) et (d) sont réalisées pour deux polarisations orthogonales à $\lambda = 800$ nm et $P_{inc} = 20$ µW. Le disque blanc représente la taille du spot laser.

Sur la figure 4.4, les images MEB et AFM présentent la même zone. Sur l'image AFM, l'orientation des NBs est presque discernable. La convolution par la pointe ayant tendance à élargir les images des NBs, une étude MEB permet de confirmer l'orientation des NBs. Sur l'image MEB, l'orientation des NBs est visible. Les deux images en intensité de luminescence ont été enregistrées pour des polarisations orthogonales. Chaque spot correspond à un NB unique identifié par un cercle de couleur sur les images AFM et MEB. Les NBs qui émettent

pour une polarisation donnée n'émettent plus pour une polarisation orthogonale. L'émission de TPL semble directement corrélée à la direction de polarisation du laser par rapport au grand axe du NB. Afin de confirmer cette observation, une étude plus précise à été réalisée, ci-dessous.

4.4 Etude de l'influence de la polarisation du faisceau incident

Une étude précise de l'intensité TPL émise par un NB en fonction de la polarisation incidente a été réalisée sur une vingtaine de NBs. Le maximum d'intensité TPL pour les NBs est trouvé pour une polarisation incidente parallèle au grand axe. Grâce aux images MEB, l'écart moyen entre l'angle présentant un maximum de luminescence et l'orientation réelle du NB a pu être quantifié. Un écart inférieur à 3° a été calculé.

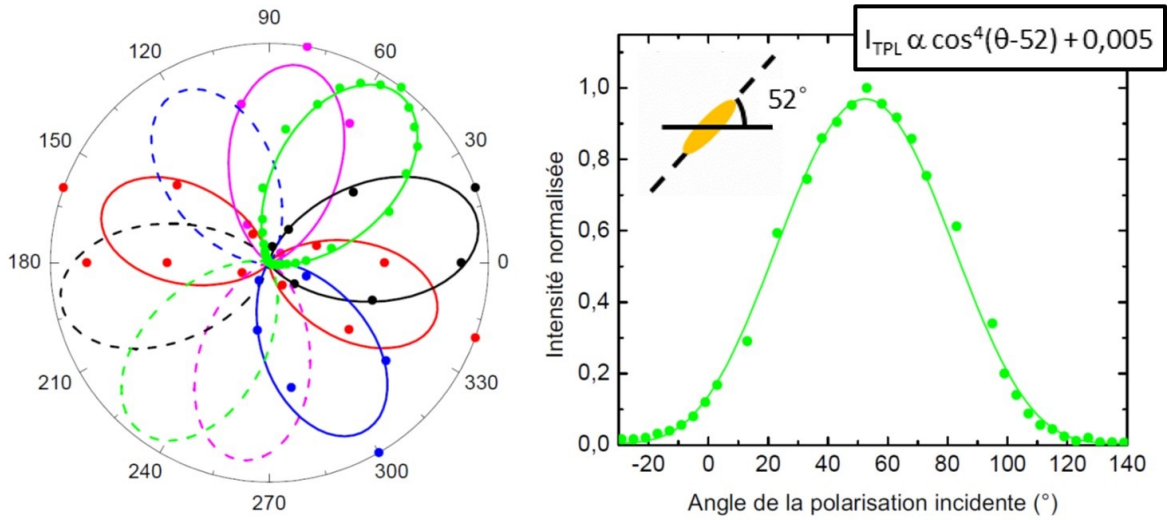


Figure 4.5 – Diagramme polaire (à gauche) et cartésien (à droite) de l'intensité de luminescence en fonction de l'angle de polarisation incidente. Les lignes continues correspondent à l'ajustement des données TPL (points) via $I \propto (\cos\theta)^4 + cste$.

En figure 4.5 à gauche, la représentation polaire de l'intensité TPL en fonction de l'angle de polarisation incidente permet de visualiser l'axe de chaque NB considéré. Chaque courbe de couleur différente correspond à un NB unique différent. À droite, la représentation cartésienne de l'intensité de TPL en fonction de l'angle de polarisation permet de visualiser plus facilement la variation du signal avec la polarisation. La dépendance de l'intensité TPL en fonction de l'angle suit la relation suivante :

$$I \propto (\cos\theta)^4 + cste \tag{4.1}$$

Cette formule, donnée en 4.1 permet de valider l'origine dipolaire de la résonance et la dépendance quadratique de la luminescence à deux photons par rapport à la puissance incidente. La constante, très faible dans le cas des NBs, représente la valeur de la TPL hors résonance. Elle est aussi différente du bruit intrinsèque au banc expérimental. Il n'y a aucune

excitation à deux photons du mode plasmonique transversal. C'et la différence majeure avec le cas de la luminescence à 1 photon [146, 147, 148, 149, 150].

Cette forte dépendance a permis de pouvoir caractériser l'orientation de NBs dans du cristal liquide (voir annexe A).

4.5 Étude de l'influence de la longueur d'onde du faisceau incident

Grâce à l'accordabilité du laser d'excitation, la longueur d'onde du faisceau incident a pu être modifiée en considérant une polarisation incidente parallèle au grand axe du NB.

Un maximum de luminescence à deux photons est obtenu pour une longueur d'onde d'excitation d'environ 800 nm pour une majorité de NBs étudiés. On observe aussi que la longueur d'onde donnant lieu à un maximum de TPL est égale à la longueur d'onde de résonance longitudinale des NBs en solution, voir figure 4.6.

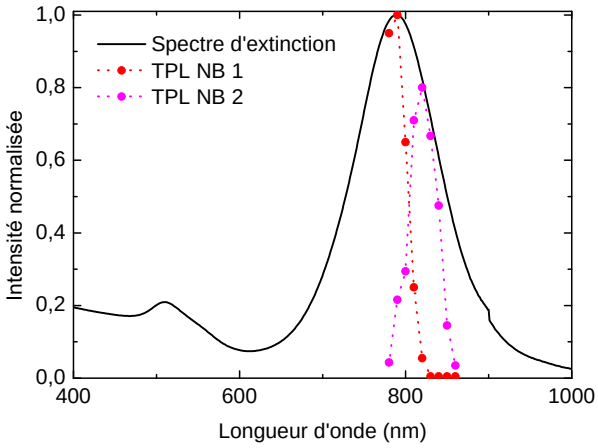


Figure 4.6 – Influence de la longueur d'onde sur l'intensité de la TPL enregistrée pour un NB unique immobilisé sur ITO et excité en polarisation longitudinale (points rouges et roses). Le spectre d'extinction (courbe noire) correspond au spectre d'extinction mesuré en solution.

Cela s'explique par le fait que l'indice du milieu environnant en solution (l'eau $n_m = 1{,}33$) est proche de l'indice considéré pour des NBs immobilisés sur lamelle d'ITO-air :

$$n_m \approx (n_{air} + n_{ITO})/2 = 1,3 \tag{4.2}$$

Ce calcul rapide est confirmé par la superposition de la courbe d'extinction en solution des NBs avec celle de NBs déposés sur lamelle d'ITO, présentée en figure 4.7. La courbe rouge est moins nette et présente un bruit assez élevé comparé à la courbe noire. Cela est du à un faible nombre de NBs impliqués lors de l'étude sur substrat d'ITO.

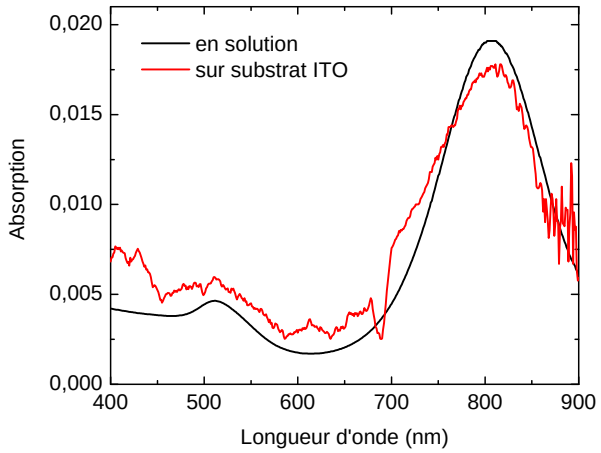


Figure 4.7 – Spectres d'absorption des NBs en solution (courbe noire) et déposés sur lamelle d'ITO (courbe rouge). Expériences réalisées par S. Marguet (CEA - NIMBE).

Enfin, la courbe représentant l'extinction en solution des NB est beaucoup plus large que celle calculée théoriquement, cela est du à la polydispersité de la solution. Certains NBs sont légèrement plus grands, d'autres plus petits. L'étude en TPL l'a également mis en évidence. En effet, la majorité des NBs étudiés présentent une dépendance en longueur d'onde très similaire à la courbe rouge (plus de 90 %) de la figure 4.6. Cependant, quelques NBs ont montré une résonance décalée vers le rouge ou le bleu, un exemple étant représenté par la courbe rose.

La mesure expérimentale de la TPL est directement reliée aux propriétés plasmoniques des NBs. Afin d'aller plus loin, ces résultats exprimentaux ont été corrélés au calcul théorique des sections efficaces par le modèle théorique de Gans-Mie [151]. En effet, ce modèle théorique quasi-statique adapté aux particules de formes ellipsoïdales permet de calculer la lumière diffusée et absorbée par un NB. Les sections efficaces d'absorption et de diffusion sont définies par les équations suivantes :

$$C_{abs} = \frac{2\pi}{3\lambda}\epsilon_m^{(3/2)} V \sum_i \frac{\epsilon_2/(n^{(i)})^2}{(\epsilon_1 + [(1-n^{(i)})/n^{(i)}]\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \tag{4.3}$$

$$C_{sca} = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4}\epsilon_m^2 V^2 \sum_i \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2/(n^{(i)})^2}{(\epsilon_1 + [(1-n^{(i)})/n^{(i)}]\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \tag{4.4}$$

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} \tag{4.5}$$

avec ϵ_m la constante diélectrique du milieu environnant, $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ la constante diélectrique du métal , λ la longueur d'onde incidente et $n^{(i)}$ le facteur de dépolarisation décrit par :

$$n^{(a)} = \frac{2}{R^2-1}\left(\frac{R}{2\sqrt{R^2-1}}\ln\left(\frac{R+\sqrt{R^2-1}}{R-\sqrt{R^2-1}}\right)-1\right) \tag{4.6}$$

$$n^{(b)} = n^{(c)} = (1-n^{(a)})/2 \tag{4.7}$$

avec $R = a/b$ le rapport d'aspect du NB, a correspondant à la longueur du NB (associée à la longueur d'onde de résonance longitudinale) et $b = c$ correspondant à la largeur du NB (associée à la longueur d'onde de résonance transverse).

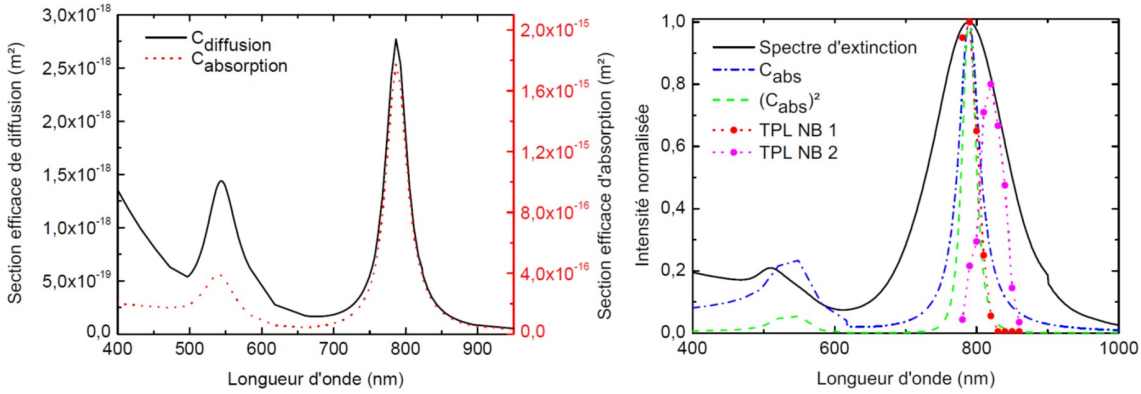


Figure 4.8 – Section efficace d'absorption et de diffusion en fonction de la longueur d'onde incidente calculée par la théorie de Gans pour un NB 10 nm x 10 nm x 40 nm (à gauche). Influence de la longueur d'onde sur l'intensité de la TPL enregistrée pour un NB unique immobilisé sur ITO et excité en polarisation longitudinale (points rouges et roses). Le spectre d'extinction (courbe noire) correspond au spectre d'extinction mesuré en solution. Les courbes théoriques (tirets verts et bleus) représentant les section efficace C_{abs} et C_{abs}^2 sont calculées via la théorie de Gans (à droite).

Pour ces NBs, la section efficace de diffusion est négligeable devant la section efficace d'absorption, voir figure 4.8 à gauche. Ces courbes ont été calculées avec les équations décrites précédemment, pour un NB de dimension 10 nm x 10 nm x 40 nm dans un milieu d'indice comparable à celui des mesures (n $\simeq$ 1,3).

$$C_{abs} \approx 1800\ nm^2 \gg C_{sca} \approx 3\ nm^2 \tag{4.8}$$

La figure 4.8, à droite, met en évidence que la TPL suit parfaitement la courbe théorique de la section efficace d'absorption calculée avec la théorie de Gans :

$$I_{TPL} \propto C_{abs}^2 \tag{4.9}$$

L'intensité maximale de TPL provient donc directement d'une absorption accrue de la NP lorsqu'elle est excitée à résonance.

En conclusion, un maximum de TPL est observé lorsque la longueur d'onde d'excitation est égale à la longueur d'onde de résonance longitudinale du NB et avec une polarisation incidente parallèle à son axe longitudinal.

4.6 Étude spectrale

Une analyse spectrale du signal émis par les NBs uniques a été effectuée. Plus d'une dizaine de NBs ont été testés. Des spectres enregistrés sur un même NB unique à différents angles de polarisation incidente sont présentés en figure 4.9.

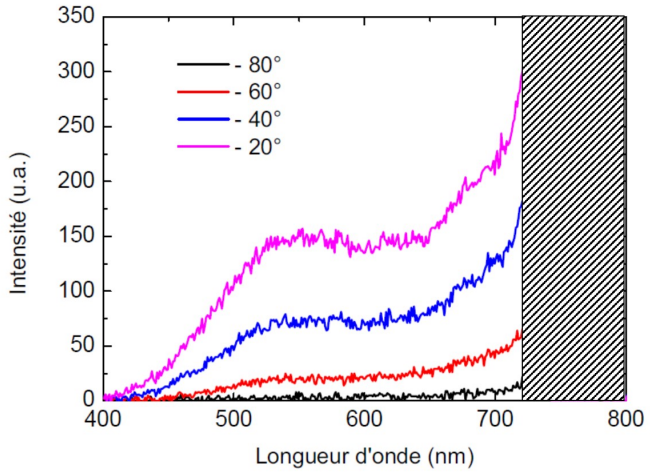


Figure 4.9 – Spectres d'émission d'un NB d'or, orienté à - 20° unique excité à $\lambda = 800$ nm et $P = 20$ µm pour différentes polarisations.

Ils présentent deux bandes : une première située dans le visible et centrée vers $\lambda_{vis}^{TPL} = 547 \pm 4$ nm, une seconde située dans l'infrarouge dont le maximum est impossible à déterminer compte-tenu des filtres utilisés au niveau de la chaine de détection afin de bloquer tout signal issu du laser d'excitation (voir détails en annexe C). Ces deux bandes varient quadratiquement avec la puissance incidente. La position et l'intensité relative de ces deux bandes n'est pas dépendente ni de la polarisation incidente, ni de la longueur d'onde incidente. Le signal n'a aucune origine Raman [152, 153].

La bande visible peut être ajustée par une courbe gaussienne, comme en figure 4.10. La bande IR aussi, mais de façon moins précise. Ces approches gaussiennes des deux bandes sont détaillées en annexe F.

En figure 4.10, on observe que $\lambda_{vis}^{TPL} \simeq \lambda_{LSP}^{T}$ semblant pointer une émission de luminescence directement corrélée aux modes de plasmons de la NP, comme décrit dans certains articles de la littérature [154]. D'autre part, l'énergie correspondante à λ_{vis}^{TPL} est similaire à celle correspondant à la transition interbande de l'or au point L de la zone de Brillouin.

La recombinaison de paires électrons/trous, dans le cas de l'or est connue pour avoir lieu préférentiellement aux points de symétrie X et L de la première zone de Brillouin [156]. Ces points de symétrie sont définis par des énergies de transition et sont attribués à des faces cristallines, voir figure 4.11 :

- le point X est associé à une énergie de 1,9 eV soit environ 650 nm. Il appartient aux faces carrées de la première zone de Brillouin associées à la famille de plan {1 0 0}.

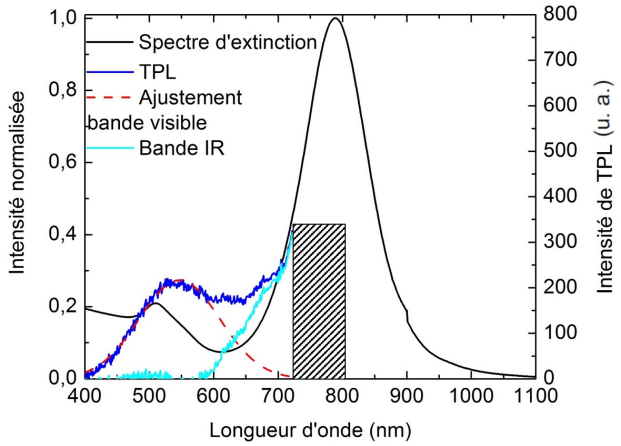


Figure 4.10 – Spectre d'extinction normalisé obtenu pour des NBs en solution (courbe noire). Spectre d'émission d'un NB unique (courbe bleue) avec l'ajustement par une fonction gaussienne (tirets rouges) de la bande visible. Représentation du spectre après extraction de la partie visible du spectre (courbe bleue claire).

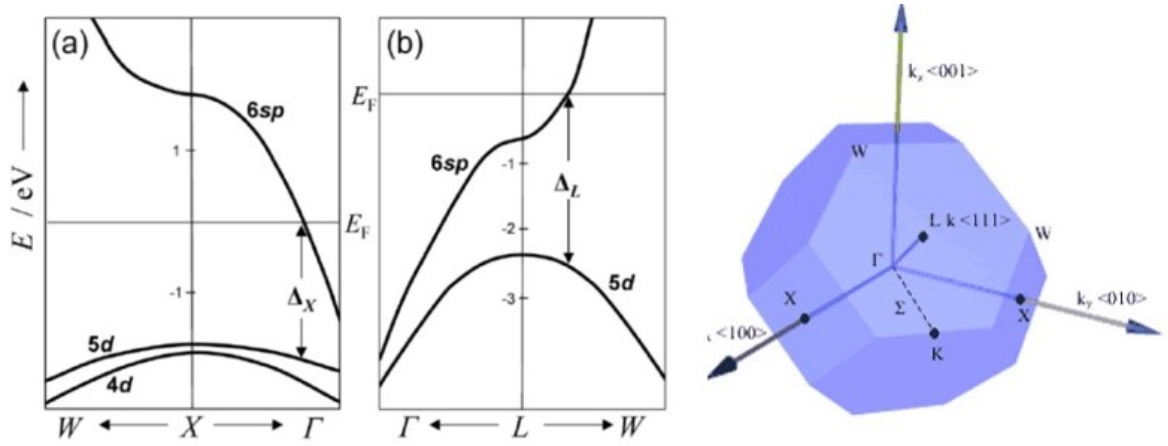


Figure 4.11 – Représentation de la première zone de Brillouin (à gauche). Structure de bande de l'or au niveau de la première zone de Brillouin (à droite) au point X (a) et au point L (b). Adaptée de [155]

- le point L est associé à une énergie de 2,4 eV soit environ 520 nm. Il appartient aux faces hexagonales de la première zone de Brillouin associées à la famille de plan {1 1 1}.

La cristallinité majoritaire, [111], du NB obtenue en annexe G est cohérente avec l'émission de la bande visible attribuable au point L de la première zone de Brillouin. Les longueurs d'ondes d'émissions sont, en effet, assez proches : $\lambda_{vis}^{TPL} \simeq 520$ nm. Spectralement, le signal émis par les NBs en TPL est fréquemment attribué aux recombinaisons aux points de symétries X et L de la première zone de Brillouin [157, 158, 156].

Afin, de comprendre l'origine de ce signal TPL, une analyse en polarisation du signal émis a été réalisée.

4.6.1 Polarisation du signal émis

Grâce au polariseur amovible présent en sortie du statif de microscope, une analyse de la polarisation du signal émis a été réalisée sur plusieurs NBs uniques.

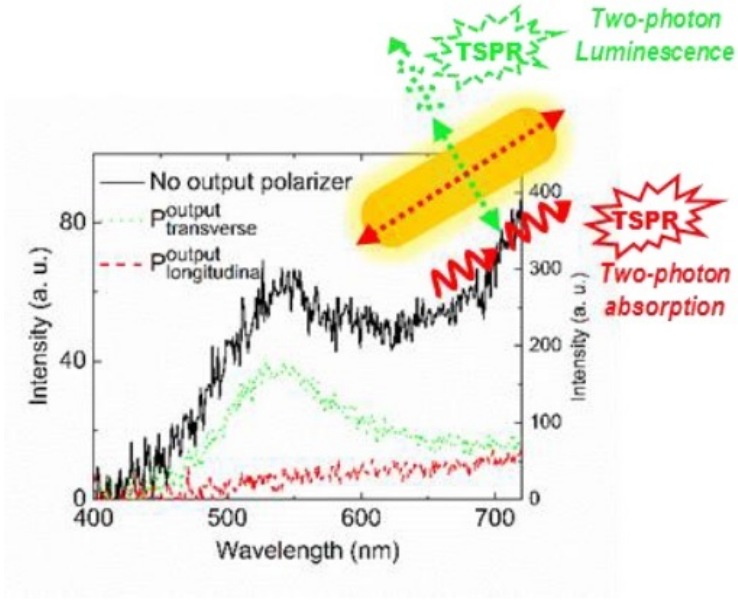


Figure 4.12 – Spectres du signal émis en l'absence de polariseur (courbe noire), en présence du polariseur avec une direction de polarisation parallèle au NB (courbe rouge) et perpendiculaire au NB (courbe verte). Les temps d'acquisition de ces deux derniers spectres étaient 3 fois plus élevés que pour le spectre sans polariseur en sortie, leur échelle est sur le coté droit de la figure. Issue de [159].

En figure 4.12, la courbe noire représente le spectre d'un NB unique mesuré en l'absence de polariseur en sortie excité à sa longueur d'onde de résonance et avec une polarisation incidente parallèle au grand axe. On observe les deux bandes décrites précédemment. Les courbes rouges et vertes représentent les spectres mesurés en présence d'un polariseur en sortie, dont l'axe est respectivement parallèle et perpendiculaire au grand axe du même NB. Lorsque le polariseur en sortie a une direction parallèle au grand axe du NB, la bande visible est peu présente contrairement à la bande IR. À l'inverse, lorsque le polariseur en sortie a une direction perpendiculaire au grand axe du NB, la bande visible est majoritairement présente contrairement à la bande IR.

Une étude systématique sur plusieurs NBs a permis de quantifier le pourcentage de polarisation de chaque bande. La bande visible est majoritairement polarisée selon l'axe transversal tandis que la bande IR semble principalement non-polarisée (taux de polarisation de 10 %

selon l'axe longitudinal). Le taux ou degré de polarisation DP est défini par :

$$DP = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \tag{4.10}$$

où $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$ sont les intensités pour une polarisation respectivement parallèle et perpendiculaire au grand axe du NB. Ce degré de polarisation est calculable pour les deux bandes, en prenant leurs intensités respectives lors du calcul.

Un maximum de TPL est ici émis selon une polarisation perpendiculaire à la direction de polarisation utilisée pour l'excitation. Ce mode transversal ne peut être excité qu'indirectement, notamment via les électrons chauds produis lors de l'excitation.

4.6.2 Influence du substrat et du surfactant

Les influences du CTAB et du substrat sur le spectre ont été étudiées, avant de proposer un mécanisme. Des spectres pris sur lamelle ITO après dépôt sans passage à l'UV ozone après rinçage ont été comparés avec des spectres enregistrés après passage à l'UV ozone (sans CTAB). Aucune différence n'a été observée. Le signal TPL est indépendant du surfactant.

Afin de vérifier une éventuelle influence de l'ITO sur les spectres, des NBs ont été déposés sur lamelle de verre. Des études réalisés sur substrat ITO et de verre avaient montré un décalage de la résonance [160] et une changement de la réponse [161] pour des nano-antennes d'or. Des spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions de puissance incidente et à résonance pour chaque NB. En figure 4.13, un spectre pris pour un NB unique sur chacun des substrats sont représentés.

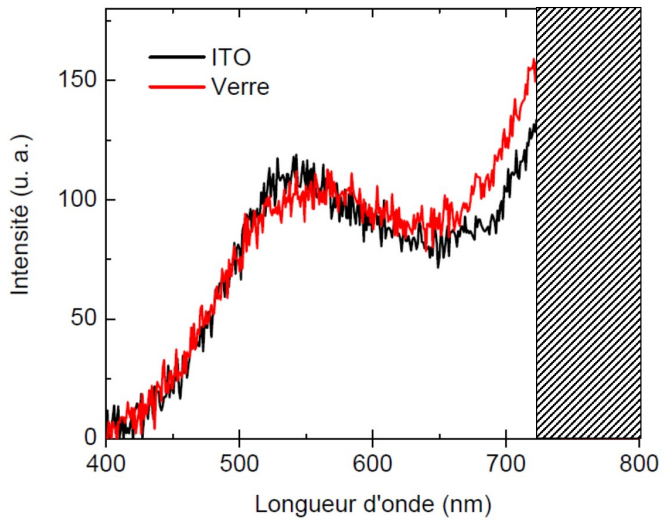


Figure 4.13 – Spectres d'émission de NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm uniques sur substrat de verre et d'ITO

Aucune différence n'est observée tant sur le positionnement spectral des bandes que sur leurs intensités relatives. Le signal de TPL est donc indépendant du substrat. Peu à pas de

décalages sur la longueur d'onde de résonance ont été observés. Les très faibles décalages enregistrés correspondent à la différence d'indice entre l'ITO et le verre.

4.7 Conclusion : origine de la luminescence à deux photons

Une particule plasmonique présente deux voies de relaxation [144], décrites en figure 4.14 : une recombinaison radiative [155] via une relaxation directe du plasmon et une recombinaison non-radiative via une création de paires électrons-trous qui vont ensuite se recombiner radiativement en émettant des photons.

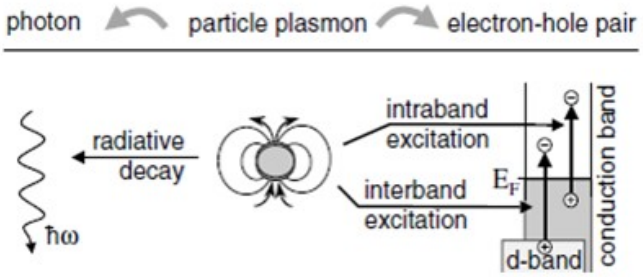


Figure 4.14 – Voies de relaxations d'une particule plasmonique. Issue de [144].

Les résultats présentés dans les parties précédentes :

- l'intensité de TPL est proportionnelle à C_{abs}^2 et maximale pour une polarisation le long du grand axe du NB. L'absorption de deux photons engendre donc la création de paires électrons/trous.
- l'intensité de TPL est polarisée selon l'axe transversal de la NP (perpendiculaire à la polarisation d'excitation). Ce mode de plasmon transverse est excité via les électrons chauds produis lors de l'excitation.

Ce mécanisme complète celui présenté en figure 4.14.

Le mécanisme, décrit en figure 4.15, contient 4 étapes [162] :

(1) Deux photons sont absorbés [163]. Ils excitent un électron qui passe de la bande d à la bande sp. Une paire électron-trou est créée.

(2) Thermalisation : les électrons de la bande sp descendent au niveau de Fermi par diffusion interbande, en émettant des phonons donc en produisant potentiellement des effets thermiques.

Deux voies de relaxation peuvent ensuite avoir lieu :

(3) La paire électron-trou se recombine radiativement, via la relaxation interbande au point X ou L de la première zone de Brillouin. Cette émission dépend uniquement de la cristallinité de la particule. Dans ce cas, on s'attend à ce qu'aucune direction de polarisation ne soit privilégiée.

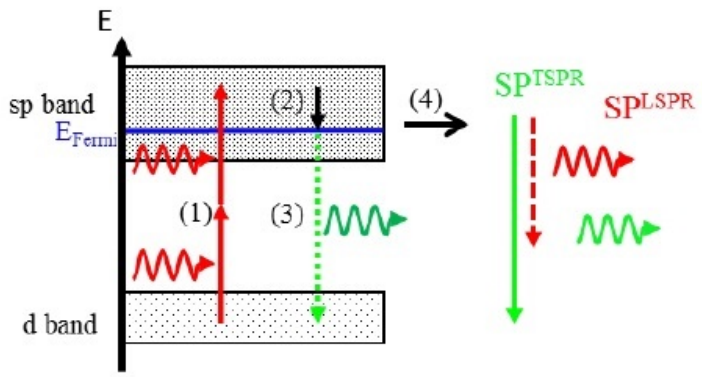


Figure 4.15 – Mécanisme de luminescence à deux photons de NBs d'or colloïdaux. Issue de [159].

ou/et

(4) La paire électron-trou se recombine non-radiativement en excitant les modes plasmoniques tranverse et longitudinal. Ces plasmons vont à leur tour relaxer en émettant des photons. Ces photons auront des directions de polarisations et des énergies directement liées aux modes de plasmons correspondants.

Au vu de la polarisation du signal de luminescence décrite en section 4.6.1, la voie de relaxation (4) semble être prépondérante sur (3), le signal visible émis étant majoritairement polarisé. Le cas de l'émission IR est moins clair et globalement non-polarisé. Cependant, étant donné les filtres utilisés pour couper le laser d'excitation, la collection de cette bande est très restreinte ce qui rend les mesures difficiles. Un article portant sur ce sujet [159] est en révision pour *Journal of Physical Chemistry C*.

Le signal de TPL maximum d'un NB a été comparé à celui d'un fluorophore de référence qu'est la fluorescéine. Nous avons montré que le signal d'un NB était équivalent à celui de 9 millions de molécules de fluorescéine.

Chapitre 5

Effets thermiques liés à l'excitation de modes de plasmon : dégradations photo-induites

Sommaire

5.1 Puissance incidente 50 μW 87
5.1.1 Premières observations 87
5.1.2 Caractérisations topographiques 89
5.1.3 Caractérisations optiques 91
5.1.4 Caractérisations spectrales 93
5.2 Forte puissance incidente 1 mW 94
5.3 Faible puissance, par étapes à 30 μW 95
5.4 Approche théorique 96
5.4.1 Énergie de fusion 96
5.4.2 Énergie absorbée et température du NB - une impulsion 96
5.4.3 Évolution de la température après la première impulsion 97
5.5 Conclusion 99

Des modifications photo-induites des NBs ont été observées dès les premières études en TPL réalisées sur les NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm. Le signal de TPL de NBs étudiés à une puissance (trop) élevée disparait. Contrairement à la plupart des études décrites dans la littérature, on constate qu'un fort signal de TPL peut être ré-obtenu à condition de décaler la longueur d'onde d'excitation. Une modification de forme restreinte est également observée via le MEB et l'AFM.

Dans la littérature, la photo-dégradation sous haute puissance laser (au moins de l'odre du mJ.cm^{-2} dans la littérature, contre du µJ.cm^{-2} ici) de NB a été effectuée principalement en solution [164, 165], avec des lasers pulsés émettant le plus souvent dans l'infrarouge. Ces photodégradations de NBs trouvent des applications dans l'écriture assistée par laser [166] et dans la nanomédecine [167, 168] via leur génération de chaleur. Les effets thermiques sur des nanoparticules assemblées ont également été caractérisés [169], mettant en avant les interactions entre nanoparticules. Les études après irradiations lasers mettent en évidence la transformation des NBs en sphères de façon quasi-systématique, comme le met en évidence la figure 5.1. Un mécanisme de dégradation, proposant une étape de fusion de surface [170, 171] du NB, précédant la formation d'une sphère, a été mis en évidence.

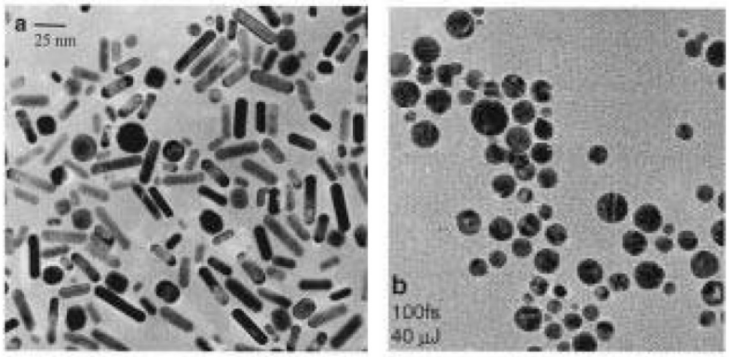


Figure 5.1 – Images TEM de la solution avant exposition (à gauche) et après exposition réalisée à 800 nm à 40 µJ avec des impulsions de 100 fs pendant 7 min en solution. Adaptée de [172].

Une fragmentation des NBs peut même être observée pour des impulsions de l'ordre de la nanoseconde à une puissance de quelques millijoules [172]. Cette transformation est caractérisée par un décalage progressif de la longueur d'onde de résonance longitudinale vers le bleu [173]. Ce décalage de résonance est directement lié au raccourcissement du rapport d'aspect du à la migration des atomes d'or [33, 34]. Les nanoparticules présentant des singularités géométriques sont plus facilement affectées par une élévation de température que des nanoparticules plus massives présentant le même volume [174]. Ainsi des NBs plus petits auront une température de fusion réduite en comparaison des NBs plus grands [175, 176, 177]. Ils seront plus rapidement dégradés.

Des études de photo-dégradation de NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm ont été réalisées sur différents substrats (verre et ITO) et à des puissances incidentes allant de 30 µW à 1 mW. Ces photodégradations ont été observées et caractérisées à l'échelle de nano-objets uniques. Des caractérisations optiques et topographiques ont été réalisées. Grâce aux possibilités de repérage offertes par la présence de grilles lithographiées, des caractérisations MEB des sub-

strats d'ITO ont pu être effectuées sur des NBs dégradés.

5.1 Puissance incidente 50 μW

Une modification du signal de TPL a été constatée dès l'utilisation d'une puissance de 25 μW. Afin de pouvoir caractériser efficacement les photodégradations induites des NBs, tous les NBs présentés dans cette section ont été excités à leur longueur d'onde de résonance avec une polarisation incidente le long de l'axe longitudinal à une puissance de 50 μW pendant 2 min. Leur unicité avait été préalablement vérifiée soit au MEB pour les échantillons sur ITO soit directement par AFM. Afin de préserver la pointe de l'AFM de toute modification (une modification de la pointe pouvant entrainer une modification de la caractérisation AFM des nano-objets) et d'éviter toutes interactions éventuelles entre la pointe (effet de pointe) et la particule lors de l'exposition engendrant une dégradation, la pointe est relevée de 100 μm systématiquement.

5.1.1 Premières observations

En figure 5.2, les images de gauches (a) et (c) sont respectivement l'image en topographie et l'image en intensité de luminescence de la même zone de NBs. Le NB, entouré en bleu, est unique et présente un maximum de luminescence. Ce dernier a ensuite été dégradé suivant le protocole décrit précédemment. Le résultat de cette dégradation est observé sur les images en topographie (b) et en intensité de luminescence (d).

Les images après dégradation, ont été réalisées dans les mêmes conditions de puissance, longueur d'onde et polarisation du faisceau incident que celles réalisées avant dégradation, soit P = 20 μW. Afin d'être directement comparable, une échelle unique a été appliquée à chaque type d'image. Après dégradation de la particule entourée en bleu sur la figure 5.2, on observe sur l'image en luminescence une disparation quasi-totale du signal (ici d'un facteur 7 environ). Sur l'image en topographie, le NB dégradé parait plus large et plus haut, comme l'illustre la figure 5.3.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette disparition de signal :

- H1 - modification de la forme du NB, induisant un changement de la longueur d'onde de résonance du NB dégradé.
- H2 - modification du milieu environnant. La structure du substrat, l'ITO ici, a pu être altérée engendrant un changement d'indice qui induit un changement de la longueur d'onde de résonance. Une modification ou dégradation du surfactant entourant le NB pourrait également être à l'origine d'un décalage de longueur d'onde de résonance.

Afin de pouvoir conclure sur l'origine de la disparition du signal observé, des études optique et topographique plus poussées ont été réalisées.

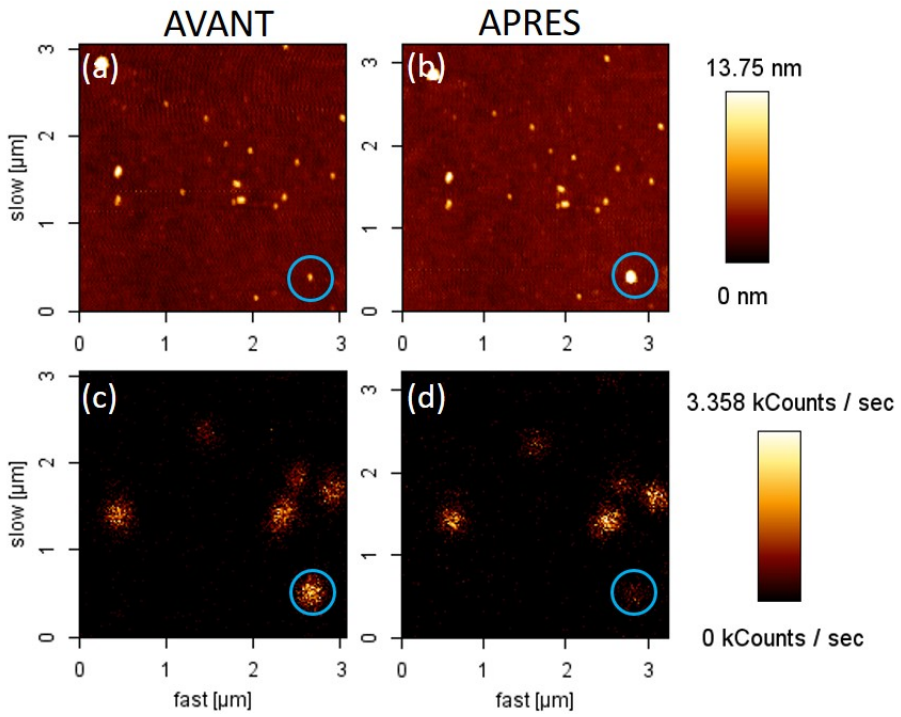


Figure 5.2 – Images corrélées en topographie (en haut) et en intensité de luminescence à deux photons (en bas), respectivement avant et après exposition du NB entouré en bleu.

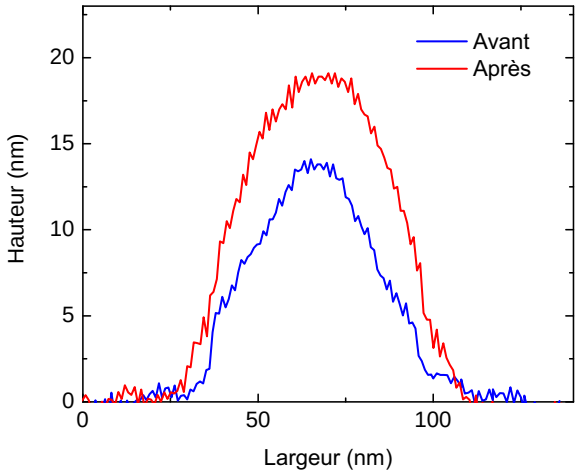


Figure 5.3 – Coupe prise selon le petit axe du NB, pour un même NB avant (courbe bleue) et après (courbe rouge) exposition.

5.1.2 Caractérisations topographiques

Des caractérisations topographique via l'AFM et le MEB (pour les échantillons sur ITO) ont été réalisées. Le but était de quantifier la variation de rapport d'aspect ou le changement de forme des NBs après dégradation. Les NBs étant moins bien fixés sur verre que sur ITO, aucune image AFM n'a pu être effectuée à petite échelle pour des NBs sur verre. En effet, même en mode contact intermittent, les NBs bougent aléatoirement au contact de la pointe. Cependant, lors de scans plus large, il a été relevé une hauteur du NB multipliée par un facteur 2 après dégradation sur lamelle de verre comme sur ITO. Cependant, la pointe de l'AFM évoluant continuellement et les images obtenues étant issues d'une convolution de la structure par la pointe, il est donc difficile de comparer directement les images obtenues avant et après exposition au-delà des variations de hauteur apparente. Des mesures MEB complémentaires sont nécessaires et sont complémentaires à l'étude AFM.

La figure 5.4 présente un balayage à petit échelle sur le même NB unique avant (images de gauche) et après dégradation (images de droite), deux images sont fournies : image en hauteur et en phase.

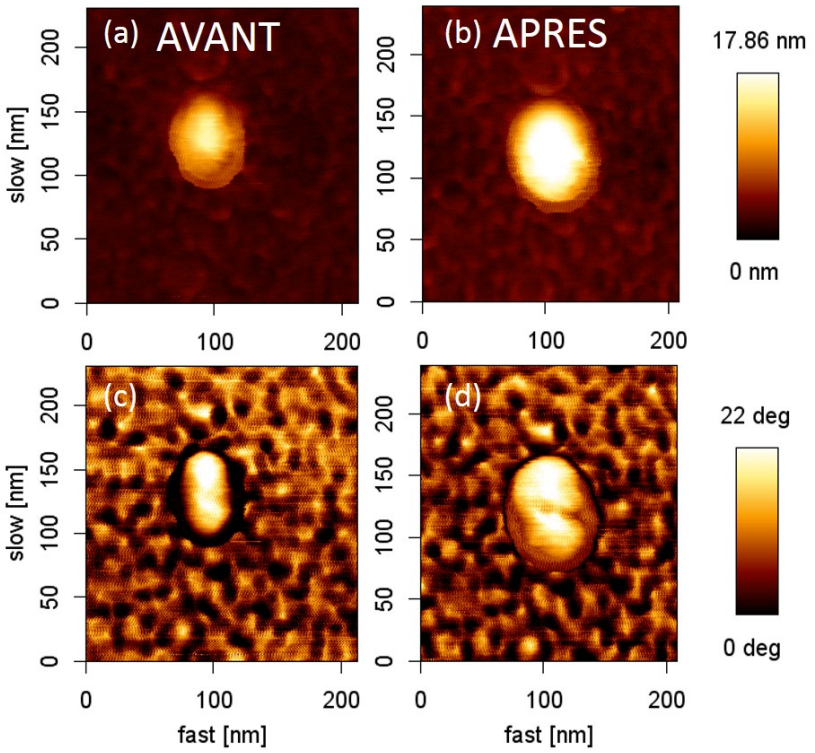


Figure 5.4 – Images en topographie (a) et (b), et en phase (c) et (d) d'un NB unique respectivement avant et après dégradation.

Afin de comparer les images plus facilement, la même échelle en hauteur et en phase a été fixée pour les images avant et après dégradation. Le NB après dégradation est plus haut et semble également plus large, cependant une mesure MEB sera nécessaire pour quantifier cette dimension. Sur l'image de phase, des différences sont également observables. Bien que

plus difficiles à interpréter, elles montrent à la fois une modification de la morphologie du NB ainsi que de son environnement.

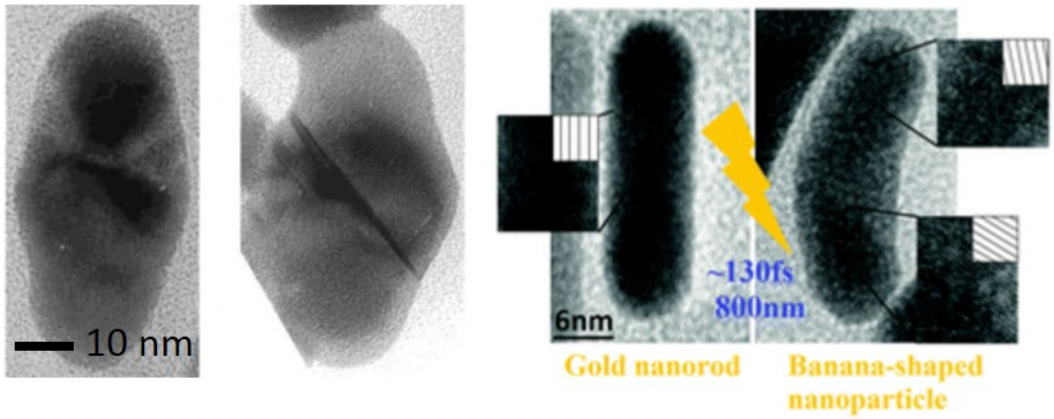


Figure 5.5 – À gauche, image HRTEM de NBs après dégradation issue de [178]. À droite, image HRTEM d'un NB avant et après dégradation présentant une forme de banane. Issue de [179].

Des transformations en surface pour des NBs irradiés, issues de la littérature, avec un laser pulsé à une longueur d'onde incidente égale à leur résonance plasmon à une puissance de 3,6 mJ.cm^{-2} par impulsion en solution sont présentées en figure 5.5. En comparaison, les NBs dégradés présentés en figure 5.4, ont été irradiés à 125 µJ.cm^{-2} par impulsion. Des fissures apparaissent en surface et s'expliquent par le fait que la fusion des NBs commence en surface [178]. À droite de la figure 5.5, on observe un autre changement morphologique de NB en solution. Ce NB après dégradation, présente une morphologie proche de la banane [179]. Cependant, cette transformation, si elle apparaissait dans nos expériences aurait pour effet de changer la dépendance en polarisation suite aux dégradations, ce qui pourra être vérifié lors de l'étude optique.

Les NBs dégradés précédemment ont été observés au MEB afin d'obtenir une caractérisation topographique plus précise. Une image exposant à la fois un NB non-dégradé et un NB dégradé est présentée en figure 5.6. Les deux images sur la droite entourées de rouge et de vert sont issues d'un zoom de même taille (x 2,5) des zones cerclées de l'image de gauche.

Le NB entouré de vert n'a pas été dégradé. Le NB entouré de rouge a été dégradé avec le même protocole que précédemment. Le NB dégradé présente un halo autour de lui-même où la zone semble avoir évolué suite à la dégradation laser (zone située entre les pointillés et tirets rouges). Aucune modification visible du rapport d'aspect n'est observable. Le NB n'est pas non plus devenu sphérique. Cependant, au vu de la résolution du MEB, il est impossible d'observer un changement de taille de l'ordre de quelques nanomètres. Le halo peut être interprété comme une dégradation de l'ITO environnant ayant entrainé une variation de sa conductivité (effet de charge). En effet, comme le rapporte la littérature, le champ proche généré par le NB a pu créer localement un nano-trou [180] ou endommager la couche d'ITO. Afin de vérifier la possibilité et les effets d'une dégradation de l'ITO, des expériences sur de l'ITO seul, sans NBs, ont été réalisées et sont présentées en annexe H. Ces expériences valident

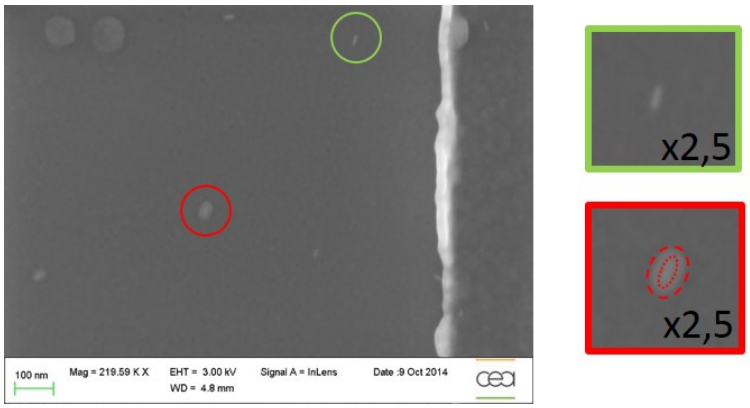


Figure 5.6 – Image MEB de NBs uniques après dégradation (cercle rouge) et non-dégradé (cercle vert) et leur zoom respectif. Sur l'image à petite échelle du NB dégradé, les pointillés rouges délimitent le NB tandis que les tirets rouge délimitent le halo.

l'origine du halo gris clair autour du NB dégradé comme étant liée à l'altération de l'ITO.

5.1.3 Caractérisations optiques

Au vu des caractérisations topographiques réalisées, les NBs ne présentent a priori pas de modifications topographiques majeures. Leur fréquence de résonance devrait pouvoir être retrouvée grâce à l'accordabilité du laser. Un balayage en longueur d'onde a été réalisé sur une dizaine de NBs avant dégradation et après dégradation. Une résonance longitudinale décalée vers le bleu a été trouvée pour la majorité des NBs. Un histogramme, en figure 5.7 à gauche, présente les valeurs des décalages $\Delta\lambda$ obtenus en fonction du nombre d'occurrences. Le décalage en longueur d'onde est calculé de la façon suivante :

$$\Delta\lambda = \lambda^L_{avant} - \lambda^L_{après} \tag{5.1}$$

avec λ^L_{avant} et $\lambda^L_{après}$ la longueur d'onde de résonance maximisant la TPL respectivement avant et après dégradation.

L'histogramme a été approché par une courbe gaussienne, présentant un maximum pour un décalage de - 27 nm. Sur la dizaine de NBs dégradés, un seul a présenté un décalage de sa résonance vers le rouge.

Une fois la longueur d'onde de résonance retrouvée, la dépendance en polarisation a été testée sur plusieurs NBs uniques ayant été dégradés suivant le même protocole. Deux analyses en polarisation ont été effectuées, une avant dégradation et une après dégradation, voir figure 5.7 à droite. La courbe bleue représente l'ajustement théorique en $\cos^4\theta$ de la dépendance en polarisation avant dégradation et la courbe rouge après dégradation. Les deux courbes sont quasiment superposées. La forme du NB après irradiation, n'a donc pas été affectée comme dans les expériences de la littérature présentées en figure 5.5. Les intensités TPL entre avant et après dégradation sont globalement équivalentes en moyenne.

Au vu de ces nouveaux éléments, les hypothèses H1 et H2, précédemment exposées,

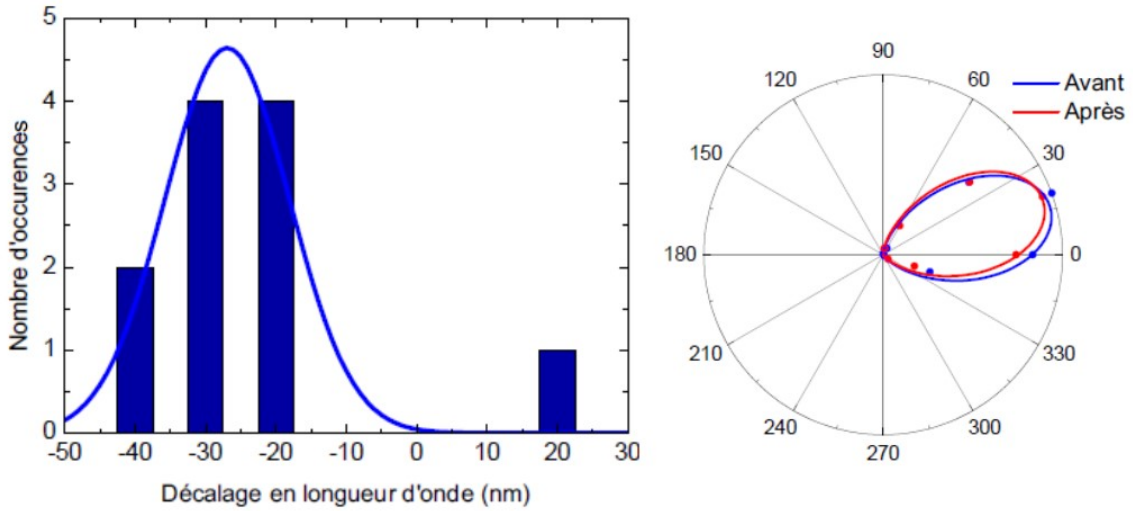


Figure 5.7 – Histogramme détaillant le nombre de NBs ayant présenté un décalage donné de leur résonance TPL suite à une photodégradation (à gauche). Diagramme polaire de l'intensité de luminescence à deux photons en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident pour le même NB unique avant et après dégradation à 50 µW (à droite).

peuvent être quantifiées avec cette nouvelle donnée :

- H1 - modification de la forme du NB.
  Le décalage en longueur d'onde de 27 nm vers le bleu correspond à une diminution du rapport d'aspect du NB de ΔR = - 0,3. Cela correspondrait au passage d'un NB de dimensions 10 nm x 40 nm à 10,3 nm x 38 nm à volume constant, selon le modèle théorique de Gans. Cette faible variation de taille est trop faible pour être résolue par l'AFM.
- H2 - modification du milieu environnant.
  Ce décalage en longueur d'onde vers le bleu correspond à une diminution de l'indice effectif du milieu environnant le NB de $\Delta\epsilon$ = - 0,35 soit Δn = - 0,17.

Afin de pouvoir faire la part des choses, d'autres caractérisations complémentaires sont été réalisées en modifiant des paramètres comme :

- le substrat.
  La même étude a été réalisée sur des NBs préalablement déposés sur lamelle de verre. Cinq NBs ont été étudiés, pour un décalage moyen de la résonance situé entre - 20 et - 30 nm. Sur verre, seule l'hypothèse de la diminution du rapport d'aspect du NB est recevable. L'hypothèse 1 est donc privilégiée.
- la présence de surfactant.
  Un échantillon avec CTAB et un échantillon sans CTAB (ayant été traité à l'UV Ozone) ont été étudiés dans les mêmes conditions. Aucune différence entre les deux échantillons n'a été observée. Le surfactant ne joue donc, a priori, pas un rôle majeur dans ces dégradations. Dans le cas de l'hypothèse 2, seul l'ITO peut être à l'origine de

ce changement d'indice environnant.

- l'indice du milieu environnant.
  Après dégradation du NB et une fois sa longueur d'onde de résonance retrouvée, une goutte de tétradécane d'indice $n = 1{,}429$ est ajoutée sur la lamelle. Ensuite, la longueur d'onde de résonance du NB dégradé dans le tétradécane est retrouvée proche de celle avant dégradation. L'hypothèse 1 est confortée.

5.1.4 Caractérisations spectrales

Une fois les conditions de résonances retrouvées, une étude spectrale de la TPL des NBs après dégradation a été effectuée et a été comparée à celles des mêmes NBs, enregistrée avant dégradation. En figure 5.8, le spectre d'un NB unique sur ITO a été enregistré avant dégradation, puis, après dégradation un spectre a été enregistré pour chaque longueur d'onde. Les spectres après dégradation semblent différents de ceux enregistrés avant dégradation, la contribution de la bande IR semblant plus importante que celle de la bande visible.

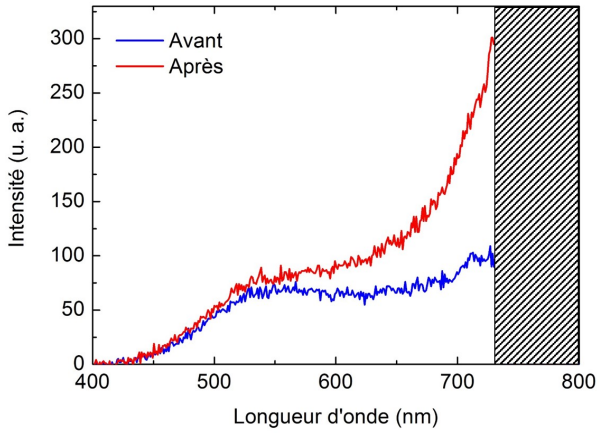


Figure 5.8 – Spectres d'émission du même NB unique à résonance à 810 nm avant dégradation (courbe noire) et à résonance à 780 nm après dégradation (courbe rouge).

Une étude systématique du rapport d'intensité entre les bandes IR et visible a été réalisée. Pour cela, un spectre avant dégradation aux conditions de résonance et un spectre après dégradation aux nouvelles conditions de résonance ont été enregistrés pour une dizaine de NBs déposés sur verre comme sur ITO.

Pour chaque spectre, un ajustement de la bande visible puis de la bande IR par une courbe gaussienne ont été effectuées selon la méthode présentée en annexe F. La bande visible après dégradation présente un maximum pour une longueur d'onde autour de 565 nm, soit un décalage de 15 nm vers le rouge par rapport à la bande visible des spectres de NBs non-dégradés. Pour chaque spectre, le rapport entre l'aire de chaque bande a été calculé :

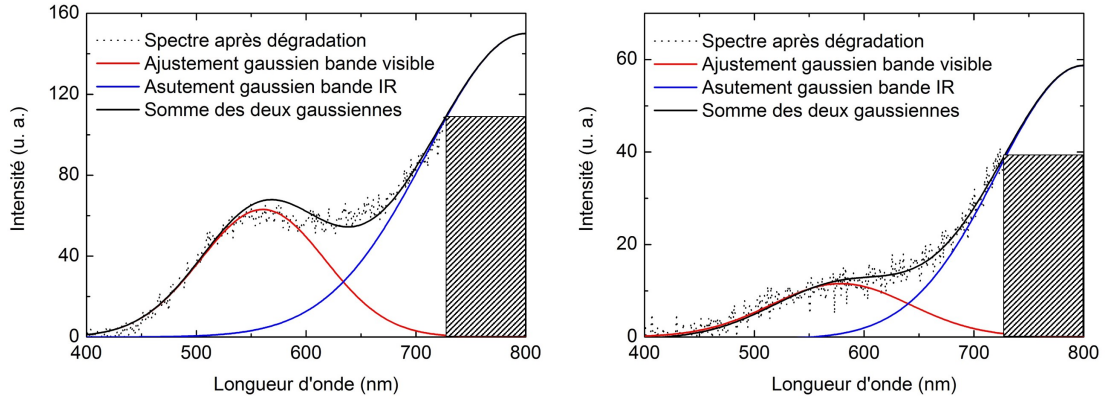


Figure 5.9 – Spectre d'un NB unique avant (à gauche) et après (à droite) dégradation avec les ajustements gaussiens pour la bande visible et IR.

$$\beta = \frac{I_{IR}}{I_{visible}} \tag{5.2}$$

Pour les NBs non-dégradés, on obtient $\beta = 4$ tandis que pour les NBs dégradés, on obtient $\beta_{deg} = 5$. Suite aux dégradations, la contribution de la bande visible a diminué de 20 %. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène serait que sous flux laser la cristallinité a pu être altérée. Des études théoriques ont montré que certaines faces cristallines sont plus stables que d'autres, les plans {1 1 0} étant les moins stables [181]. Des réarrangements cristallins peuvent aussi avoir lieu [182]. Cependant, dans notre cas, l'origine des bandes visible et IR est essentiellement liée à l'excitation du mode de plasmon transverse de la NP. Le taux de relaxation radiative ou d'excitation de ce plasmon a pu être modifié lors de l'exposition.

5.2 Forte puissance incidente 1 mW

De nombreuses expériences réalisées dans la littérature, mettent en évidence la réalisation de sphères à partir de NBs, en utilisant des puissances incidentes élevée. Des dégradations plus fortes ont été réalisées, tant sur substrat d'ITO que sur substrat de verre. Une fois les conditions de résonance du NB trouvées, une puissance incidente d'1 mW (soit 2,5 mJ.cm^{-2} par impulsion, se rapprochant des valeurs utilisées dans la littérature) est envoyée sur le NB unique pendant 2 min. Ensuite, la longueur d'onde de résonance a été recherchée mais sans succès, la résonance du NB dégradé devait se trouver hors du spectre d'accordabilité du laser. Une analyse MEB de ce NB dégradé à forte puissance a été réalisée et est présentée en figure 5.10.

Le halo autour du NB est similaire à celui observé précédemment en figure 5.6. Cependant, cette fois-ci, un changement de rapport d'aspect du NB est clairement observé et est mesurable. Le NB après dégradation mesure approximativement 21 nm de longueur contre 40 nm avant dégradation. Avec un rapport d'aspect de 2, sa longueur d'onde de résonance

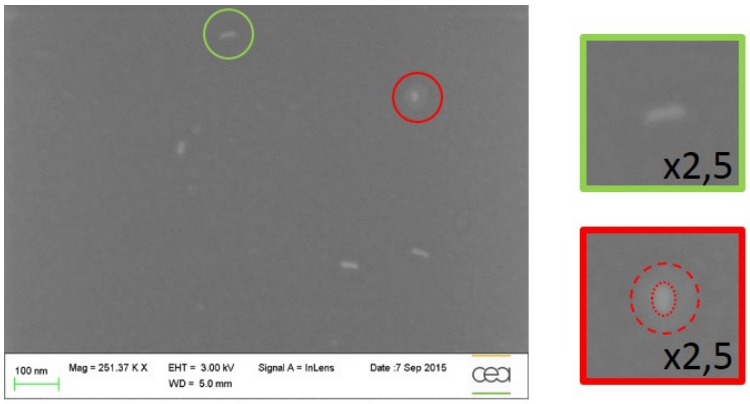


Figure 5.10 – Image MEB de NBs uniques après dégradation à 1 mW (cercle rouge) et non-dégradé (cercle vert) et leur zoom respectif. Sur l'image à petite échelle du NB dégradé, les pointillés rouges délimitent le NB tandis que les tirets rouge délimitent le halo.

longitudinale se situe vers 650 nm, hors de la gamme d'accordabilité du laser. Durant cette expérience de dégradation à forte puissance, aucune sphère n'a été formée. Cette expérience a privilégié, une fois de plus, l'hypothèse 1 d'un changement de rapport d'aspect du NB suite à la photodégradation.

5.3 Faible puissance, par étapes à 30 µW

De façon complémentaire, des dégradations à plus faibles puissances et temps d'exposition ont été testées sur des NBs uniques déposés sur lamelle de verre et lamelle d'ITO. Les NBs ont été dégradés par étapes en suivant le protocole suivant :

Etape 1 : trouver les conditions de résonances du NB.

Etape 2 : illuminer ce NB avec un faisceau laser focalisé d'une puissance incidente de 30 µW pendant 10 s sur le NB aux conditions de résonances.

Puis retour à l'étape 1, et ainsi de suite.

Cinq NBs déposés sur ITO ont été étudiés en suivant le protocole de dégradation ci-dessus. Un décalage vers le rouge de 16 nm de la longueur d'onde de résonance a été observé suite aux deux premiers cycles de dégradation. Ensuite, la longueur d'onde de résonance du NB s'est décalée vers le bleu. Trois NBs sur verre ont été étudiés suivant le même protocole. Un décalage progressif de la longueur d'onde de résonance vers le bleu a été observé. En moyenne, un décalage de - 10 nm est enregistré au bout de deux expositions de 10 secondes à une puissance de 30 µW.

Cette fois-ci une nette différence est enregistrée entre des dégradations sur substrat de verre et substrat d'ITO. Pour le substrat de verre, seul le rapport d'aspect du NB peut changer entrainant le décalage vers le bleu observé expérimentalement. Sur le substrat d'ITO, le premier décalage, de 16 nm vers le rouge, ne peut pas correspondre pour des raisons thermodynamiques, à un allongement du NB. Il correspond donc à une augmentation de l'indice effectif $\Delta\epsilon = 0{,}23$ soit $\Delta n = 0{,}12$. Ce décalage n'ayant pas été enregistré sur substrat de verre,

il est attribué à l'ITO, qui sous l'effet de l'élévation de température changerait d'indice. La littérature fait état de changements morphologiques mais aussi de changements des propiétés optiques [183] et électriques [184, 185] de films minces d'ITO quand le substrat présente une augmentation de température. La résistivité de l'ITO décroit avec une augmentation de la température [186], ce qui correspond au halo observé sur les images MEB.

5.4 Approche théorique

Une approche théorique a été réalisée afin de comparer l'énergie de fusion théorique de ces NBs avec l'énergie absorbée lors des différentes dégradations. La température maximale du NB lors des dégradations a été aussi évaluée.

5.4.1 Énergie de fusion

L'équation 5.3, permet de calculer l'énergie nécessaire pour fondre un NB [187] :

$$E_{fus} = c_{Au} m \Delta T + m \Delta H_{fus} \tag{5.3}$$

avec $m = \rho_{Au} V$ la masse du NB d'or, $c_{Au} = 0{,}129$ Jg^{-1}K^{-1} la capacité calorifique massique de l'or, $\Delta T = T_{fus} - T_0$ l'écart de température entre la température de fusion de l'or $T_{fus} = 1330$ K et la température ambiante $T_0 = 293$ K et $\Delta H_{fus} = 63{,}7$ Jg^{-1} l'enthalpie de fusion de l'or.

Pour un NB de dimension 10 nm x 10 nm x 40 nm, l'énergie de fusion est $E_{fus} = 11$ fJ.

5.4.2 Énergie absorbée et température du NB - une impulsion

L'énergie absorbée par le NB est donnée par la formule suivante [188] :

$$E_{abs} = C_{abs} F \tag{5.4}$$

avec C_{abs} la section efficace d'absorption du NB et F la fluence laser. Au vu des calculs précédemment réalisés en 4.8, pour le NB considéré, sa section efficace d'absorption est $C_{abs} = 1\ 800$ nm^2.

La fluence, considérée pour une impulsion, est calculée via :

$$F = \frac{P_{moy} \Delta t}{S_{spot}} \tag{5.5}$$

avec P_{moy} la puissance incidente envoyée, $\Delta t = 12{,}5$ ns l'écart entre deux impulsions laser et $S_{spot} = \pi w_{\times 100}^2$ la surface du *spot* laser où $w_{\times 100} = 0{,}4$ µm est le *waist* du faisceau laser pour l'objectif x 100 à immersion.

La température du NB, suite à une première impulsion, est calculée via la formule suivante [189] :

$$T_{NP} = T_{NP}^0 + T_0 = \frac{E_{abs}}{m c_{Au}} + T_0 \tag{5.6}$$

où T_0 est la température initiale et T_{NP}^0 est la première augmentation de température obtenue après la première impulsion. Les énergies absorbées et la température atteinte par le NB pour les différentes puissances moyennes utilisées, pour une impulsion sont résumées dans le tableau 5.11.

P_{moy}	$E_{abs}^{\Delta t}$	T_{NB}
30 µW	0,8 fJ	410K
50 µW	1,4 fJ	487K
1 mW	30 fJ	T_{fus}

Figure 5.11 – Énergie absorbée par le NB en considérant une impulsion.

Pour la plupart des expériences réalisées, avec une puissance de 50 µW l'énergie absorbée est bien en-dessous du seuil de fusion du NB. Cette observation théorique est conforme avec l'observation expérimentale d'une quasi-absence de modifications morphologiques. Pour une impulsion, à une puissance moyenne de 1 mW, l'énergie absorbée dépasse l'énergie nécessaire à la fusion du NB. Une sphère devrait avoir été observée lors des études au MEB, or cela n'a pas été le cas, bien qu'une importante déformation ait été relevée. Ce cas a déjà été observé dans la littérature [190, 188]. Ici, les dégradations ont été réalisés sur des temps allant de 10 s à 2 min. Il faut alors prendre en compte l'illumination successive par de nombreuses impulsions, incluant la diffusion de la température dans le NB et la relaxation possible entre deux impulsions.

5.4.3 Évolution de la température après la première impulsion

Afin de simplifier le calcul, le cas d'une sphère de rayon r_0 dans un milieu environnant d'indice constant a été choisi. Si quelques articles [191, 192, 193] traitent le cas du NB, celui-ci est toujours dans un milieu environnant d'indice constant : l'eau. Les calculs sont moins détaillés et accessibles que ceux présentés pour une nanosphère. Les calculs qui vont suivre sont issus principalement des références [194, 195]. Le cas, des nanosphères est facilement adapté aux NBs [196] en utilisant un rayon équivalent r_{eff} défini par $V = \frac{4}{3}\pi r_{eff}^3$. Dans le cas de nos NBs, ont obtient $r_{eff} = 8{,}8$ nm. La variation de température de cette sphère équivalente, en prenant en compte l'absorption de l'énergie issue du laser par la nanosphère et un transfert de chaleur entre la sphère et le milieu extérieur sans variation de masse, est définie par l'équation suivante [195] :

$$\rho_0 c_0 \frac{\partial T}{\partial t} = div(k_0(T) grad(T)) + q_0 \tag{5.7}$$

avec ρ_0 la densité, c_0 la capacité calorifique massique, k_0 le coefficient de conductivité thermique du métal de la particule et q_0 l'énergie générée par la particule. Cette équation doit répondre à la condition initiale $T(r \leq r_{eff}, t = 0) = T_{milieu}$ et à la condition aux limites $T(r = r_{eff}) = T_0$ avec T_0 la température initiale de la particule.

L'absorption d'une impulsion par une nanoparticule d'or résulte de différents processus

successifs, qui sont chacun associés à des temps caractéristiques [195] :

- absorption électronique.
  Une partie de l'énergie de l'impulsion est absorbée par les électrons libres de la nanoparticule. La thermalisation de ces électrons est rapide $\tau_e = 100$ fs [197].
- couplage électron-phonon.
  Les électrons vont thermaliser via des interactions avec les phonons. La constante de temps est de $\tau_{e_ph} = 1$ ps [198].
- diffusion dans la particule.
  Le temps caractéristique τ_0 pour obtenir un profil de température uniforme dans la nanoparticule est défini par [195] :

$$\tau_0 \sim \frac{r_{eff}^2}{4D_{Au}} = 1,6^{-13}\ s \tag{5.8}$$

  avec $r_{eff} = 8{,}8$ nm, $D_{Au} = 1{,}2$ x 10^{-4} m^2/s la diffusivité thermique de l'or.
- diffusion dans le milieu extérieur.
  Ce temps est appelé temps de relaxation τ_T et est défini par [195] :

$$\tau_T \sim \frac{r_{eff}^2}{4D_{milieu}} = (air)\ 10^{-12}\ s = (ITO)\ 1,8 \times 10^{-11}\ s. \tag{5.9}$$

  avec $r = 8{,}8$ nm, $D_{air} = 2{,}2$ x 10^{-5} m^2/s et $D_{ITO} = 1{,}1$ x 10^{-6} m^2/s [199] les diffusivités thermiques de l'air et de l'ITO. Dans notre cas, le NB étant posé sur substrat d'ITO, la chaleur peut diffuser dans les deux milieux, mais principalement dans l'air, vu la faible surface de contact avec l'ITO.

L'impulsion du laser utilisé a une durée t_{imp} de 100 fs (soit 10^{-13} s), le temps entre deux impulsions Δt est de 12,5 ns. La durée d'impulsion étant inférieure au temps de relaxation τ_T, il n'y a donc pas ou peu d'échanges thermiques entre la particule et le milieu extérieur durant l'impulsion. L'énergie est donc confinée dans la nanoparticule. En revanche, on observe que τ_0 et τ_T sont également négligeables devant Δt.

Ces temps caractéristiques sont liés à la dynamique des électrons chauds. Outre l'approche théorique, présentée ici, la littérature fait état d'expériences permettant de mesurer ces temps [200, 201, 202] ne dépassant pas la ps.

Pour aller plus loin, et considérer l'évolution de la température avec le temps t, deux approximations sont nécessaires : la température de la nanosphère est considérée comme uniforme si $k_{Au} \gg k_{milieu}$ ($k_{Au} = 314$ Wm^{-1}K^{-1}, $k_{air} = 0{,}03$ Wm^{-1}K^{-1} et $k_{ITO} = 4$ Wm^{-1}K^{-1}) et le profil initial de température est considéré à t = 0 : $T(r,0) = T_{NP}^0$. Deux nouvelles constantes de temps, représentant le temps caractéristique associé à l'évolution de la température moyenne de la nanoparticule sont dégagées [194].

$$\tau_d^{NP} = r_{eff}^2 \frac{\rho_{Au} c_{Au}}{3k_{milieu}} = (air)\ 2,1 \times 10^{-9}\ s = (ITO)\ 1,6 \times 10^{-11}\ s \tag{5.10}$$

$$\tau_d^s = r_{eff} \frac{\rho_{Au} c_{Au}}{3g} = 5,6 \times 10^{-11}\ s \tag{5.11}$$

où $1/g$ est la résistivité thermique de surface. Dans le cas d'une NB entouré de CTAB, g est de 130 MWm^{-2}K^{-1} [203]. Ici aussi, les temps τ_d^{NP} et τ_d^s sont inférieurs à Δt.

Au vu de la faible résistivité de surface, le profil de température est décrit par la formule suivante [194] :

$$T_{norm} = exp\left[- \left(\frac{D_{milieu} t}{0,041 r_{eff}^2} \right)^{0,39} \right] \tag{5.12}$$

Cette courbe a été tracée pour un NB dans l'air. Elle est présentée en figure 5.12.

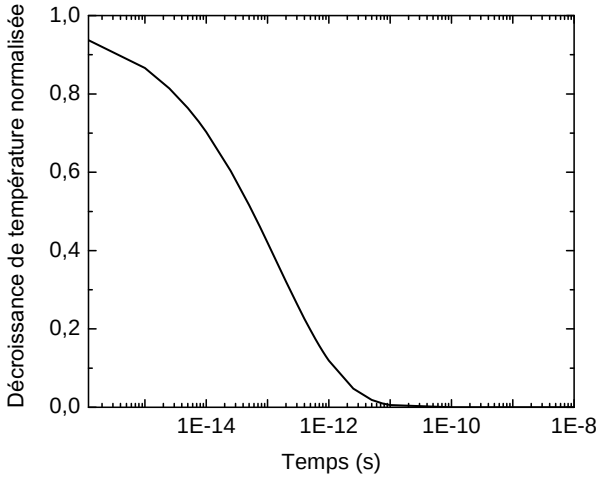


Figure 5.12 – Profil de température d'un NB en fonction du temps, suite à une première impulsion. Le temps entre deux impulsions étant de 12,5 ns, il est situé à l'extrémité droite en abscisse.

Au vu de toutes les constantes de temps calculées, pour les 2 milieux considérés, le temps entre deux impulsions semble suffisamment grand pour permettre le refroidissement total du NB entre deux impulsions.

La température du NB n'excédant pas celle atteinte par une seule impulsion, pour le cas des dégradations réalisées à 50 µW et 30 µW, la tempérautre atteinte ne permet pas une fusion du NB. Cependant, l'effet de diffusion des atomes en surface [204] peut être à l'origine de la faible variation d'aspect observée expérimentalement. De plus, une élévation de température même d'une centaine de degrés a un impact sur le rapport d'aspect du NB et donc sur la longueur d'onde de résonance des NB [205, 206], la décalant vers le bleu, comme observé précédemment.

5.5 Conclusion

Des dégradations photo-induites ont été observées et caractérisées sur les NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm, pour différentes puissances incidentes et sur deux substrats différents :

- Pour une puissance incidente de 50 µW, un décalage de la longueur d'onde de résonance vers le bleu est observé sur verre comme sur ITO.
- Pour une puissance incidente de 30 µW, un décalage de la résonance vers le rouge puis vers le bleu est observé sur ITO, le verre présentant uniquement le décalage vers le bleu.
- Pour une puissance incidente de 1 mW, l'accordabilité du laser ne permet pas de retrouver la résonance (décalage plus important). Dans ce dernier cas, une nette modification du rapport d'aspect (2) a été mise en évidence. Les images MEB des NBs dégradés sur ITO font état d'un halo autour du NB. Ce halo est la signature d'une altération de la structure de l'ITO.

Si sur verre, seule une diminution du rapport d'aspect est à noter (décalage de la résonance vers le bleu), le cas des dégradations sur ITO semble plus complexe.

Ces observations expérimentales ont été corrélées à une approche théorique prenant en compte les impulsions liées à l'excitation. Le NB étant suffisamment petit, suite à une première impulsion, sa température va diminuer exponentiellement pour revenir à sa température initiale avant l'arrivée d'une seconde impulsion. Le temps de dégradation n'est alors pas significatif, et la température atteinte par le NB ne dépasse pas celle atteinte lors de la première impulsion. Dans les deux cas de puissance 30 µW et 50 µW, la température atteinte par le NB est bien inférieure à celle nécessaire pour réaliser la fusion du NB. Seule une modification du rapport d'aspect est envisageable, ce qui est vérifié expérimentalement.

Les étapes de dégradation d'un NB sur ITO, pouvant expliquer les observations topographiques et optiques réalisées, sont :

- une modification du NB d'or. Le NB tend vers la forme thermodynamiquement stable, qu'est la sphère. Son rapport d'aspect diminue.
- une altération de l'ITO.

Une augmentation de l'indice environnant le NB est alors observée, expliquant le décalage de la résonance vers le rouge à 30 µW. Dans les cas des dégradations à 1 mW et à 50 µW, il est difficile de dissocier les deux phénomènes. Pour cela, une meilleure connaissance de la dynamique de dégradation de l'ITO (en fonction de sa stœchiométrie, variant d'un type de dépôt à l'autre) est nécessaire. Une représentation de tous ces effets a été schématisée en figure 5.13.

Afin d'éviter de photodégrader les NBs, il faut donc travailler à basse puissance (ici de l'ordre de 20 µW pour les NBs). Les effets d'échauffement étant très sensibles à la section efficace d'absorption et donc à l'exaltation locale de champ, l'influence de la puissance incidente a été vérifiée pour toutes les NPs considérés. Une autre solution serait d'envelopper les NBs dans une couche de silice [207]. Cette dernière, de part sa faible conductivité thermique, permet de stabiliser le NB à des températures plus élevées que ne le permet le CTAB.

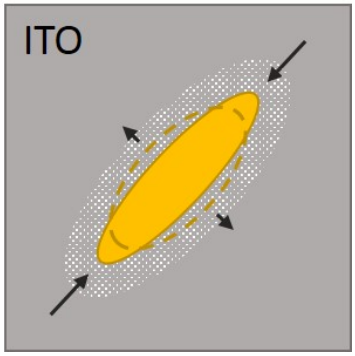


Figure 5.13 – Représentation schématique des effets des dégradations. La modification du rapport d'aspect est représenté par une ellipse en tiret et les quatre flèches noires. L'altération de l'ITO est schématisé par un changement de texture de l'image autour du NB.

Chapitre 6

Influence du volume

Sommaire

6.1 Échantillons 104
6.2 Etude en luminescence à deux photons 106
6.2.1 Influence de la polarisation et de la longueur d'onde incidente 107
6.2.2 Étude spectrale 110
6.2.3 Maximum de TPL 111
6.3 Simulations BEM 112
6.3.1 Calcul des sections efficaces 112
6.3.2 Simulation du champ proche 118
6.3.3 Confrontation des données expérimentales et des simulations 119
6.4 Conclusion 122

Au chapitre 4, l'étude des propriétés de TPL de NB 10 nm x 10 nm x 40 nm a conduit la proposition d'un mécanisme prenant en compte les différents processus impliqués dans l'émission de lumière par ce type d'objets. Afin d'aller plus loin, l'étude de l'influence du volume des NBs ayant un rapport d'aspect proche et ainsi une résonance longitudinale proche, sur leur intensité TPL a été étudiée. Plusieurs paramètres, gérant la TPL, comme les exaltations locales de champ à l'excitation et à l'émission ainsi que la relaxation des électrons chauds, seront pris en compte.

Des études expérimentales comme théoriques ont déjà été conduites dans la littérature afin de caractériser l'influence de la taille des nanoparticules d'or sur leurs propriétés optiques (simulations) [208]. Les grandes nanoparticules, ayant une dimension non-négligeable devant la longueur d'onde (dans notre cas à partir d'un rayon de 40 nm), vont être le siège d'effets retards et de résonances multipolaires. L'effet retard va induire un déphasage plasmonique [209] ayant pour effet de diminuer l'exaltation de champ. Les résonances multipolaires sont liées à la nature intrinsèque de la nanoparticule et sont présentes sur toutes les nanoparticules quelle que soit leur taille. Cependant, pour des petites nanoparticules, le mode dipolaire est largement dominant et éclipse les autres. Pour de plus grandes nanoparticules (même condition que précédemment), il est possible d'observer des résonances multipolaires [210].

Les petites nanoparticules, ayant typiquement un rayon inférieur à 5 nm, présentent également des pertes dues aux interactions entre électrons (effet Auger) mais aussi par leurs propriétés intrinsèques [211] ayant pour effet un élargissement de la résonance. Des études sur des agrégats d'atomes d'or ont mis en évidence un rendement quantique d'émission très faible [212, 213]. Dans le cas des NBs, bien que quelques études aient été réalisées à rapport d'aspect constant [214], la majorité des études concernent des NBs de rapports d'aspects différents [215, 216], entrainant une modification de la résonance.

Enfin, dans ce chapitre, une étude expérimentale et une étude théorique des mêmes NBs seront confrontées, permettant de conclure sur la localisation de la TPL (effet de volume ou de surface).

6.1 Échantillons

Quatre NBs colloïdaux présentant des résonances transverses et longitudinales proches, mais des volumes différents ont été étudiés. Ces NBs ont un rapport d'aspect proche de 4 et présentent les dimensions suivantes :

- 6 nm x 6 nm x 27 nm soit un volume de 707 nm^3
- 10 nm x 10 nm x 40 nm soit un volume de 2 900 nm^3

Ces deux NBs ont été synthétisés par S. Marguet (NIMBE - CEA).

- 21,5 nm x 21,5 nm x 84 nm soit un volume de 28 000 nm^3
- 39 nm x 39 nm x 145 nm soit un volume de 160 000 nm^3

Ces deux derniers NBs ont été achetés chez Nanopartz^{TM}. Les volumes ont été calculés en considérant un nanocylindre avec une hémisphère à chaque extrémité.

Un spectre d'extinction optique pour chaque solution colloïdale a été réalisé à l'aide du spectromètre UV-visible. Les spectres obtenus ont été normalisés afin de pouvoir être com-

parés. Ils sont présentés en figure 6.1.

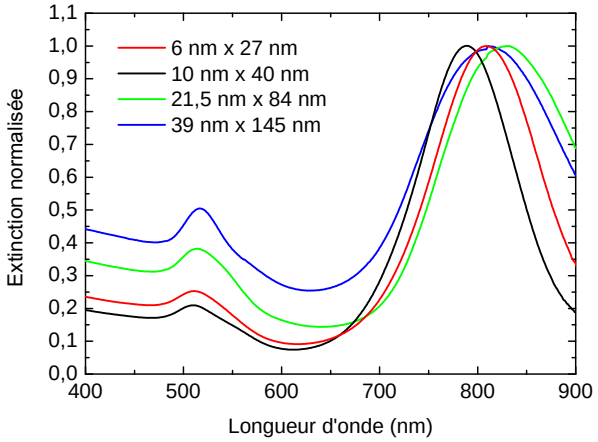


Figure 6.1 – Spectres d'extinction en solution de chaque type de NB.

Ces quatre spectres présentent une résonance transversale identique $\lambda^T = 510$ nm et une résonance longitudinale λ^L autour de 800 nm (respectivement de 809 nm, 790 nm, 830 nm et 811 nm pour les NBs de dimensions croissantes).

On peut noter que la largeur de la résonance longitudinale est plus large pour les NBs 21,5 nm x 84 nm et 39 nm x 145 nm, ce qui n'est a priori pas surprenant sachant que la largeur spectrale de la résonance longitudinale est connue pour augmenter avec le rapport d'aspect du NB [91]. Cependant, pour un rapport d'aspect proche, les simulations BEM réalisées ont également mis en évidence une augmentation de la largeur spectrale avec les dimensions de l'objet (voir figure 6.12). En fait, la largeur spectrale observée sur les spectres d'extinctions résulte également de la polydisperisté des NBs en solution.

Enfin, le rapport entre la hauteur de la résonance longitudinale et la résonance transversale indique la proportion de sphères contenues dans la solution [90, 217]. Des observations MEB peuvent aussi permettre de quantifier la proportion de sphères sur l'échantillon. Ce rapport est plus faible (mettant en avant une proportion de sphères plus importante) pour les deux NBs précédemment cités, ce qui renforce l'idée d'une plus grande polydispersité des nano-objets en solution. Cependant, cette polydispersité n'est pas un problème lors de l'étude en TPL car seuls les objets uniques, pré-repérés au MEB sont étudiés.

Une étude au MEB de ces quatre types de NBs a été réalisée. Un aperçu de ces NBs est fourni en figure 6.2.

Sur les images (a) et (b) on observe un grand nombre de NBs qui semblent être tous identiques, peu de sphères sont présentes en comparaison du nombre de NBs. Sur l'image (c) de fortes variations de taille sont observées sur les dix NBs présents. De plus, quelques NBs semblent aussi rugueux. Enfin, sur l'image (d), 3 sphères sont présentes pour environ 20 NBs. Les NBs présentent les mêmes caractéristiques que pour l'image (c) à savoir une variation de taille assez franche d'un NB à l'autre.

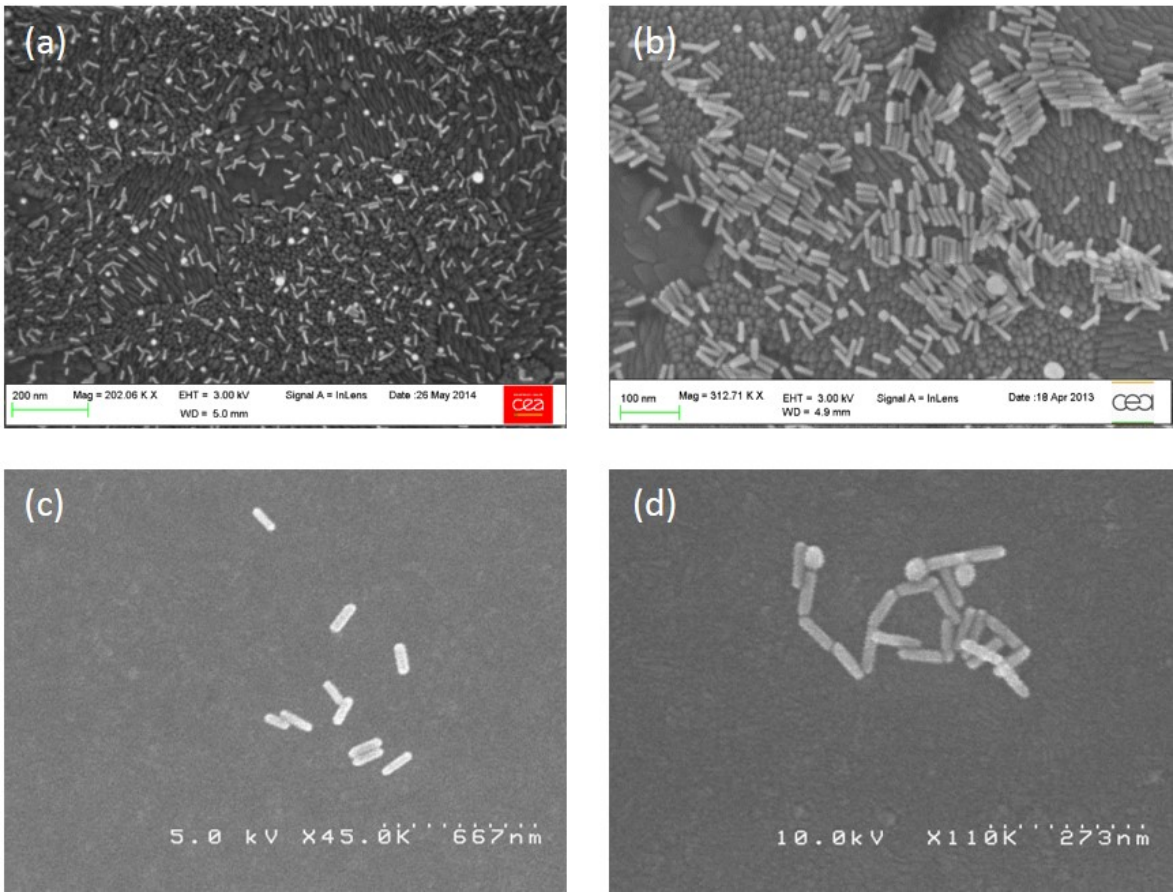


Figure 6.2 – Images MEB des NBs 6 nm x 6 nm x 27 nm (a), 10 nm x 10 nm x 40 nm (b), 21,5 nm x 21,5 nm x 84 nm (c) et 39 nm x 39 nm x 145 nm (d). Les images (a) et (b) ont été réalisées par Sylvie Marguet sur un MEB présentant une meilleure résolution que pour les images (c) et (d).

L'étude MEB est venue renforcer les premières conclusions quand à la mono- ou polydispersité des solutions établies lors de l'étude des spectres d'extinction en solution. Les solutions colloïdales des NBs 6 nm x 6 nm x 27 nm et 10 nm x 10 nm x 40 nm sont monodisperses, tandis que les solutions 21,5 nm x 21,5 nm x 84 nm et 39 nm x 39 nm x 145 nm sont plus polydisperses.

Enfin, une étude HRTEM a été réalisée à Mulhouse sur les NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm, 21,5 nm x 21,5 nm x 84 nm et 39 nm x 39 nm x 145 nm. Les images sont disponibles en annexe G, et montrent que les NBs sont monocristallins et présentent la même forme, à savoir un nanocylindre à extrémité hémisphérique.

6.2 Etude en luminescence à deux photons

Tous ces NBs ont été déposés sur lamelle d'ITO contenant une grille lithographiée. La concentration des solutions des différents NBs considérés a été ajustée de façon à avoir une den-

sité de NB déposés inférieure à 1 NB/µm², sans aucun agrégat (annexe E). Ces échantillons ont été caractérisés au MEB. Ils ont ensuite été étudiés, à l'échelle de nano-objets uniques, avec le dispositif expérimental permettant la corrélation des mesures topographiques de l'échantillon avec les mesures en intensité de luminescence. Une vingtaine de NBs de chaque type ont été étudiés.

6.2.1 Influence de la polarisation et de la longueur d'onde incidente

Comme dans le cas des NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm, précédemment présentés, une étude en polarisation a été réalisée sur chaque type de NB. La dépendance en polarisation suit une loi identique :

$$I \propto (\cos\theta)^4 + cste \tag{6.1}$$

Le maximum est obtenu pour une polarisation incidente parallèle au grand axe du NB ($\theta = 0$). Cette équation permet de valider l'origine dipolaire de la résonance et la dépendance quadratique de la luminescence à deux photons par rapport à la puissance incidente pour chaque type de NB.

Ensuite, une étude en longueur d'onde sur tous les NBs de chaque type a été effectuée. Dans une première étape, ces données ont été comparées à des calculs théoriques réalisés avec la théorie de Gans-Mie (voir section 4.5). Cette théorie n'est valable que sur des petites particules pour lesquelles la section efficace de diffusion est inférieure à celle d'absorption. Cette condition est remplie pour les deux petits NBs. Les deux autres NBs, les plus grands, sortent théoriquement de cette condition (voir tableau 6.12). Cependant, la théorie de Gans-Mie étant plus rapide et facile à mettre en œuvre que les simulations BEM et donnant des résultats corrects, les sections efficaces d'absorption ont quand même été calculées dans ces 2 cas avec la théorie de Gans-Mie. Les figures comparatives associées à chaque type de NB sont présentés en figure 6.4. Pour les quatre types de NB, on obtient la relation suivante :

$$I_{TPL} \propto C_{abs}^2 \tag{6.2}$$

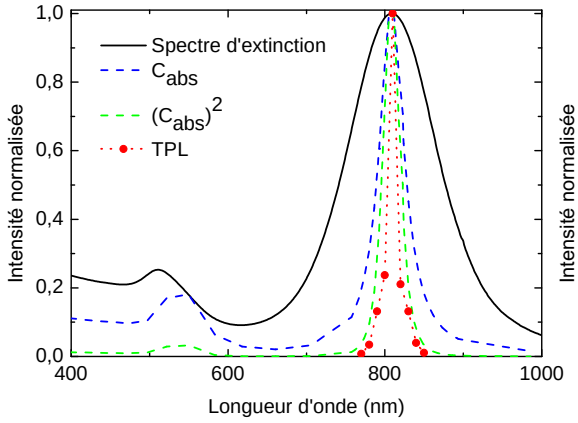
Quelles que soient ses dimensions, un NB émet un maximum de signal lorsque la longueur d'onde d'excitation est proche de sa longueur d'onde de résonance longitudinale du NB et avec une polarisation incidente parallèle à l'axe longitudinal du NB, comme dans le cas des NBs présentés en section 4.5. Les longueurs d'ondes de résonance de chaque NB en solution et sur substrat d'ITO sont exposées dans le tableau 6.3.

Un décalage significatif entre la résonance obtenue sur substrat et en solution est mis en évidence pour les NBs 21,5 nm x 21,5 nm x 84 nm. Ce décalage est attribuable au fait que l'étude a été réalisée sur des NBs présentant du signal lors des balayages en intensité, principalement réalisés à longueur d'onde incidente à 800 nm. Une pré-selection de NBs à 800 nm est alors réalisée sans le faire exprès.

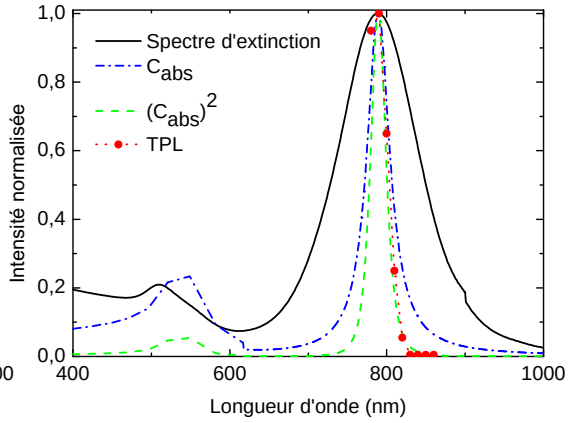
Les largeurs de résonances sur substrat sont plus fines que celles obtenues sur le spectre d'extinction. La finesse obtenue sur substrat s'explique par l'unicité du NB étudié. Comme remarqué par la littérature [91], on observe un élargissement de la résonance des nanoparticules avec l'augmentation de leur volume.

	6 nm x 27 nm	10 nm x 40 nm	21,5 nm x 84 nm	39 nm x 145 nm
λ^L en solution	809 nm	790 nm	830 nm	811 nm
λ^L sur substrat	800 ± 10 nm	790 ± 10 nm	811 ± 10 nm	806 ± 10 nm
Γ^L_{res} en solution	67 nm	61 nm	70 nm	82 nm
Γ^L_{res} sur substrat	25 nm	25 nm	24 nm	30 nm

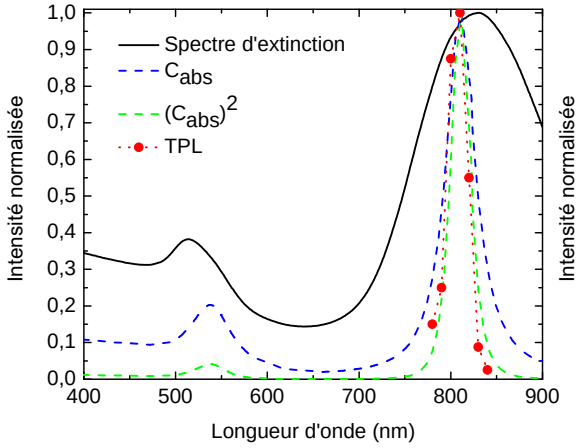
Figure 6.3 – Tableau récapitulant les longueurs d'ondes de résonances longitudinales λ^L en solution (maximum d'extinction) et sur substrat (maximum de TPL) et la largeur de résonance Γ^L_{res} en solution (largeur de l'extinction) et sur substrat (largeur de la TPL) des 4 NBs étudiés en solution via le spectre d'extinction et sur substrat.



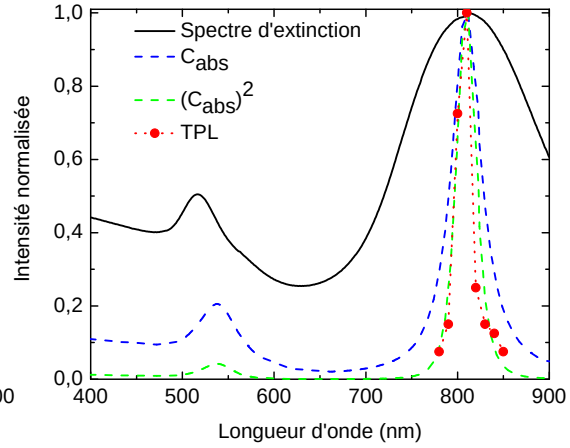
(a) 6 nm x 6 nm x 27 nm



(b) 10 nm x 10 nm x 40 nm



(c) 21,5 nm x 21,5 nm x 84 nm



(d) 39 nm x 39 nm x 145 nm

Figure 6.4 – Influence de la longueur d'onde sur l'intensité de la TPL enregistrée pour un NB unique immobilisé sur ITO et excité en polarisation longitudinale (points rouge et rose). Le spectre d'extinction (courbe noire) est pris en solution pour les mêmes NB. Les courbes théoriques (tirets verts et bleus) représentant les sections efficaces C_{abs} et C_{abs}^2 sont calculées via la théorie de Gans.

6.2.2 Étude spectrale

Une fois les conditions de résonances trouvées, des spectres ont été enregistrés pour chaque type de NB et sont exposés en figure 6.5. Afin d'être plus facilement comparés, les spectres ont été normalisés par rapport au maximum de leur intensité présenté par leur bande infrarouge.

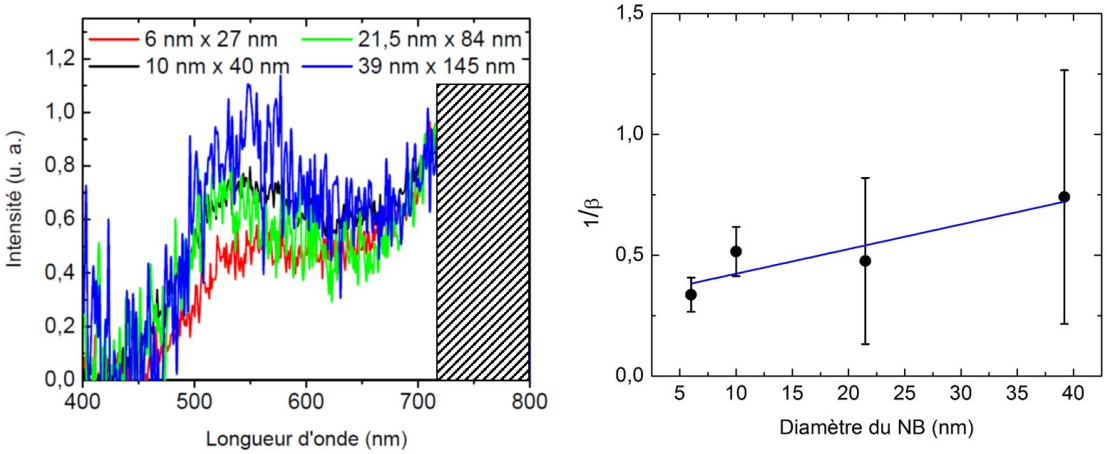


Figure 6.5 – Spectre de luminescence de chaque NB, normalisé par rapport au maximum présenté à 730 nm(à gauche). Évolution du rapport des bandes $1/\beta$ en fonction du diamètre du NB (à droite).

Les spectres obtenus sur les 4 types de NBs présentent tous une bande visible centrée autour de 550 - 570 nm et une bande infrarouge centrée vers 800 nm. Une étude sur le rapport entre la bande infrarouge et la bande visible a été réalisée pour les quatre dimensions de NBs. Pour cela, le rapport $\beta = I_{IR}/I_{visible}$ a été calculé comme précédemment (en section 5.1.4) selon la méthode décrite en annexe F. Le graphique reprenant cette étude est à droite de la figure 6.5. Les points expérimentaux, en noirs, sont représentés avec leur écart-type. La tendance, suivie par ces données expérimentales, est approchée par une droite (courbe bleue). En proportion, par rapport à la bande infrarouge, la bande visible du spectre augmente avec le volume du NB. Une augmentation de la section efficace de diffusion par rapport à la section efficace d'absorption du NB avec le volume du NB a été mis en évidence via les calculs BEM (section 6.3.1). Cette augmentation peut être à l'origine de l'augmentation de la proportion de la bande visible.

La polarisation du signal émis a également été étudiée, pour les trois NBs les plus gros, grâce au polariseur amovible en sortie. Les résultats de l'analyse en polarisation des deux bandes du spectre sont présentés dans le tableau 6.6.

Le signal émis par chaque type de NB est polarisé. La bande visible est polarisée perpendiculairement au grand axe du NB. Ici aussi, le cas de bande infrarouge est discutable, bien qu'elle semble plus fortement polarisée le long du grand axe du NB pour les plus grands NBs. Ces mesures étant difficile à réaliser, ces valeurs sont issues de 2 NBs ayant des orientations orthogonales afin de minimiser l'erreur intrinsèque au dispositif expérimental. Malgré cette

	10 nm x 40 nm	21,5 nm x 84 nm	39 nm x 145 nm
Bande infrarouge	10 %	30 %	50 %
Bande visible	80 %	70 %	60 %

Figure 6.6 – Tableau représentant le pourcentage de polarisation de chaque bande, le long de l'axe longitudinal pour la bande infrarouge et le long de l'axe transversal pour la bande visible.

faible statistique, la polarisation de la bande visible semble diminuer tandis que la polarisation de la bande IR semble augmenter avec le volume du NB.

6.2.3 Maximum de TPL

Un maximum de TPL a été enregistré expérimentalement pour chaque type de NB. Le maximum de TPL a été enregistré dans tous les cas pour une polarisation du faisceau incident parallèle au grand axe du NB et à une longueur d'onde d'excitation égale à la longueur d'onde de résonance longitudinale du NB. Le résultat sous forme d'histogramme est représenté en figure 6.7 à gauche.

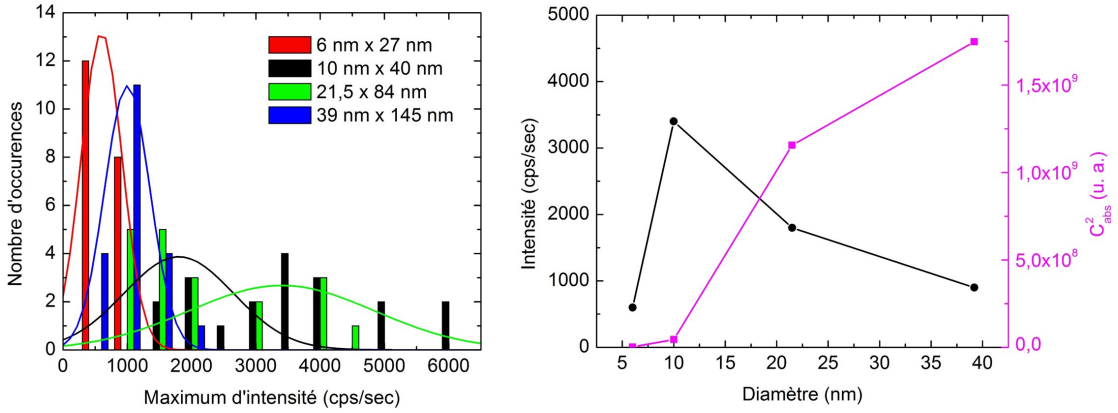


Figure 6.7 – Histogramme du nombre de NBs présentant un maximum de TPL donné (mesures CPM) et ajustement des données via une gaussienne (à gauche). Chaque couleur correspond à un type de NB différent. Intensité maximum de TPL (courbe noire) et C^2_{abs} (courbe rose, échelle de droite) en fonction du diamètre du NB (à droite).

Chaque histogramme est associé à une distribution gaussienne de façon à chiffrer le maximum de TPL moyen de chaque type de NB. Comme indiqué précédemment, le maximum de TPL pour chaque NB étudié est obtenu lorsque la polarisation incidente est parallèle au NB, à une longueur d'onde d'excitation égale à celle de la résonance du NB et à une puissance incidente de 20 µW. On observe que les distributions gaussiennes résultant des caractérisations en TPL des NBs 10 nm x 40 nm et 21,5 nm x 84 nm sont plus larges que celles des NBs 6 nm

x 27 nm et 39 nm x 145 nm. Cette largeur n'est pas attribuable à la polydispersité, les 4 NBs présentant un même écart-type sur leur longueur d'onde de résonance longitudinale (voir tableau 6.3). Le maximum d'intensité TPL, donnée par la courbe gaussienne, pour chaque NB est de :

- 600 cps/sec pour les NBs 6 nm x 27 nm.
- 3 400 cps/sec pour les NBs 10 nm x 40 nm.
- 1 800 cps/sec pour les NBs 21,5 nm x 84 nm.
- 900 cps/sec pour les NBs 39 nm x 145 nm.

Un maximum de TPL est clairement observé pour un NB de taille intermédiaire, le NB 10 nm x 40 nm, comme illustré en figure 6.7 à droite. Une telle observation avait été faite dans la littérature pour des structures différentes : théoriquement pour des nanoparticules d'or [218] et d'argent [219] et expérimentalement pour des nanotrous [220]. Enfin, on peut également observer que l'intensité de TPL ne suit pas la même dépendance que la section efficace d'absorption au carré en fonction du diamètre du NB. Comme les NBs présentent une forme homothétique, la variation du maximum de TPL résulte d'une loi d'échelle. Plusieurs processus sont dépendants de la taille du NB : la relaxation de l'état excité et la variation d'intensité des exaltations à l'émission et à l'excitation.

6.3 Simulations BEM

Des simulations ont été effectuées afin d'analyser la dépendance des effets d'exaltations locales de champ avec la taille des NBs. Ces simulations ont été réalisées avec la méthode Boundary Elements Method (BEM) qui permet de résoudre les équations de Maxwell, via un code Matlab précodé [86] (voir section 2.5).

Le champ de cinq NBs dont quatre avec des dimensions proches de ceux précédemment étudiés expérimentalement a été simulé. Tout d'abord, les spectres (absorption, diffusion et extinction) sont calculés afin de vérifier la longueur d'onde de résonance. Ensuite, le champ local est calculé. Pour les deux plus petits NBs, une première simulation utilisant l'approximation quasi-statique était effectuée avant de passer en mode retardé. En effet, pour de petites nanoparticules, l'approximation quasi-statique suffit. Tous les résultats de simulations présentés ici ont été réalisés en mode retardé. Les résultats des simulations concernant le NB n'ayant pas d'équivalent expérimental sont disponibles en annexe I.

6.3.1 Calcul des sections efficaces

Les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction ont été calculées pour chaque type de NB. De faibles ajustements en taille ont été réalisés afin de conserver une longueur d'onde de résonance proche de celle observée expérimentalement. Les NBs suivant ont été simulés, les dimensions des NBs expérimentaux sont notées entre parenthèses :

- 6 nm x 6 nm x 24 nm (6 nm x 6 nm x 27 nm).
- 10 nm x 10 nm x 40 nm (10 nm x 10 nm x 40 nm).

- 20 nm x 20 nm x 80 nm (21,5 nm x 21,5 nm x 84 nm).
- 40 nm x 40 nm x 130 nm (39 nm x 39 nm x 145 nm).

Les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction des NBs précédemment cités ont été calculées pour une polarisation parallèle et perpendiculaire à l'axe longitudinal du NB. Les résultats sont présentés en figures 6.8, 6.9, 6.10 et 6.11. L'échelle de la section efficace de diffusion (courbe rouge) est sur la droite de chaque figure (axe de couleur rouge).

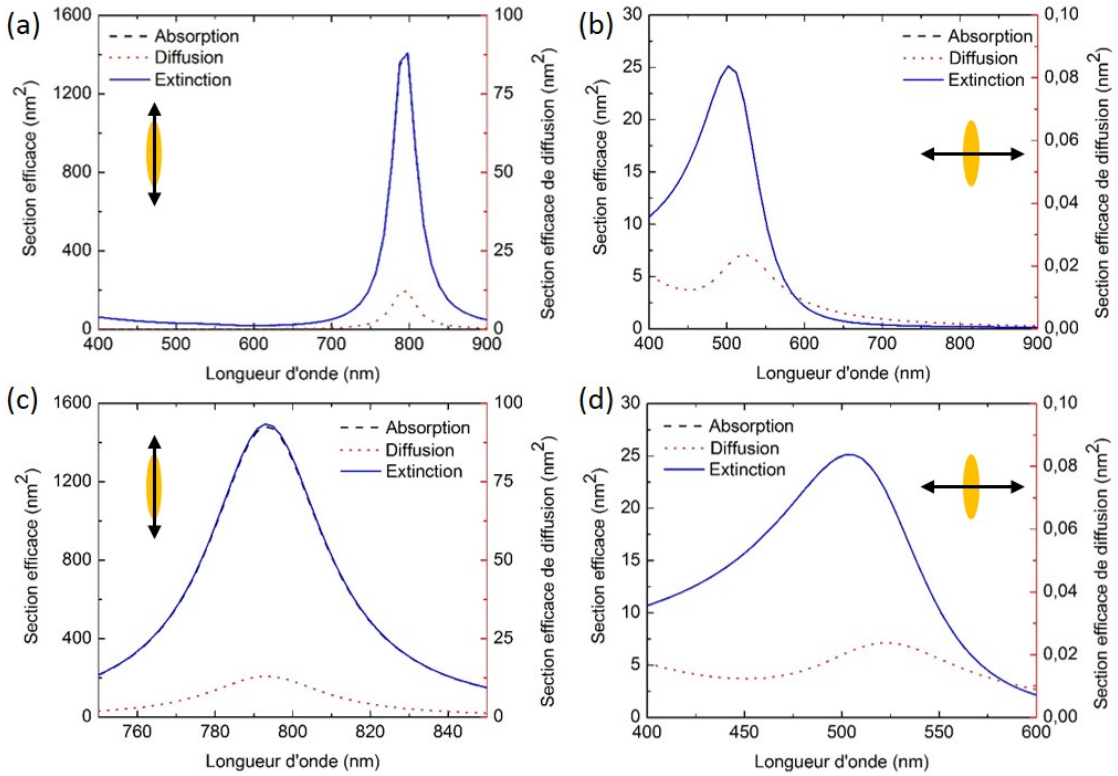


Figure 6.8 – Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion calculées via la méthode BEM pour un NB 6 nm x 6 nm x 24 nm, pour une polarisation parallèle (a) et (c) et perpendiculaire (b) et (d) au grand axe du NB où (c) et (d) sont des zooms de (a) et (b).

Pour le NB 6 nm x 6 nm x 24 nm, dont les spectres sont présentés en figure 6.8, la résonance longitudinale est de $\lambda^L = 793$ nm et la résonance transversale est de $\lambda^L = 504$ nm. Dans les deux cas de polarisation, la section efficace d'extinction et la section efficace d'absorption sont superposées. Ce NB étant très petit, la section efficace de diffusion est négligeable. Dans le cas d'une polarisation perpendiculaire au grand axe du NB, la section efficace de diffusion présente un maximum décalé à 522 nm.

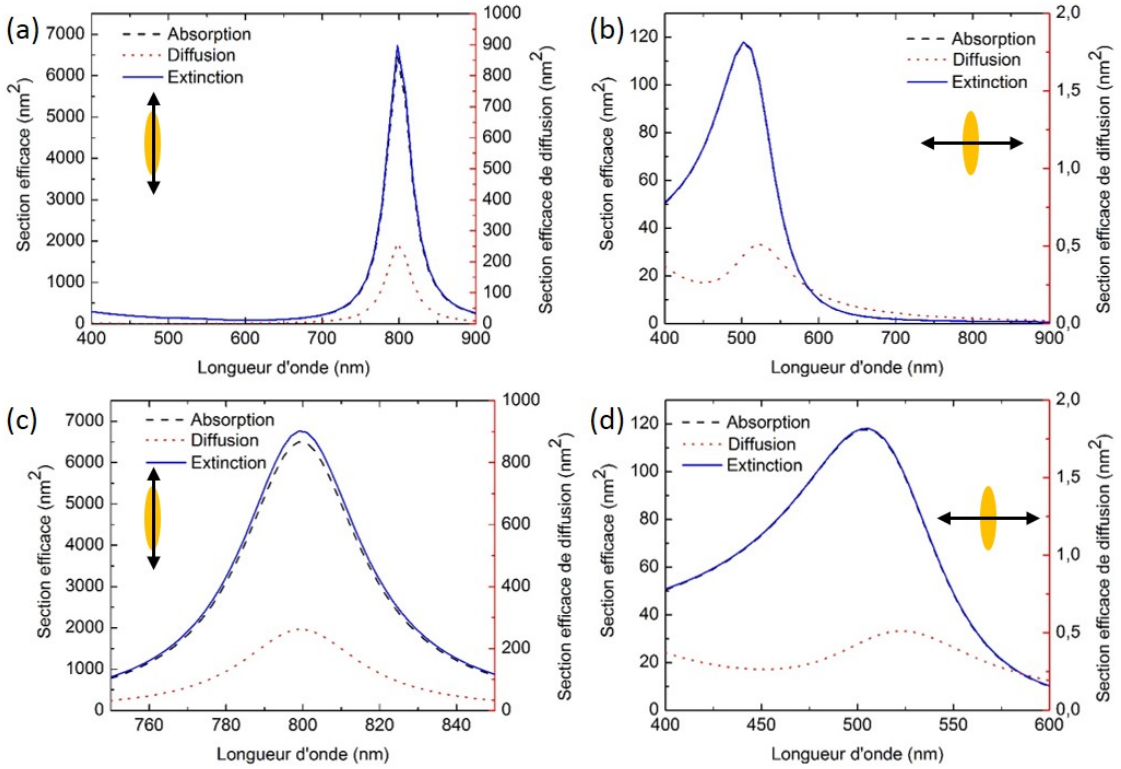


Figure 6.9 – Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion calculées via la méthode BEM pour un NB 10 nm x 10 nm x 40 nm, pour une polarisation parallèle (a) et (c) et perpendiculaire (b) et (d) au grand axe du NB où (c) et (d) sont des zooms de (a) et (b).

Pour le NB 10 nm x 10 nm x 40 nm, dont les spectres sont présentés en figure 6.9, la résonance longitudinale est de $\lambda^L = 799$ nm et la résonance transversale est de $\lambda^L = 504$ nm. Dans les deux cas de polarisation, la section efficace d'extinction et la section efficace d'absorption sont superposées. Ce NB étant très petit, la section efficace de diffusion est négligeable. Dans le cas d'une polarisation perpendiculaire au grand axe du NB, la section efficace de diffusion présente un maximum décalé à 522 nm.

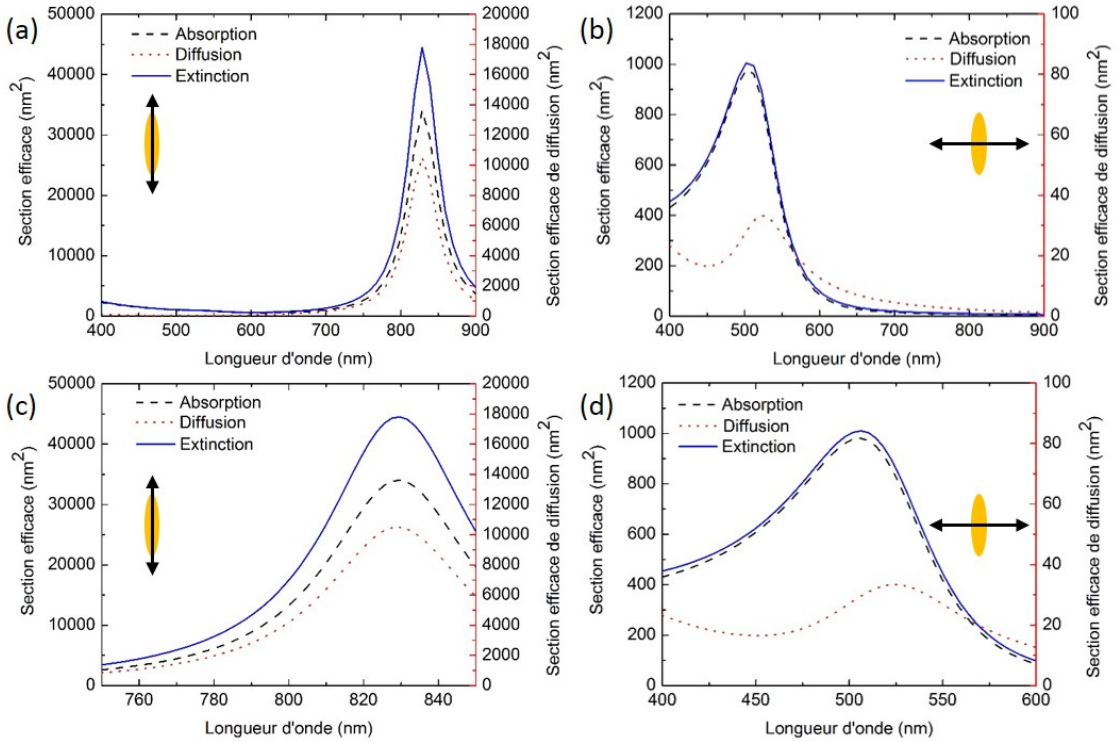


Figure 6.10 – Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion calculées via la méthode BEM pour un NB 20 nm x 20 nm x 80 nm, pour une polarisation parallèle (a) et (c) et perpendiculaire (b) et (d) au grand axe du NB où (c) et (d) sont des zooms de (a) et (b).

Pour le NB 20 nm x 20 nm x 80 nm, dont les spectres sont présentés en figure 6.10, la résonance longitudinale est de $\lambda^L = 828$ nm et la résonance transversale est de $\lambda^L = 506$ nm. La section efficace de diffusion est certes faible comparée à la section efficace d'absorption, mais elle n'est plus négligeable. Dans le cas d'une polarisation perpendiculaire au grand axe du NB, la section efficace de diffusion présente un maximum décalé à 522 nm.

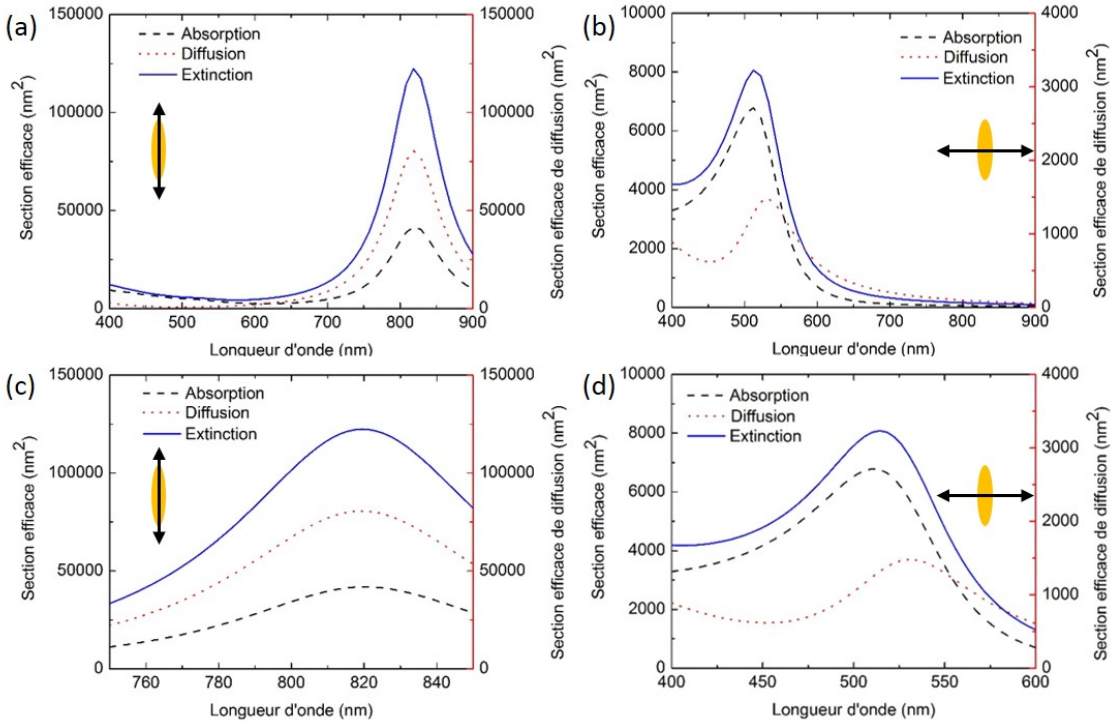


Figure 6.11 – Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion calculées via la méthode BEM pour un NB 40 nm x 40 nm x 130 nm, pour une polarisation parallèle (a) et (c) et perpendiculaire (b) et (d) au grand axe du NB où (c) et (d) sont des zooms de (a) et (b).

Pour le NB 40 nm x 40 nm x 130 nm, dont les spectres sont présentés en figure 6.10, la résonance longitudinale est de $\lambda^L = 820$nm et la résonance transversale est de $\lambda^L = 514$ nm. Dans le cas d'une polarisation parallèle au grand axe du NB, la section efficace de diffusion est plus élevée que la section efficace d'absorption, ce qui n'est pas le cas des 3 autres NBs. Dans le cas d'une polarisation perpendiculaire au grand axe du NB, la section efficace de diffusion présente un maximum décalé à 534 nm.

Un tableau récapitulant des principales données des simulations BEM réalisées pour chaque NB est disponible en figure 6.12.

	6 nm x 24 nm	10 nm x 40 nm	20 nm x 80 nm	40 nm x 130 nm
λ_{res}^{L}	792 nm	799 nm	828 nm	820 nm
C_{abs} à λ_{res}^{L}	1480 nm^2	6700 nm^2	34 000 nm^2	41 800 nm^2
C_{diff} à λ_{res}^{L}	20 nm^2	262 nm^2	10 500 nm^2	80 600 nm^2
C_{abs}/C_{diff} à λ_{res}^{L}	114	25	3	0,5
Γ_{res}^{L}	37 nm	37 nm	46 nm	86 nm
λ_{res}^{T}	502 nm	504 nm	506 nm	514 nm
C_{abs} à λ_{res}^{T}	20 nm^2	100 nm^2	970 nm^2	6700 nm^2
C_{diff} à λ_{res}^{T}	0,02 nm^2	0,5 nm^2	33 nm^2	1200 nm^2
C_{abs}/C_{diff} à λ_{res}^{T}	1 000	200	30	6

Figure 6.12 – Tableau récapitulatif des sections efficaces de diffusion et d'absorption aux longueurs d'ondes de résonances longitudinales et transverses.

6.3.2 Simulation du champ proche

Une fois la longueur d'onde de résonance de chaque NB trouvée grâce à l'étude de la dépendance en longueur d'onde des sections efficaces (figures 6.8 à 6.11) le champ total (interne et externe) à l'excitation et à l'émission a été simulé. À l'excitation, une polarisation parallèle au grand axe du NB ainsi qu'une longueur d'onde d'excitation égale à la longueur d'onde de résonance longitudinale du NB ont été utilisées. À l'émission, une polarisation perpendiculaire au grand axe du NB ainsi qu'une longueur d'onde incidente égale à la longueur d'onde de résonance transverse ont été utilisées. Les répartitions du champ à l'excitation sont disponibles en figure 6.13, celles à l'émission sont disponibles en figure 6.14.

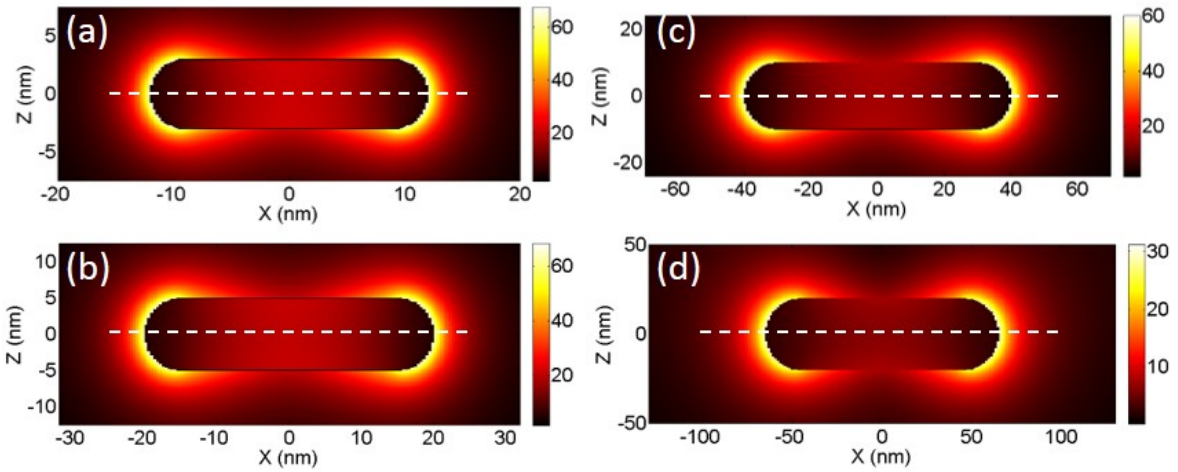


Figure 6.13 – Répartition du champ électrostatique interne et externe calculé, via la méthode BEM, aux conditions de résonance longitudinale de chaque NB, pour un NB 6 nm x 6 nm x 24 nm à $\lambda^L = 793$ nm (a), 10 nm x 10 nm x 40 nm à $\lambda^L = 799$ nm (b), 20 nm x 20 nm x 80 nm à $\lambda^L = 828$ nm (c) et 40 nm x 40 nm x 130 nm à $\lambda^L = 820$ nm (d). La ligne en tirets blancs représentent la ligne de points prise pour la coupe de champ.

La répartition du champ, à l'excitation comme à l'émission apparaît comme variant homothétiquement avec la taille du NB. Afin de rendre ces simulations plus claires et facilement comparables entre-elles, une coupe de champ prise le long du grand axe de chaque NB a été tracée en figure 6.15.

Que ce soit pour le champ interne ou le champ externe à l'excitation, une décroissance de l'exaltation locale de champ à l'excitation est observée quand la taille du NB augmente. Que ce soit pour le champ interne ou le champ externe à l'émission, les exaltations locales de champs augmentent avec le diamètre du NB. Ici aussi, on notera que la répartition de champ apparait comme variant homothétiquement avec la taille des NBs. La résonance transverse donne lieu à des exaltations de champ bien moins fortes (jusqu'à 20 fois pour les petits NBs) que celles obtenues en résonance longitudinale.

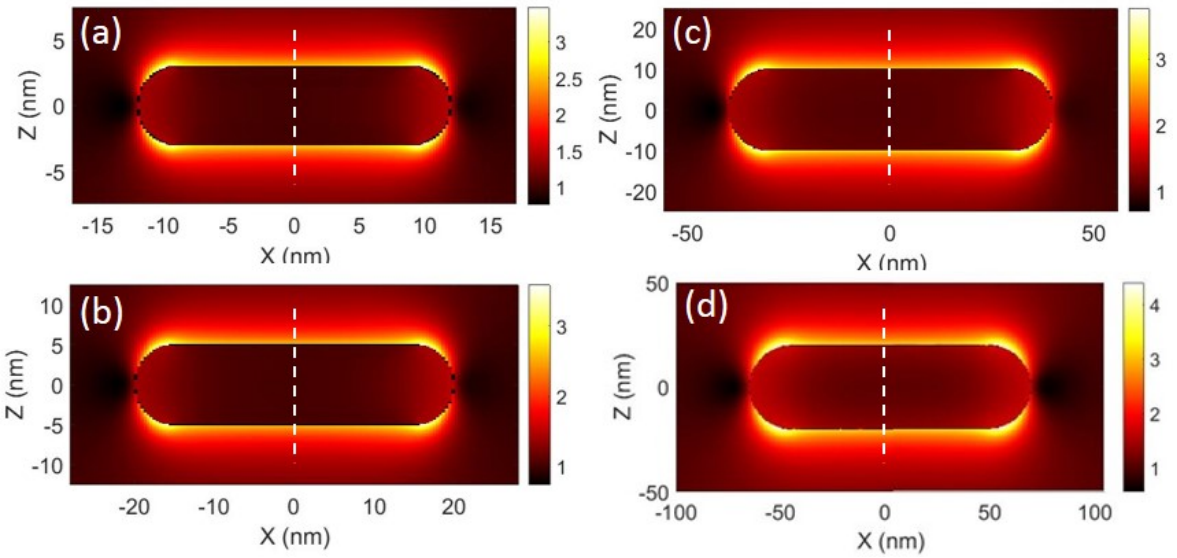


Figure 6.14 – Répartition du champ électrostatique interne et externe calculé, via la méthode BEM, aux conditions de résonance transverse de chaque NB, pour un NB 6 nm x 6 nm x 24 nm à $\lambda^T = 522$ nm (a), 10 nm x 10 nm x 40 nm à $\lambda^T = 522$ nm (b), 20 nm x 20 nm x 80 nm à $\lambda^T = 522$ nm (c) et 40 nm x 40 nm x 130 nm à $\lambda^T = 534$ nm (d). La ligne en tirets blancs représentent la ligne de points prise pour la coupe de champ.

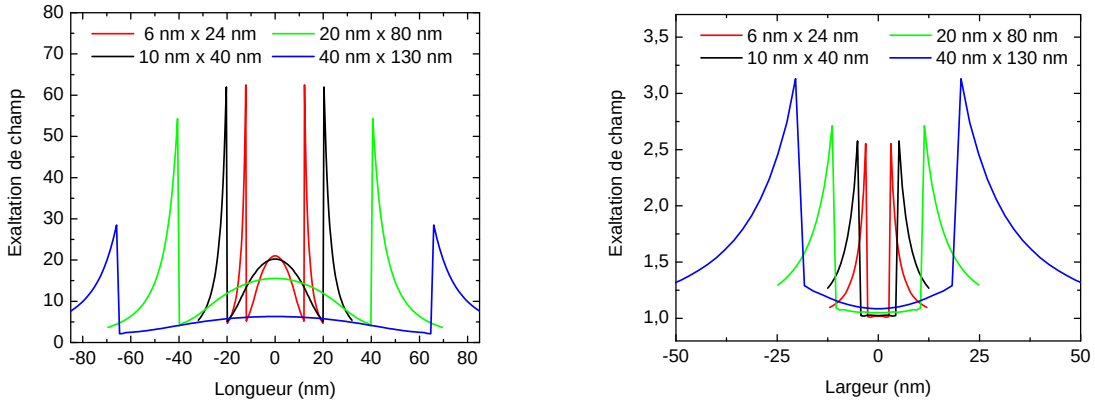


Figure 6.15 – Coupe de champ à l'excitation réalisée en condition de résonance et prise le long de l'axe longitudinal de chaque NB (à gauche) et à l'émission en condition de résonance et prise le long de l'axe transversal du chaque NB (à droite).

6.3.3 Confrontation des données expérimentales et des simulations

Au vu de l'origine du signal (voir section 4.7), l'intensité de TPL dépend directement des résonances longitudinales et transverses des NBs : $\lambda_{exc} \simeq \lambda^L$ et $\lambda_{em} \simeq \lambda^T$. Afin de tenir compte des variations de champ locales à ces longeurs d'ondes, on peut écrire l'intensité de

TPL sous la forme suivante [156, 3], pour la bande visible :

$$I_{TPL}^{th} \propto f_{eff,loc,\lambda_{exc}}^{4} f_{eff,loc,\lambda_{TPL}}^{2} I_{\lambda_{exc}}^{2} \tag{6.3}$$

avec I_{TPL} l'intensité TPL détectée, $I_{\lambda_{exc}}^{2}$ l'intensité du faisceau incident, λ_{exc} la pulsation du faisceau incident. Cette équation va permettre de comparer les résultats expérimentaux aux simulations. Deux cas ont été considérés : soit la TPL est issue du volume des NBs soit elle est issue de la surface.

Dans le premier cas, on considère le champ interne du NB. La distribution de champ étant homothétique, le signal mesuré intègre les effets de TPL générés sur l'ensemble du volume :

$$\int_V I_{TPL}^{th} = V f_{int,MAX,\lambda_{exc}}^{4} f_{int,\lambda_{TPL}}^{2} C_V \tag{6.4}$$

où C_V est une constante et V le volume du NB considéré. C_S et C_V sont des constantes pour tous les NBs car le champ est homothétique.

Dans le second cas, si la TPL est un processus de surface, il ne pénètrera que dans les premières couches atomiques du NB. L'intensité de champ intégrée est alors égale à l'intégrale du champ externe sur la surface S du NB.

$$\int_S I_{TPL}^{th} = S f_{ext,MAX,\lambda_{exc}}^{4} f_{ext,\lambda_{TPL}}^{2} C_{surf} \tag{6.5}$$

où C_{surf} est une constante et S la surface du NB considéré.

Ces deux lois d'échelles ont été comparées aux données obtenues expérimentalement, voir figure 6.16.

Les courbes expérimentales et théoriques présentent toutes un optimum de TPL pour une taille intermédiaire de NB. Ce maximum est cependant décalé entre simulations et expériences. Le modèle utilisé pour l'approche théorique est insuffisant pour décrire totalement les mesures effectuées. En effet, seules les étapes (1) et (4) du mécanisme présenté en section 4.7, et rappelé à droite de la figure 6.16, sont prises en compte. Les effets retards [221] sont pris en compte par le modèle BEM utilisé pour les simulations. Cependant, l'étape (2), concernant une relaxation de l'état excité de l'électron chaud, n'est pas prise en compte. Les électrons chauds peuvent en effet se désexciter via le processus de Auger (qui apparait surtout pour les petites particules) ainsi que via des interactions avec des phonons, avant d'exciter un plasmon. Ainsi, pour prendre en compte l'étape (2), il est nécessaire de rajouter un rendement $\eta(V)$ qui serait défini par la relation suivante [12] :

$$\eta(V) = \eta_{e \to pl} \tag{6.6}$$

où e et pl symbolisent respectivement un électron et un plasmon, et $\eta_{e \to pl}$ est l'efficacité quantique permettant d'obtenir un plasmon suite à la recombinaison d'une paire électron-trou. L'efficacité quantique $\eta_{e \to pl}$ montre une dépendance en $1/r^3$ où r est le rayon de la nanoparticule [12]. On obtient donc un rendement $\eta(V) \propto 1/r^3$. Si on ajoute ce terme, en considérant un rayon effectif du NB, comme défini en section 5.4.3, les courbes présentées en figure 6.17 sont obtenues.

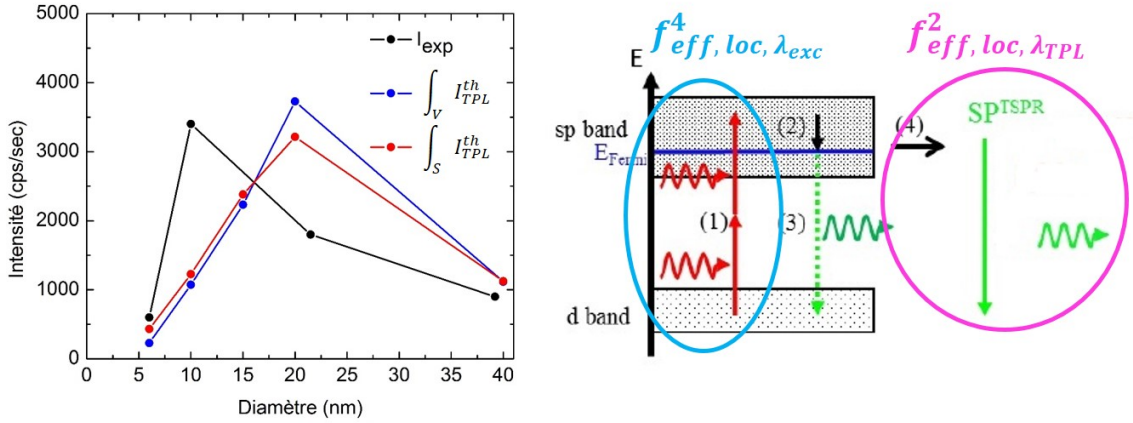


Figure 6.16 – Comparaison des maxima de TPL mesurés expérimentalement (courbe noire) avec ceux déduit des exaltations locales de champ à la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} \simeq \lambda^L$ et à la longueur d'onde d'émission $\lambda_{em} \simeq \lambda^T$ en considérant un effet de surface (courbe rouge) et un effet de volume (courbe bleue) (à gauche). Mécanisme de luminescence. Les étapes prises en compte dans le modèle théorique sont entourées. (à droite).

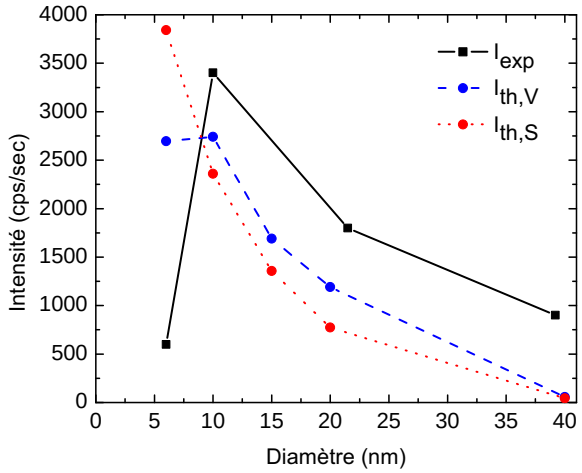


Figure 6.17 – Comparaison des maxima de TPL mesurés expérimentalement (courbe noire) avec ceux déduits des exaltations locales de champs et de la relaxation de l'état excité en considérant un effet de surface (courbe rouge) et un effet de volume (courbe bleue).

La courbe prenant en compte un effet de surface ne présente pas de maximum local. Cependant, celle prenant en compte un effet du volume présente un maximum local pour un diamètre de NB proche du maximum expérimental. Une grande différence d'intensité est à noter pour les cas du plus petit des NBs. Cette différence peut s'expliquer par le fait

que l'approximation $\eta_{e\rightarrow pl} \propto 1/r^3$ a été initialement proposée pour des sphères et adaptées simplement ici pour des NBs. Hors, dans le cas des NBs, les pertes via les états de surfaces sont plus grandes. Ce phénomène est amplifié pour les NBs ayant un petit volume.

6.4 Conclusion

Les intensités de TPL de 4 NBs ayant des résonances longitudinales proches mais des volumes différents ont été comparées expérimentalement. Un maximum de luminescence pour le NB 10 nm x 40 nm, de taille intermédiaire, a été mis en évidence. Cette étude expérimentale à été corrélée à une étude théorique utilisant des simulations réalisées via la méthode BEM.

Ces études ont montré que la prise en compte des effets d'exaltation locale de champ à l'excitation et à l'émission ne suffisait pas pour corréler les mesures d'intensité TPL expérimentale. Il a été nécessaire de prendre en compte la relaxation des électrons chauds.

Cette loi permet également de trancher sur la localisation de la TPL, qui est un processus localisé dans le volume.

Un article reprenant les résultats de ce chapitre est en cours d'écriture.

Troisième partie

Influence d'effets de singularité et études de nano-objets couplés

Chapitre 7

Influence d'effets de singularité géométrique : cas des nanobipyramides

Sommaire

7.1 1ère étude - Bipyramides normales, fines et tronquées avec des résonances longitudinales proches . . . 126

7.1.1 Étude en luminescence à deux photons . . . 128

7.1.2 Maximum de TPL . . . 130

7.1.3 Étude spectrale . . . 131

7.2 2nde étude - Bipyramides fines et tronquées avec des résonances proches . . . 132

7.2.1 Étude en solution . . . 133

7.2.2 Étude à l'échelle unique . . . 136

7.2.3 Exaltation en intensité . . . 139

7.3 Comparaison bipyramides/nanobâtonnets . . . 139

7.4 Conclusion . . . 140

Après avoir observé l'influence du volume sur l'exaltation de champ de NB, une étude a ensuite été consacrée à l'influence des singularités géométriques d'objets possédant une anisotropie proche de celle des NBs : les bipyramides (BPs). Des études, issues de la littérature, sur l'influence des singularités géométriques des nanoparticules sur l'exaltation de champ simulée par FDTD [222, 36, 223] ont montré que les nanobipyramides présentent l'exaltation de champ la plus forte par rapport aux nanobâtonnets notamment. Cette forte exaltation de champ permet de trouver des applications dans la biologie [224] et comme capteur [225].

Les bipyramides, contrairement aux NBs, présentent des pointes à leurs extrémités. Il existe différents types de BP : à section carrée [226] ou pentagonale [227] avec des propriétés particulières au niveau de la cristallinité (polycristallinité). Au delà de l'influence des singularités géométriques, il est également interessant d'observer dans quelles mesures les propriétés cristallines peuvent modifier la TPL et notamment son origine. Une étude, réalisée en luminescence à un photon, a montré que la photoluminescence des BPs est issue de la recombinaison radiative du plasmon longitudinal [228].

Les pointes présentées par les BPs, ainsi que leur largeur ont une influence directe sur la résonance longitudinale des BPs en solution [229]. La résonance est décalée vers le bleu pour des pointes ayant un grand rayon de courbure.

L'étude menée sur ces objets a pour but d'observer un effet de pointe des BPs en luminescence à deux photons, tout en conservant un rapport d'aspect et donc une longueur d'onde de résonance longitudinale proche de celles des NBs précédemment étudiés. Deux études ont été réalisées :

- une première étude sur un lot de trois types de BPss (normales, tronquées et fines) s'est révélée décevante, ayant donné lieu à des intensités TPL relativement restreintes au vu de celles obtenues dans le cas des NBs. Des études TEM successives à ces expériences ont cependant mis en évidence une altération assez forte des pointes de ces objets.
- une seconde étude s'est focalisée uniquement sur 2 types de BPs (fines et tronquées) et a été réalisée immédiatement après dépôt des structures.

Lors des deux études la puissance d'excitation utilisée a été contrôlée et vérifiée afin de ne pas dégrader ces BPs.

7.1 1ère étude - Bipyramides normales, fines et tronquées avec des résonances longitudinales proches

Différentes bipyramides colloïdales [230, 227] ont été synthétisés par F. Lerouge (Laboratoire de Chimie - ENS de Lyon). Ces bipyramides sont polycristallines, pentamaclées et twistées [226]. Trois types de bipyramides ont été étudiées, et sont schématisées en figure 7.1 :

- des bipyramides dites normales (N) ayant une largeur de 30 nm, une longueur de 100 - 150 nm pour un rayon de courbure de 3 nm (soit un volume $V_N \simeq 40\ 000$ nm^3).
- des bipyramides dites tronquées (T) ayant la même base que les normales, une longueur de 100 nm et une pointe plus large avec un rayon de courbure de 8 nm (soit un volume

$V_T \leq 40\ 000$ nm^3).

- des bipyramides dites fines (F) ayant une base plus fine de 20 nm, une longueur de 80 - 140 nm et une pointe avec un rayon de courbure de 3 nm (soit un volume $V_F \simeq 10\ 500$ nm^3).

Ces bipyramides ont des rapports d'aspects proches de ceux des NBs. Les volumes ont été calculés en considérant un double cône. Les rayons de courbures indiqués sont ceux qui étaient attendus de la synthèse (plus de détails en figure 7.8 et en fin de section 7.1).

Figure 7.1 – Schémas représentatifs de chacune des bipyramides (à gauche) normales, (au centre) tronquées et (à droite) fines.

Un spectre d'extinction de chacun des types de bipyramides en suspension colloïdale a été enregistrée via le spectromètre UV-visible et est exposé en figure 7.2.

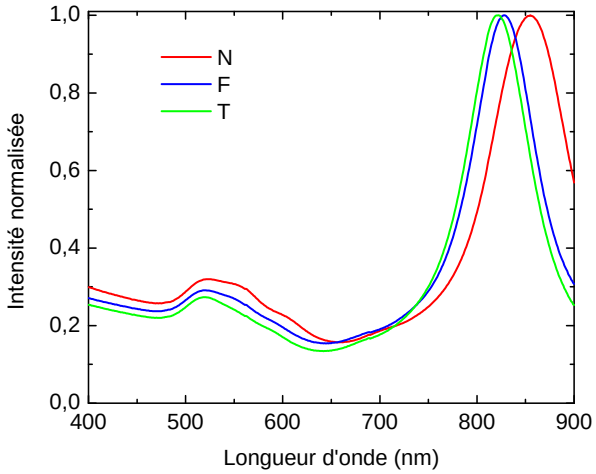


Figure 7.2 – Spectres d'extinction en solution des trois nanobipyramides N pour les normales, F pour les fines et T pour les tronquées.

Les bipyramides présentent une résonance transverse λ^T centrée autour de 520 nm. La résonance longitudinale λ^L est centrée autour de 840 nm pour les BPs tronquées et fines tandis qu'elle est de 858 nm pour les bipyramides normales. La largeur spectrale est assez fine, gageant une bonnne monodispersité des solutions. Des images MEBs de ces biypamides sur substrat d'ITO sont présentées en figure 7.3.

La résolution du MEB ne permet pas d'observer les pointes (voir seconde ligne 7.3), c'est pour cette raison qu'une étude TEM a été réalisée (voir 7.8).

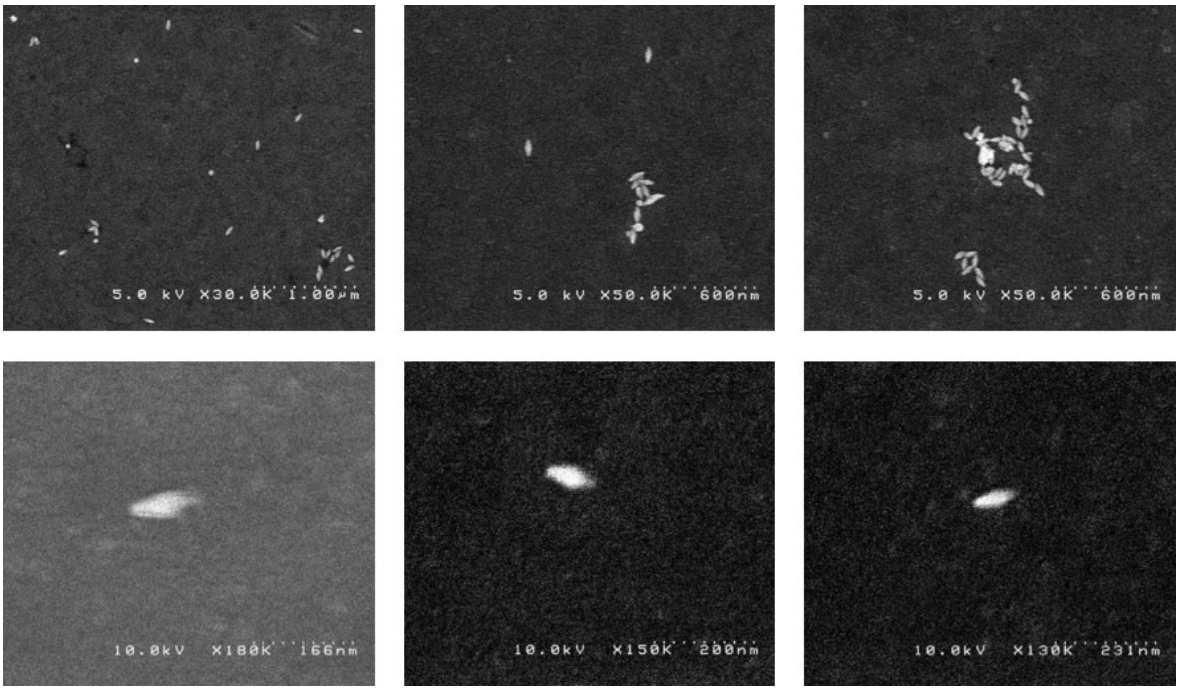


Figure 7.3 – Images MEB de nanobipyramides normales (à gauche), tronquées (au centre) et fines (à droite).

Ces bipyramides ont ensuite été déposées sur lamelle d'ITO contenant une grille lithographiée. Chaque type de bipyramide ayant été déposé sur une lamelle différente. Des zones d'études ayant moins d'une nanobipyramide par micromètre carré ont été repérées. Ensuite, les trois échantillons ont été étudiés via des mesures simultanées. Plus d'une dizaine de BPs de chaque type a été caractérisée dans des conditions d'excitation proches de celles utilisées pour les NBs.

7.1.1 Étude en luminescence à deux photons

Influence de la polarisation et de la longueur d'onde incidente sur l'intensité de luminescence

Une première étude, sur l'influence de la polarisation du faisceau incident sur l'intensité de luminescence a été menée sur les trois types de BP. Un diagramme en représentation polaire de l'intensité de luminescence des trois types de BP en fonction de la polarisation incidente est représenté en figure 7.4. L'intensité des trois BPs suit la relation suivante :

$$I \propto (\cos\theta)^4 + cste \tag{7.1}$$

C'est la même équation que celle régissant la luminescence des NBs. Le signal est d'origine dipolaire. Un maximum de luminescence est toujours relevé pour une polarisation le long de l'axe longitudinal des BPs.

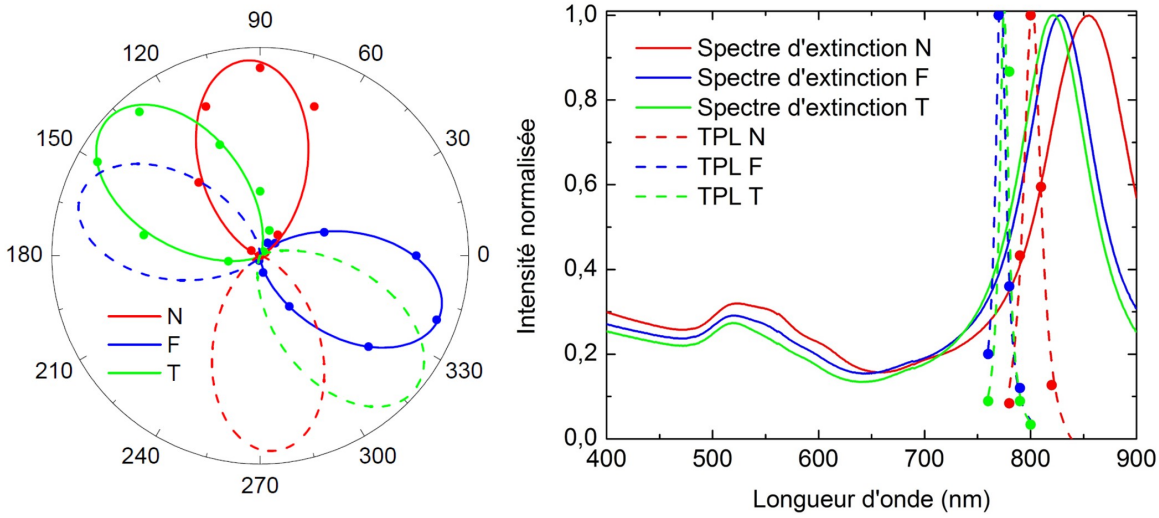


Figure 7.4 – Diagramme en représentation polaire de l'intensité émise par la bipyramide en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident (à gauche). Superposition des spectres d'extinction normalisés avec la dépendance en longueur d'onde de la TPL (à droite). Les points expérimentaux issus du CPM à $P = 20$ µW, sont les disques présents sur les deux figures . Dans la cas du diagramme polaire, l'ajustement est réalisée via un $(\cos\theta)^4$ et dans la cas de l'analyse en longueur d'onde une fonction lorentzienne est utilisée.

Ensuite, une étude en variant la longueur d'onde a été réalisée. La variation de la TPL en fonction de la longueur d'onde incidente comparée aux spectres d'extinction est représentée en figure 7.4 pour chaque type de BP. Le maximum d'intensité a été enregistré pour des résonances longitudinales différentes de celles obtenues en solutions. Les résonances et écarts $\Delta\lambda = \lambda^L_{solution} - \lambda^L_{res}$ trouvés sont :

- pour les BPs normales λ^L_{res}= 800 ± 20 nm, soit un écart $\Delta\lambda = 55$ nm.
- pour les BPs tronquées, $\lambda^L_{res} = 783 \pm 16$ nm, soit un écart $\Delta\lambda = 42$ nm.
- pour les BPs fines, $\lambda^L_{res} = 773 \pm 6$ nm, soit un écart $\Delta\lambda = 55$ nm.

Ce décalage, important, de la longueur d'onde de résonance vers le bleu trouve une explication via un raisonnement simple.

Figure 7.5 – Représentation d'une bipyramide (à gauche) et d'un nanobâtonnet (à droite) sur leur substrat.

Dans le cas des NBs, la résonance longitudinale sur substrat est proche de la résonance en solution. Au vu de la représentation du NB en figure 7.5, on peut considérer que le NB est à moitié en contact avec le substrat d'ITO et à moitié dans l'air. Or étant un nanocylindre,

seule une ligne est en contact avec le substrat, cependant cette approximation a été validée compte-tenu des résultats préalablement obtenus avec les NBs. L'indice environnant moyen du NB n_{eff} s'écrit selon la relation suivante :

$$n_{eff} = \frac{n_{ITO} + n_{air}}{2} = 1,3 \approx n_{eau} \tag{7.2}$$

avec n_{ITO} = 1,6, n_{air} = 1 et n_{eau} = 1,33.

Il apparait donc normal que la résonance longitudinale sur substrat du NB soit proche de celle obtenue en solution.

Dans le cas des BPs, seul une facette de la surface de la BP est en contact avec le substrat. Les BPs étant pentamaclées, cela représente un dixième de la surface totale de la BP en contact avec le substrat. L'indice environnant effectif de la BP peut donc, en première approche, être évalué par la relation suivante :

$$n_{eff} = \frac{(n_{ITO} + 9n_{air})}{10} = 1,06 \tag{7.3}$$

L'écart de permittivité entre l'eau et le milieu environnant sur substrat est de $\Delta\epsilon$ = 0,61. Cet écart ce traduit par un décalage de résonance $\Delta\lambda_{calc}$ = - 50 nm. Cette évaluation a été calculé via la théorie de Gans-Mie dans le cas d'un NB. Ce décalage en longueur d'onde, calculé via un raisonnement simple, a permis d'approcher de manière correcte le décalage obtenu expérimentalement.

7.1.2 Maximum de TPL

Un histogramme représentant le maximum d'intensité de TPL pour chaque BP étudiée de chaque type, ainsi qu'un ajustement via une gaussienne pour chaque type de BP est présenté en figure 7.6.

On observe sur la figure 7.6 une forte dispersion des résultats notamment pour les BPs normales et fines. Les BPs tronquées présentent un maximum de TPL inférieur à celui des fines et normales, ces derniers semblant même très proches. Pour avoir une intensité maximale de TPL représentative de chaque type de BP, le maximum a été déterminé via l'ajustement des données par une courbe gaussienne. Les maximums de TPL sont pour une puissance incidente équivalente à 20 µW :

- 1 800 cps/sec pour les BPs normales.
- 1 700 cps/sec pour les BPs fines.
- 600 cps/sec pour les BPs tronquées.

Les BPs tronquées présentent un maximum de TPL bien plus faible que les deux autres BPs normales et fines. Les pointes des BPs tronquées étant plus large, il est logique qu'elles présentent un facteur d'exaltation moindre. Cependant, un facteur d'exaltation plus important pour les BPs fines que pour les BPs normales était attendu. Les BPs fines ayant été étudiées 1 mois après dépôt, une évolution de la pointe a surement eu lieu entrainant un facteur d'exaltation moins élevé que prévu. Enfin, les NBs 21,5 nm x 84 nm, ayant un volume

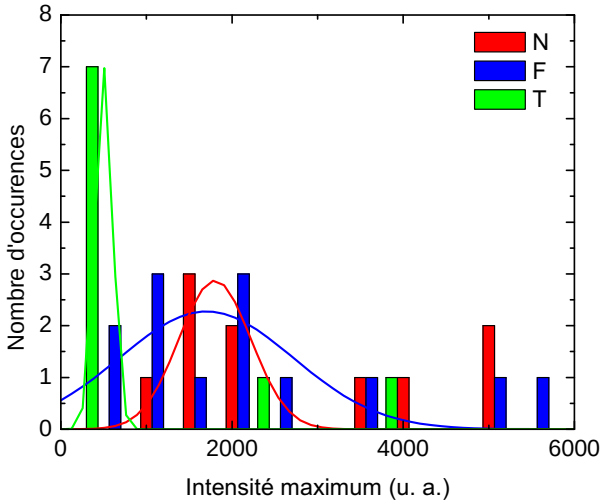


Figure 7.6 – Histogramme et distribution gaussienne du nombre de BPs ayant un maximum de TPL donné. Les maxima, considérés ici, ont été obtenus pour $P = 20$ µW. Chaque couleur correspond à un type de BP.

proche des BPs, présentent un maximum de TPL de 1 800 cps/sec. Cette valeur est similaire à celles présentées par les BPs normales et fines, aucun effet de pointe des BPs n'a été observé ici. Contrairement à une expérience menée dans la littérature, en luminescence à un photon [231] qui a mis en évidence un signal deux fois plus élevé pour les bipyramides que pour les nanobâtonnets, validant ainsi un effet de pointe. Cette dernière observation renforce la théorie d'évolution des BPs sur le substrat.

7.1.3 Étude spectrale

Enfin, des spectres de TPL ont étés enregistrés. Des spectres caractéristiques de chaque type de BP sont présentés en figure 7.2.

Contrairement au cas des NBs, la bande de luminescence centrée autour de 570 nm n'est pas présente. Outre une bande IR, une bande d'émission centrée autour de 670 nm apparait dans quelques cas : pour 85 % des BPs normales, 35 % des BPs fines et pour moins de 10 % des BPs tronquées. Cette bande correspond à l'émission au point X de la première zone de Brillouin [232] et est peut être la signature d'un processus de relaxation différent de celui observé dans le cas des NBs.

Enfin, l'étude de la polarisation de cette émission a été effectuée. L'émission est polarisée majoritairement selon le grand axe de la bipyramide :

- à 80 % pour les BPs normales.
- à 80 % pour les BPs fines.
- à 70 % pour les BPs tronquées.

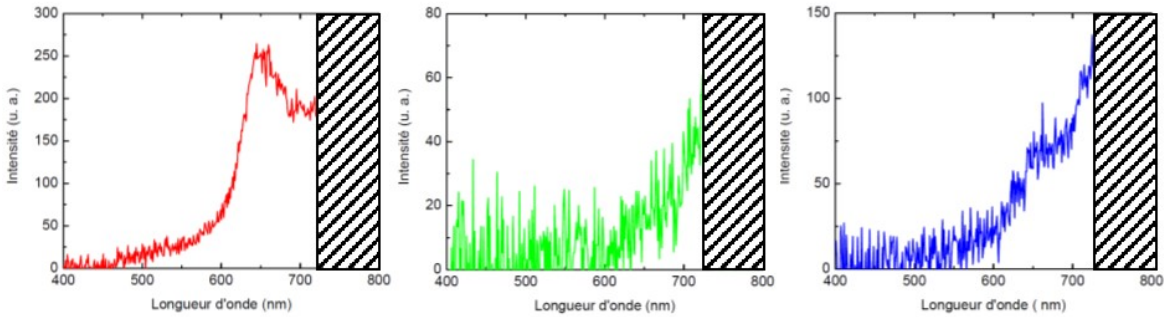


Figure 7.7 – Spectres enregistrés à résonance pour une nanobipyramide normale (à gauche), tronquée (au centre) et fine (à droite).

Ces résultats, la présence ou l'absence de bande spectrale à 670 nm, sont à nuancer notamment au vu des études réalisées sur le second lot en section 7.2. Ici, on observe spectralement seulement une sorte d'enveloppe globale d'un signal qui est beaucoup plus marqué pour la 2nde étude.

Au vu de la forte disparité des résultats obtenus, des faibles signaux de TPL enregistrés et des dépendances spectrales assez inattendues, une étude TEM de ces objets a été réalisé par W. Heni (IS2M - Mulhouse). Les images TEM des pointes représentatives de chaque type de bipyramides sont exposées, en deuxième ligne, en figure 7.8.

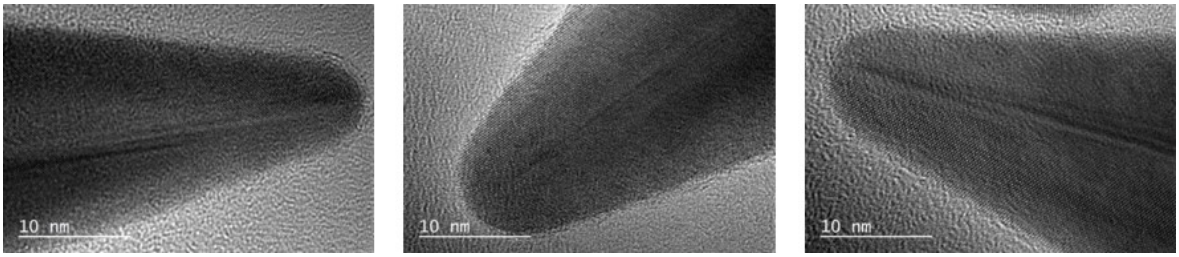


Figure 7.8 – Images HRTEM de la pointe d'une nanobipyramide normale (à gauche), tronquée (au centre) et fine (à droite).

Sur les images TEM des pointes, peu de différences en termes de rayons de courbures sont observés, contrairement à ce qui était attendu. Les bipyramides tronquées présentent un rayon de courbure légèrement plus grand. Quasiment aucune différence n'a été trouvée ou n'est mesurable entre les normales et les fines. L'étude a donc été réitéré avec d'autres lots de nanobipyramides.

7.2 2nde étude - Bipyramides fines et tronquées avec des résonances proches

Afin de lever l'incertitude sur le vieillissement des BPs sur substrat et en solution, d'autres lots de BPs, tronquées et fines, ont été synthétisés par F. Lerouge (Laboratoire de Chimie -

ENS de Lyon). Ces BPs ont été étudiées à la fois en solution et à l'échelle de BPs uniques sur lamelle d'ITO contenant une grille lithographiée. Les BPs sur substrat ont été étudiées dans la semaine qui a suivi leur dépôt pour limiter au maximum l'évolution de la morphologie des objets.

Des images MEB ont été réalisées pour observer la dispersité et la présence éventuelle de nano-objets différents des BPs en solution. Une image MEB caractéristique des deux échantillons est exposée en figure 7.9.

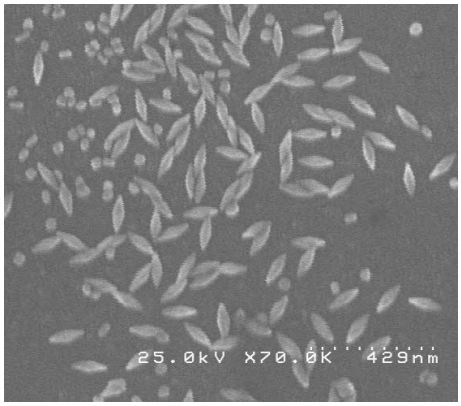


Figure 7.9 – Image MEB réalisée sur l'échantillon des BPs fines, mettant en évidence la présence de nanosphères dans la solution. Le même constat a été fait pour les BPs tronquées.

Les deux solutions contiennent majoritairement des BPs, avec une grande proportion de nanosphères.

7.2.1 Étude en solution

Une étude préalable des ces bipyramides a été réalisée en solution afin de limiter l'oxydation des BPs à l'air et aussi afin de vérifier que le décalage de leur résonance longitudinale sur substrat n'était pas imputable à une variation morphologique mais bien à une variation de l'indice effectif du milieu environnant.

Spectres d'extinctions

Deux types de BPs ont été caractérisées pour cette seconde étude :

- des BPs dites fines (F) ayant une largeur de 46 nm, une longueur de 150 nm pour un rayon de courbure attendu d'environ 3 nm (soit un volume $V_{F2} \simeq 83\ 000$ nm^3). Leur résonance longitudinale en solution est $\lambda^L_{F,\ ext} = 884$ nm. Ce pic est relativement fin, sa largeur à mi-hauteur est $\Gamma^L_{F,ext} = 61$ nm.
- des BPs dites tronquées (T) ayant une largeur de 53 nm et une longueur de 165 nm pour un rayon de courbure attendu d'environ 6 nm (soit un volume $V_{T2} \simeq 120\ 000$ nm^3). Leur résonance longitudinale en solution est $\lambda^L_{T,ext} = 892$ nm. Ce pic est relativement fin sa largeur à mi-hauteur est $\Gamma^L_{T,ext} = 66$ nm.

Les longueurs et largeurs des BPs ont été mesurées au MEB et ne sont pas très précises. Les volumes sont calculés en considérant que les BPs sont composées de 2 cônes. Les rayons de courbures mentionnés, ici, sont les rayons de courbures attendus. Des mesures TEM, réalisées par W. Heni (IS2M - Mulhouse) sont en cours afin de connaître précisément les dimensions de ces BPs. Les spectres d'extinctions, réalisés au spectromètre UV-Visible, sont présentés en figure 7.10.

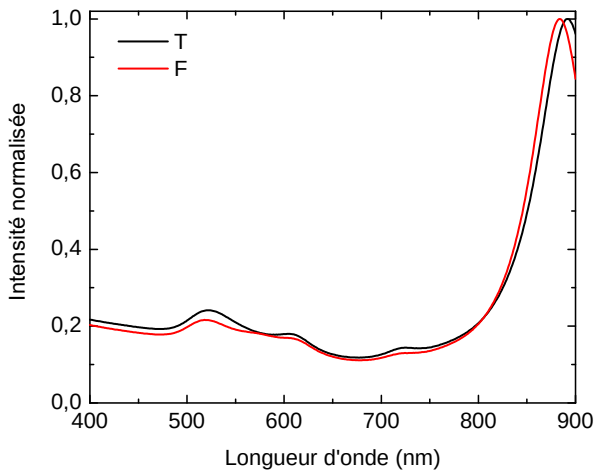


Figure 7.10 – Spectre d'extinction normalisée des deux types de BPs considérés dans cette section.

Deux autres résonances sont observées, pour les 2 BPs, en plus de la résonance longitudinale et transverse $\lambda^T = 523$ nm. Ces deux résonances sont à 604 nm et 725 nm. Elles sont attribuées à des modes multipolaires, pouvant apparaitre pour des BPs présentant des résonances longitudinales décalées vers le rouge [230]. À la différence du 1er lot, ces BPs sont légèrement plus grandes et présentent un spectre d'extinction plus structuré mettant en avant deux résonances multipolaires supplémentaires (contre une perceptible dans le 1er lot).

Étude en luminescence à deux photons

Ces deux BPs ont été caractérisées en solution. Bien que le présence de sphères soit assez conséquente, elle ne devrait pas avoir d'incidence sur les mesures, car les sphères ne donnent lieu à aucune intensité TPL mesurable. Pour cela, une goutte de solution a été déposée sur une lamelle de verre. Une puissance incidente de 400 µW a été utilisée. Une étude caractérisant l'influence de la longueur d'onde incidente sur l'intensité de TPL a été effectuée. Ces résultats sont comparés aux spectres d'extinctions pour chaque BP et présentés en figure 7.11 à droite.

Les résonances en TPL pour ces deux BPs sont $\lambda^L_{F,\ sol} = 872$ nm et $\lambda^L_{T,sol} = 883$ nm contre $\lambda^L_{F,\ ext} = 884$ nm et $\lambda^L_{T,\ ext} = 892$ nm respectivement en solution. Un décalage d'une dizaine de nanomètres vers le bleu est observé en comparaison aux mesures d'extinction. Ce décalage peut s'expliquer par le fait que la mesure TPL est reliée à l'absorption uniquement tandis que

l'extinction prend en compte l'absorption et la diffusion. Le maximum de diffusion apparait généralement décalé vers le rouge, comme observé en section 6.3.1. Dans le cas présent, les BPs ont une longueur supérieure à la centaine de nanomètres, induisant certainement une section efficace de diffusion non-négligeable par rapport à l'absorption (comme dans le cas des NBs 40 nm x 130 nm étudiés via les simulations BEM). Les largeurs de résonance de la TPL sont plus faibles que celles obtenues pour l'extinction : $\Gamma^L_{F,\ ext} = 21$ nm et $\Gamma^L_{T,\ ext} = 47$ nm contre $\Gamma^L_{F,\ ext} = 61$ nm et $\Gamma^L_{T,\ ext} = 66$ nm respectivement. Le spectre d'extinction étant la somme de celui d'absorption et de diffusion, il apparait plus large car la diffusion est décalée vers le rouge. La TPL étant un phénomène à deux photons, dépendant quadratiquement de la section efficace d'absorption, elle présente de fait une résonance plus étroite. La différence de largeur de résonance en TPL entre les BPs fines et tronquées, qui n'apparait pas sur les spectres d'extinction, peut s'expliquer par un effet de pointe qui serait plus visible en TPL.

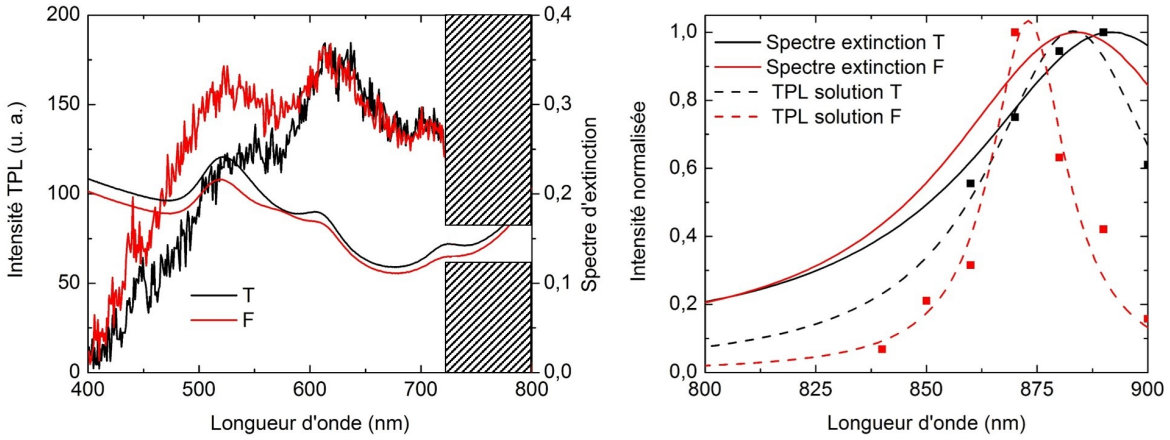


Figure 7.11 – Spectres de TPL pour chaque BP et spectre d'extinction. Les spectres de TPL ont été enregsitrés pour une longueur d'onde d'excitation $\lambda = 880$ nm pour les BPs tronquées et $\lambda = 870$ nm pour les BPs fines (à gauche). Influence de la longueur d'onde incidente sur la TPL : les points expérimentaux sont symbolisés par des disques, les tirets représentent l'ajustement avec une lorentzienne de ces points expérimentaux (à droite). Les courbes en traits continus sont extraites des spectres d'extinctions.

Une fois les conditions de résonances établies, des spectres de la TPL ont été enregistrés. Ils sont comparés aux spectres d'extinction dans le cas de chaque BP sur la figure 7.11 à gauche. Ces spectres sont très structurés et présentent trois pics, aux longueurs d'ondes suivantes : 537 nm, 630 nm et une troisième bande dont on ne devine que le début vers l'IR. Un léger pic de SHG est également observé pour les deux BPs autour de 440 nm. Ces pics sont aux mêmes positions pour les deux BPs. Ils sont également La bande à 537 nm est plus intense, proportionnellement aux autres pics, pour les BPs fines que pour les tronquées. Bien que relativement proches, ces bandes sont décalées par rapport à celles présentées dans le spectre d'extinction (voir tableau 7.15). Cette proximité spectrale confirme le mécanisme de luminescence préalablement proposé en section 4.7 (origine de la TPL liée aux modes de plasmons). Enfin, le rapport entre les bandes autour de 537 nm et 630 nm est inversé entre le spectre de TPL et celui d'extinction. Bien qu'aucune explication n'ait était trouvée pour le moment, l'étude à l'échelle unique pourrait apporter un élément de réponse.

7.2.2 Étude à l'échelle unique

Une étude des BPs à l'échelle unique à ensuite été réalisée. Ces BPs ont été déposées suivant un protocole similaire à celui présenté en annexe E sur lamelle d'ITO contenant une grille lithographiée permettant le repérage des nanostructures. Afin d'éviter tout doute sur le vieillissement des BPs, les 2 échantillons ont été étudiés immédiatement après dépôt. Une puissance incidente de 10 µW a été utilisée afin de ne pas altérer la nanostructure.

Influence de la polarisation et de la longueur d'onde incidente sur l'intensité de luminescence

Ces deux études ont été réalisés sur plus d'une dizaine de BPs de chaque type. Pour les deux BPs étudiées, dans plus de 90 % des cas, l'intensité de luminescence suit la relation suivante :

$$I \propto (\cos\theta)^4 + cste \tag{7.4}$$

C'est la même équation que pour les BPs précédentes et les NBs.

Ensuite une étude en variant la longueur d'onde incidente a été réalisée. La variation de l'intensité de TPL en fonction de la longueur d'onde incidente comparée aux spectres d'extinction pour chaque BP est présentée en figure 7.12. Comme précédemment, un décalage de la résonance sur substrat vers le bleu est observé.

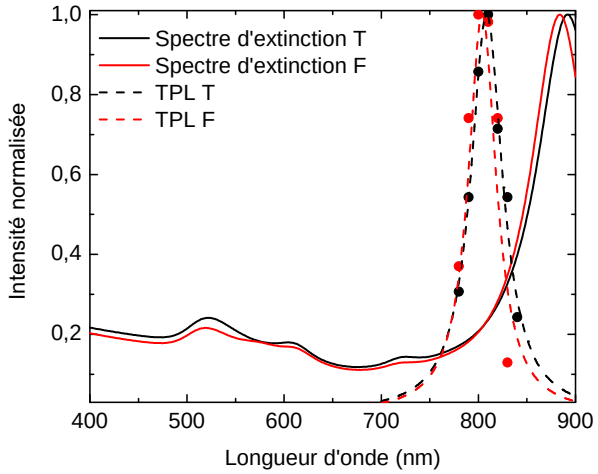


Figure 7.12 – Superposition des spectres d'extinction normalisés avec la dépendance en longueur d'onde des intensités TPL mesurées pour les deux types BPs. Les points expérimentaux sont symbolisés par des disques. Les tirets représentent l'ajustement avec une lorentzienne de ces points expérimentaux.

Les longueurs d'ondes de résonance et largeurs de résonance longitudinale, en extinction,

en TPL en solution et à l'échelle unique sont comparées dans le tableau 7.13.

	λ^L_{ext}	Γ^L_{ext}	λ^L_{sol}	Γ^L_{sol}	λ^L_{uni}	Γ^L_{uni}
BPs fines	884 nm	61 nm	872 nm	21 nm	807 ± 5,5 nm	31 ± 6 nm
BPs tronquées	892 nm	66 nm	883 nm	47 nm	810 ± 5 nm	31 ± 8 nm

Figure 7.13 – Tableau récapitulant les différentes longueurs d'ondes de résonance longitudinale et largeurs de résonance obtenues, soit en extinctions soit en TPL à l'échelle unique ou en solution. *ext*, *sol* et *uni* signifient que la valeur associée a été extraite respectivement des spectres extinction, de l'intensité de TPL en solution et de l'intensité de TPL à l'échelle d'une BP unique.

Un écart de la longueur d'onde de résonance entre la TPL en solution et la TPL sur BPs uniques sur substrat est d'environ 70 nm. Cet écart est plus élevé que celui calculé en section 7.1.1, qui était de 50 nm environ, avec une approche théorique simplifiée. Cependant, l'ordre de grandeur est correct, des calculs plus détaillés sont à prévoir.

Étude spectrale

Une fois les conditions de résonance de chaque BP trouvées, un spectre a été enregistré dans chaque cas. Ces spectres sont comparés en figure 7.14, avec le spectre obtenu en solution et le spectre d'extinction, pour les BPs fines à gauche et tronquées à droite.

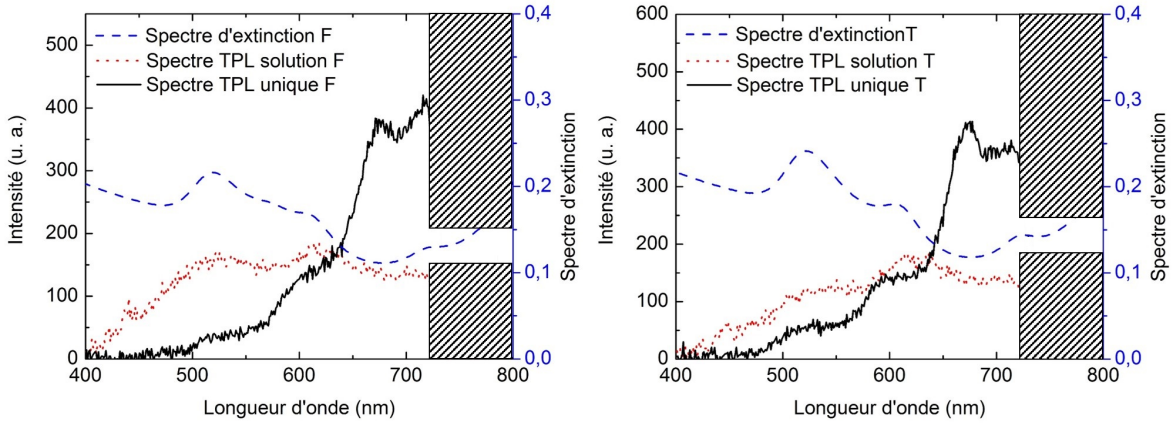


Figure 7.14 – Superposition des spectres d'extinction et de TPL en solution et sur une BP unique pour les BPs fines (à gauche) et tronquées (à droite).

Les spectres de TPL à l'échelle unique sont représentés dans les 2 cas de BPs, par les courbes noires. Le spectre observé est très structuré et comporte entre 3 et 4 pics situés à 525 nm, 605 nm, 680 nm et vers l'IR. Cependant, ce 4ème pic n'apparait pas systématiquement. L'emplacement de ces pics est le même pour les BPs fines et tronquées. Afin de comparer, les longueurs d'ondes des pics des spectres d'extinction et de TPL en solution et à l'échelle unique, ces données sont comparées dans un tableau en figure 7.15.

Spectre d'extinction	523 nm	604 nm	725 nm	
Spectre en solution	537 nm	630 nm		vers IR
Spectre à l'échelle de BPs uniques	525 nm	605 nm	680 nm	vers IR

Figure 7.15 – Tableau récapitulant les différentes longueurs d'ondes des pics observés sur les spectres d'extinction et de TPL en solution et à l'échelle unique.

Suivant le type de caractérisation effectuée, les pics n'ont pas les mêmes positions. Seul le pic vers 530 nm est présent dans les 3 cas. Le pic autour de 605 - 630 nm est présent aussi dans les 3 cas, mais avec un décalage de 30 nm pour la TPL en solution. Enfin, le pic à 725 nm présent sur les spectres d'extinction n'est pas visible en TPL. Enfin le pic à 680 nm est présent uniquement dans le cas des BPs sur subtrat à l'échelle unique, en plus du pic à 605 nm. ce dernier pic était le seul présent nettement lors de la 1ère étude des BPs. Il pourrait correspondre à le recombinaison de paires électrons-trous au point X de la première zone de Brillouin. Cependant, si tel était le cas, ce pic apparaitrait aussi sur les spectres de TPL réalisés en solution. Ce pic est plus certainement le résultat d'un couplage de la BP avec le substrat. Pour le confirmer, des calculs FDTD sont à prévoir.

Enfin, l'intensité relative des 3 (ou 4 pics) peut également être discutée. Le spectre de TPL des BPs en solution présente 3 pics d'intensité relativement identique. Ce n'est pas le cas pour les BPs sur substrat où seul les pics à 680 nm et celui vers l'IR sont d'intensité équivalente. Cette équivalence peut être induite par une modification de la bande plasmon suite au couplage avec le substrat. Les deux autres pics, celui à 525 nm et celui à 605 nm, sont toujours d'intensité inférieure. L'intensité du pic à 525 nm étant toujours la plus faible. Ces observations sont valables pour tous les spectres des BPs enregistrés et ce quelle que soit le type (T ou F) de la BP considérée.

Polarisation du signal émis

La polarisation du signal émis a été également étudiée. Cependant, le banc était légèrement déréglé au niveau de la collection, entrainant une mauvaise focalisation du signal sur la fibre après rotation du polariseur. Ce dérèglement a empêché la comparaison des spectres pour deux polarisations de sortie orthogonales pour une même BP. Cependant, les BPs présentant des orientations aléatoires, des observations ont quand même pu être effectuées mais aucune quantification n'est possible. Les observations sont identiques pour les deux BPs.

La bande à 525 nm apparait fortement polarisée perpendiculairement à l'axe longitudinal de la BP, comme dans le cas des NBs. Le cas des deux autres pics est plus incertain, leur polarisation étant faible ou inexistante. Des mesures plus sensibles seraient nécessaire pour connaître leur polarisation. En conclusion, ces observations, bien que non-quantifiées, permettent de mettre en évidence que le mécanisme de TPL pour les BPs est également assisté par les modes de plasmons, comme dans le cas des NBs.

7.2.3 Exaltation en intensité

Les maxima d'intensité TPL ont été relevés pour les BPs de chaque type. Un histogramme a été tracé pour chaque type de BP. Un ajustement avec une gaussienne de cet histogramme a également été réalisé pour chaque histogramme. Ces histogrammes et ajustements sont présentés en figure 7.16. Contrairement aux cas des BPs ou NBs précédemment étudiés, les maxima de TPL ont ici été relevés pour une puissance incidente de 10 µW.

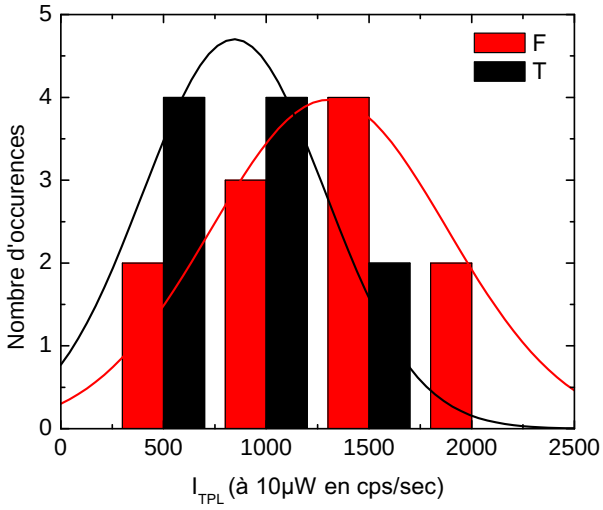


Figure 7.16 – Histogramme et distributions gaussienne du maximum de TPL obtenu pour chaque BP à une puissance incidente de $P = 10$ µW.

Les BPs fines présentent un maximum de TPL de 1 300 cps/sec à 10 µW, soit un équivalent de 5 200 cps/sec à 20 µW. Les BPs tronquées présentent un maximum de TPL de 850 cps/sec à 10 µW, soit un équivalent de 3 200 cps/sec à 20 µW. Les BPs fines présentent une intensité de TPL 1,5 fois plus importante que les BPs tronquées, ce qui peut être attribué à une influence de la pointe sur l'exaltation de champ. Des mesures précises sont nécessaires afin de comparer les effets de pointe des deux bipyramides. Des mesures TEM sont en cours à l'IS2M pour nous fournir les informations nécessaires (l'angle au sommet et le rayon de courbure de la pointe) aux calculs.

7.3 Comparaison bipyramides/nanobâtonnets

Afin de valider l'influence de l'effet de pointe, une comparaison avec des BPs avec les NBs est nécessaire. Les maxima de TPL relevés dans chacun des cas ont été tracés en fonction du volume estimée de la nanoparticule considérée. Cette courbe est présentée en figure 7.17.

On observe que les BPs émettent plus que les NBs pour un même volume considéré. Dans le cas de la BP F, son signal est supérieur à celui de n'importe quel NB. À volume égal, le signal des BPs est multiplié par un facteur 4 par rapport à celui d'un NB. Cependant, ces

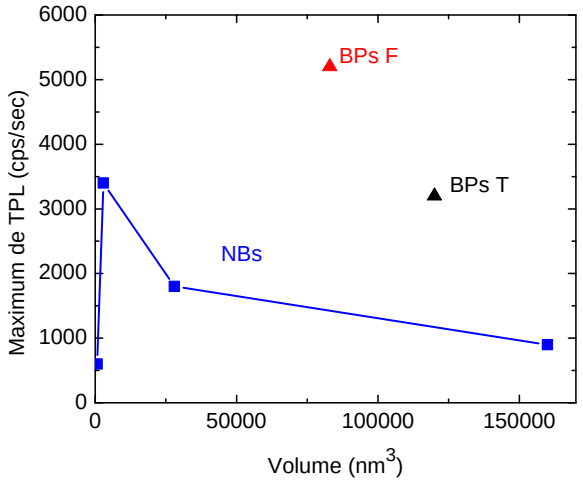


Figure 7.17 – Comparaison des maxima de TPL, pour une puissance incidente de 20 µW, pour les NBs et les BPs.

mesures sont réalisées via le CPM, qui a un rendement quantique variant avec la longueur d'onde des photons reçus (voir annexe C). Or les spectres présentés par les NBs sont bien différents de ceux présentés par les BPs, les photons correspondant à la bande à 680 nm sont sous-estimés par la mesure CPM en comparaison de ceux de la bande à 570 nm pour les NBs. L'écart de signal TPL entre les NBs et les BPs est donc encore plus important que celui mesuré expérimentalement.

7.4 Conclusion

Deux lots de BPs ont été caractérisés en luminescence à deux photons, principalement à l'échelle de BPs uniques. Au vu des résultats présentés par le 2nd lot de BPs, il est maintenant clair que la 1ère étude a été réalisée sur des BPs ayant évolués sur le substrat. En effet, leurs spectres sont différents de ceux obtenus la 2nde fois. Seule une sorte d'enveloppe a été observée. Enfin, les intensités de luminescence relevées pour les BPs F et N étaient comparables et relativement faibles, validant l'altération des BPs et surtout de leurs pointes.

La 2nde étude a été réalisée sur des BPs n'ayant pas eu le temps d'évoluer sur le substrat. De forts signaux TPL ont été observés, mettant en avant une influence du rayon de courbure de la pointe. Cette conclusion doit être confirmée par l'étude TEM actuellement en cours. Une augmentation du signal de TPL plus forte serait obtenue pour un rayon de courbure plus petit.

Enfin, au delà des exaltations de signal TPL, ces expériences confirment que la TPL est principalement liée aux modes plasmoniques, ce qui confirme le mécanisme proposé en section 4.7. La variation de la position et du rapport des pics du spectre TPL entre les mesures réalisées en solution et sur substrat pourra être éventuellement confirmée par des

mesures en champ sombre permettant de visualiser le spectre de diffusion et ensuite par des simulations FDTD. Au vu des nombreux modes structurant le spectres, il pourrait également être intéressant de caractériser finement le spectre d'émission.

Chapitre 8

Mise en œuvre et étude de nano-émetteurs hybrides nanoparticules-molécules

Sommaire

8.1 Couplage d'un fluorophore à une nanoparticule 144
8.1.1 Intérêt des nanosources hybrides 144
8.1.2 Techniques de fonctionnalisation 146
8.1.3 Dispositif expérimental utilisé 152
8.2 Exemples de réalisations 154
8.2.1 Fonctionnalisation de nanobâtonnets colloïdaux 154
8.2.2 Disques lithographiés 158
8.2.3 Dimères lithographiés 163
8.2.4 Conclusion 175
8.2.5 Couplage des NBs avec le PPV via la méthode LbL 176
8.3 Conclusion 179

Ce chapitre concerne la mise en œuvre et la caractérisation de nano-objets hybrides. L'intérêt de telles structures sera d'abord discuté. Ensuite, une comparaison des différentes techniques permettant de fonctionnaliser des nanoparticules sera présentée. Enfin, deux techniques de couplage de nanoparticules à des polymères fluorescents ont été mises en œuvres : la nanophotopolymérisation et le dépôt en "couche par couche" (LbL pour *Layer by layer*). La fonctionnalisation via la nanophotopolymérisation a été testée avec différents types de nano-objets colloïdaux et lithographiés et différents types de formulations photopolymérisables contenant soit des fluorophores organiques en collaboration avec l'équipe d'O. Soppera (IS2M - Mulhouse) soit des QDs greffés en collaboration avec l'équipe de R. Bachelot (LNIO - UTT de Troyes). Enfin, la technique de dépôt LbL a été testée sur des NBs colloïdaux avec un fluorophore organique.

8.1 Couplage d'un fluorophore à une nanoparticule

8.1.1 Intérêt des nanosources hybrides

Le concept de la plasmonique hybride a été proposé il y a une dizaine d'années [233]. La règle d'or de Fermi permet d'exprimer l'effet de la nanoparticule sur les propriétés d'émission d'une molécule couplée à cette particule :

$$\Gamma_{if} \propto |M_{if}|^2 \rho(\nu_{if}) \tag{8.1}$$

avec Γ_{if} la probabilité de transition d'un état i à un état f, $M =< \boldsymbol{\mu}_{\mathbf{if}} >$ l'élément de matrice connectant l'état excité de la molécule à un état de plus basse énergie (état fondamental), il dépend directement du moment de transition associé à la molécule (suivant que l'absorption soit à un ou deux photons, il sera élevé à la puissance 2 ou 4 - voir figure 8.1) et ρ la densité d'états photoniques à la fréquence de transition considérée ν_{if}. Ce terme initialement pointé par Purcell exprime notamment la capacité de la particule à modifier le taux d'émission du fluorophore. Ici, la matrice de couplage est représentée, par exemple, par la probabilité d'émission d'un photon tandis que la nanoparticule représente la densité d'état.

Ainsi, l'émission de lumière dépend directement du transfert d'énergie d'une source de photons donnée vers un ou plusieurs modes du champ électromagnétique. De ce fait, un changement de l'environnement permet de modifier soit le nombre de modes photoniques, soit l'efficacité du transfert énergétique, offrant ainsi des perspectives intéressantes dans des domaines tels que le photovoltaïque [234], la biologie [235] et les télécommunications [236]. D'autres applications, dans le domaine de la nano-optique, concernent la création de nanolasers [21] et la plasmonique moléculaire [237]. C'est dans ce dernier cadre que s'inscrit le projet ANR HAPPLE (*Hybrid Anisotropic Plasmon-Photonics for Light Emission*). Le but de ce projet est de développer et optimiser des nanosources de lumières.

L'intensité de luminescence d'un nano-objet hybride peut se mettre sous la forme [52] :

$$I_{fluo} \propto \xi \eta K \tag{8.2}$$

où ξ est l'efficacité de collection, η le rendement quantique et K est l'exaltation de champ. Pour obtenir des nanosources de lumières plus brillantes, il est possible de jouer sur les trois

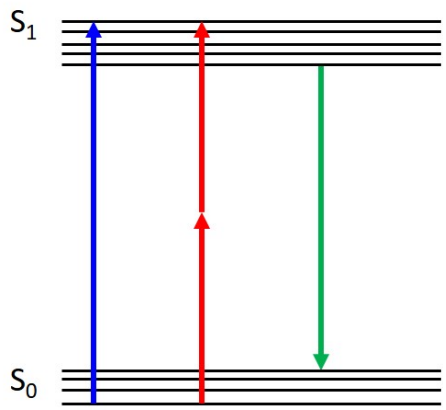


Figure 8.1 – Représentation de Jablonski simplifiée ne faisant intervenir que le niveau fondamental S_0 et le niveau excité S_1, mettant en évidence la même énergie que l'excitation soit à un ou deux photons.

paramètres définis ci-dessus :

- il faut utiliser la résonance plasmon de la nanoparticule afin de tirer profit des effets d'exaltation (paramètre K). Le choix de la nanoparticule va être important. L'excitation utilisée (un ou deux photons) est également importante. Dans le cas d'une excitation à deux photons et dans le cas d'une excitation à un photon, K est défini respectivement par :

$$K_{2PL} = \frac{|\boldsymbol{\mu}\mathbf{E}_{\mathbf{loc}}(\mathbf{r})|^4}{|\boldsymbol{\mu}\mathbf{E}_{\mathbf{inc}}(\mathbf{r})|^4} \gg 1 \qquad K_{1PL} = \frac{|\boldsymbol{\mu}\mathbf{E}_{\mathbf{loc}}(\mathbf{r})|^2}{|\boldsymbol{\mu}\mathbf{E}_{\mathbf{inc}}(\mathbf{r})|^2} \tag{8.3}$$

  avec E_{loc} et E_{inc} les champs électrostatiques localisés et incidents.

- la présence d'une nanoparticule métallique va modifier les propriétés d'émission du fluorophore [238] par effet Purcell. Il faut donc diminuer le *quenching*, η, défini comme étant le rendement quantique de la molécule :

$$\eta = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \tag{8.4}$$

  avec k_r et k_{nr} respectivement le taux de relaxation radiative et non-radiative. Ils vont se trouver modifiés par la présence de la molécule (effet Purcell). Ce taux est directement dépend de la distance entre la molécule et la particule ainsi que de leurs orientations respectives. Les métaux sont bien connus pour entrainer d'importants transferts d'énergie non-radiatifs de la molécule vers la particule. La littérature a montré que pour fonctionnaliser efficacement des nano-étoiles, un nombre élevé d'espaceurs était nécessaire pour éviter le *quenching* du fluorophore [239]. Une forte dépendance de la distance entre les nanoparticules et le fluorophore a été relevée [240]. Lors de la mise en œuvre de nano-objets hybrides, il faudra minimiser au maximum ces effets de *quenching*.

- en plus de modifier les effets d'exaltation locale de champ, la NP peut également modifier le diagramme d'émission du fluorophore, ce qui peut influer sur le taux de collection du signal ξ.

8.1.2 Techniques de fonctionnalisation

Il existe différentes techniques de couplage. La littérature montre qu'afin de profiter de l'effet d'exaltation de champ, il n'est pas nécessaire de greffer un fluorophore [241] sur une nanostructure. Des expériences en solution, comme le couplage d'un fluorophore avec un nanotrou rugueux [242], ont mis en évidence un facteur d'exaltation de 120. D'autres techniques de couplage direct d'une nanoparticule avec un fluorophore peuvent être utilisées. La synthèse de nanoparticules hybrides, appelées coeur-coquille, permet de pouvoir : soit positionner le fluorophore à l'extérieur [243, 21] de la nanoparticule, soit de l'entourer d'une couche de métal [244] créant ainsi un nanocontainer [245]. De l'ADN, sur laquelle est greffée un chromophore, peut également permettre le couplage de deux nanoparticules (création d'un dimère) avec le fluorophore [246]. Des thiols fluorescents peuvent également être utilisés. Ce couplage, avec des nanosphères, avait été testé au laboratoire durant la thèse de M. Jaouen [247]. Un fort *quenching* avait été mis en évidence. Pour diminuer ce *quenching*, la méthode LbL, qui peut permettre la création de nanoparticules hybrides coeur-coquille [239], permet de contrôler la distance entre la nanoparticule et le fluorophore de façon nanomètrique. Enfin, des nanoparticules hybrides peuvent être réalisées en utilisant des copolymères à bloc [248] ou des réactions sol-gel [249, 250].

La majorité des méthodes pré-citées ont l'inconvénient majeur de donner lieu à une fonctionnalisation isotrope de la particule. Il ne sera plus possible d'utiliser la polarisation incidente pour contrôler l'émission du nano-objet isotrope fonctionnalisé. Un exemple avec une nanosphère est illustré en figure 8.2.

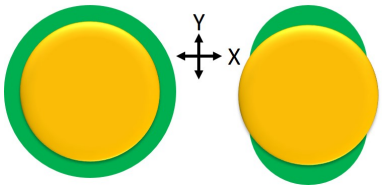


Figure 8.2 – Représentation d'une fonctionnalisation isotrope à gauche et d'une fonctionnalisation anisotrope à droite. Le polymère fluorescent est représenté en vert. Dans le cas de la structure avec une fonctionnalisation isotrope, la même fluorescence sera obtenue quelle que soit la polarisation utilisée. Pour la structure anisotrope, le polymère fluorescent ne sera excité que pour une polarisation selon Y.

Afin de conserver ou créer une anisotropie, il faut accorcher le fluorophore localement. La nanophotopolymérisation utilise les exaltations de champ de la nanoparticule pour permettre le déclenchement d'une réaction de photopolymérisation à l'échelle locale, permettant la réalisation de plots nanométriques de polymère à des endroits pré-déterminés. Cette technique, ainsi que la LbL seront décrites plus en détails.

Nanophotopolymérisation

La nanophotopolymérisation est une technique permettant la réalisation controlée de plots de polymères de taille nanométrique. Cette technique s'appuie sur l'exaltation de champ d'une nanoparticule pour initier localement [251] la photopolymérisation. Cette technique

a été développée lors d'une collaboration avec l'équipe de O. Soppera (IS2M - Mulhouse) et l'équipe de R. Bachelot (LNIO - UTT de Troyes). Elle a été appliquée à la fonctionalisation de sphères d'argent [252] et de NBs lithographiés excités hors résonance [253]. Enfin, grâce à un contrôle précis des paramètres d'excitation de la NP, il est possible de greffer des polymères fluorescents différents sur la même nanoparticule [254] afin de réaliser une nanosource de lumière hybride accordable.

Solution photopolymérisable

La solution photopolymérisable est composée de plusieurs molécules :

- un photo-amorceur qui va initier la réaction en créant des radicaux libres. Plusieurs molécules seront utilisées à cette fonction, comme l'éosine Y associée au MDEA (methyldietanolamine) ou le titanocène. Le spectre d'absorption de ce photo-amorceur déterminera la longueur d'onde du laser à utiliser.
- un monomère qui va permettre au polymère de croitre. Le PETIA (pentaerythritol triacrylate) sera utilisé dans notre cas.
- un fluorophore comme la rhodamine ou les QDs pour l'obtention d'un nano-objet hybride fluorescent. Ce sont ces fluorophores qui constituent les sources de lumière dont on cherche à exalter le signal par couplage aux nano-antennes plasmoniques. A priori ce fluorophore n'intervient pas dans cette première étape de fonctionnalisation. Sa concentration est cependant limitée pour ne pas perturber les autres processus. Il y a également un risque éventuel de photoblanchiment du fluorophore lors de l'exposition au laser.

Toutes ces molécules interagissent selon le schéma réactionnel présenté en figure 8.3. Dans le cas présenté, l'éosine Y associée au MDEA joue le rôle de photo-amorceur. L'éosine étant également utilisée ici comme fluorophore, il est préférable de dissocier les processus (polymérisation et émission). Pour toutes les expériences réalisées dans le cadre de ma thèse, des entités différentes ont été utilisées : le titanocène comme photo-amorceur et une molécule organique ou un QD comme fluorophore.

La solution doit être conservée à l'abri de la lumière afin de ne pas photopolymériser et, idéalement, à l'abri de l'oxygène. Ce dernier peut réagir avec les radicaux pour créer des radicaux peroxydés ne pouvant plus servir à la polymérisation [255]. La formulation de la solution a été mise au point par l'équipe d'O. Soppera de l'IS2M à Mulhouse. Différents types de photo-amorceurs ont été mis au point pour s'adapter aux longueurs d'ondes utilisées pour la photopolymérisation (532 nm, 633 nm et 800 nm en absorption à un ou deux photons). Il est possible également d'intégrer différents fluorophores (systèmes dopés) selon les longueurs d'ondes souhaitées pour l'excitation des nanosources hybrides et les résonances plasmons des nano-antennes considérées.

Principe de la nanophotopolymérisation localisée

Le processus de nanophotopolymérisation est schématisé en figure 8.4.

Le processus présente quatre étapes :

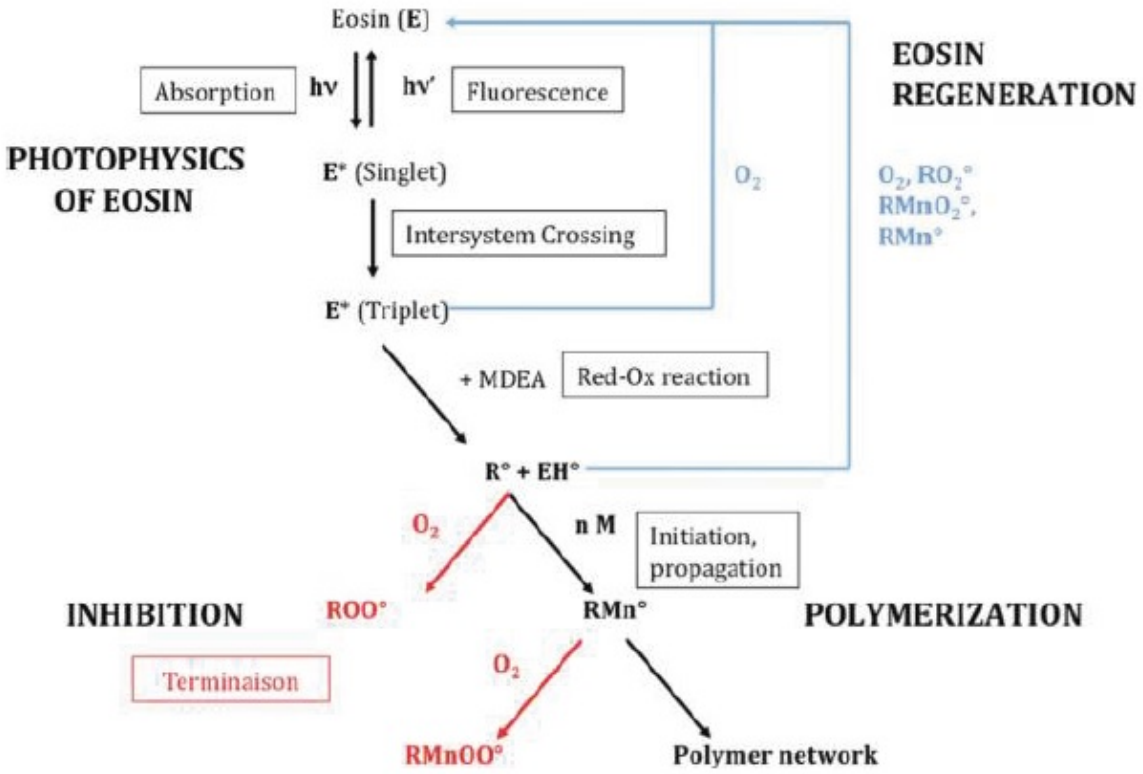


Figure 8.3 – Schéma réactionnel illustrant la polymérisation photo-induite. Issue de [252].

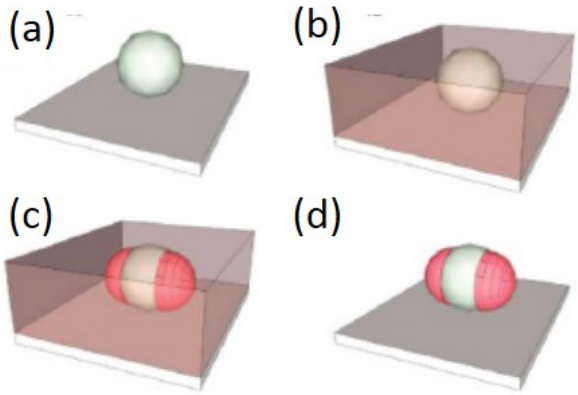


Figure 8.4 – Principe de la nanophotopolymérisation pour une sphère. Issue de [256].

(a) la nanoparticule est immobilisée sur un substrat.

(b) la solution photopolymérisable est déposée.

(c) la nanoparticule est illuminée, idéalement à ses conditions de résonances (longueur d'onde et polarisation du faisceau laser incident). La solution photopolymérise dans les lobes d'exaltation de champ.

(d) le rinçage de la nanoparticule permet de révéler la nanoparticule hybride.

Ce processus est entièrement basé sur le champ proche de la nanoparticule. En jouant sur la puissance incidente du faisceau laser, on induit une polymérisation uniquement dans les zones où l'exaltation locale de champ permet de dépasser le seuil de polymérisation. Ce seuil de polymérisation est défini par une dose seuil D_s, représentant l'énergie nécessaire pour laquelle la solution photopolymérise. Cette dose seuil est établie sans nanoparticule et dépend de la puissance incidente du laser et du temps d'exposition. Afin d'éviter le photoblanchiment, il est préférable de jouer sur le temps d'exposition et non sur la puissance. Des expositions ont été réalisées à résonance et hors résonance. Ces dernières ont permis de révéler des variations de distributions des charges [253].

L'intérêt de cette technique est de pouvoir, via des photopolymérisations successives, créer des objets dont l'émission peut être contrôlée [254]. Ces nanosources accordables ont été réalisées sur des nanodisques d'or lithographiés, photopolymérisés par des QDs différents selon deux directions orthogonales. La possibilité de contrôler l'émission du nano-objet hybride via la polarisation incidente a été mise en évidence.

Ces nano-objets hybrides peuvent être caractérisés par AFM. Afin de minimiser les effets de convolution par la pointe AFM, l'équipe de R. Bachelot (LNIO - UTT de Troyes) a mis en place une technique dite d'AFM différentiel. Plus particuièrement, il a été montré que le soustraction d'images AFM avant et après photopolymérisation permettait de révéler la présence du photopolymère avec une bonne précision [257]. Cependant, cette méthode est fortement dépendante de l'évolution de la pointe entre le premier balayage avant et le balayage après photopolymérisation. Le TEM pourrait également être une bonne technique. Outre une résolution nanométrique, elle a l'avantage de na pas utiliser de sonde locale et de pouvoir caractériser simultanément un grand nombre de structures (contrairement à l'AFM qui est une technique séquentielle nécessitant le balayage successif des NPs considérées). Enfin, en plus de la caractérisation morphologique, la caractérisation des propriétés optiques (intensité de fluorescence, analyse spectrale et temporelle du signal, diagramme de rayonnement, ...) des nanosources hybrides doit également être effectuée.

Couche par couche - LbL

Une autre technique, appelée méthode LbL, a été testée pour créer des nanosources hybrides. Contrairement à la nanophotopolymérisation, cette technique permet de contrôler l'espacement entre le fluorophore et la nanoparticule afin de minimiser le *quenching* et ainsi maximiser l'intensité de luminescence. Comme détaillé ci-dessous, cette technique permet de contrôler le dépôt d'une couche de polymère d'épaisseur nanométrique. Simple à mettre en œuvre, cette technique apparait donc bien adaptée pour le contrôle de la distance entre le fluorophore et la nanoparticule métallique. Par contre, contrairement à la nanophotopolymérisation localisée, cette technique entraine un dépôt uniforme de polymère sur l'ensemble de la nanostructure considérée.

La technique LbL [258] se base sur l'alternance de couches de deux polymères polyélectrolytiques chargés positivement et négativement. Au delà du choix de la masse moléculaire des polymères (chaînes plus ou moins longues), il est possible de varier le pH [259] pour avoir des chaînes de polymère plus ou moins dissociées de leurs contre-ions et donc plus ou moins

repliées sur elles-même. Une étude précise de l'influence du pH sur les bicouches a été réalisée par F. Eloi (2013). L'épaisseur des bicouches n'est pas directement mesurée ici, un polymère présentant une bande d'absorption dans le visible a été utilisé. L'épaisseur du dépôt du polymère est suivi par l'évolution de l'absorption ($DO = \epsilon lc$ - loi de Beer-Lambert) des dépôts réalisés. Les résultats sont présentés en figure 8.5.

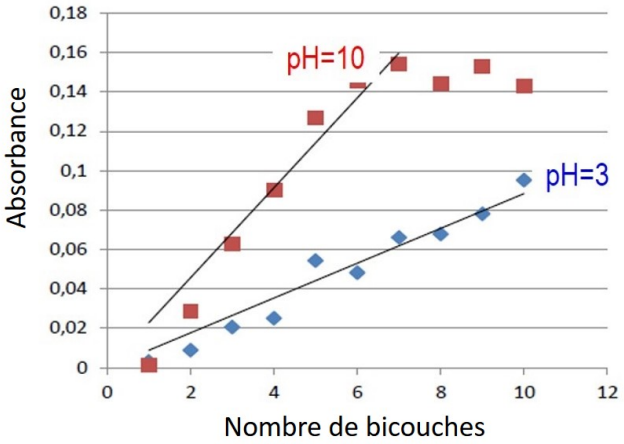


Figure 8.5 – Évolution de l'absorption des bicouches en fonction du pH de la solution. Expériences et figure réalisées par F. Eloi (2013).

Quand le pH est basique, les bicouches sont plus épaisses (20 nm). Quand le pH est acide, les bicouches sont plus fines (4 nm). On observe aussi, qu'à partir d'une dizaine de bicouches déposées, l'absorption stagne. Les bicouches ne s'accrochent plus. Grâce à cette technique, il est possible de contrôler l'espacement entre la nanoparticule et le fluorophore avec une précision nanométrique.

Réalisation du dépôt

La mise en œuvre du dépôt est décrit en figure 8.6.

Le polymère chargé positivement est le poly(allylamine hydrochloride) (PAH). Le polymère chargé négativement est le poly(sodium 4-styrènesulfonate) (PSS). Ces deux polymères sont ceux étant le plus généralement utilisés. Ces deux polymères sont préparés en solution. La solution contenant le PSS est composée de 30 mg de PSS, 9,5 mL d'eau et 0,5 mL d'acide chlorhydrique (à 0,1 M). L'autre solution, contenant le PAH, est composée de 50 mg de PAH, 9 mL d'eau et 1 mL d'acide chlorhydrique (à 0,1 M). La composition de ces solutions a été adaptée de [260] et optimisée par Y. El Harfouch (2012) et F. Eloi (2013).

Avant de commencer les étapes de dépôt, la lamelle sur laquelle le dépôt va être effectué, doit d'abord être "activée". En effet, pour que le principe d'accroche du polymère puisse fonctionner, la lamelle doit être elle-même chargée. Dans le cas d'un dépôt directement sur ITO, la lamelle peut être passée à l'UV Ozone pendant 20 min, la surface sera alors chargée négativement. Dans le cas d'un dépôt sur les nanoparticules préalablement déposées sur la lamelle, le surfactant entourant uniquement les particules est chargé positivement. Le processus de dépôt se fait ensuite en 4 étapes, voir figure 8.6. Dans le cas d'un dépôt sur une surface

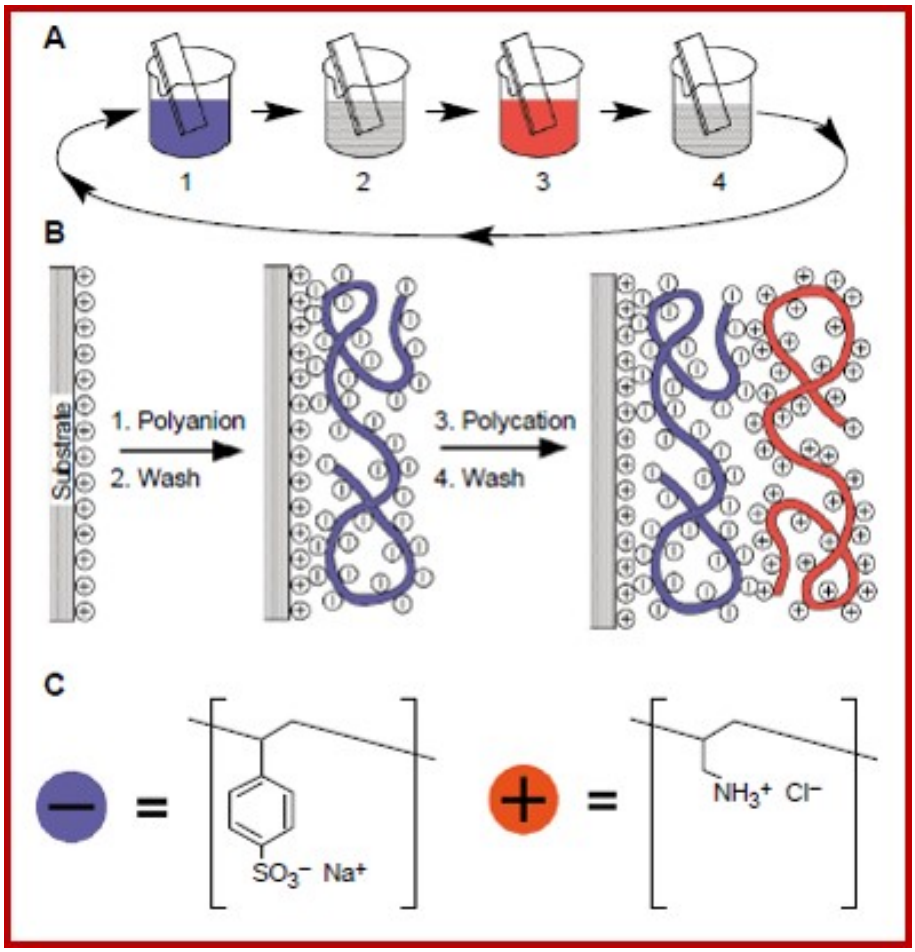


Figure 8.6 – Principe du dépôt LbL. Issue de [260].

chargée positivement :

(1) immersion de la lamelle pendant 10 min dans la solution contenant le PSS.

(2) rinçage de la lamelle dans un bain d'eau pendant 10 min, puis par immersions répétées via une pissette avant de sécher l'échantillon à la soufflette.

(3) immersion de la lamelle pendant 10 min dans la solution contenant le PAH.

(4) rinçage de la lamelle dans un bain d'eau pendant 10 min, puis par immersions répétées via une pissette avant de sécher l'échantillon à la soufflette.

Le fluorophore utilisé est le poly(5-methoxy-(3-sulfoproxy)-1,4-phenylenevivylene) (PPV - Aldrich 659894) qui est un polymère électrolytique. Ses caractéristiques sont décrites en annexe J. Ce fluorophore est chargé négativement. Il peut être remplacé ou mélangé au PSS lors du dépôt.

8.1.3 Dispositif expérimental utilisé

Analyse temporelle

L'intensité, le spectre et la durée de vie sont les principales caractéristiques d'un fluorophore. L'intensité de fluorescence est directement reliée à la relaxation de l'état excité de la molécule. Cette relaxation peut donner lieu à la fois à des phénomènes radiatifs et non-radiatifs. L'intensité de fluorescence est définie par la loi exponentielle suivante :

$$I_0 e^{-\frac{t}{\tau_f}} \tag{8.5}$$

avec τ_f la durée de vie de fluorescence. Cette durée de vie est définie par :

$$\tau_f = \frac{1}{\gamma_r + \gamma_{nr}} = \frac{\eta}{\gamma_r} \tag{8.6}$$

avec γ_r la probabilité de désexcitation radiative, γ_{nr} la probabilité de désexcitation non radiative et $\eta = \frac{\gamma_r}{\gamma_{nr}+\gamma_r}$ le rendement quantique.

Un dispositif permettant d'analyser temporellement le signal est présent sur le banc expérimental. Ce dispositif permet de mesurer la durée de vie moyenne d'une molécule dans son état excité grâce à des mesures de comptage de photons corrélées en temps (TCSPC pour *Time-Correlated Single Photon Counting*). Un aperçu du montage est disponible en figure 8.7.

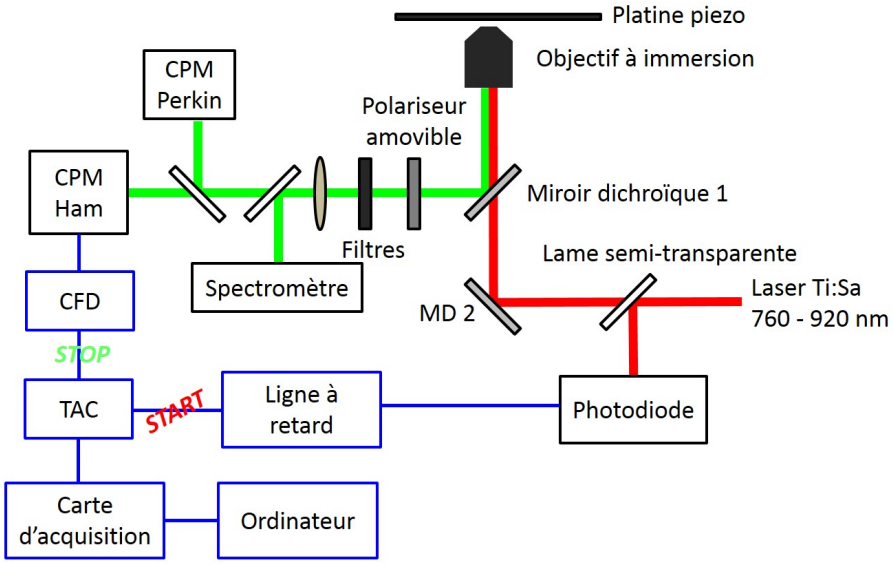


Figure 8.7 – Détail de la mesure de durée de vie via un dispositif de mesures d'intensités de fluorescence corrélées en temps.

Le montage *start/stop* permet de mesurer le temps écoulé entre l'arrivée d'un photon dit *start*, issu du laser, sur la photodiode (SFH 213 d'OSRAM Opto Semiconductors) et celle d'un photon dit *stop* de fluorescence sur le CPM (*Channel PhotoMultiplier*) Ham (Hamamatsu,

MCP-PMTs). Le convertisseur temps-amplitude (TAC pour *Time to Amplitude Converter*) mesure le temps entre ces deux signaux. L'utilisation d'un discriminateur à fraction constante (CFD pour *Constante Fraction Discriminator*) permet d'avoir une impulsion de référence nette et stable. Un histogramme du nombre de coups collecté en fonction du temps enregistré entre le *start* et le *stop*, est tracé sur l'ordinateur. Le déclin de fluorescence peut alors être calculé. Ce banc a été mis en place par G. Metgé durant sa thèse au LEPO [261].

Cette partie du dispositif expérimental a été validée par l'étude d'une solution de référence de fluorescéine (pH = 12) dont les caractéristiques photophysiques (spectre de luminescence, durée de vie et section efficace d'absorption à un et deux photons) sont bien connues. Sur la figure 8.8, à gauche, les spectres d'absorption et de luminescence à un et deux photons de la fluorescéine sont présentés.

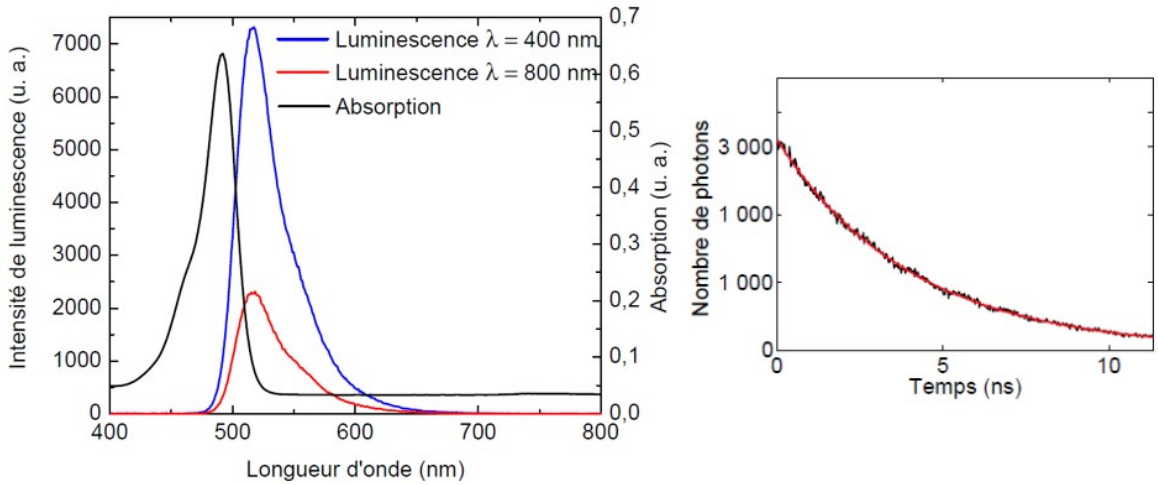


Figure 8.8 – Spectres de luminescence à un et deux photons et d'absorption d'une solution de fluorescéine (à gauche). Durée de vie (à droite) de luminescence à un et deux photons (courbe noire) de la fluorescéine et ajustement par une décroissance exponentielle (courbe rouge).

Un maximum d'émission est observé à 517 nm et un maximum d'absorption est enregistré vers 492 nm. Le temps de vie de la fluorescéine a été enregistré, et est présenté à droite de la figure 8.8. L'ajustement par une décroissance exponentielle utilisé a mis en évidence un temps de vie de fluorescence de 4 ns, conforme à la littérature [262].

Caractérisation des fluorophores utilisés

Deux fluorophores organiques et deux QDs ont été utilisés comme fluorophores lors d'essais de couplages. Leurs caractéristiques spectrales et leurs durées de vie, sans NP, sont présentées en annexe J. Un tableau récapitulant leurs principales caractéristiques est présenté en figure 8.9.

	λ_{abs}	λ_{em}	Temps de Vie
PPV	492 nm	517 nm	4 ns
Rhodamine 6G	525 nm	555 nm	4 ns
QD 510 nm	370 nm	518 nm	17 ns
QD 620 nm	370 nm	623 nm	12 ns

Figure 8.9 – Tableau récapitulant la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{abs}, la longueur d'onde d'émission maximale λ_{em} et le temps de vie de 4 fluorophores.

8.2 Exemples de réalisations

Les deux méthodes de fonctionnalisation décrites ci-dessus ont été testées. La nanophotopolymérisation a été testée sur des NBs d'or colloïdaux ainsi que sur des disques et dimères d'or lithographiés. La technique de fonctionalisation des dépôts de type LbL a été entièrement mise en œuvre au laboratoire et testée sur des NBs colloïdaux. À titre de référence, l'analyse des propriétés optiques des dépôts réalisés par LbL a été effectuée sans NPs. Deux types de fluorophores ont été testés : des fluorophores organiques pour la LbL, la nanophotopolymérisation de NBs et des QDs pour les structures lithographiées.

8.2.1 Fonctionnalisation de nanobâtonnets colloïdaux

La nanophotopolymérisation a été réalisée sur des NBs colloïdaux de rapport d'aspect 4 et de taille 10 nm x 10 nm x 40 nm. J'ai réalisé la photopolymérisation à l'IS2M avec W. Heni.

Choix de la solution photopolymérisable

La formulation utilisée était composée de :

- 4 g de PETIA (monomère).
- 0,04 g (soit 1 % en masse) de titanocène (photo-amorceur).
- 0,02 g (soit 0,5 % en masse) de rhodamine 6G (fluorophore).

Le mélange est réalisé dans des fioles préalablement recouvertes de papier aluminium afin que la solution soit conservée à l'abri de la lumière. Ce mélange est agité pendant quelques heures afin que tous les composants soient bien dissous.

La formulation, permettant de photopolymériser à 532 nm, a été utilisée ici car c'est une formulation dont la réalisation est bien maitrisée et qui a déjà été très largement utilisée dans le cas de nanosphères. Dans le cas des NBs, l'excitation à 532 nm va mettre à profit la résonance du plasmon transverse, comme présenté sur la figure 8.10. Aucune photopolymérisation dans l'IR n'a été réalisée.

Les lobes de photopolymère sont attendus sur les cotés du NB qui sont les sièges d'une exaltation locale de champ, comme le montre la simulation BEM reproduite à gauche de la

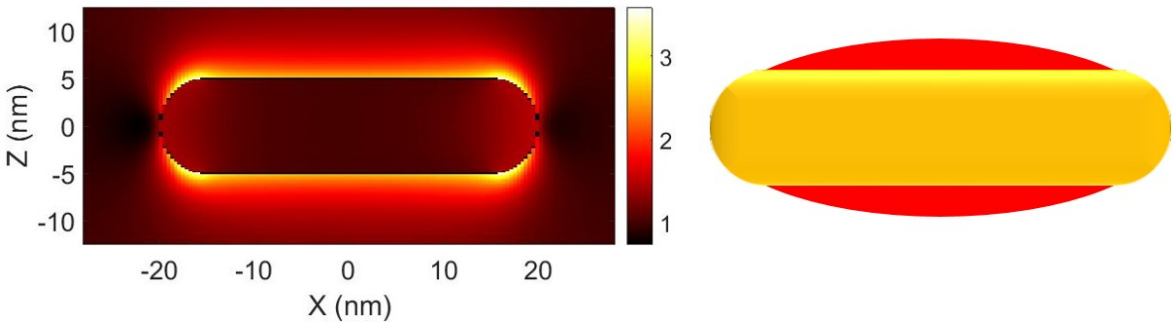


Figure 8.10 – Cartographie de champ pour un NB de 10 nm x 10 nm x 40 nm excité à sa résonance transverse, simulé via la méthode BEM (à gauche). Photopolymérisation schématique attendue, les lobes de polymères sont représentés en rouge (à droite).

figure 8.10.

Détermination de la dose seuil de photopolymérisation de la formulation

La photopolymérisation est réalisée grâce à un laser émettant à 532 nm. La puissance de ce laser est ajustable ainsi que le temps d'exposition grâce à un *shutter* automatique. Cependant, il est préférable de varier uniquement le temps d'exposition, afin de minimiser le photoblanchiment éventuel du fluorophore. Ici la puissance du laser est laissée constante à 1 mW. Une première étape consiste en l'établissement de la dose seuil de la solution. L'énergie théorique nécessaire à la photopolymérisation était d'environ 8 mJ pour cette solution. Le premier temps t est déterminé de façon à ce que l'énergie totale absorbée soit proche de cette dose seuil, en tenant compte de la puissance laser incidente. La recherche de la dose seuil se fait en plusieurs étapes :

(1) dépôt d'une goutte de solution sur une grille TEM (préalablement placée dans le *spot* du faisceau laser).

(2) illumination de la grille TEM avec la goutte pendant un temps t.

(3) rinçage de la grille TEM dans un bain d'éthanol pendant 5 min.

(4) observation de la grille TEM au microscope optique :

- le polymère est observé. On recommence à l'étape (1) avec une autre lamelle et un temps d'exposition moins long.
- le polymère n'est pas observé, la même grille TEM peut être réutilisé. On recommence à l'étape 1 en utilisant un temps d'exposition plus long.

Cette procédure converge rapidement. Le temps correspondant à la dose seuil est celui pour lequel la présence du polymère est expérimentalement constatée.

Les NBs ont été alors immobilisés sur grille TEM en diluant la solution préalablement, afin de minimiser la quantité de surfactant résiduel (voir annexe E).Enfin, la photopolymérisation sur échantillon (grille TEM avec NBs) a été réalisée à 90 % de la dose seuil préalablement établie. Une fois correctement rincé, cette échantillon a été observé via un TEM haute

résolution.

Caractérisations au TEM haute-résolution

L'analyse TEM ne permet pas de savoir comment se situait la polarisation incidente par rapport aux différents NBs considérés. Cependant comme la photopolymérisation se fait préférentiellement au niveau des zones d'exaltation locale de champ, compte-tenu de leur anisotropie, les NBS devraient être enrobés d'une couche de photopolymère variable selon l'angle relatif entre la polarisation utilisée pour la polymérisation et l'axe transverse du nanobâtonnet. Des images de ces NBs après photopolymérisation sont exposées en figure 8.11.

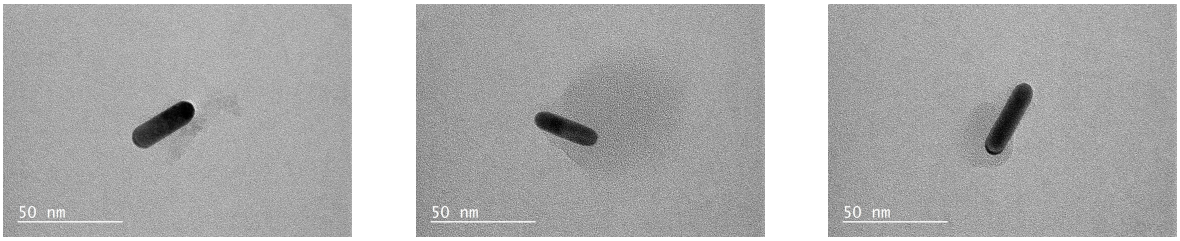


Figure 8.11 – Images TEM haute résolution de NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm préalablement photopolymérisés.

Sur ces trois images, le polymère apparait en gris foncé et le NB en noir. Le polymère est présent sur différents endroits de ces NBs ayant des orientations différentes. Une photopolymérisation non-symétrique et aléatoire tant sur la taille du polymère que l'endroit, est observée. Les NBs ne semblent pas avoir subis de dégradations durant l'irradiation laser, leur taille et leur forme étant conservées.

Plusieurs hypothèses peuvent venir expliquer l'écart entre la théorie de la photopolymérisation et sa réalisation. La présence de surfactant pourrait entrainer une mauvais adhésion entre le photopolymère et la NP. Ce dernier n'est pas présent sur les structures lithographiées qui sont les structures sur lesquelles la méthode de nanophotopolymérisation a principalement été testée jusqu'à présent. Le polymère n'arrive peut être pas à s'accrocher à la nanoparticule à cause du surfactant. L'étude paramétrique photochimique est en cours à l'IS2M afin d'essayer d'établir une description plus complète des phénomènes en jeu lors de la photopolymérisation en champ proche et de comprendre les échecs des essais réalisés.

Caractérisation optique

La caractérisation directement sur grille TEM étant complexe, les expériences précédentes ont été reproduites sur des substrats d'ITO, habituellement utilisés. Des images représentatives de l'échantillon sont présentées en figure 8.12.

Les images AFM mettent en évidence un échantillon avec de nombreuses traces d'impuretés, vraisemblablement du polymère résiduel, qui n'a pas été éliminé au rinçage. Il est difficile de faire la différence entre les impuretés et les NBs. Aux puissances utilisées (20 µW), ces impuretés n'émettent pas. Cela peut s'expliquer soit par un blanchiment lors de la photopolymérisation, soit par la faible puissance utilisée au vu de l'absorption à deux photons du

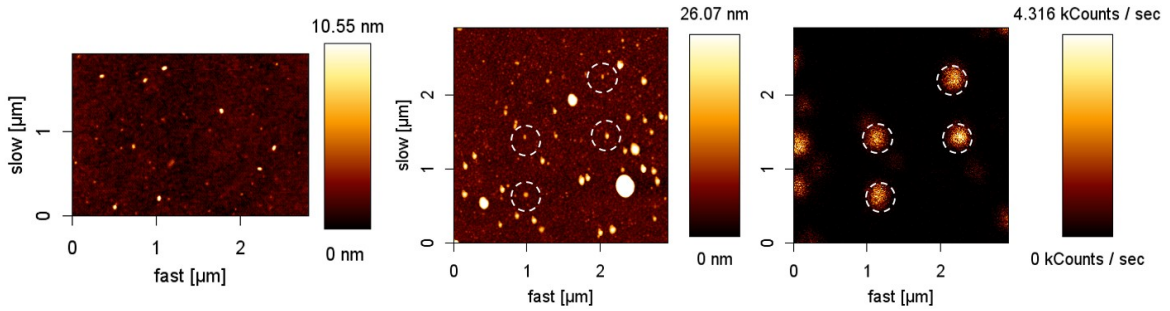


Figure 8.12 – Image en topographie d'un échantillon de NBs non-exposés (à gauche). Images corrélées en topographie (au centre) et en intensité de luminescence à deux photons à $\lambda = 800$ nm et $P = 20$ µW (à droite) de NBs photopolymérisés. Les NBs et points lumineux entourés de cercles en tirets blancs permettent d'observer la corrélation des images.

fluorophore. Le protocole de rinçage gagnerait à être optimisé afin d'éliminer ces résidus, par exemple en passant la lamelle aux ultrasons. Le risque ici est alors de décrocher également les NBs.

Une dizaine de NBs ont été étudiés en observant l'influence de la polarisation incidente et la longueur d'onde incidente sur l'intensité de TPL, ainsi que spectralement. Ces caractérisations sont disponibles en figure 8.13 pour deux NBs uniques.

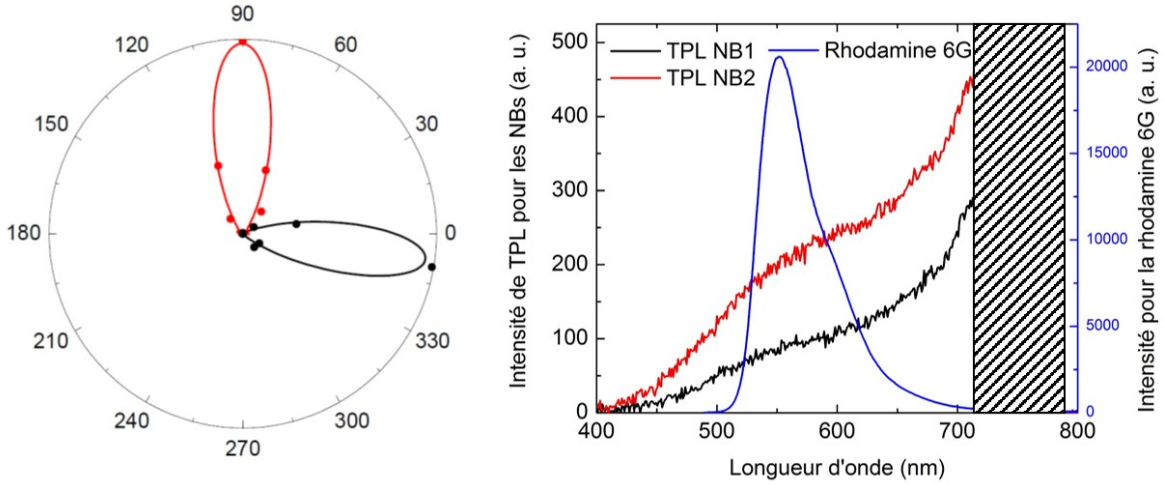


Figure 8.13 – Diagramme en représentation polaire de l'intensité de TPL de deux NBs photopolymérisés en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident (à gauche). Spectre de luminescence des mêmes NBs superposés à celui de la rhodamine 6G en solution (à droite).

Le diagramme en représentation polaire de l'intensité de luminescence avec la polarisation du laser incident, met en évidence que la dépendance est plus marquée que pour des NBs non-photopolymérisés ($I_{TPL} \propto \cos^4$). En effet ici les dépendances suivantes sont enregistrées :

$$I_{TPL}^{rouge} \propto \cos^{16}\theta \qquad et \qquad I_{TPL}^{noir} \propto \cos^{20}\theta \tag{8.7}$$

Une dépendance forte de l'intensité, supérieure à l'ordre 2, a été obtenue dans une majorité de cas. Cette dépendance est difficilement compréhensible. L'étude de l'influence de la longueur d'onde incidente sur la TPL a mis en évidence un maximum de signal correspondant à la longueur d'onde de résonance de leur plasmon longitudinal.

Une fois les conditions de résonances trouvées. L'intensité maximum de TPL a été relevée pour chacun de ces NBs à une puissance incidente de 20 µW. Les NBs photopolymérisés ont un maximum de TPL de 3 000 cps/sec (contre 3 400 cps/sec pour les non-photopolymérisés). Aucune exaltation de signal n'est observée.

Les spectres enregistrés ne montrent aucun effet lié à la présence de la rhodamine 6G. Cependant, il est difficile de séparer une éventuelle contribution de la rhodamine 6G de l'émission TPL des NBs. Pour attribuer ce signal aux plasmons ou aux fluorophores, des temps de vie ont été mesurés. Le temps de vie de la rhodamine en solution est de quelques nanosecondes, tandis que le temps de relaxation du plasmon n'est pas mesurable par nos détecteurs. Aucune durée de vie supérieure à la fonction appareil (100 ps) n'a pu être mesurée. Seul le signal de l'or est observé. Cette absence de signal de la rhodamine peut se traduire par :

- une absence de photopolymère (et de fluorophore). La longueur d'onde de résonance des NBs photopolymérisés étant similaire à celle relevée sur des NBs non-photopolymérisés et au vu du maximum de TPL déterminé renforcent cette hypothèse. En effet, la présence de photopolymère changerait l'indice effectif du milieu environnant le NB, ce qui aurait pour effet de décaler la longueur d'onde de résonance.
- un nombre restreint de molécules. Leur signal serait alors non-mesurable par rapport à celui de l'or. En effet, un NB étant équivalent à plus d'un million de molécules de fluorescéine, si une centaine de molécules sont présentes, il faudrait une exaltation locale de 100 pour donner lieu à un signal mesurable.
- un *quenching* du fluorophore par le NB d'or.
- une dégradation photochimique (blanchiment) du fluorophore.

En conclusion, cette étude met en évidence que la photopolymérisation est un processus complexe et qui, dans ce cas précis, a été assez aléatoire. Ni l'étude en topographie ni l'étude optique n'ont permis de mettre en évidence la présence du fluorophore, seule la luminescence du NB d'or est observée. La photopolymérisation de ces NBs a donc été abandonnée aux profits d'autres nanostructures, lithographiées et plus grandes donc plus faciles à observer, pour lesquelles le processus a été mis en œuvre avec succès par le passé.

8.2.2 Disques lithographiés

Des disques lithographiés, réalisés et photopolymérisés par X. Zhou au LNIO à l'UTT de Troyes, ont été caractérisés en luminescence à un photon (par X. Zhou) et à deux photons (par moi même au LEPO). Ces disques lithographiés ont été réalisés par lithographie électronique sur substrat d'ITO. Ici, ce sont des boites quantiques (QDs) qui servent de fluorophore dans le photopolymère. Ces disques ont été photopolymérisés localement, avec deux solutions différentes pour deux polarisations différentes (voir figure 8.14). Les deux solutions contenaient de l'Irgacure 819 à 1 % de masse (photo-amorceur permettant d'initier la polymérisation dans l'IR) et des QDs greffés au PETIA à 99 % en masse (fluorophore). Ces

disques ont un diamètre d'environ 90 nm. La photopolymérisation s'est faite avec une longueur d'onde incidente de 730 nm pour une dose incidente correspondant à 60 % de la dose seuil. Cette longueur d'onde correspond à la résonance plasmonique pour les disques d'or dans un milieu d'indice environnant 1,48 (indice de la solution photopolymérisable). Un schéma de la structure réalisée est présenté en figure 8.14.

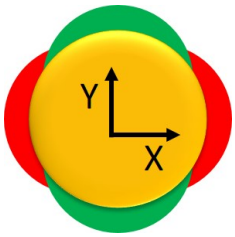


Figure 8.14 – Représentation schématique d'un disque d'or photopolymérisé.

Des QDs émettant à 510 nm et 620 nm ont été greffés successivement via les exaltations de champs respectivement selon la direction de polarisation Y et X. Des lobes "verts" (contenant des QDs à 510 nm) sont donc observés verticalement, et des lobes "rouges" (contenant des QDs à 620 nm) horizontalement.

Résultats obtenus à un photon

Une étude de ces structures en luminescence à un photon à été réalisée par X. Zhou. Un faisceau incident d'une longueur d'onde de 405 nm a été utilisé pour les caractérisations optiques de façon à pouvoir exciter à la fois les QDs à 510 nm et à 620 nm. L'article suivant [263] décrit en détail les résultats obtenus. Les principales figures sont présentées en figure 8.15.

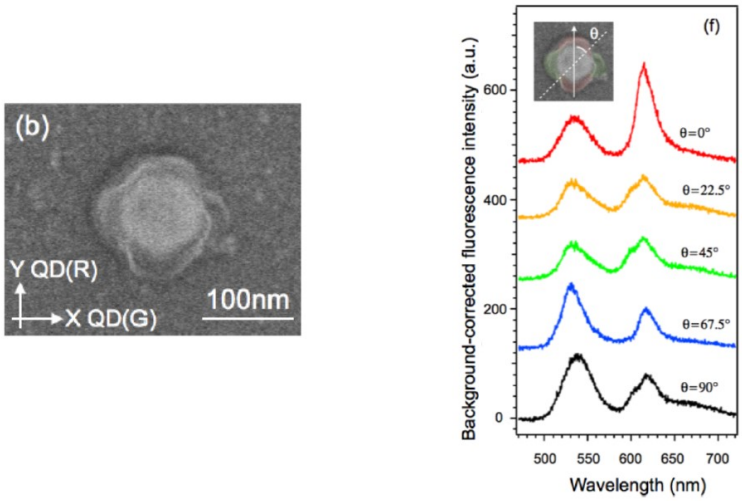


Figure 8.15 – Image MEB d'un disque photopolymérisé (à gauche). Spectres de fluorescence en fonction de l'angle de polarisation du faisceau incident pour un disque d'or photopolymérisé (à droite). Adaptée de [263].

Une image MEB d'un disque d'or photopolymérisé met clairement en évidence la présence

de polymère dans les lobes de champ et valide la représentation schématique de la figure 8.14 (les axes sont ici inversés). L'étude spectrale réalisée en variant la polarisation incidente souligne l'accordabilité d'une telle structure. En effet, même si les deux "couleurs" sont présentes sur tous les spectres, l'émission dans le rouge est maximale pour une polarisation le long de l'axe correspondant au rouge ; le même phénomène est observé pour le vert. Cependant, la nanoparticule étant excitée à 405 nm, l'énergie d'excitation est supérieure à celle nécessaire à l'excitation du plasmon seul et des QDs seuls.

Cet échantillon présente donc des nanosources hybrides accordables en fonction de la polarisation du faisceau incident. Des caractérisations complémentaire en luminescence à deux photons, sur le même échantillon ont été réalisées dans notre laboratoire, afin d'approfondir les effets observés. La longueur d'onde de 800 nm permet d'exciter préférentiellement le plasmon. La variation des émissions devraient être encore plus marquée en luminescence à deux photons car l'intensité de fluorescence est quadratique avec l'intensité locale.

Caractérisation à deux photons

L'échantillon a été caractérisé en utilisant le montage expérimental permettant la corrélation des images en topographie et en luminescence. Une vue globale de l'échantillon est exposée en figure 8.16. Le diamètre des disques augmente de 10 nm à chaque colonne en se déplaçant vers la droite, le plus petit disque ayant un diamètre de 60 nm (à l'extrémité gauche de l'image). Les disques à l'intérieur de chaque colonne, sont eux théoriquement identiques. Des variations sont possibles, liées au processus de lithographie électronique. Toutes les structures n'ont pas été photopolymérisées, seules les 4 premières lignes, encadrées de tirets jaunes, le sont. Les orientations X et Y ainsi que la position des lobes sont celles schématisées en figure 8.14. Un rappel de la position des lobes est présent sur au moins une image par page. Ces lobes ont toujours la même orientation pour toutes les images réalisées.

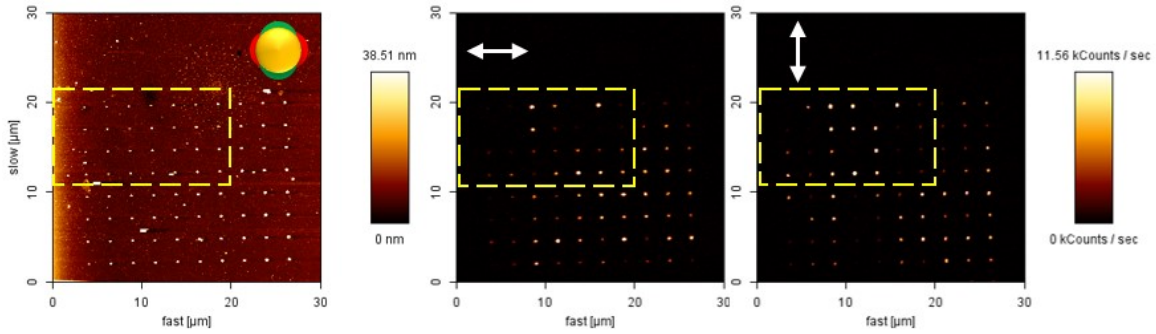


Figure 8.16 – Images corrélées en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence pour des polarisations orthogonales (X au centre et Y à droite) réalisée pour une puissance incidente $P = 20$ µW à $\lambda = 800$ nm.

Une image en topographie a été réalisée ainsi que deux images en luminescence pour des polarisations orthogonales selon les axes X et Y. Une forte variation de signal est observée d'une particule à l'autre et d'une polarisation à l'autre, comme le montre la figure 8.16. Dans le cas de disques, le signal de luminescence devrait être indépendant de la polarisation du faisceau incident. Cependant, les lobes photopolymérisés, s'ils ne sont pas parfaitement identiques,

peuvent briser l'isotropie de la nanoparticule et donner lieu à d'éventuelles variations de signal. Même à l'intérieur d'une même colonne qui devrait comporter des objets théoriquement tous identiques, le signal n'est pas homogène pour une même polarisation incidente. Ce phénomène est dû au processus de lithographie qui ne permet pas de contrôler la forme exacte, ni les rugosités des objets finalement réalisés. D'une NP à l'autre, des variations des résonances plasmoniques et des exaltations locales de champ liées à la présence plus ou moins importante de rugosités sont possibles. Un balayage à plus petite échelle, en luminescence seule a été effectué sur la zone encadrée en tirets jaunes. Il est présenté en figure 8.17.

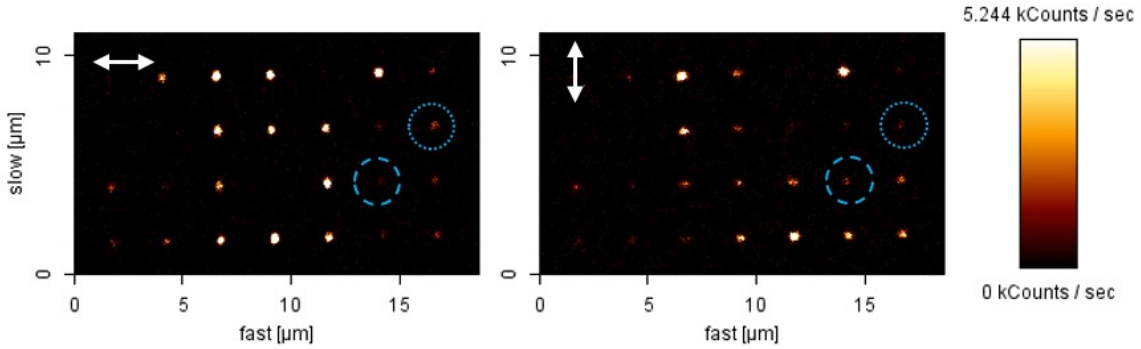


Figure 8.17 – Images en intensité de luminescence pour un ensemble de disques pour des polarisations orthogonales réalisées à $P = 20$ µW et à $\lambda = 800$ nm.

Une étude systématique a été réalisée sur plus d'une dizaine de disques photopolymérisés. Un spectre et un temps de vie ont été enregistrés de manière systématique pour les deux polarisations incidentes. Les résultats obtenus pour deux disques C2 et C3 respectivement entourés de points bleus et tirets bleus, vont être présentés en détail. Tout d'abord, des images en topographie à petite échelle ont été réalisées et sont présentées en figure 8.18.

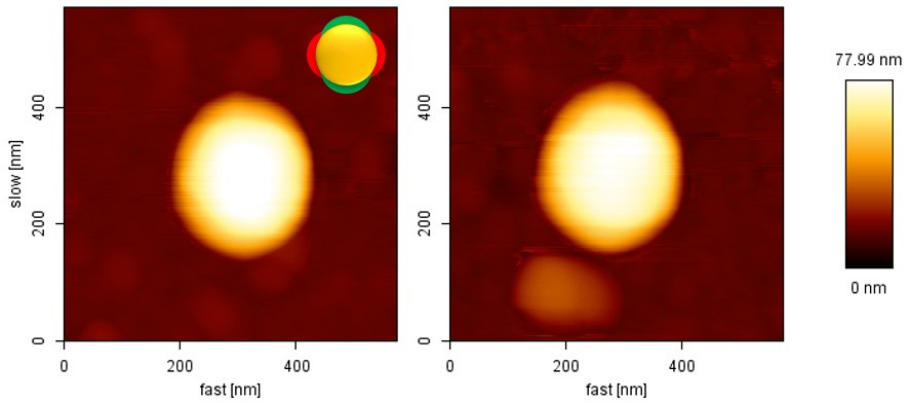


Figure 8.18 – Images en topographie des disques photopolymérisés C2 (à gauche) et C3 (à droite). La photopolymérisation attendue est représentée en haut à droite de l'image de gauche.

On observe sur ces images deux disques, aucun polymère n'est discernable, même sur les

coupes exposées en figure 8.19.

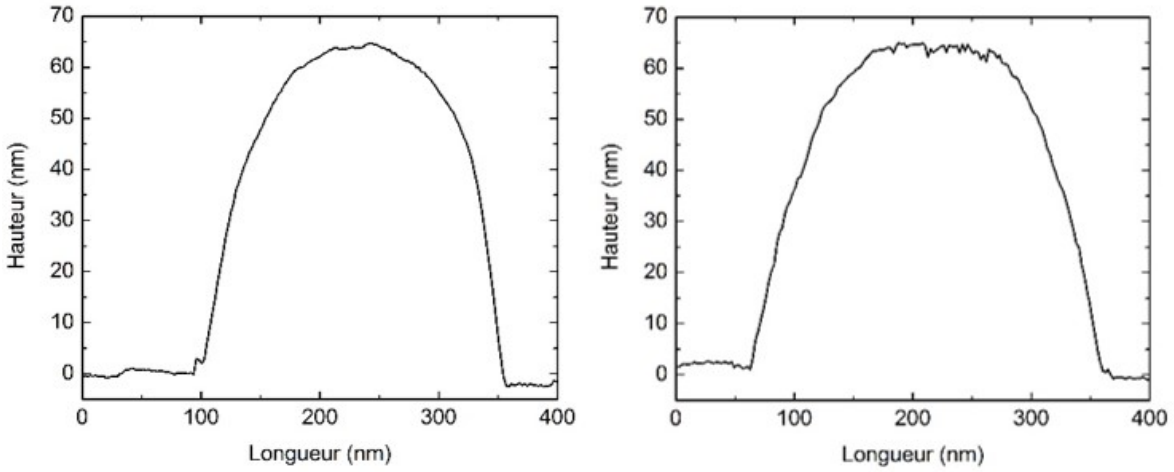


Figure 8.19 – Coupe verticale (à gauche) et horizontale (à droite) de l'image en topographie du disque C3.

La non-observation de photopolymère autour du disque peut avoir deux origines : soit, étant donnée la taille du disque et la convolution par la pointe, il est impossible de résoudre et donc de déterminer la présence ou non de photopolymère, soit il n'y a pas de photopolymère autour du disque.

Une étude optique a été réalisée sur ces deux structures. Pour rappel, le polymère rouge est selon X et le vert selon Y, voir figure 8.14. Les spectres obtenus sont présentés en figure 8.20.

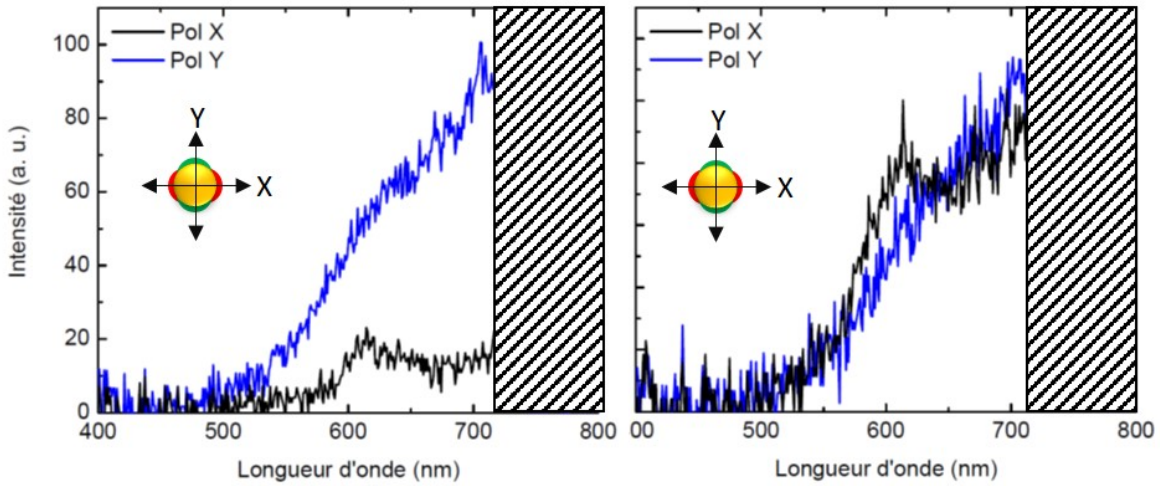


Figure 8.20 – Spectres de luminescence des disques photopolymérisés C2 (à gauche) et C3 (à droite) pour deux polarisations X et Y réalisées à $P = 20$ µW et à $\lambda = 800$ nm.

Comme lors de l'étude à un photon, on s'attendrait à des spectres présentant les pics attendus à 510 nm selon Y et 620 nm selon X. Or ici, les deux disques présentent un spectre

assez large, correspondant à la TPL de l'or. Dans le cas du disque C2, les deux spectres ne sont pas au même niveau, leurs intensités enregistrées au CPM diffèrent d'un facteur 4. La TPL dépendant des modes de plasmon des objets considérés, la différence de signal observée semble indiquer un objet assez anisotrope. Dans la cas du spectre réalisé en polarisation X un pic centré vers 620 nm est observé. Quant au spectre réalisé en polarisation Y, aucun pic lié aux QDs n'est observé. Seul un léger épaulement est discernable vers 640 nm. Dans le cas du disque C3, les deux spectres présentent un niveau de signal équivalent. Un pic est observé à 640 nm, pour une polarisation selon X. Aucun pic, ni épaulement n'est visible dans le cas d'une polarisation incidente selon Y. Dans les deux cas, le signal mesuré correspond principalement à la TPL de l'or.

Dans les deux cas de polarisation et pour les deux disques, les durées de vie sont inférieures à la fonction appareil. Ces résultats confirment que le signal observé provient uniquement de la TPL de l'or.

Sur la dizaine de disques étudiés, aucun n'a présenté de durée de vie supérieure à la fonction appareil ou de spectre ayant un pic vers 510 nm. La plupart des disques (70 %) ont répondu comme C2 et C3. Certains ne présentaient aucun pic lié aux QDs, d'autres présentaient des pics à 620 nm dans les deux cas de polarisation et d'autres encore présentaient un pic à 620 nm uniquement en polarisation Y. Ces autres cas rendent compte : soit d'une forte dispersion des disques lithographiés, soit d'une forte dispersion des structures effectivement réalisées via la technique de nanophotopolymérisation.

Conclusion

Au vu de la diversité des résultats obtenus en luminescence à deux photons, il est difficile de conclure de façon claire. En effet, il est difficile de faire la différence spectralement entre la luminescence de la structure d'or qui est très forte et celle d'éventuels QDs à deux photons.

Au vu des signaux observés, le signal attendu du photopolymère a été estimé, en tenant compte des propriétés d'émission à deux photons des QDs utilisés (voir annexe J). Sachant qu'un QD a une taille d'environ 7 nm et le polymère présent autour du disque n'excède pas 20 nm de long, au mieux quelques QDs sont piégés dans le polymère (1 seul théoriquement). En luminescence à deux photons, le signal de quelques QDs sera donc indétectable (inférieur à 1 cp/sec) au milieu du signal de TPL de l'or.

Afin de pouvoir détecter le signal de ces QDs, il est nécessaire de les coupler à des nanostructures donnant lieu à de plus fortes exaltations locales de champ, comme des dimères, afin d'augmenter le taux d'excitation. La longueur d'onde de résonance serait également en meilleur adéquation avec celle de résonance de dimères. Enfin la réalisation d'images corrélées en topographie et en luminescence à un ou deux photons, donnerait la possibilité d'observer plus facilement les QDs sans qu'ils soient masqués par la TPL de l'or.

8.2.3 Dimères lithographiés

Des dimères d'or, réalisés et photopolymérisés par A. S. Bisht au LNIO à l'UTT de Troyes, ont été étudiés en luminescence à un et deux photons. Afin de vérifier que ces structures sont le siège de fortes exaltations locales de champ, une étude théorique a été réalisée. Ensuite, les

structures photopolymérisées ont été étudiées en luminescence à un et deux photons.

Etude théorique

Une étude théorique des propriétés plasmoniques de ces dimères “nus” a été réalisée par S. Mitiche (LEPO) en utilisant la méthode BEM via le modèle précodé Matlab. La structure simulée est composée de deux cylindres d'or posés sur un substrat de verre. Les cylindres ont un diamètre de 100 nm, une hauteur de 50 nm et sont espacés de 20 nm. Les structures simulées correspondent aux structures étudiées expérimentalement.

Tout d'abord, les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction ont été simulées dans les deux cas de polarisation (selon l'axe du dimère X et orthogonalement Y) ainsi que selon deux indices de milieu environnant (1 pour le vide et 1,5 correspondant à l'indice de la solution photopolymérisable). Les figures représentant les sections efficaces pour le premier cas sont présentées en figure 8.21.

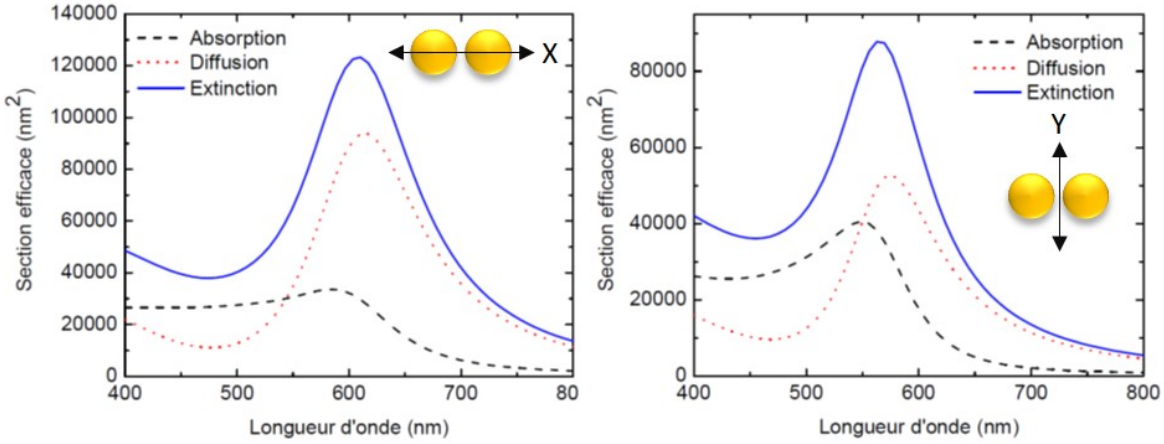


Figure 8.21 – Sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction pour le dimère d'or posé sur substrat de verre dans le vide (n = 1), pour une polarisation selon X correspondant à l'axe du dimère (à gauche) et selon Y perpendiculairement à l'axe du dimère (à droite).

Les structures ayant une taille conséquente, de l'ordre de la centaine de nanomètres, la section efficace de diffusion est largement supérieure à la section efficace d'absorption. Les résonances pour l'absorption ou la diffusion sont décalées. Dans le cas des sections efficaces d'extinction, un maximum est obtenu à une longueur d'onde de 610 nm pour une polarisation X, ce qui indique que les disques sont couplés. Elle est de 564 nm pour une polarisation Y, cette résonance est proche de celle d'un disque seul.

Lors de la photopolymérisation, les structures sont recouvertes de solution photopolymérisable, d'indice environ 1,5. Afin d'évaluer les propriétés plasmoniques du dimère dans ces conditions, les sections efficaces ont été simulées pour la cas d'un indice environnant de 1,5, et sont présentées en figure 8.22.

Comme attendu, au vu de l'augmentation de l'indice du milieu environnant, un décalage vers le rouge des résonances est observé. Dans les deux cas de polarisation, une diminution

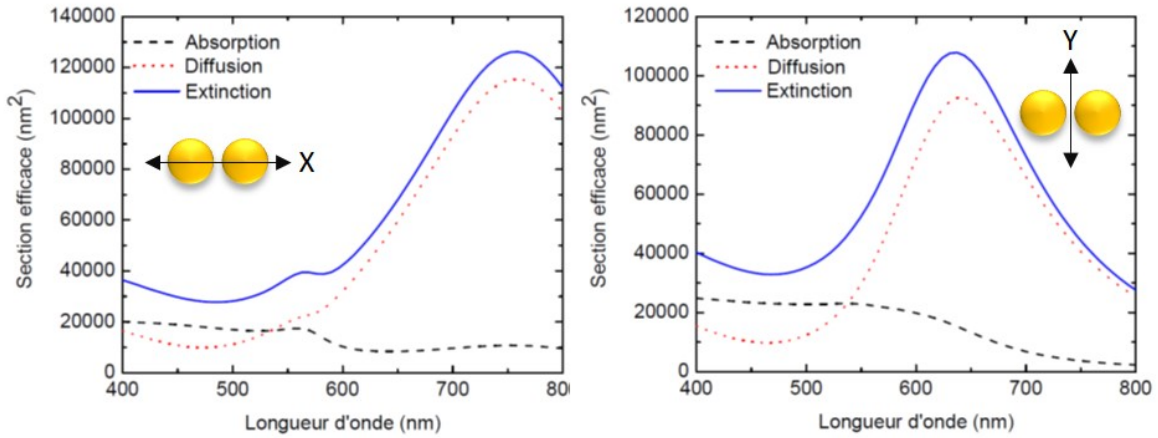


Figure 8.22 – Sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction pour le dimère d'or posé sur substrat de verre dans un milieu d'indice n = 1,5, pour une polarisation selon X correspondant à l'axe du dimère (à gauche) et selon Y perpendiculairement à l'axe du dimère (à droite).

de la section efficace d'absorption est observée en comparaison à celle simulée pour un indice environnant de 1. Les maxima d'extinction sont obtenus à une longueur d'onde de 758 nm pour une polarisation selon X et de 640 nm selon Y. Un décalage vers le rouge de 148 nm pour une polarisation selon X et de 76 nm pour une polarisation selon Y sont observés. La photopolymérisation a été effectuée expérimentalement à une longueur d'onde 730 nm, cette longueur d'onde est proche de la longueur d'onde optimale de résonance de la structure dans le cas d'une polarisation incidente selon X.

Enfin, une cartographie de champ a été simulée aux longueurs d'onde de résonance correspondant à chacune des deux polarisations. Deux coupes du champ sont présentées en figure 8.23.

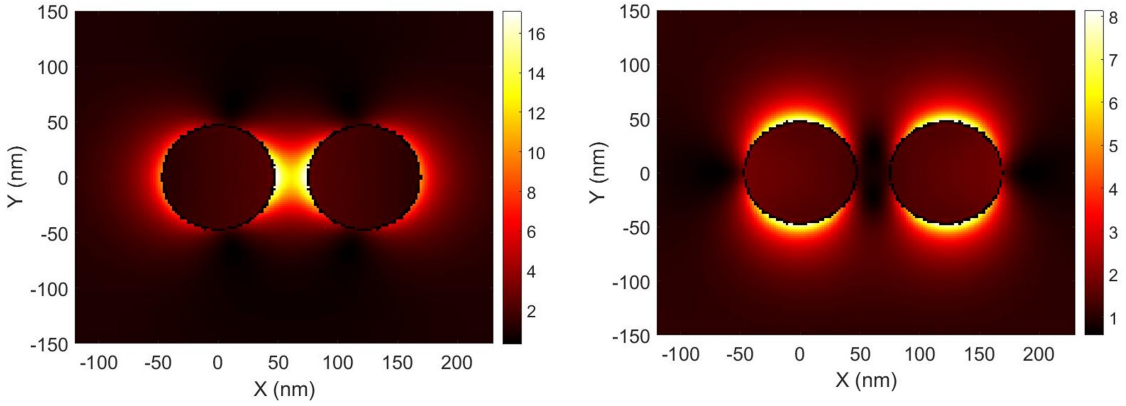


Figure 8.23 – Cartographie en coupe du champ E à la longueur d'onde de résonance pour une polarisation selon X (à gauche) et selon Y (à droite).

Dans le cas correspondant à la polarisation X, une exaltation locale de champ de 16 est

obtenu à l'entrefer. Dans le cas correspondant à la polarisation Y, on observe peu de couplage comme attendu. L'exaltation de champ d'environ 7 correspond à celle d'un disque seul, pour chacun des disques du dimère. En comparaison au cas des disques précédemment considérés, les exaltations locales de champ de ces structures couplées devraient a priori donner lieu à des lobes de photopolymère de plus grande taille. Il devrait y avoir plus de QDs à proximité des structures et une excitation plus forte via l'exaltation de champ. Le signal des QDs devrait alors être plus facilement observé. Au vu des ces cartographies de champ et des propriétés de la photopolymérisation, l'objet hybride attendu est représenté en figure 8.24.

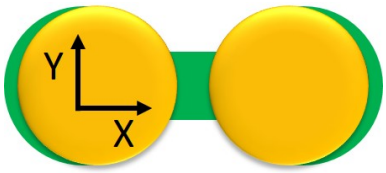


Figure 8.24 – Représentation schématique d'un dimère d'or avec le photopolymère attendu en vert. Une épaisseur plus importante de photopolymère est attendue au centre au vu de la plus grande exaltation locale de champ.

Étude expérimentale de dimères neufs

Les dimères ont été réalisés par lithographie électronique sur substrat de verre. Les disques étudiés font 50 nm de haut et 100 nm de diamètre. Leur entrefer est de 20 nm. Une première étape a consisté à caractériser les propriétés de luminescence de ces dimères "nus" ou neufs. Aucun signal de luminescence n'a été observé dans le cas d'une excitation à un photon à 400 nm. L'étude à en luminescence à deux photons a été menée ensuite. La figure 8.25 présente des images d'un réseau de dimères, acquises simultanément en topographie et en TPL dans le cas de deux polarisations orthogonales. Cette étude à été réalisée à une puissance incidente de 80 µW, soit 4 fois plus élevée que celle utilisée pour les NBs. Aucun signal n'est mesurable pour des puissances plus faibles. J'ai préalablement vérifié que la puissance utilisée ne modifiait pas les structures.

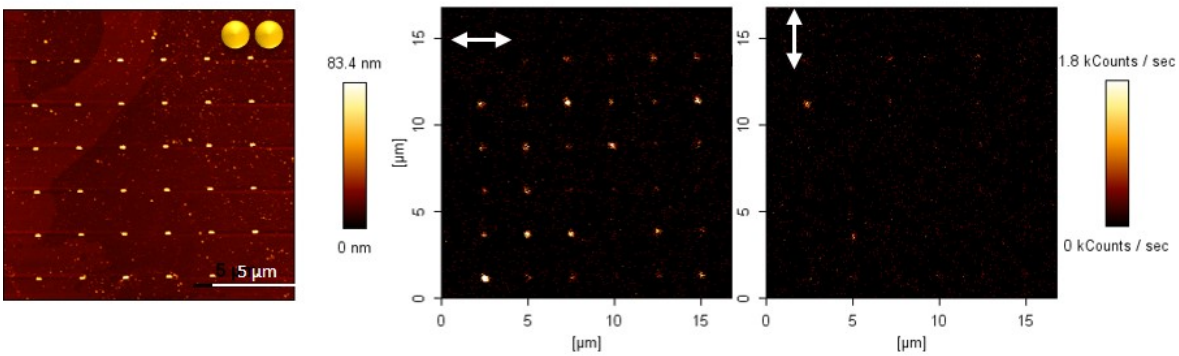


Figure 8.25 – Images corrélées en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence pour des polarisations orthogonales (centre et à droite) à $P = 80$ µW et $\lambda = 770$ nm.

Chaque point lumineux sur les deux images en luminescence au centre et à droite, correspond à un dimère, comme le montre l'image corrélée en topographie et en intensité en figure 8.25. Une émission bien plus faible est enregistrée dans le cas d'une polarisation Y, perpendiculaire à l'axe du dimère (image de droite), ce qui est en bon accord avec les simulations préalablement réalisées. Les dimères étant tous identiques, il était assez inattendu d'observer une émission si hétérogène pour une même polarisation. Cependant, la même observation d'hétérogénéité du signal a été faite dans la cas des disques d'or lithographiés (voir section 8.2.2). Un balayage à petite échelle sur 9 structures a été réalisé, et est présenté en figure 8.26.

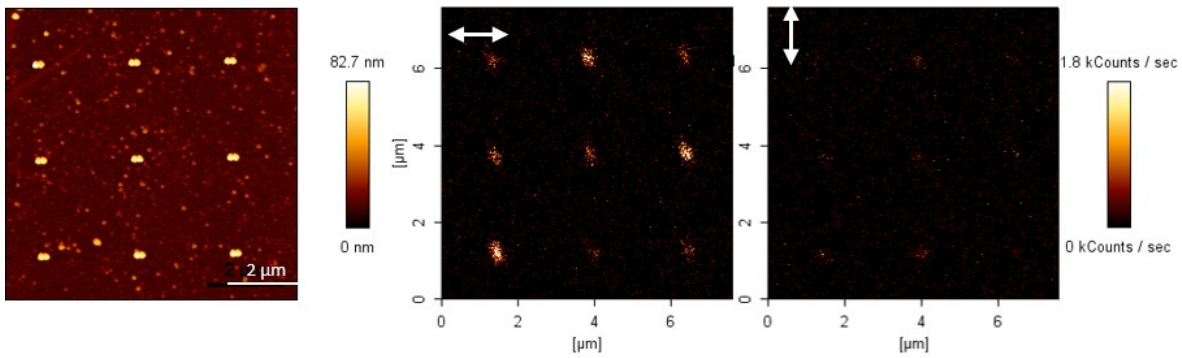


Figure 8.26 – Images corrélées en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence pour des polarisations orthogonales (centre et à droite) à $P = 80$ µW et $\lambda = 770$ nm.

Une forte variation de signal, de plus d'un facteur 5 est enregistrée pour certains dimères pour une polarisation selon X. Comme précédemment, les dimères émettent moins de signal pour une polarisation selon Y. Quatre dimères de cet échantillon ont été caractérisés à l'échelle unique. Sur ces quatre dimères, trois ont présentés des résultats similaires. Le quatrième présentait un défaut de structure (présence d'un résidu d'or en plus, collé au dimère). Deux images en topographie, en figure 8.27, exposent un balayage AFM à petite échelle.

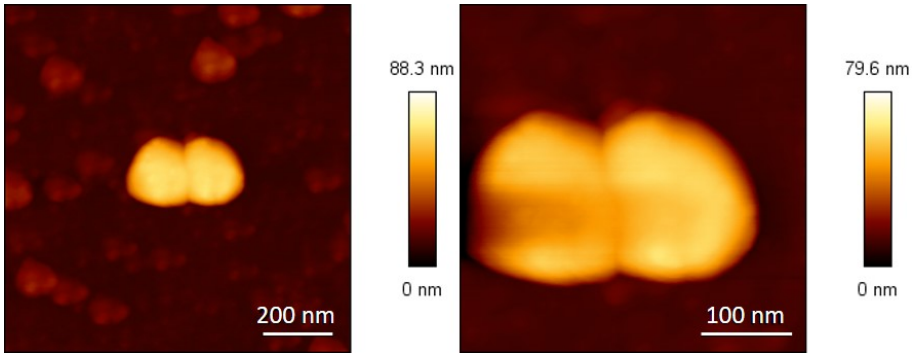


Figure 8.27 – Images en topographie de deux dimères neufs.

L'entrefer, de 20 nm, n'a pas pu être résolu. ce qui est le cas pour toutes les images à petite échelle réalisées sur ces structures. La pointe, classique, utilisée n'était certainement pas assez fine pour résoudre l'entrefer (voir annexe D.1).

L'étude à deux photons a mis en évidence une résonance des dimères vers 780 nm dans le cas d'une polarisation selon X, ce qui est en bon accord avec les simulations BEM où la résonance se situait vers 758 nm. L'influence de la longueur d'onde sur la TPL dans le cas d'une polarisation selon Y, n'a pas été réalisée. La dépendance du signal émis en fonction de la polarisation incidente suit la dépendance attendue pour un objet dipolaire dans seulement $\frac{1}{3}$ des cas, confirmant l'existence de disparités d'une structure à l'autre. Un maximum de signal a toujours été observé pour une polarisation le long du dimère. Les niveaux de signal montrent une certaine hétérogénéité (variation de plus de 50 %). Les niveaux moyens de signal enregistrés pour les deux polarisations à $\lambda = 780$ nm et $P = 80$ µW sont :

- $I_{TPL} = 1\ 100$ cps/sec pour la polarisation selon X.
- $I_{TPL} = 20$ cps/sec pour la polarisation selon Y.

Les spectres de luminescence à deux photons des dimères sont présentés à gauche de la figure 8.28.

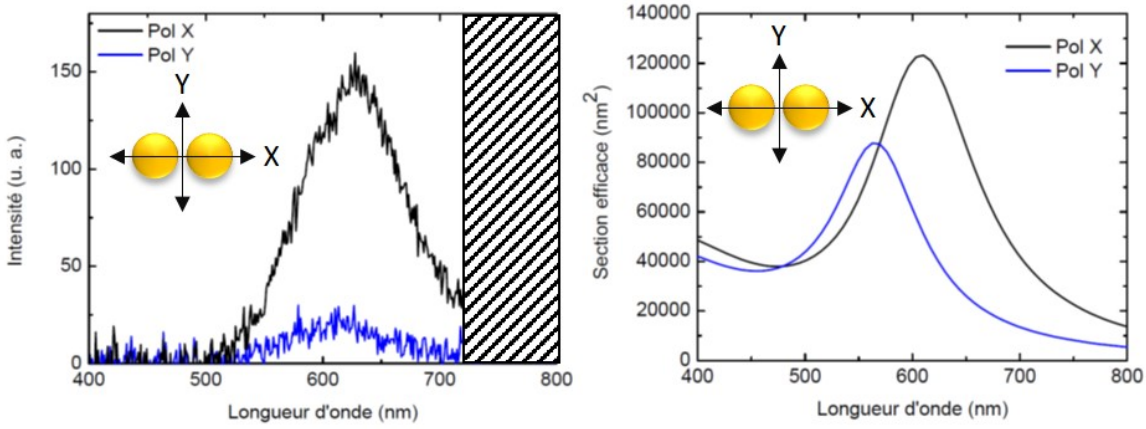


Figure 8.28 – Spectres de luminescence d'un dimère neuf (à gauche). Sections efficaces d'extinctions calculées via la méthode BEM (à droite).

Ces spectres présentent un maximum à 620 nm. Au vu des simulations réalisées, rappelées à droite de la figure 8.28, ce signal, d'émission présente un maximum à une longueur d'onde correspondant au maximum de la section efficace d'extinction. Le signal vient donc de la relaxation du mode de plasmon, comme dans le cas des NBs.

Étude expérimentale de dimères exposés et non-exposés

Les dimères dits exposés et non-exposés ont tous été immergés dans la solution photopolymérisable. Seuls les dimères dits exposés ont été éclairés via le laser pour réaliser la photopolymérisation. La solution photopolymérisable utilisée contenait 1 % en masse d'irgacure 819 et 99 % en masse de QDs émettant à 510 nm et greffés au PETIA. La photopolymérisation a été effectuée pour une polarisation selon l'axe X et à une longueur d'onde incidente de 730 nm (donc proche de la résonance plasmon des simulations BEM) à une puissance correspondant à 60 % de la dose seuil. Les dimères dits non-exposés ne sont a priori pas fonctionnalisés.

Cependant, l'immersion dans la solution photopolymérsable est susceptible d'avoir laissé des résidus même après rinçage.

En figure 8.29, des images corrélées en topographie et en luminescence à un photon pour des polarisations orthogonales permettent d'avoir une vue d'ensemble de l'échantillon étudié. Seuls 8 dimères, encadrés par des tirets bleus, ont été localement photopolymérisés. En topographie, ces dimères présentent des amas à proximité (points blanc plus grand que les dimères, signalés par des flèches blanches sur l'image en topographie). Ces dimères semblent donner lieu à un signal de luminescence. Par contre celui-ci ne varie pas en fonction de la polarisation incidente. Son origine est également incertaine : elle semble venir des amas, qui seraient alors des résidus de solution contenant des QDs plus que des dimères eux-mêmes.

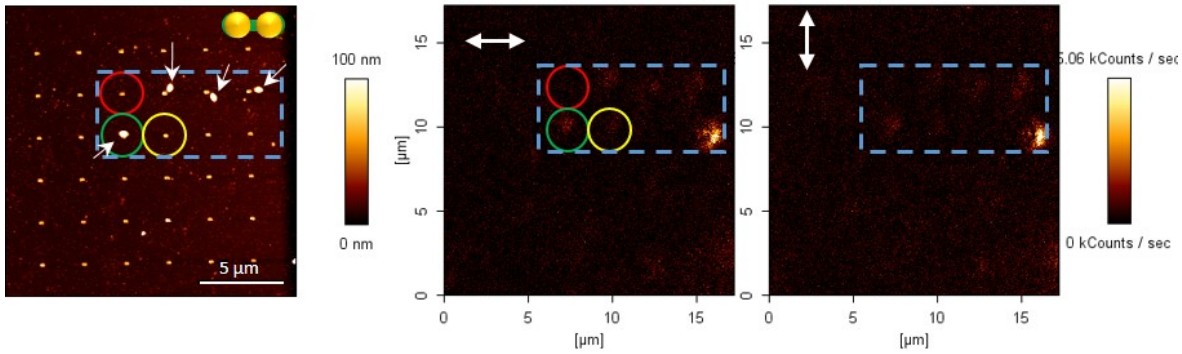


Figure 8.29 – Images corrélées en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence pour des polarisations orthogonales (centre et à droite) à $P = 0{,}4$ µW et $\lambda = 400$ nm.

Trois dimères sont entourés en rouge, vert et jaune. Leurs caractéristiques optiques à l'échelle unique seront présentées par la suite. Afin d'observer plus en détail l'origine du signal, un balayage à plus petite échelle sur ces 8 structures a été enregistré. Il est présenté en figure 8.30.

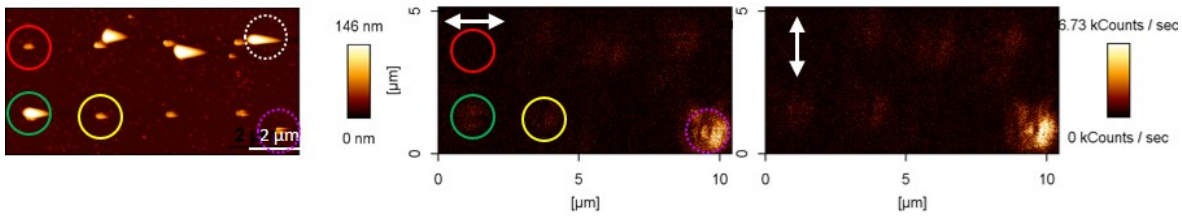


Figure 8.30 – Images corrélées en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence pour des polarisations orthogonales (centre et à droite) à $P = 0{,}4$ µW et $\lambda = 400$ nm.

Sur l'image en topographie, les quatre plots de polymère sont clairement visibles (l'un d'eux est entouré en pointillés blancs) et sont mal résolu par l'AFM à cause d'une vitesse de balayage trop élevée (d'où leur forme étirée). Les images pourraient être mieux résolues à condition de dilater le faisceau avant son entrée dans l'objectif et d'optimiser son homogénéité. Le signal de luminescence varie peu ou pas avec la polarisation et provient bien de ces 8 structures. Un amas de QDs en bas à droite (entouré en pointillés rose) de l'image en topograhie est à la source de l'important signal présent en bas à droite des images en intensité de luminescence.

Au vu de la dose incidente de 60 % utilisée pour la photopolymérisation, le polymère n'aurait pas dû pouvoir se greffer directement sur l'échantillon mais uniquement là où les exaltations de champ étaient suffisantes (dans l'entrefer et sur les extrémités du dimère). Il est intéressant de noter que le maximum de signal enregistré provient d'un amas (entouré en tirets roses) beaucoup plus petit que les plots de résidu eux-mêmes (dont l'un est entouré en tirets blancs). En conclusion, au vu des images réalisées, les plots de photopolymère ne sont pas couplés aux dimères d'or, pointant un problème de réglage du laser lors de l'étape de photopolymérisation.

La même zone a été observée en luminescence à deux photons afin de pouvoir comparer avec la luminescence à un photon. Les images sont présentées en figure 8.31.

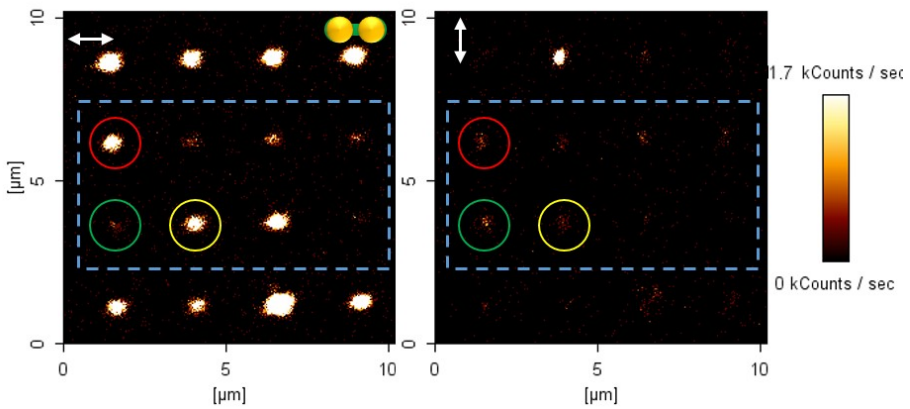


Figure 8.31 – Images en intensité de luminescence pour des polarisations orthogonales à $P = 20$ µW et $\lambda = 780$ nm.

Les dimères photopolymérisés sont sur les deuxième et troisième lignes (à l'intérieur du cadre en tirets bleus). Une forte variation du signal entre les deux polarisations est mise en évidence, ce qui est attendu au vu de la forte anisotropie des dimères hybrides a priori réalisés. Deux lignes, correspondant à celles photopolymérisées, présentent des intensités hétérogènes. Le taux de photopolymérisation et donc le nombre de QDs est certainement plus ou moins important d'un dimère à l'autre. La première et quatrième ligne (dimères non-exposés) présentent des intensités bien supérieures aux deux lignes photopolymérisées. La question de l'origine du signal, venant de l'or ou des QDs, se pose. Afin d'y répondre, une étude à l'échelle unique à été réalisée.

Enfin, en comparaison avec les dimères neufs précédents, une puissance 4 fois inférieure a été utilisée ici pour observer un signal comparable. Le signal de TPL est très dépendant des conditions d'excitation. Les structures neuves étudiées étaient surement légèrement différentes ou avaient une rugosité différente.

Étude approfondie à l'échelle de dimères uniques

Les trois dimères exposés, repérés par des cercles rouge, jaune et vert sur la figure 8.31, ainsi qu'un dimère non-exposé, ont été étudiés à l'échelle unique en luminescence à un et deux photons. Des études optiques en variant la polarisation du faisceau incident et la longueur d'onde incidente ainsi que des études spectrales et en durée de vie de luminescence ont été

réalisées. Une étude topographique a aussi été réalisée via l'AFM. Les images sont présentées en figure 8.32. La structure attendue ainsi que les axes X et Y sont rappelés sur l'image centrale.

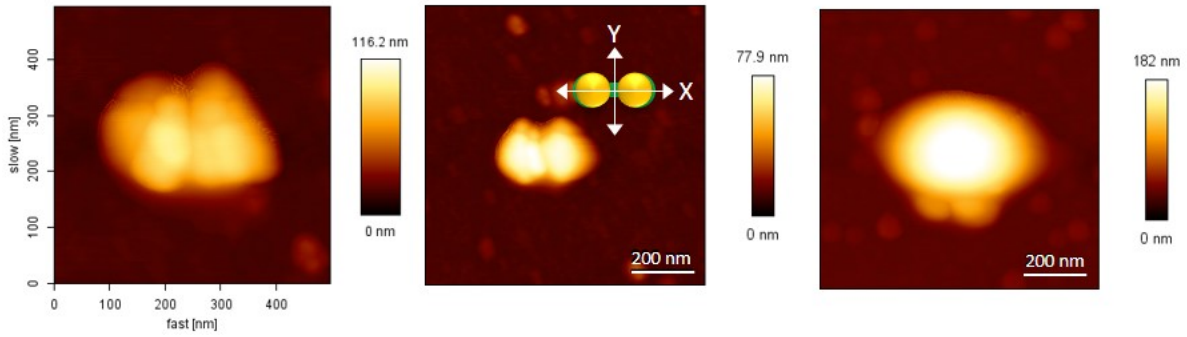


Figure 8.32 – Images en topographie des dimères entourés en jaune (à gauche), en rouge (au centre) et en vert (à droite) sur la figure 8.31.

Sur les deux images (à gauche et au centre) représentant les dimères entourés de jaune et vert, aucun plot de polymère autour du dimère n'est clairement mis en évidence. Il est difficile de savoir si le fait de ne pas observer l'entrefer est dû à la présence de polymère conjointement à ce qui est attendu de la photopolymérisation ou dû à un problème d'imagerie, la pointe de l'AFM ne pouvant pas résoudre les 20 nm d'entrefer et encore moins une extension de polymère nanométrique. À noter que ces images ne diffèrent pas tellement de celle du dimère neuf en figure 8.27. Pour l'image de droite, on observe un seul objet de taille importante, en comparaison aux deux disques des images précédentes. C'est certainement un gros plot de polymère qui couvre au moins la moitié du dimère dont il semble qu'une partie soit visible à la base du plot de photopolymère.

Etude du dimère entouré en jaune

Une première étude à un photon a été menée. Les intensités de luminescence pour les deux polarisations à $\lambda = 400$ nm et $P = 0{,}4$ µW sont :

- $I_{1PL} = 750$ cps/sec pour la polarisation selon X
- $I_{1PL} = 900$ cps/sec pour la polarisation selon Y

Une émission plus forte est mesurée pour une polarisation perpendiculaire à l'axe du dimère selon Y. Au vu des simulations réalisées, la section efficace d'extinction à 400 nm est plus élevée pour une polarisation selon X. La faible différence de signal entre les deux polarisations révèle a priori un couplage relativement restreint entre les disques réalisés, éventuellement dû à un défaut de fabrication. Les spectres enregistrés pour chacune des polarisations incidentes ainsi que la durée de vie de luminescence sont exposés en figure 8.33. Un décalage du pic de luminescence vers le bleu est observé par rapport au signal des QDs seuls (courbe rouge, échelle de droite). Dans le cas de la polarisation selon Y, le signal présente un double pic : un décalé par rapport au signal des QDs seuls, vers le bleu autour de 505 nm et un centré vers 520 nm. Un des deux pic pourrait être attribué aux QDs, tandis que l'autre proviendrait de l'or. Le temps de vie enregistré est de 7 ns contre 12 ns pour des QDs seuls, signe que les QDs

sont présents mais en partie *quenchés* par le dimère d'or. La mesure de durée de vie indique l'existence d'une seconde contribution correspondant à un temps de relaxation plus grand. Une contribution plus longue est cependant visible.

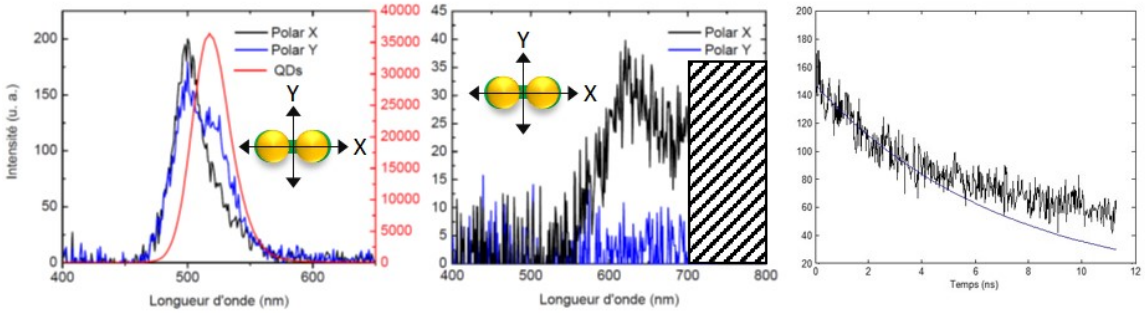


Figure 8.33 – Spectres de luminescence mesurés à un photon, $\lambda = 400$ nm et $P = 0{,}4$ µW, (à gauche) et à deux photons, $\lambda = 780$ nm et $P = 20$ µW, (au centre) ainsi que le temps de vie de luminescence mesuré à un photon du dimère photopolymérisé.

L'étude à deux photons, a mis en évidence une résonance du dimère à 780 nm. L'étude en polarisation a montré un maximum de TPL pour une polarisation le long du dimère. L'intensité de luminescence, comme attendu pour un signal dipolaire, suit la relation suivante :

$$I_{TPL} \propto \cos^4 \theta + cste \tag{8.8}$$

Les intensités de luminescence pour les deux polarisations sont à $\lambda = 780$ nm et $P = 20$ µW :

- $I_{TPL} = 7\ 600$ cps/s pour la polarisation selon X.
- $I_{TPL} = 180$ cps/s pour la polarisation selon Y.

Ces signaux sont totalement différents de ceux observés à un photon. Les spectres enregistrés sont exposés au centre de la figure 8.33. Aucun pic vers 510 nm n'est observé. Le spectre de TPL de ce dimère hybride présente des caractéristiques tout à fait similaires à celles observées dans le cas du dimère "nu" en figure 8.28. Une durée de vie a également été enregistrée. Cependant, étant inférieure à la fonction appareil, elle indique l'absence de contribution des QDs. Le signal provient exclusivement de la TPL de l'or.

Etude du dimère entouré en rouge

Les caractéristiques du dimère rouge sont similaires à celles présentées pour le dimère jaune. Elles sont regroupées dans le tableau récapitulatif en figure 8.36.

Etude du dimère entouré en vert

Une première étude en luminescence à un photon a été menée sur ce dimère. Ce dimère, contrairement au deux autres précédemment étudiés, est recouvert par un plot de polymère de taille beaucoup plus grande comparée à la photopolymérisation locale attendue. Les intensités

de luminescence pour les deux polarisations à $\lambda = 400$ nm et $P = 0{,}4$ µW sont :

- $I_{1PL} = 1\ 100$ cps/sec pour la polarisation selon$X$.
- $I_{1PL} = 500$ cps/sec pour la polarisation selon Y.

Les spectres enregistrés pour chacune des polarisations incidentes ainsi que la durée de vie de luminescence sont exposés en figure 8.34. Le spectre obtenu pour une polarisation X présente un double pic (un à 510 nm et un à 530 nm). Seules les enveloppes de ces spectres sont superposables à celui des QDs en solution (courbe rouge, échelle de droite). La durée de vie, de 12 ns, est égale à celle des QDs mesurée en solution.

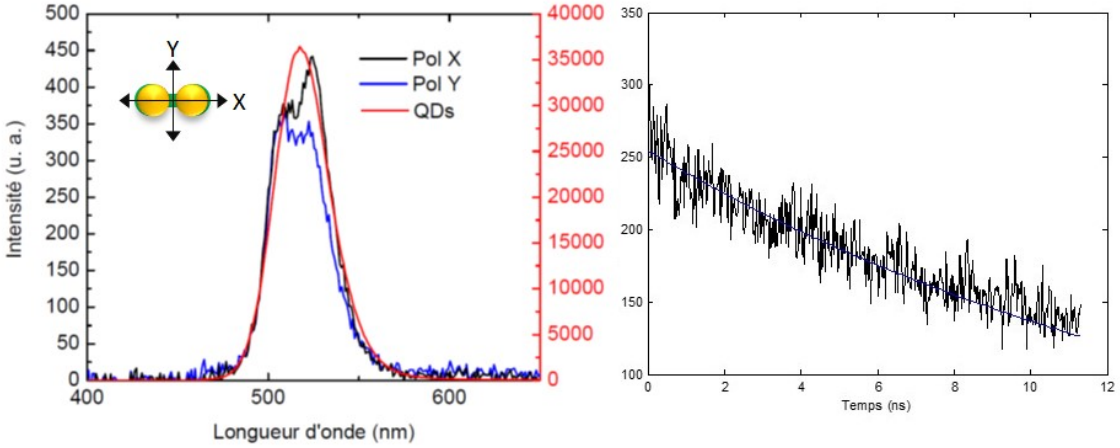


Figure 8.34 – Spectres (à gauche) et temps de vie (à droite) de luminescence mesurée à un photon, $\lambda = 400$ nm et $P = 0{,}4$ µW, du dimère photopolymérisé.

L'étude à deux photons a montré que ce dimère présentait des défauts de structures, un maximum de TPL étant enregistré pour une polarisation de 60° par rapport à l'axe X contre 0° attendu. Aucun signal des QDs n'est observé ni sur les spectres ni sur les durées de vie.

Au vu de l'observation d'un fort signal lié aux QDs, contrairement aux cas des deux dimères précédents, le calcul de l'émission des QDs présents dans le plot a été effectué afin de mettre en évidence un éventuel effet d'exaltation. Le volume du plot de polymère est considéré comme étant un demi ovoïde, son volume est de $V_{plot} = 2{,}07$ x 10^{-2} µm^3. La concentration en QD dans la solution est de 27 000 QDs/µm^3. Il y a donc 560 QDs dans ce plot. À un photon, 1 QD émet 1,6 cps/sec (voir section J.3). L'émission calculée est de $I_{1PL,calc} = 900$ cps/sec. Ce résultat est compris entre le maximum de 1 100 cps/sec et le minimum de 500 cps/sec, enregistrés expérimentalement. L'influence du dimère sur l'émission des QDs est relativement faible et est difficile à quantifier car l'extension de l'exaltation de champ est réduite (une dizaine de nanomètres) et ne peut donc pas s'appliquer sur l'ensemble des QDs présents au sein du plot de polymère.

Etude d'un dimère non-exposé

Afin de pouvoir comparer l'influence de la photopolymérisation sur les dimères, un dimère

non-photopolymérisé mais ayant été immergé dans la solution a été étudié en luminescence à un et deux photons. En topographie, ce dimère ne présente pas de différences visibles avec les précédents (exposés et neuf), voir image à droite de la figure 8.35. Cependant, cela peut être du à un problème de résolution issu de l'extension spatiale de la pointe. Les intensités de luminescence à un photon pour les deux polarisations à $\lambda = 400$ nm et $P = 0{,}4$ µW sont :

- $I_{1PL} = 43$ cps/sec pour la polarisation selon X.
- $I_{1PL} = 35$ cps/sec pour la polarisation selon Y.

Un léger maximum de signal a été enregistré pour une polarisation parallèle à l'axe du dimère selon X. Les spectres enregistrés pour chacune des polarisations incidentes ainsi que la durée de vie de luminescence sont exposés en figure 8.35. Les spectres ne présentent qu'un pic à 520 nm, centré sur celui des QDs en solution (courbe rouge, échelle de droite). Ce signal peut venir des QDs résiduels dispersés sur le substrat. Un temps de vie, de 0,4 ns a été enregistré dans les deux cas de polarisation. Des QDs résiduels sont donc présents même en l'absence de photopolymérisation, un fort *quenching* est noté.

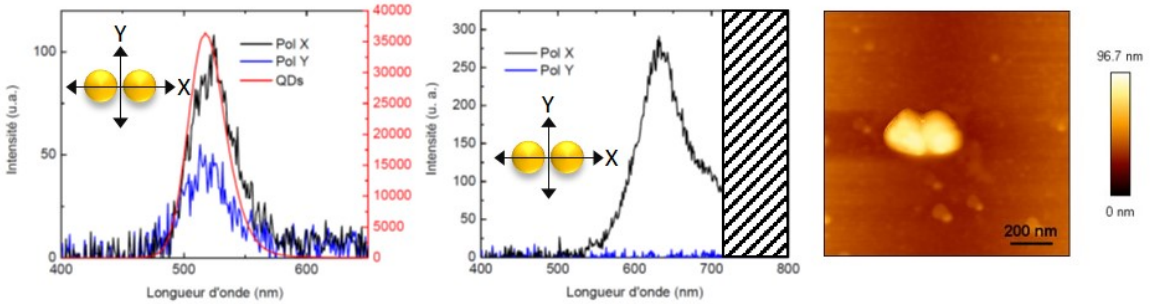


Figure 8.35 – Spectres de luminescence mesurés à un photon, $\lambda = 400$ nm et $P = 0{,}4$ µW, (à gauche) et mesurés à deux photons, $\lambda = 780$ nm et $P = 20$ µW, (au centre) ainsi qu'image en topographie AFM (à droite).

L'étude en luminescence à deux photons a mis en évidence une résonance du dimère à 780 nm. L'étude en polarisation a montré un maximum de TPL pour une polarisation le long du dimère. L'étude spectrale montre que le signal observé est essentiellement la TPL de l'or. L'intensité de luminescence suit la relation suivante :

$$I_{TPL} \propto \cos^{14}\theta + cste \tag{8.9}$$

Cette dépendance est inattendue et très forte. Les intensités de luminescence pour les deux polarisations à $\lambda = 780$ nm et $P = 20$ µW sont :

- $I_{TPL} = 12\,000$ cps/sec pour la polarisation selon X.
- $I_{TPL} = 20$ cps/sec pour la polarisation selon Y.

Les spectres enregistrés sont exposés au centre de la figure 8.35. Aucun pic vers 520 nm n'est observé, seule la luminescence de l'or est présente. Ce spectre est en tout point similaire à celui obtenu dans le cas de l'étude des dimères nus. Une durée de vie a également été enregistrée. Cependant, étant inférieure à la fonction appareil, elle confirme qu'il s'agit bien ici du signal de luminescence de l'or.

En conclusion pour ce dimère, l'étude à un photon a révélé une faible présence de QDs autour de la structure. Comme précédemment, aucune trace des QDs n'a été observée en luminescence à deux photons. Seul le signal de l'or est observable.

Conclusion

Deux tableaux récapitulant les intensités observées ainsi que les durées de vie et les pics des spectres en luminescence à un et deux photons sont présentés en figure 8.36 pour les 4 dimères précédemment étudiés à l'échelle unique.

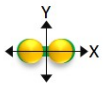
	I_{1PL}^{X}	I_{1PL}^{Y}	I_{2PL}^{X}	I_{2PL}^{Y}	τ_{1PL}	τ_{2PL}	Spectre 1PL	Spectre 2PL
Jaune	750	900	7 600	180	7 ns	NM	505 et 520 nm	620 nm
Rouge	75	65	5 300	60	1 ns	NM	505 nm	620 nm
Vert	1 100	500	X	X	12 ns	NM	510 et 530 nm	620 nm
NE	43	350	12 000	20	0,4 ns	NM	520 nm	620 nm

Figure 8.36 – Tableau récapitulant les données des 4 dimères présentés ci-dessus. NM signifie non-mesurable. NE signifie que non-exposé. Les intensités sont en cps/sec et ont été enregistrées pour des mêmes puissances incidentes.

En luminescence à deux photons, le signal des QDs n'a été détecté sur aucune des structures, seul le signal de TPL de l'or est observé. La luminescence à un photon, via notamment la mesure des durées de vie, a permis de mettre en évidence l'émission de QDs placés à proximité des dimères. Cependant, aucune exaltation des QDs par le dimère n'a pu être mise en évidence. Enfin, l'étude du dimère non-exposé souligne la présence de QDs sur le substrat. La procédure de rinçage actuellement utilisée n'est pas assez performante pour décrocher ces résidus de la surface.

8.2.4 Conclusion

Des dimères d'or lithographiés, exposés, non-exposés et neufs ("nus") ont été caractérisés en luminescence à un et deux photons ainsi qu'en topographie. Au vu de la dispersion des mesures effectuées, de l'inhomogénéité à la fois des structures lithographiées et de ces mêmes structures fonctionnalisées par nano-photopolymérisation localisée, aucune exaltation du signal des QDs par les dimères n'a pu être mise en évidence. L'excitation à deux photons de ces dimères hybrides a révélé un très fort signal de la TPL de l'or, occultant toute éventuelle contribution des QDs. De très fortes variations de TPL d'une structure à l'autre mettent en évidence la variation des propriétés plasmoniques d'un dimère l'autre. Cependant, l'étude en luminescence à un photon a permis de détecter et valider la présence des QDs à proximité des dimères.

Pour aller plus loin, des vérifications de la fonctionnalisation par des études quantitatives

sont nécessaires. Les résolutions AFM étant insuffisantes, le TEM haute résolution permettrait de quantifier et caractériser la présence des QDs à proximité des dimères. Cependant, les structures lithographiées devront être réalisées sur des grilles TEM. Le banc de microscopie devra également être adapté. La principale difficulté vient de la fragilité de ce type de substrat. Ces essais seront certainement poursuivis et optimisés.

8.2.5 Couplage des NBs avec le PPV via la méthode LbL

Le couplage des NBs colloïdaux 10 nm x 10 nm x 40 nm avec le PPV via la technique Lbl a été réalisé par Y. El Harfouch [92] au LEPO (2012). En premier lieu, une étude de l'influence de la taille de l'espace entre la fluorophore et le NB a été effectuée, voir figure 8.37 à gauche. On observe qu'un maximum est obtenu quand le fluorophore est déposé directement sur le NB. Compte tenu de la couche de surfactant inhérente aux particules colloïdales (bicouche de CTAB), cela implique une distance typique de 3 nm entre les fluorophores et la particule. Ces résultats apparaissent en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux ou théoriques [238].

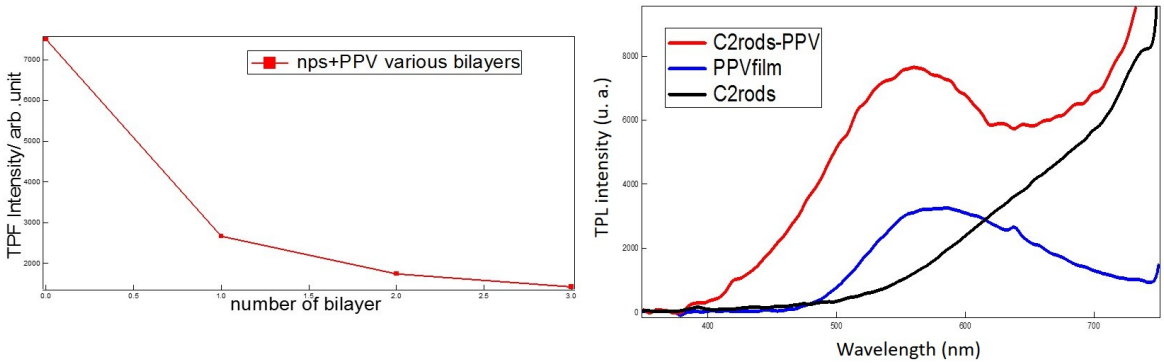


Figure 8.37 – Évolution de l'intensité de luminescence en fonction du nombre de bicouches déposés sur des NBs (à gauche). Spectres de TPL pour un NB seul, le PPV seul et un NB recouvert de PPV. Expériences et figures réalisées par Y. El Harfouch (2012).

Enfin, une intensité de TPL multipliée par un facteur 2 a été enregistrée. Compte tenu de l'exaltation locale de champ des NBs, cette valeur d'exaltation du signal de fluorescence apparait un peu restreinte. Les courbes sont présentées en figure 8.37. La courbe bleue représente l'émission du film de fluorophore seul et la courbe rouge l'émission d'un NB couplé. Cette dernière présente une intensité 2 fois plus élevée que celle sans NB. Des durées de vie faibles avaient été enregistrées, pouvant être attribuées à une augmentation de k_r suite au couplage entre les molécules et le NB.

Bien que ces résultats semblent prometteurs, ils doivent être nuancés. En effet, ces résultats réalisés en 2012, ont été effectués sans contrôle de l'unicité des NBs et à une puissance élevée. Au vu des travaux réalisés sur les photodégradations des NBs (voir chapitre 5), le spectre du NB (courbe noire) correspond au spectre de luminescence d'un NB dégradé. Cette photodégradation pourrait expliquer les très faibles exaltations de signal observées sur le système hybride. De nouvelles expériences seraient nécessaires.

Optimisation sans NB

Afin d'optimiser encore ce processus et de quantifier précisément le signal d'une couche de PPV, une étude sans NB a été effectuée. Tout d'abord la concentration en PPV au sein d'une couche fluorescente a été optimisée. En effet, en comparant les signaux de luminescence obtenu dans le cas d'une solution de PPV ou d'une monocouche, une forte diminution de la fluorescence a été constatée ainsi qu'une durée de vie inférieure à la fonction appareil du dispositif expérimental, signe a priori d'un *quenching* lié aux interactions entre chaines polymères pouvant venir d'un problème d'agrégation ou de la formation d'agrégats H. Afin de minimiser ces effets, un espaceur, le PSS, a été utilisé. La dilution a été optimisée à partir de tests réalisés en solution. Une concentration d'une dose de PPV pour 2 doses de PSS a montré le meilleur signal et a permis de minimiser le *quenching* entre molécules fluorescentes. Ces monocouches PPV-PSS présentent des durées de vie analogues à celles mesurées dans le cas du polymère en solution.

Ensuite, l'influence du nombre de bicouches fluorescentes sur le signal émis a été étudié. Pour cela, 3 échantillons (L1, L2 et L3) ont été réalisés sur lamelle d'ITO. L1 contient une bicouche avec fluorophore, L2 en contient deux et L3 en contient trois. Une représentation de l'échantillon est disponible en figure 8.38. Le signal de ces trois échantillons a été caractérisé en luminescence à deux photons. Les spectres d'émissions sont présentés en figure 8.38 à droite.

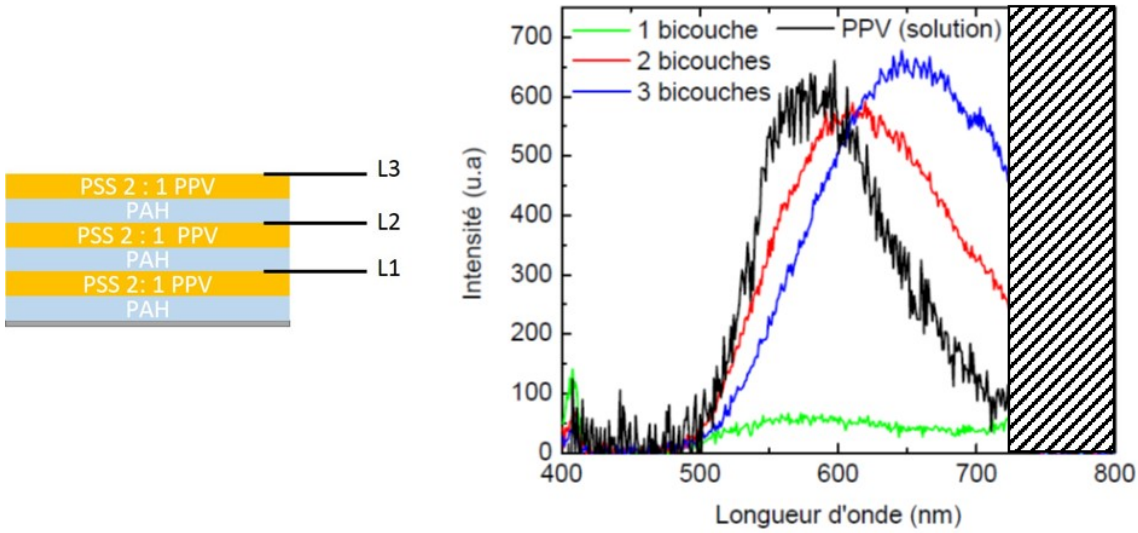


Figure 8.38 – Représentation schématique (à droite) et spectres de luminescence associés (à droite) des trois échantillons avec une, deux ou trois couches de fluorophore, réalisés à $\lambda = 800$ nm et $P = 250$ µW.

Une augmentation du signal avec le nombre de bicouches est observée. Cependant cette augmentation n'est pas linéaire, alors que l'absorption l'est, ce n'est donc pas un problème de dépôt. Un décalage du maximum de luminescence vers le rouge est également observé, par rapport à l'émission du PPV seul en solution. De plus, pour les 3 échantillons, les durées de vie sont inférieures à la fonction appareil. Un fort *quenching* du fluorophore est souligné par ces

temps de vie non-mesurables. L'hypothèse d'un *quenching* entre couches n'est pas envisageable car même avec une seule bicouche, la durée de vie n'est pas mesurable. Le *quenching* peut alors venir seulement du substrat d'ITO.

Afin de vérifier cette dernière hypothèse, un autre échantillon a été réalisé avec une seule couche contenant le fluorophore au sommet de la quatrième bicouche. L'échantillon et ses caractéristiques optiques, sont présentés en figure 8.39.

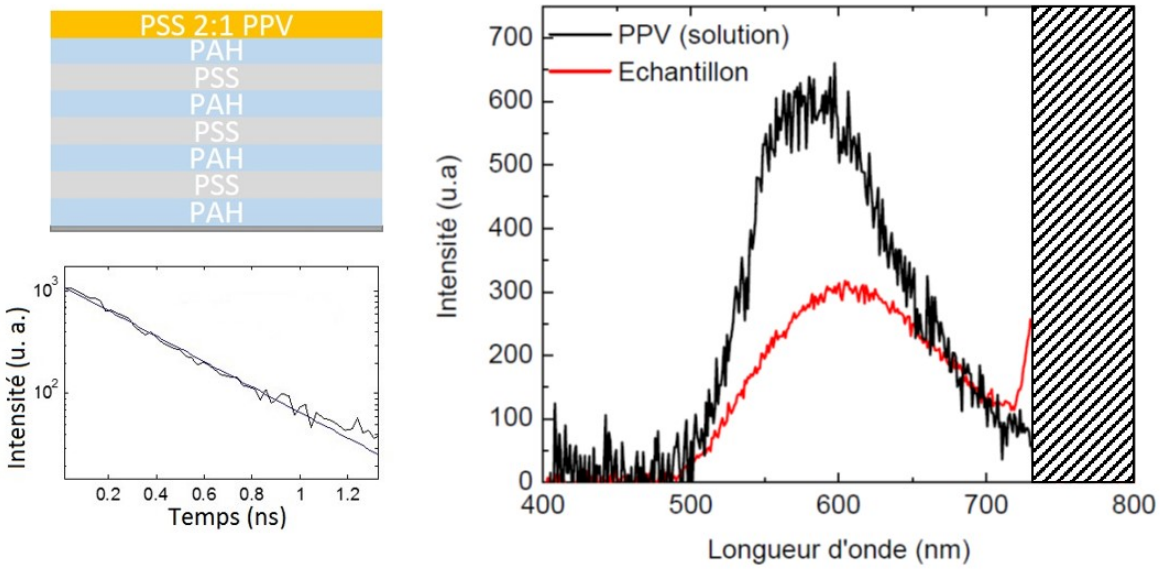


Figure 8.39 – Représentation schématique(en haut à gauche), spectre de luminescence à deux photons (à droite) et temps de vie (en bas à gauche) de l'échantillon ayant le fluorophore placé uniquement en dernière couche.

Le spectre d'émission est moins décalé vers le rouge par rapport au PPV en solution que pour les échantillons L2 et L3 précédemment étudiés. Un temps de vie de 0,4 ns a été enregistré. Cette durée de vie est proche de celle décrite pour une solution de PPV fortement diluée [264] qui est de 0,5 ns. Le *quenching* a fortement diminué par rapport aux trois échantillons précédents. Le *quenching* précédemment observé, venait donc bien de l'ITO. En éloignant, le fluorophore de l'ITO ce *quenching* a diminué.

Conclusion

La technique LbL permet via une méthode facile à mettre en œuvre de contrôler l'espacement entre le fluorophore et la nanoparticule avec une précision quasi nanométrique. Les études réalisées sans NP afin de caractériser l'émission d'une couche de PPV ont mis en évidence un *quenching* du substrat d'ITO. Afin de le minimiser, plusieurs solutions peuvent être envisagées :

- utiliser une lamelle de verre (sans ITO). Cependant, les NBs ne peuvent pas être immobilisés sur lamelle de verre aussi bien que sur une lamelle d'ITO (voir annexe E). De plus, aucune étude MEB préalable ne pourrait être effectuée. Il faut envisager d'autres

types de fonctionnalisation, comme la fonctionnalisation du verre par un “silane-thiol” sur lequel les nanoparticules pourraient venir se chimisorber. Des tests en ce sens vont être effectués en collaboration avec l'IS2M.

- espacer les NBs du substrat via la technique LbL et les accrocher sur une couche chargée négativement, puis accrocher le fluorophore. Cependant, aucune caractérisation MEB ou AFM ne pourront être effectuées sur un tel système, le polymère étant trop visqueux pour la pointe AFM.

8.3 Conclusion

Deux techniques, permettant la réalisation de nanosources de lumières hybrides couplant un fluorophore à des nanoparticules d'or, ont été mises en œuvre. La nanophotopolymérisation a été testée sur des NBs colloïdaux, disques et dimères lithographiés. Dans le cas des NBs colloïdaux, le greffage du polymère n'a pas été concluant. Des structures lithographiées, plus grandes et sans surfactant, ont donc été photopolymérisées. Dans le cas des disques, comme dans celui des dimères, malgré un plus fort facteur d'exaltation, le signal observé en TPL est celui de l'or qui masque totalement toute éventuelle contribution des QDs. Cependant, les dimères ont pu être caractérisés en luminescence à un photon. Une contribution des QDs a été enregistrée, mais aucun effet d'exaltation lié au dimère n'a pu être mis en évidence. Enfin, la technique de couplage via la méthode LbL permet de contrôler efficacement la distance entre le fluorophore et la nanoparticule. L'étude menée ici, sans nanoparticule, a montré un *quenching* de la fluorescence par le substrat d'ITO rendant nécessaire l'utilisation d'autres types de substrats entrainant la mise en œuvre de nouveaux protocoles d'immobilisation des NPs.

Même si ces résultats sont plutôt décevants, l'origine des différents signaux observés a pu être interprétée. Les recherches dans ce domaine méritent d'être poursuivies. Bien que des problèmes importants aient été identifiés, des voies d'optimisation restent envisageables :

- l'optimisation du nettoyage des échantillons après photopolymérisation
- la mise en œuvre d'un processus de nanophotopolymérisation à deux photons, qui devrait permettre une meilleure localisation des structures. Des pré-tests sans nanoparticules, d'une solution photopolymérisable à deux photons, ont montrés des résultats prometteurs. La nanophotopolymérisation à deux photons devrait être testée sur des nanofils prochainement.
- la mise en œuvre de nouveaux moyens de caractérisations, comme le TEM haute résolution associé à des mesures optiques.

Chapitre 9

Nano-objets plasmoniques couplés

Sommaire

9.1 Ouvertures en nœud papillon 182

9.1.1 Simulations 183

9.1.2 Fabrication 183

9.1.3 Étude en luminescence à deux photons 185

9.2 Étude d'échantillons d'or semi-continu 192

9.2.1 Fabrication 194

9.2.2 Caractérisation des points chauds 195

9.2.3 Évolution des échantillons suite à une dégradation à une puissance incidente de 20 µW 200

9.2.4 Influence de la puissance 206

9.2.5 Conclusion 213

Ce dernier chapitre concerne l'étude de nano-objets plasmoniques couplés. Deux types de structures ont été considérées, l'objectif étant de déterminer la structure donnant lieu aux plus fortes exaltations locales de champ. Les données corrélées en luminescence à deux photons et en topographie ont été exploitées afin de caractériser la localisation du champ. Deux structures ont été retenues :

- des ouvertures en nœud papillon réalisées sur des *plates* ou plaques colloïdales.
- de structures aléatoires que sont des échantillons d'or semi-continu ayant un dépôt d'or moyen compris entre 6 et 22 nm, correspondant à des taux de remplissage allant de 0,45 à 0,92. Le nombre de points chauds par unité de surface, leur intensité ainsi que l'influence de dégradations allant de 20 µW à 10 mW ont été caractérisés en fonction du taux de couverture présenté par les échantillons.

9.1 Ouvertures en nœud papillon

Une ouverture en nœud papillon (BNA pour *Bow tie NanoAperture*) correspondant au négatif d'un dimère de triangle, est une structure couplée. Elle devrait répondre aux critères de forte localisation et intensité du champ. Les propriétés optiques de ce type de structure ont été étudiées théoriquement [265] et expérimentalement [266]. Ce nœud papillon gravé donne lieu à de fortes exaltations locales de champ [267]. Cette structure trouve surtout des applications quand elle est réalisée à l'extrémité d'une fibre [268], notamment dans le piégeage de particules [269]. Une ouverture en nœud papillon à l'extrémité d'une pointe de SNOM a pu piéger des billes de polystyrène de 50 nm de diamètre [38]. Des QDs ont également été piégés en luminescence à deux photons par un noeaud papillon gravé sur argent [270]. Une influence du substrat et de la géométrie de l'ouverture a été mise en évidence [271]. Des ouvertures rondes [272] ont également été étudiées.

Jusqu'à présent, la mise en œuvre de BNA a été exclusivement réalisée au sein de couches d'or issues d'évaporation thermique. Ce type de dépôt, de nature polycristalline [273] est cependant généralement associé à de fortes rugosités. Or il est nécessaire ici d'avoir une rugosité inférieure à 30 nm et de faibles variations d'épaisseurs (environ 5 nm pour un objet de 80 nm de haut) pour que les objets effectivement réalisés présentent les propriétés théoriquement attendues. Enfin, il est reconnu que les propriétés cristallines des nano-objets d'or ont une influence sur leurs propriétés plasmoniques [274].

Dans le cadre d'une collaboration avec S. Marguet (NIMBE - CEA) et T. Grosjean (FEMTO-ST, Besançon), une étude des propriétés plasmoniques de BNA fabriquées dans des nanoplaques d'or cristallines a été conduite. Différents types de caractérisations ont été réalisées : des cartographies PEEM et TPL des échantillons. À terme, il est envisagé de photopolymériser un polymère fluorescent dans l'entrefer et ainsi de mettre en œuvre une nanosource de lumière dans le cadre des projets HAPPLE et SAMiRé. À ce jour, aucune étude n'a été rapportée concernant des BNA dans des nanoplaques colloïdales.

9.1.1 Simulations

Des simulations sur ces structures ont été réalisées par l'équipe de T. Grosjean (FEMTO-ST, Besançon). Ces simulations considèrent une ouverture en nœud papillon située sur une couche métallique d'or reposant sur un substrat semi-infini d'ITO ayant une épaisseur de 70 nm puis sur un substrat de verre. La structure est immergée dans un milieu diélectrique non-absorbant d'indice 1,48 (correspondant à l'indice de la solution photopolymérisable). Le substrat et le milieu d'indice sont considérés comme non-dispersifs. La dispersion chromatique des couches métalliques est décrite par le modèle de Drude-Lorentz. L'épaisseur de la couche d'or est de 85 nm. La résonance attendue est située autour de 750 nm. L'intensité de champ simulée est disponible en figure 9.1.

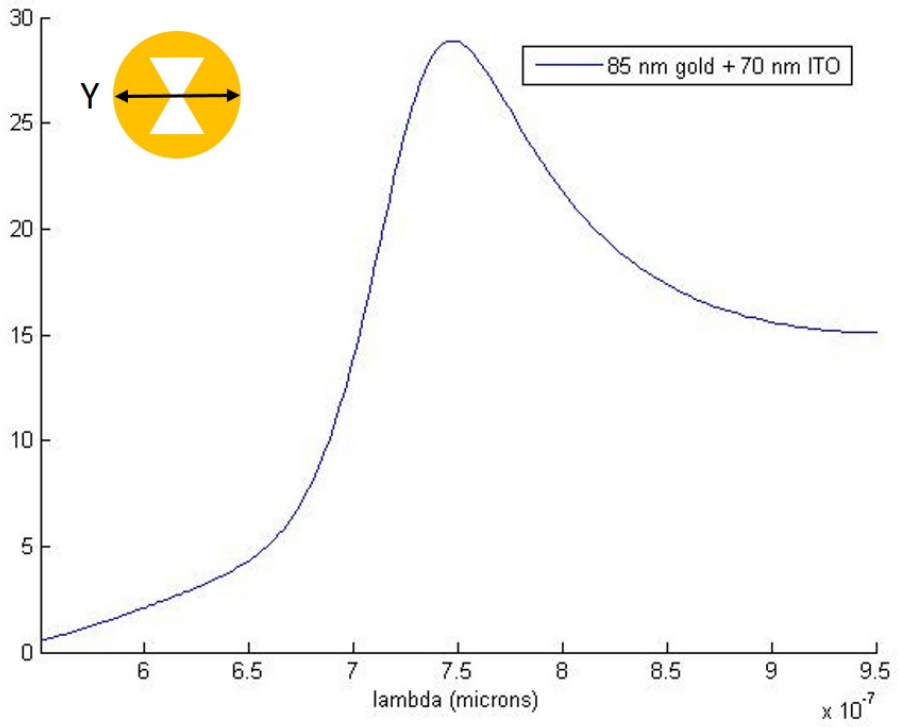


Figure 9.1 – Intensité du champ simulée pour une polarisation perpendiculaire à l'axe du nœud papillon selon l'axe Y en incidence normale. L'ouverture en nœud papillon est réalisée pour de l'or de 85 nm d'épaisseur et repose sur une couche d'ITO de 70 nm. Elle est immergée dans un milieu diélectrique non-absorbant d'indice 1,48. Figure et simulations réalisées par T. Grosjean (FEMTO-ST, Besançon).

9.1.2 Fabrication

La fabrication s'est faite en plusieurs étapes. Tout d'abord, les plaques d'or ont été synthétisées puis déposées sur lamelle d'ITO contenant une grille lithographiée et enfin caractérisées au MEB (voir figure 9.2 (a)) par S. Marguet (NIMBE - CEA). J'ai ensuite caractérisé plus d'une vingtaine de plaques, pré-sélectionnées via l'étude MEB, en topographie

AFM (voir figure 9.2 (c et d)), afin de connaître leur épaisseur et de vérifier la présence de nano-objets. Les plaques ont une épaisseur comprise entre 80 et 100 nm. Ensuite, les échantillons ont été ouverts via une sonde ionique focalisée FIB (*Focused Ion Beam*) à gallium par l'équipe de T. Grosjean (FEMTO-ST, Besançon). Des images AFM et MEB, présentant les mêmes plaques avant et après ouverture sont présentées en figure 9.2.

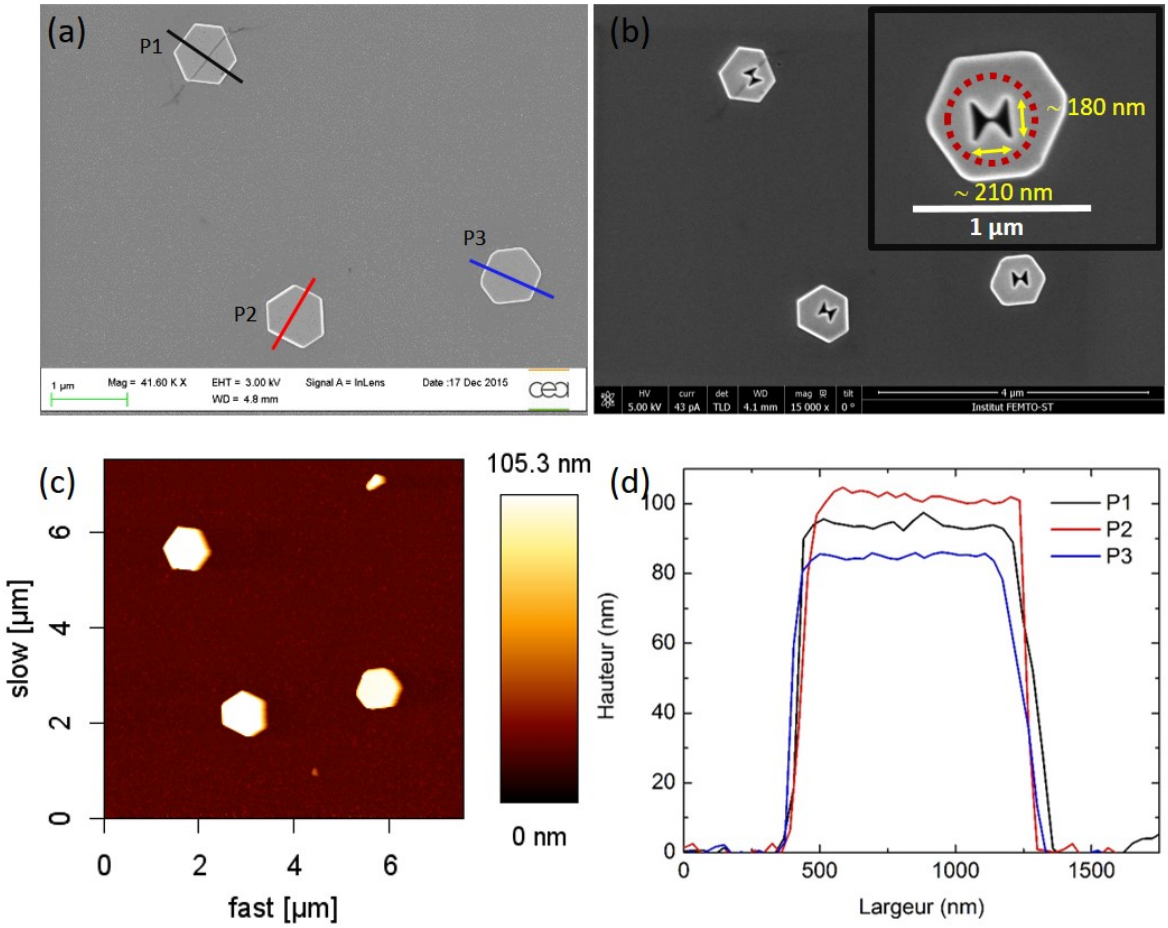


Figure 9.2 – Images MEB des mêmes plaques avant (a) et après gravure d'ouvertures en nœud papillon (b). Un zoom d'une des plaques est présent en haut à droite de l'image de droite. La taille du faisceau laser (pointillés rouges) et les dimensions du BNA sont rappelées. Image AFM (c) des mêmes plaques avant ouverture avec une coupe sur ces trois plaques (d) permettant de visualiser l'épaisseur des plaques.

Les ouvertures ont été effectuées au centre des plaques. Deux configurations d'ouvertures sont présentes sur l'échantillon, une pour laquelle les cotés du nœud papillon sont parallèles aux cotés de la plaque et une pour laquelle ces cotés sont en face d'une pointe de la plaque (comme sur l'image MEB). Les nœuds papillon ont globalement tous les mêmes dimensions. Ils ont une longueur d'environ 210 nm pour une largeur de 180 nm. L'entrefer est d'environ 40 nm.

9.1.3 Étude en luminescence à deux photons

L'échantillon, contenant les plaques ouvertes en nœud papillon, a été étudié sur le dispositif expérimental permettant la corrélation des images en intensité de luminescence à deux photons et la topographie, présenté en section 3.5. Une dizaine de plaques avec l'ouverture ont été testées. Les polarisations X et Y sont définies par rapport au nœud papillon, et désignent respectivement une polarisation le long du grand axe de l'ouverture et perpendiculairement à cet axe, comme représenté en insertion de la figure 9.1. Au vu des simulations, une forte luminescence était attendue pour une excitation de l'entrefer en polarisation perpendiculaire à la structure selon Y. L'objectif est ici de voir dans quelle mesure cette exaltation locale de champ, localisée dans l'entrefer, est observable en TPL. Des réactions différentes ont été observées :

- contrairement aux simulations indiquant un maximum de champ dans le cas d'une polarisation selon Y, un maximum de TPL est obtenu dans le cas d'une polarisation selon X.
- l'intensité TPL est très inférieure à celle enregistrée pour les NBs (3 400 cps/sec à 20 µW pour les 10 nm x 40 nm).
- une mauvaise reproductibilité des cartographies, obtenues sur des structures a priori identiques, a été constatée. Trois exemples, nommés BNA 1, BNA 2 et BNA 3 sont présentés ci-dessous respectivement en figure 9.3, 9.4 et 9.5.

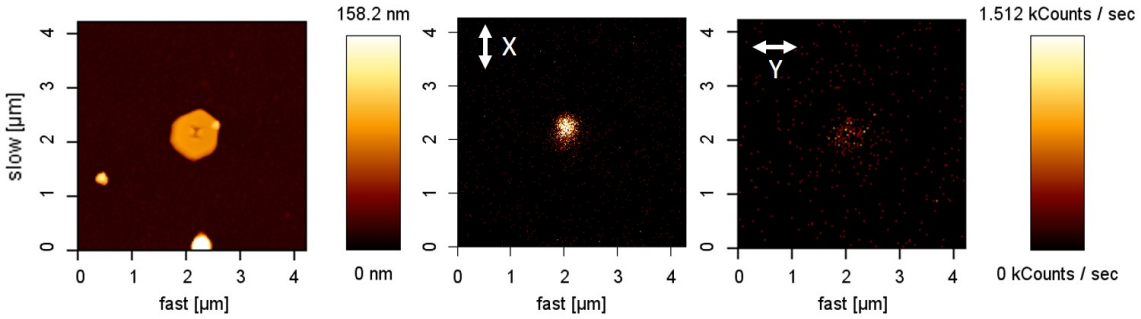


Figure 9.3 – BNA 1 - Images en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence à deux photons pour des polarisations orthogonales (au centre et à droite) à $\lambda = 780$ nm et $P = 25$ µW.

Cette différence avec les simulations où le film d'or est infini, vient vraisemblablement du fait qu'expérimentalement la nanoplaque a une taille réduite. Il est fort probable que la taille et la forme des différentes nanoplaques ouvertes influent sur les cartographies TPL. De ce fait, des simulations intégrant les caractéristiques géométriques exactes de la nanoplaque seraient nécessaires. La longueur d'onde de résonance expérimentale est autour de 780 nm dans l'air, contre 750 nm obtenu pour les simulations pour un milieu d'indice 1,5. Le décalage de résonance entre les expériences et les simulations est a priori encore plus grand si on considère le même milieu.

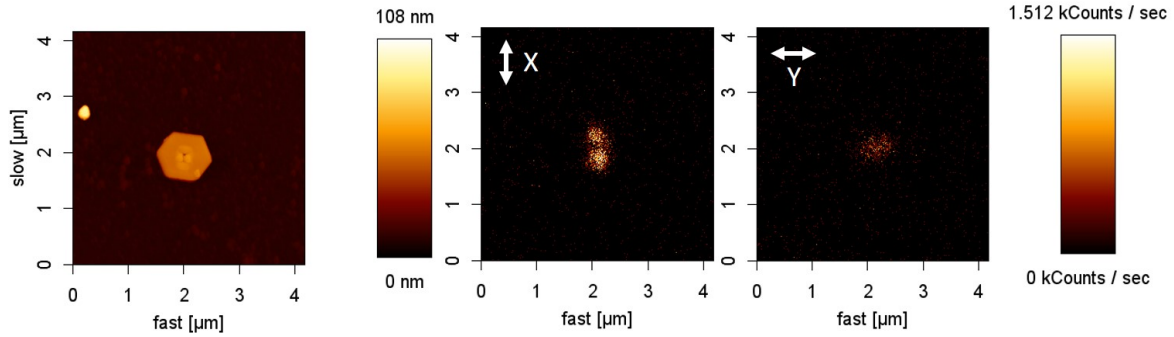


Figure 9.4 – BNA 2 - Images en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence à deux photons pour des polarisations orthogonales (au centre et à droite) à $\lambda = 780$ nm et $P = 25$ µW.

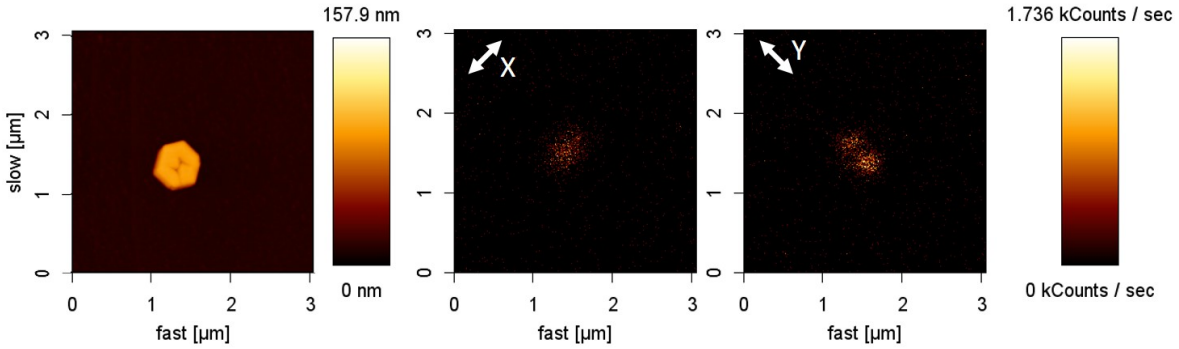


Figure 9.5 – BNA 3 - Images en topographie (à gauche) et en intensité de luminescence à deux photons pour des polarisations orthogonales (au centre et à droite) à $\lambda = 780$ nm et $P = 25$ µW.

Afiin de pouvoir se référer à des résultats connus, des nanoplaques non-ouvertes ont été caractérisées. L'observation des différents modes dans le cas de nanoplaques non-ouvertes est en accord avec celles faites sur des nanotriangles de grande taille [48]. Les images en topographie et en intensité de luminescence pour quatre polarisations différentes sont présentées en figure 9.6. Une puissance élevée de 500 µW, soit 40 fois supérieure à celle utilisée pour l'étude des plaques ouvertes, a été utilisée.

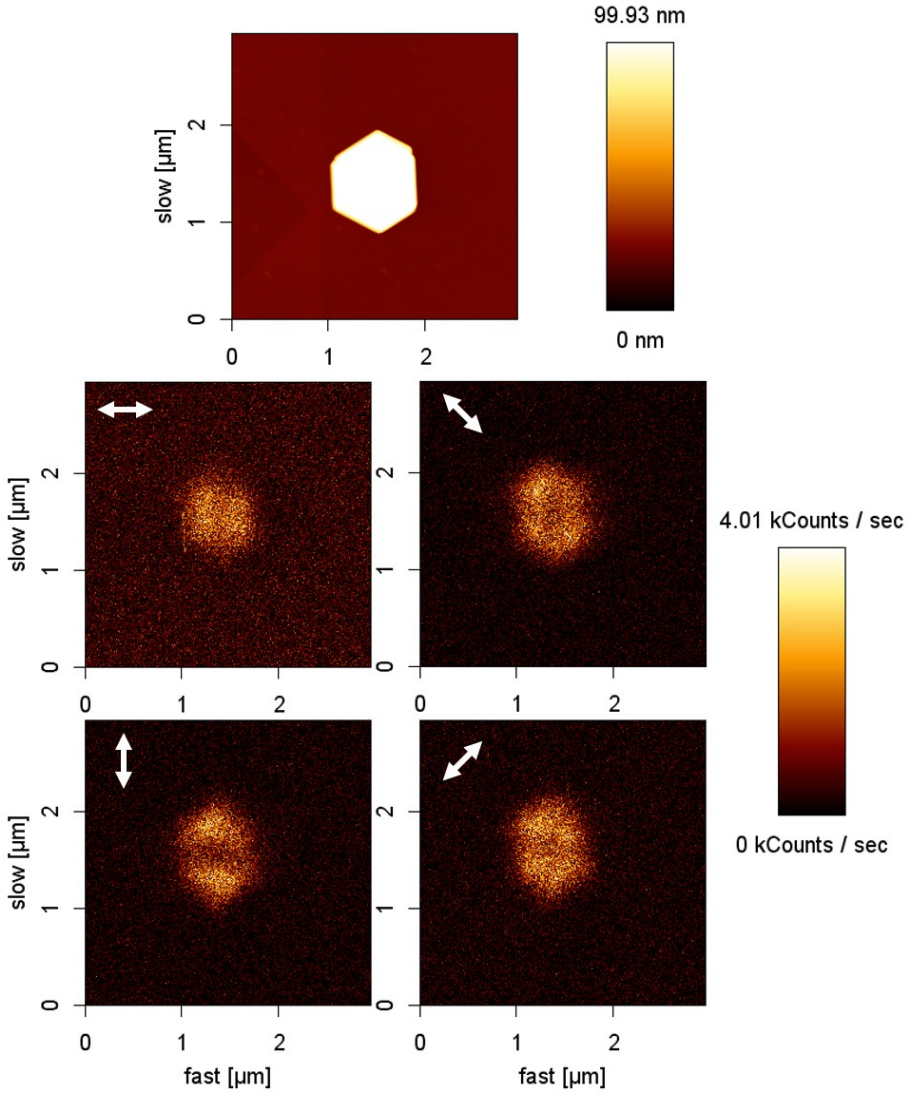


Figure 9.6 – Images en topographie (en haut) et en intensité de luminescence pour quatre polarisations différentes à $\lambda = 780$ nm et $P = 500$ µW.

Le signal est globalement constant pour chacune des polarisations. Le bruit de fond est plus élevé pour une polarisation parallèle, ce qui est dû au dispositif expérimental. Pour chaque polarisation utilisée, les sommets (pointes) de la plaque sont successivement adressés. Pour une polarisation verticale, les sommets en haut et en bas de la plaque donnent lieu à des points chauds plus intenses. Les deux polarisations diagonales sont très similaires au vu de la

symétrie de la plaque.

Au vu des intensités d'excitation nécessaires aux cartographies TPL dans le cas d'une nanoplaque non-ouverte et d'une nanoplaque ouverte, il apparait clairement que l'ouverture FIB mène à une très forte redistribution du champ au sein de l'objet. L'ouverture donne lieu à des effets de résonance très marqués, bien au delà de l'ingénierie mise en avant par Cuche et al. [275].

Résonance expérimentale vs théorique

La simulation théorique prédisait une résonance selon une polarisation Y induisant une exaltation en intensité comprise entre 25 et 30. Dans le cas de la TPL, c'est l'exaltation en intensité élevée au carré, entre 625 et 900, qui doit être considérée. L'exaltation en intensité est définie par le rapport entre les intensités obtenues selon Y et selon X. A priori selon X, le simulations ont montrés qu'il n'y avait pas d'exaltation.

Expérimentalement, un maximum selon l'axe X a été enregistré le plus fréquemment. Dans le cas de BNA 1 et BNA 2, l'influence de la polarisation incidente sur l'intensité de la TPL a été caractérisée et est illustrée en figure 9.7.

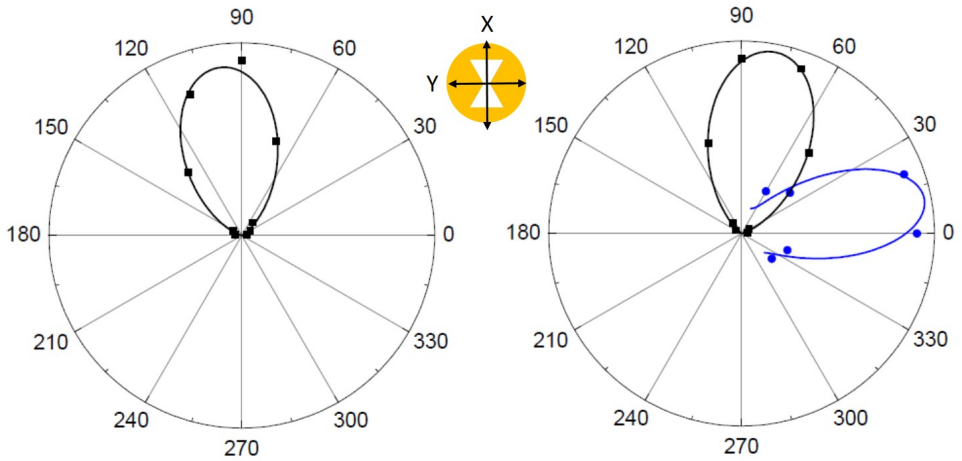


Figure 9.7 – Diagramme en représentation polaire de l'influence de la polarisation sur l'intensité de TPL pour BNA 1 (à gauche) et BNA 2 (à droite). Les courbes sont normalisées. La courbe noire représente l'ajustement via $\cos^4\theta$ selon X tandis que la courbe bleue représente celui de l'entrefer selon Y. Les points expérimentaux sont symbolisés par des disques.

Dans la majorité des cas, l'intensité de TPL pour une résonance selon X suit la dépendance suivante :

$$I_{TPL} \propto \cos^4\theta + cste \tag{9.1}$$

Le cas de la résonance de l'entrefer est moins clair. La fonction est plus complexe, et met peut être en jeu des résonances multipolaires.

	BNA 1	BNA 1	BNA 3
Intensité X	1 700 cps/sec	1 300 cps/sec	1 000 cps/sec
Intensité Y	22 cps/sec	300 cps/sec	1 000 cps/sec
Exaltation I_Y/I_X	0,013	0,25	1

Figure 9.8 – Tableau récapitulant, pour les trois BNA considérées, les intensités de TPL enregistrées pour les résonances du coté selon X et de l'entrefer selon Y, pour une longueur d'onde $\lambda = 780$ nm et à $P = 25$ µW. L'exaltation en intensité est également calculée en prenant le rapport I_Y/I_X.

Les intensités enregistrées dans les trois cas présentés ci-dessus sont regroupées en figure 9.8.

Ces exaltations, comprises entre 0,013 et 1, sont bien en dessous de celles simulées (comprise entre 625 et 900).

Spectres de luminescence

Les spectres de luminescence de deux plaques présentant une BNA et une plaque non-ouverte sont comparés pour chaque polarisation X et Y. Les courbes sont présentées en figure 9.9.

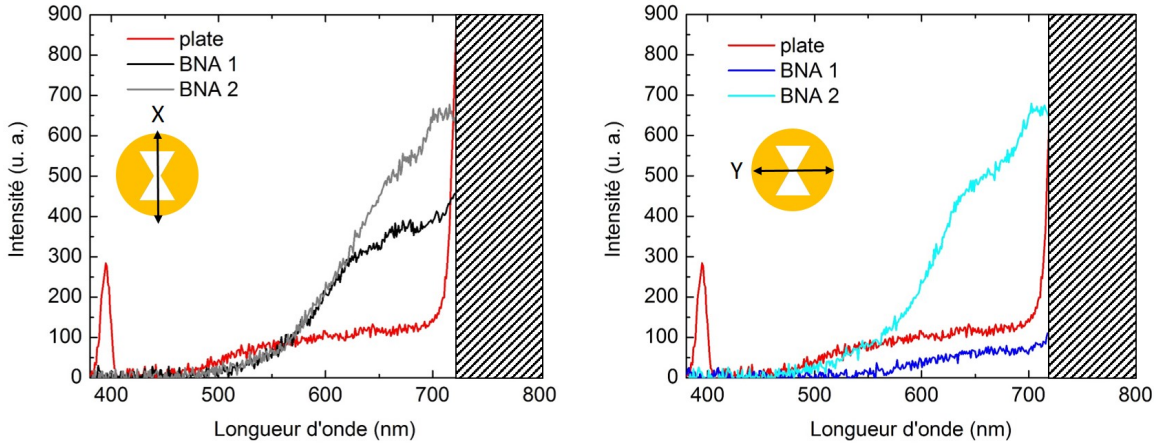


Figure 9.9 – Spectres de luminescence pour une polarisation selon X (à gauche) et selon Y (à droite) pour une plaque non-ouverte et les plaques BNA 1 et BNA 2. Ces spectres ont été pris à $\lambda = 780$ nm et $P = 25$ µW pour les plaques ouvertes et 300 µW pour la plaque non-ouverte.

Les spectres de luminescence ne diffèrent pas d'une polarisation à l'autre ce qui est a priori attendu puisque les spectres de luminescence sont directement liés aux spectres d'extinction des nano-objets considérés. Afin de pouvoir confirmer et approfondir ce résultat, il serait

intéressant de confronter ces spectres de TPL à des spectres obtenus en champ sombre. Cependant, entre une plaque non-ouverte et ouverte, les spectres sont différents. Une forte SHG est observée pour la plaque non-ouverte contrairement aux plaques ouvertes. La différence des spectres obtenus est donc la signature de propriétés plasmoniques très différentes selon la présence ou non d'une ouverture en nœud papillon au sein de la nanoplaque.

L'étude de quelques plaques ouvertes en nœud papillon, immergées dans le tétradécane, a également été réalisée. Un maximum de TPL a été obtenu pour une longueur d'onde incidente de 860 nm, soit un décalage de 80 nm vers le rouge. Ce décalage est dû à l'augmentation de l'indice du milieu environnant, suite à l'ajout de tétradécane. Un décalage de 100 nm par rapport aux simulations est à noter. Des spectres venant de la même plaque ouverte avant et pendant immersion, ont été réalisés et présentés en figure 9.10.

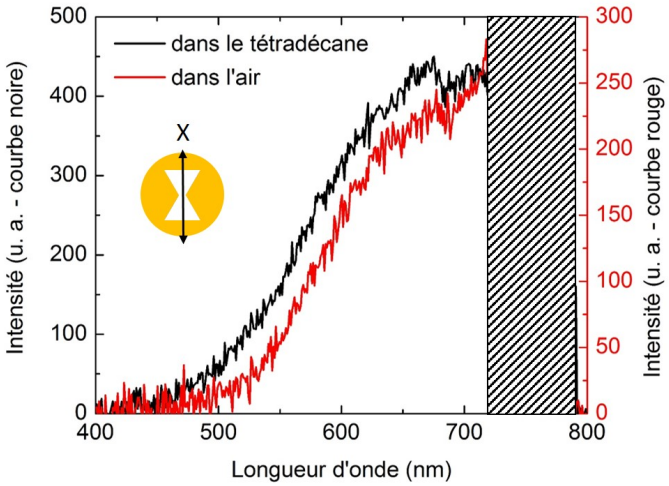


Figure 9.10 – Spectres de luminescence dans l'air (courbe rouge) et dans le tétradécane (courbe noire) respectivement à $\lambda = 780$ nm et $\lambda = 860$ nm à $P = 20$ µW.

Ces spectres sont similaires, une bande autour de 670 nm est présente dans les deux cas. Aucun décalage probant de la luminescence n'est observé, ce qui est assez surprenant car l'immersion de la structure dans un milieu d'indice devrait décaler son spectre d'extinction, donc son spectre de luminescence également, vers le rouge.

Conclusion

Les plaques ouvertes en nœud papillon ont été caractérisées en luminescence à deux photons. Une très forte exaltation de la TPL des plaques avec une ouverture en nœud papillon par rapport aux plaques sans est enregistrée. Cette observation est le signe d'une exaltation de champ importante induite par la BNA. Il est cependant difficile de conclure précisément sur les propriétés de ces structures au vu de la disparité des résultats observés et des dépendances en polarisation du signal de TPL inattendues. Trois différentes émissions ont été enregistrées :

-1- Un seul point chaud est observé pour les deux polarisations. Un maximum de luminescence est obtenu pour une polarisation selon X. Ce résultat est surprenant au vu

des simulations préalablement effectuées sur ces structures. C'est cependant le cas le plus fréquent.

Les deux cas suivants sont bien moins fréquent :

-2- Deux points chauds intenses sont observés selon la polarisation X, un seul selon Y.

-3- Deux points chauds sont observés selon la polarisation Y, un seul selon X. Les intensités sont comparables.

Les deux points lumineux, notamment ceux du cas 2, sont localisés sur les arêtes supérieures de l'ouverture. Or il est possible que de faibles écarts de dimensions des ouvertures en nœud papillon soient enregistrés d'une plaque à l'autre. Ces points chauds ne peuvent alors pas toujours être résolus. Concernant le cas 3 (en figure 9.5), c'est un cas particulier dû au fait que la plaque est petite. Une résonance particulière, liée aux pointes de la plaque a alors été observée. Dans tous les cas, le maximum de signal n'est jamais enregistré pour une polarisation permettant l'excitation de l'entrefer. Au vu des différences présentées entre les plaques ouvertes ou non, les propriétés plasmoniques sont essentiellement issues du BNA mais influencées par la taille et la forme de la nanoplaque considérée. Une constatation inverse a été faite par Cuche et al. [275] où malgré les ouvertures réalisées sur un nanotriangle, ce dernier conservait globalement ses propriétés TPL. Cependant dans notre cas les ouvertures considérées sont bien plus grandes relativement à la taille de la nanoplaque. Afin de s'affranchir des résonances de la plaque, des nanoplaques plus grandes pourraient être synthétisées. Cependant, au vu de la méthode de chimie colloïdale mise en oeuvre par S. Marguet (NIMBE - CEA), une telle réalisation n'a pas été possible, les nanoplaques perdant leur monocristallinité dès qu'elles dépassaient une certaine taille. Une nouvelle techniques [276] récemment proposée permettrait de réaliser des nanoplaques monocristalline de plus grande taille.

Enfin, l'excitation de l'entrefer présenterait un maximum dans une zone où il n'y a pas d'or. On atteint peut être ici les limites des caractérisations en TPL. Cependant, au vu des conclusions tirées des nanosources hybrides où le signal de l'or occultait un possible signal des fluorophores, pour les nanoplaques avec un BNA le problème ne devrait pas se poser. Le signal de la plaque étant plus faible, le bruit de fond lié à l'or sera assez faible. Par ailleurs, afin de compléter les analyses TPL, il serait intéressant d'observer dans quelle mesure le processus de nanophotopolymérisation permet de quantifier l'exaltation présente au sein de l'entrefer de telles structures. Ces expériences seront réalisées prochainement.

9.2 Étude d'échantillons d'or semi-continu

Des échantillons métalliques présentant des structures désordonnées, appelées aussi fractales ou semi-continues, ont déjà été étudiés dans la littérature, principalement pour leurs propriétés optiques et électriques [277, 278], différentes de celles de nanoparticules uniques ou d'un film continu. De telles structures peuvent trouver des applications en biologie où elles peuvent être utilisées comme capteur de contraintes mécaniques [279].

Ces structures présentent de grandes différences morphologiques suivant leur taux de remplissage p. Plus de détails sur la structure et la méthode de fabrication sont présentés en section 9.2.1. Trois types de structures sont observées :

- des nano-îles. Considérées comme des nanoparticules isolées, elles correspondent à une taux de remplissage $p \leq 0{,}4$.
- des fractales. Le seuil de percolation est atteint, $p \simeq 0{,}6$.
- un film quasi-continu, présentant des trous sans métal. La taux de remplissage est de $p \geq 0{,}8$.

La transition entre les nano-îles et les fractales, se fait progressivement. Les nano-îles grossissent et forment des groupes en se connectant. Le seuil de percolation est atteint lorsqu'un courant peut circuler continument d'une extrémité à l'autre de l'échantillon.

Ces structures métalliques ont principalement été étudiées via des PSTM [280] ou via des SNOM [281], sous excitation laser. La présence de points chauds liés à l'excitation de plasmons, a été mise en évidence. Une exaltation de champ de plusieurs ordres de grandeurs a été enregistrée sur des films semi-continus d'argent [282]. Une évolution du nombre de points chauds, de leurs intensités et de leurs localisations sur l'échantillon a été remarquée pour une variation de la polarisation ou de la longueur d'onde du faisceau incident [283]. Des études théoriques, utilisant la méthode d'élimination des blocs, corroborées à des études expérimentales ont permis de mettre en évidence que la séparation des points chauds et leurs intensités augmentaient avec la longueur d'onde incidente, pour un film ayant une taux de remplissage proche du seuil de percolation [284, 285]. Enfin, des échantillons d'or semi-continu ont été étudiés au laboratoire, en 2011, via un PEEM-LEEM [286]. Comparé au PSTM ou au SNOM, le PEEM permet d'obtenir une très haute résolution sans perturbation par une sonde locale. De plus cette technique a une très grande sensibilité. Trois échantillons d'or semi-continus, ayant des taux de remplissage variables de part et d'autre du seuil de percolation, ont été observés à trois longueurs d'ondes incidentes différentes en PEEM. Les résultats sont présentés en figure 9.11.

Le nombre de points chauds et leurs intensités varient en fonction de la longueur d'onde utilisée ainsi qu'en fonction du taux de remplissage de l'échantillon :

- sous le seuil de percolation, de nombreux points chauds sont observés, mais peu intenses.
- proche du seuil de percolation, les points chauds observés sont plus intenses mais moins nombreux.
- au dessus du seuil de percolation, de nombreux points chauds sont observés, plus intenses que dans le premier cas, mais moins que dans le second.

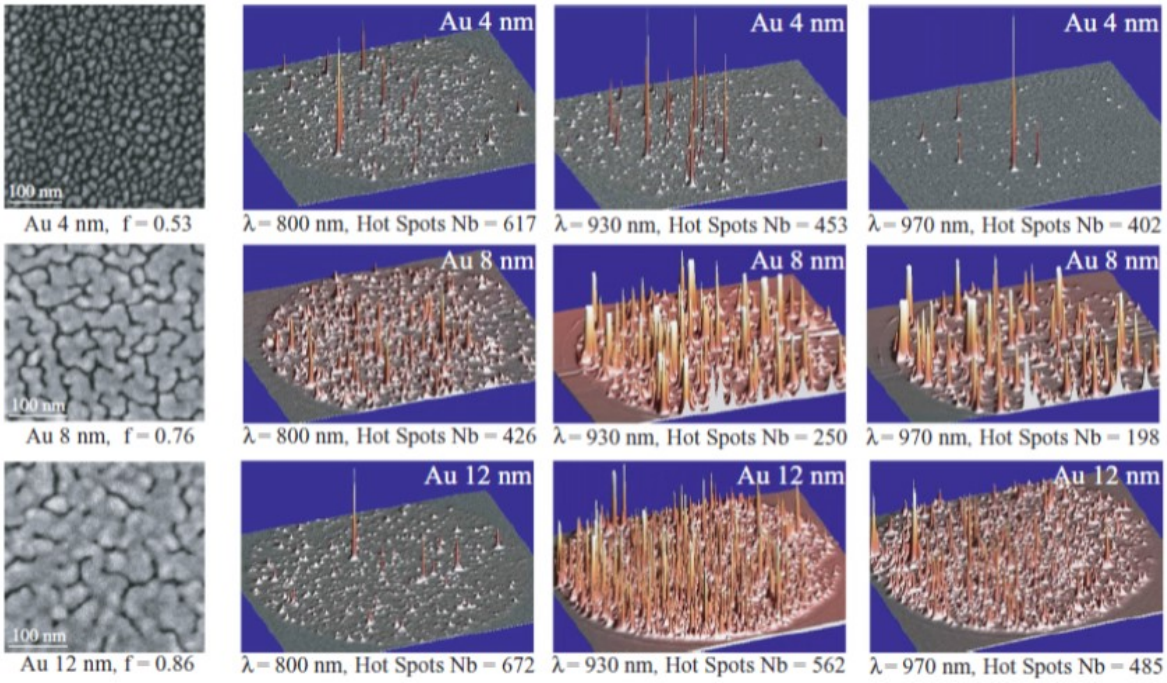


Figure 9.11 – Images MEB en colonne de gauche et PEEM pour les trois colonnes de droite pour différentes longueur d'onde incidente d'échantillons d'or semi-continu de différentes épaisseurs. Adaptée de [286].

Tandis que les nano-îles agissent comme des nanoparticules isolées, les structures fractales présentent des exaltations de champ dûes au couplage entre deux nanogroupes d'or ayant un entrefer ou une forme permettant la résonance. Ces structures peuvent être le siège de modes de plasmons localisés ou délocalisés (plasmons propagatifs) [287]. Les modes locaux, résultent d'un certain nombre d'effets : ils sont insensibles aux frontières de l'échantillons et leur énergie est confinée sur des surfaces nanométriques. Les modes non-locaux sont formés par un certain nombre de points chauds, distribués sur l'échantillon. Ils résultent de l'ensemble des phénomènes se produisant sur toute la surface. Cette question, de la localisation ou des non, des points chauds a été rapportée dans la littérature. Cependant, aucune réponse claire n'a pu être fournie. Certaines études mettent a priori en évidence des effets locaux [285], surtout pour des structures proches du seuil de percolation [288]. Des dégradations locales, ayant eu des impacts locaux [289], renforcent l'hypothèse d'effets locaux. D'autres études réalisées notamment sur des films d'argent, ayant différents taux de remplissage, sont plus mitigées. Elles nuancent leur propos, en mettant en avant des coexistences d'effets locaux et d'effets délocalisés [290], notamment pour des taux de remplissage supérieurs à 0,8 où les plasmons propagatifs prédominent. La majorité de ses études étant réalisées en SNOM ou en PSTM. Cependant, la pointe peut avoir un impact sur les cartographies du champ, en créant de nouveaux modes de résonance ou en altérant l'échantillon. L'étude que j'ai menée ici, permet d'observer les points chauds de ces échantillons sous excitation laser sans altérer l'échantillon contrairement au SNOM et au PSTM, cependant la résolution est de fait limitée

par la limite de diffraction. La corrélation avec la topographie est également un avantage afin d'observer l'origine de ces points chauds.

9.2.1 Fabrication

Afin de pouvoir observer l'influence du taux de remplissage sur la densité et l'intensité de points chauds en luminescence à deux photons ainsi que de répondre à la question de la localisation ou non des modes, quatre échantillons d'or semi-continu, ayant des épaisseurs visées de 6 nm, 10 nm, 14 nm et 22 nm, ont été fabriqués par L. Douillard (LEPO). Les lamelles d'ITO sur lesquelles vont être déposées l'or sont préalablement nettoyées à l'acétone et à l'éthanol. Ces lamelles sont ensuite introduites dans la chambre sous vide d'un évaporateur thermique. La masse de métal déposée est contrôlée in situ par une balance à quartz. Les paramètres d'évaporation sont de 2 Å/min. La pression dans l'évaporateur est de 10^{-5} bar. Le creuset d'or est situé à la normale de l'échantillon.

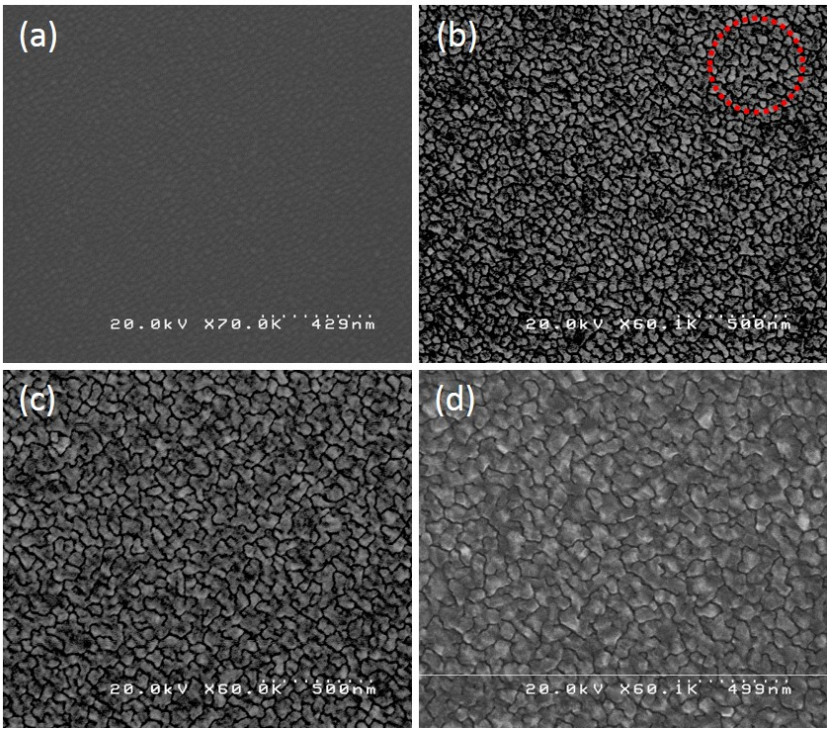


Figure 9.12 – Images MEB d'or semi-continu déposé sur lamelle d'ITO d'une épaisseur de 6 nm (a), 10 nm (b), 14 nm (c) et 22 nm (d). À titre indicatif, le cercle en pointillé rouge représente la taille du faisceau laser utilisé pour les études TPL.

Ces échantillons ont un taux de remplissage p, estimé à 0,45 pour le 6 nm, 0,64 pour le 10 nm, à 0,85 pour le 14 nm et à 0,92 pour le 22 nm. Ces épaisseurs sont des épaisseurs d'or équivalentes si le métal et le mouillage étaient parfaits (sans îlots). Le seuil de percolation est situé autour de $p_c = 0{,}68$ [291] pour un ensemble de disques d'or. Ce taux est directement dépendant du métal utilisé, ainsi que du processus de dépôt.

9.2.2 Caractérisation des points chauds

Les quatre échantillons ont été caractérisés en luminescence à deux photons. La figure 9.13 présente plus particulièrement la cartographie TPL des points chauds issus de ces 4 échantillons, et ce pour deux excitations laser présentant des polarisations orthogonales. Ces images n'ont pas toutes les mêmes dimensions, mais ont été réalisées dans les mêmes conditions d'excitation avec l'objectif à immersion x 100 à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW.

Les images présentées sont des images typiques (en nombre de points chauds et intensité) quelle que soit la zone de l'échantillon considérée. Les images tout en haut et tout en bas ont été effectuées en bordure de dépôt. La résolution de l'AFM n'est pas suffisante pour observer les structures de l'or, même avec une pointe plus fine. De plus, aucun de ces échantillons ne présente de structure caractéristique afin d'aligner la pointe avec le laser pour effectuer des images corrélées en topographie et en intensité. Afin de créer des endroits repérables des rayures ont été réalisés sur tous les quatre échantillons. Ainsi la corrélation peut être effectuée.

Influence de la polarisation

Les images de la colonne de gauche correspondent à une polarisation horizontale, tandis que celles de la colonne de droite correspondent à une polarisation verticale. Quelle que soit l'épaisseur d'or de l'échantillon observé, tous les points chauds présents pour une polarisation donnée ne sont plus observés pour la polarisation orthogonale correspondante. Une étude plus précise de l'influence de la polarisation sur la TPL, sur plus d'une dizaine de points chauds, a été réalisée. La dépendance suivante a été obtenue dans 70 % des cas :

$$I_{TPL} \propto \cos\theta^4 + cste \tag{9.2}$$

Dans les autres cas, des dépendances plus fortes ont été observées, mettant vraisemblablement en jeu des effets non-linéaires d'ordre plus élevé. Cette dépendance est conforme à ce qu'on attendrait dans le cas de particules dipolaires (voir chapitre 4) ou dans le cas de deux particules couplées (dimère). Ces effets résultent a priori de modes de plasmon localisés. Au vu de la taille du faisceau laser, représentée en figure 9.12, chaque *spot* TPL pourrait être la résultante de différents points chauds. Dans ce cas, on pourrait s'attendre à plusieurs maxima en fonction d'une même polarisation. Ce n'est pas le cas ici, il n'y a visiblement qu'un seul mode de plasmon au sein d'un *spot* d'excitation.

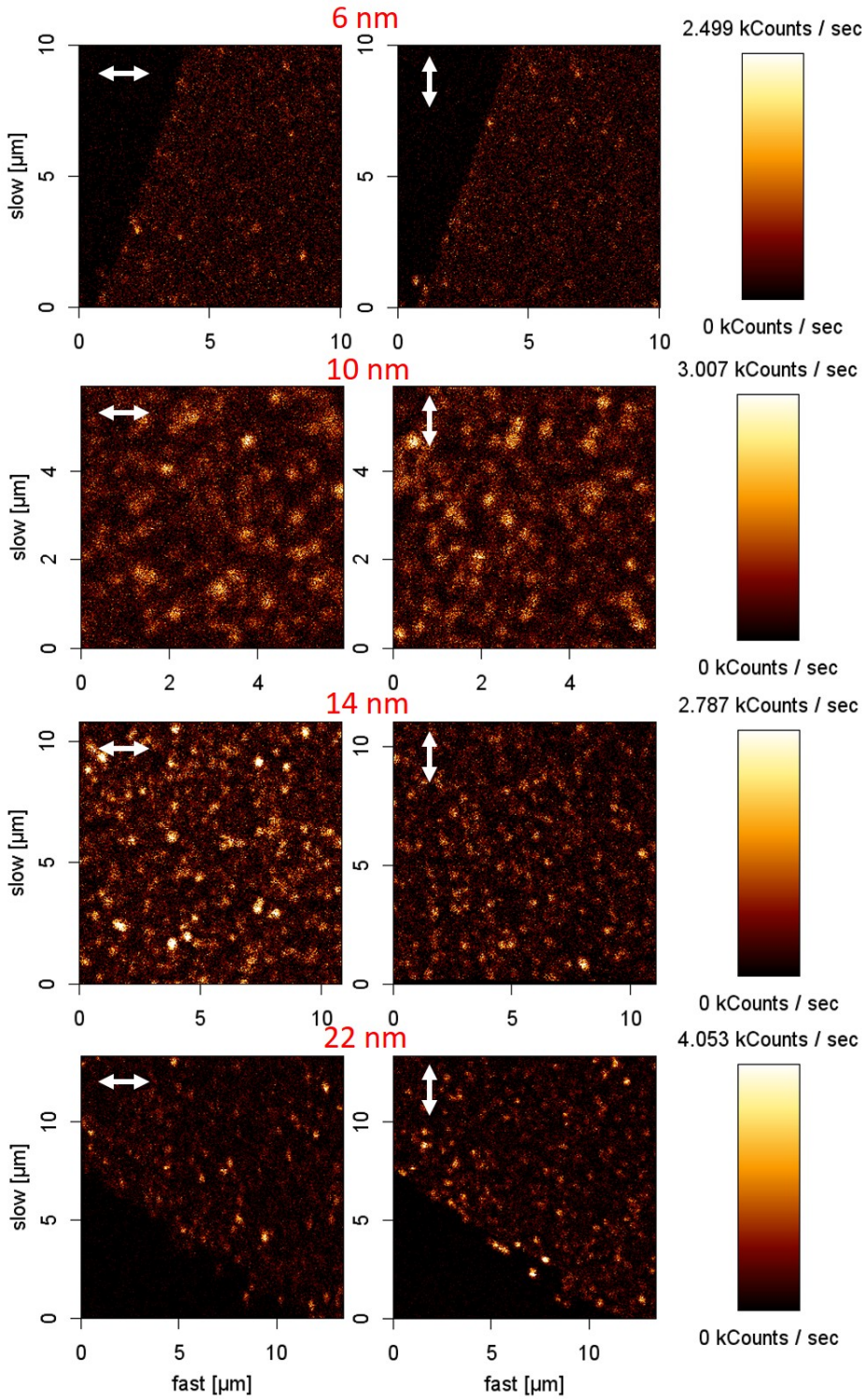


Figure 9.13 – Cartographie d'intensité de TPL d'échantillons d'or semi-continu de différentes épaisseurs (de haut en bas, indiquées en rouge) et pour deux polarisations orthogonales, réalisées à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW.

Influence de la longueur d'onde

L'influence de la longueur d'onde sur le nombre de points chauds en fonction de l'épaisseur d'or a été caractérisée. Les images en intensité de luminescence pour l'échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 10 nm sont présentées en figure 9.14. Le même type d'image est obtenu pour les autres épaisseurs.

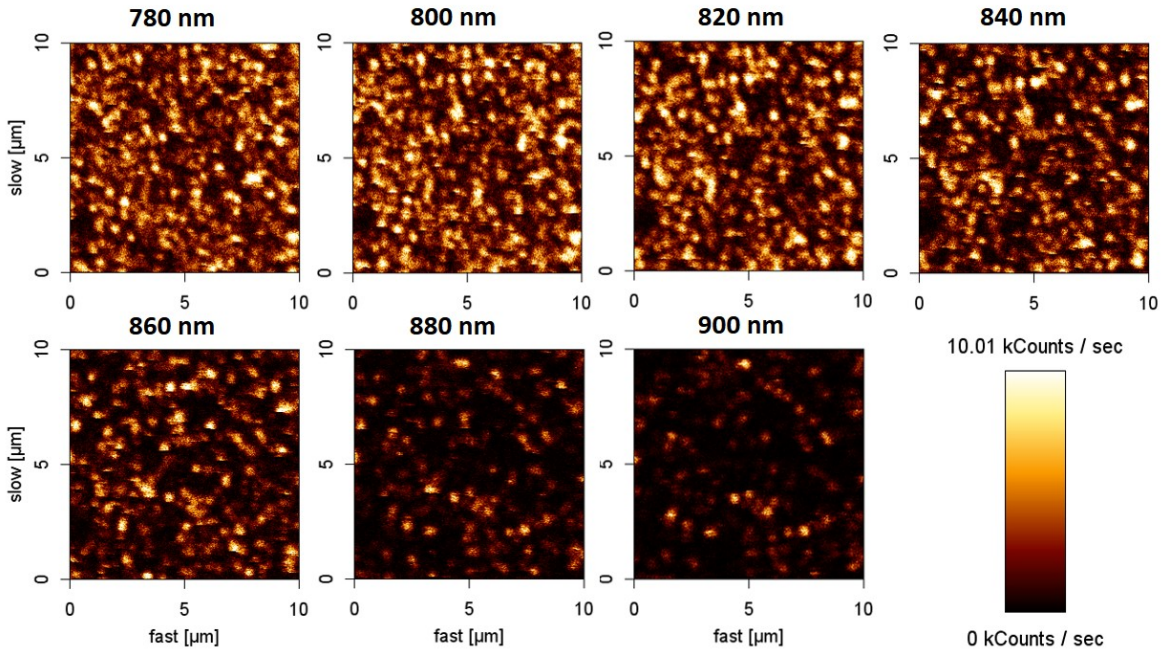


Figure 9.14 – Cartographie d'intensité de TPL d'échantillons d'or semi-continu d'épaisseur équivalente de 10 nm pour une même polarisation et puissance incidente $P = 30$ µW mais une longueur d'onde incidente allant de 780 à 900 nm.

Comme dans le cas des résultats présentés dans la littérature, une diminution du nombre de points chauds avec une augmentation de la longueur d'onde incidente est observée, et ce quel que soit le type d'échantillon considéré. Le même comportement a été constaté pour les autres échantillons. D'après la littérature [286], l'intensité des points chauds augmente avec la longueur d'onde incidente. Cela ne semble pas être le cas ici. L'origine de ces résultats mériterait d'être étudiée en détail. Il serait notamment intéressant de vérifier la reproductibilité. En effet, ces études ont été réalisées à une puissance de 30 µW, que nous savons aujourd'hui trop élevée et pouvant entrainer des dégradations éventuelles lors d'une exposition locale. Cependant, lors d'un balayage les effets restent minimes voire inexistants.

Analyse spectrale

Une étude spectrale des points chauds a également été effectuée. Les points chauds présentent le spectre de luminescence exposé en figure 9.15.

Ce spectre présente une bande qui s'étend vers l'infrarouge, mais qui, comme dans le cas des

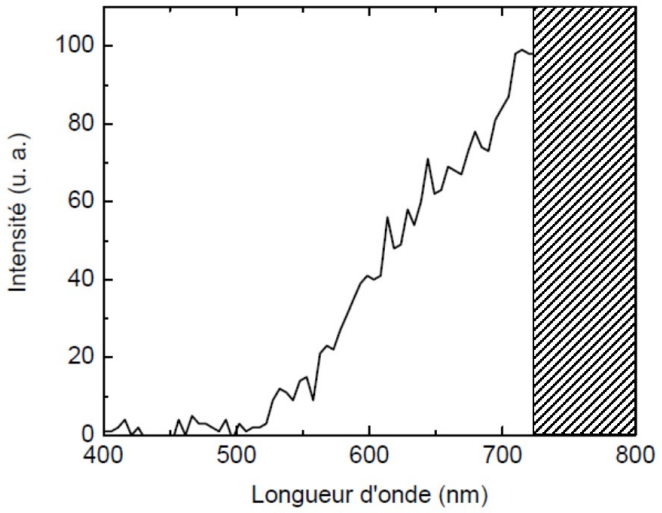


Figure 9.15 – Spectre de TPL de l'or semi-continu réalisé à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW.

précédentes expériences, ne peut être caractérisée étant donnés les filtres utilisés pour couper le laser incident. Ce spectre est identique quelle que soit l'épaisseur de l'or semi-continu.

Influence du taux de remplissage

Les images présentées en figure 9.13, présentent des densités de points chauds et des intensités de points chauds qui diffèrent avec le taux de couverture (au-dessus et au-dessous du seuil de percolation). La méthode permettant de compter les points chauds est décrite en annexe K. L'échantillon ayant une épaisseur de 6 nm présente des points chauds peu intenses, ils forment un fond quasi continu. Le calcul de leur nombre est alors impossible. Les trois autres échantillons présentent un grand nombre de points chauds d'intensités variables. Une étude statistique réalisée sur plusieurs images en intensité et recensant des centaines de points chauds a été effectuée afin de quantifier la densité de points chauds en fonction de l'épaisseur d'or déposé (taux de remplissage). La figure 9.16 présente le résultat de cette étude.

L'échantillon d'or semi-continu de 10 nm, ayant un taux de remplissage de 0,64, proche du seuil, présente le plus de points chauds par unité de surface. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus en PEEM [286] pour une même longueur d'onde incidente de 800 nm.

De la même façon, une étude statistique de l'intensité des points chauds obtenus en fonction de l'épaisseur de l'échantillon a été réalisée sur une cinquantaine de points chauds de chaque échantillon via les données des images en intensité. L'intensité moyenne des points chauds en fonction de l'épaisseur est présentée en figure 9.17.

L'échantillon de 14 nm, ayant un taux de couverture de 0,85, présente les points chauds les plus intenses avec $I_{TPL,\ 14\ nm} = 3\ 000$ cps/s à 7,5 µW. Une augmentation de l'intensité des points chauds avec le taux de remplissage est observée, ce qui est en accord avec la littérature [286]. L'intensité moyenne des points chauds semble ensuite ne plus évoluer pour

les deux derniers taux de remplissage étudiés.

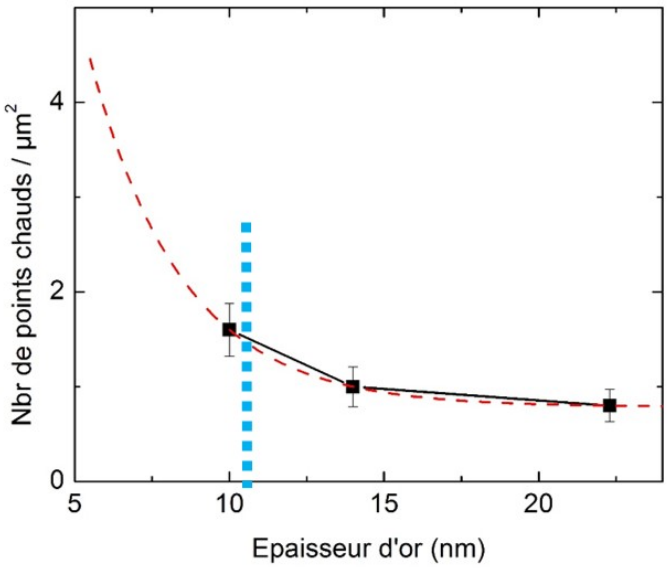


Figure 9.16 – Nombre moyen de points chauds par unité de surface en fonction de l'épaisseur d'or semi-continu déposé pour les mêmes puissances. La courbe en tirets rouges représente l'ajustement avec une loi normale attendue théoriquement [286]. Les points bleus représentent le seuil de percolation comme défini précédemment.

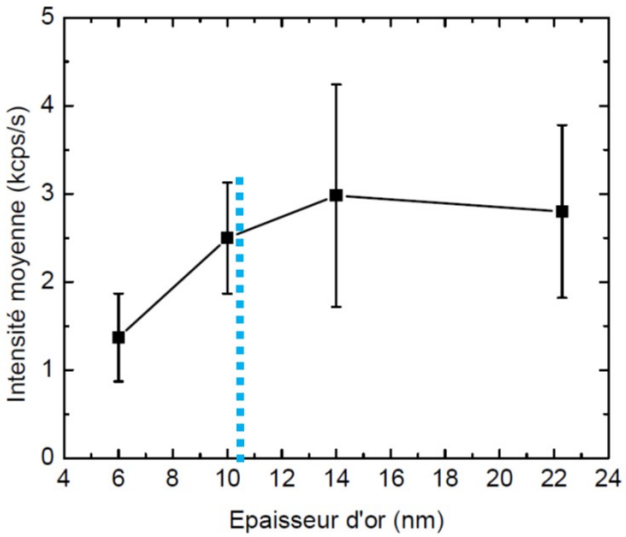


Figure 9.17 – Intensité moyenne des points chauds en fonction de l'épaisseur équivalente d'or. Les points bleus représentent le seuil de percolation comme défini précédemment.

Conclusion

Une très forte intensité, maximale pour l'échantillon ayant un taux de remplissage proche du seuil de percolation, est enregistrée pour ces structures. À une puissance incidente de 20 µW, l'intensité de l'échantillon d'épaisseur 10 nm est de 21 000 cps/sec, soit une intensité TPL 4 à 5 fois supérieure à celle des BPs fines et 6 à 7 fois supérieures à celle des NBs 10 nm x 40 nm. Enfin, un infléchissement des deux courbes, présentées en 9.16 et 9.17, est observé dès que le seuil de percolation est atteint.

Pour aller plus loin dans la compréhension de l'origine de ces points chauds, il est nécessaire de connaître l'origine des ces effets, locaux ou non-locaux. Pour cela, une analyse de dégradation photo-induite a été conduite. Les dégradations locales étant directement reliées à l'élévation locale de température, une autre estimation de l'exaltation locale de champ pourrait être observée. Au vu de la forte exaltation de champ générée ici, l'observation de dégradation devrait être possible pour des puissances d'excitation assez faibles.

9.2.3 Évolution des échantillons suite à une dégradation à une puissance incidente de 20 µW

Les échantillons d'or semi-continu, présentant de fortes exaltations de champ, sont très sensibles aux dégradations qui apparaissent assez rapidement à des puissances incidentes moyennes typiquement supérieures à 10 µW dans le cas d'une exposition prolongée (2 min). Des expositions, à une puissance de 20 µW pendant 2 min, ont été réalisées sur des points chauds pour les quatre échantillons précédents. Des images topographiques, corrélées aux images en intensité de luminescence, ont été enregistrées afin d'observer un éventuel changement de topographie suite à l'exposition. Les cartographies TPL avant et après photodégradation d'un point chaud (repéré par une cible jaune) sont rapportées en figure 9.18, 9.19 et 9.20 respectivement pour des échantillons d'épaisseurs équivalentes 10 nm, 14 nm et 22 nm. Les taux de couverture des échantillons 14 nm et 22 nm sont supérieurs au seuil de percolation, celui de l'épaisseur 10 nm est proche du seuil. Les cercles pointillés signalent l'absence d'un point chaud sur l'image, tandis que les cercles continus signalent la présence d'un point chaud. Le cercle rouge représente un point chaud ayant disparu après dégradation. Le cercle vert témoigne de l'apparition d'un point chaud. Seuls certains des points les plus visibles ont été entourés, afin de préserver la lisibilité des images. Le bilan détaillé de l'ensemble des points chauds apparus et disparus est présenté et commenté au paragraphe **Bilan** ci-dessous. Enfin, aucune image de dégradation de l'or semi-continu 6 nm n'est présentée car au vu de la très forte densité et la faible intensité des points chauds de ce type d'échantillon, il apparait impossible de pouvoir suivre l'évolution de la dynamique d'apparition et de disparition des points chauds faisant suite à une photodégradation localisée.

Quelle que soit l'épaisseur d'or sur laquelle est réalisée la dégradation du point chaud, celui-ci disparait systématiquement. Comme mis en évidence sur les images, suite à la dégradation locale d'un point chaud, des points chauds peuvent apparaitre ou disparaitre, à différents endroits de l'échantillon. Aucune image en topographie n'est présentée ici, car à cette puissance, aucune modification de la topographie n'a pu être détectée, même avec une pointe AFM plus fine (voir annexe D.1). Le même constat avait été fait précédement en section 9.2.2. Dans le cas de la résonance d'un dimère d'or (en considérant deux sphères), la longueur d'onde de

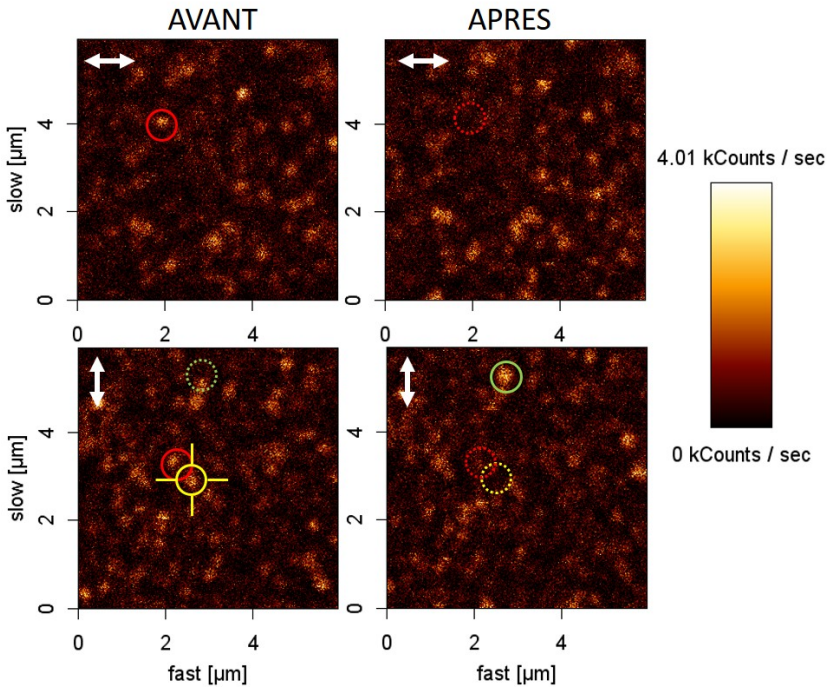


Figure 9.18 – Cartographie en intensité de TPL d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur équivalente de 10 nm, avant et après dégradation du point chaud signalé par une cible jaune. La photodégradation a été réalisée par illumination locale et continue pendant 2 minutes à $\lambda = 800$ nm, $P = 20$ µW et une polarisation verticale. La caractérisation a été effectuée dans les deux cas de polarisations orthogonales (double-flèche blanche) à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW.

résonance du dimère peut varier très fortement (une centaine de nanomètres dans certains cas) pour une variation de la taille de l'entrefer de seulement 1 nm [292]. La même observation a été faite dans le cas des NBs lors de dégradation, voir chapitre 5. Une variation de taille si petite ne pourra pas être résolue, même avec une pointe AFM plus fine.

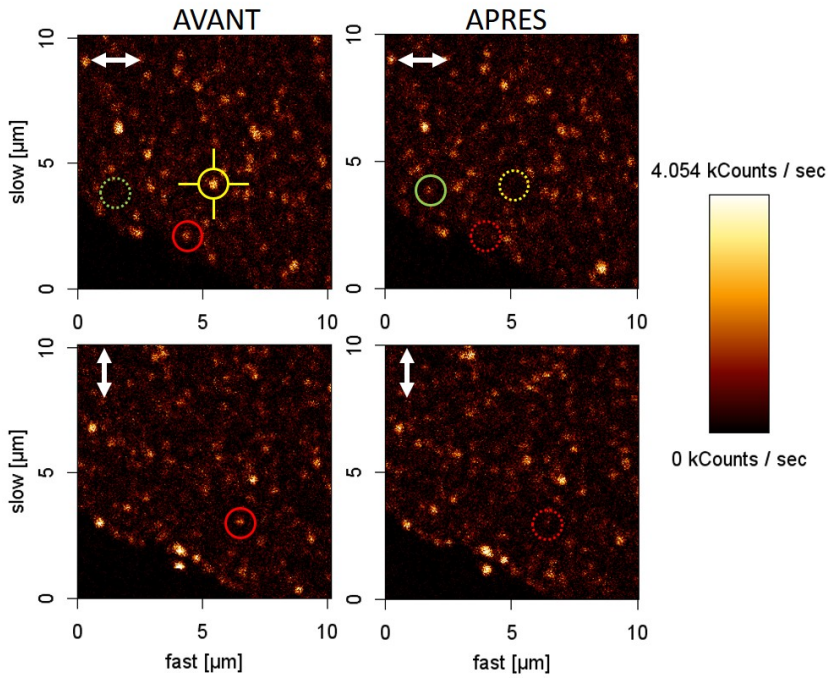


Figure 9.19 – Cartographie en intensité de TPL d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur équivalente de 14 nm, avant et après dégradation du point chaud signalé par une cible jaune. La photodégradation a été réalisée par illumination locale et continue pendant 2 minutes à $\lambda = 800$ nm, $P = 20$ µW et une polarisation horizontale. La caractérisation a été effectuée dans les deux cas de polarisations orthogonales (double-flèche blanche) à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW.

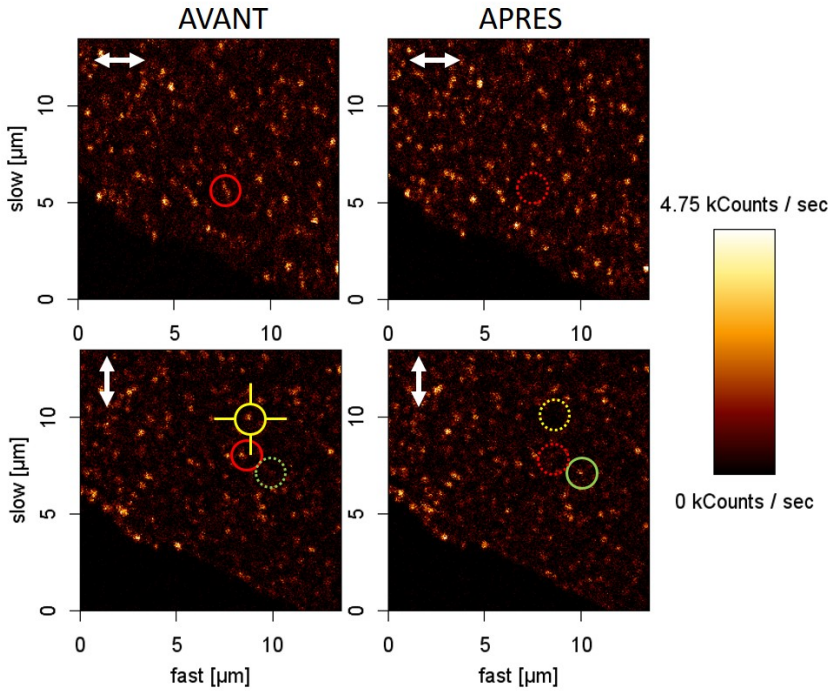


Figure 9.20 – Cartographie en intensité de TPL d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur équivalente de 22 nm, avant et après dégradation du point chaud signalé par une cible jaune. La photodégradation a été réalisée par illumination locale et continue pendant 2 minutes à $\lambda = 800$ nm, $P = 20$ µW et une polarisation verticale. La caractérisation a été effectuée dans les deux cas de polarisations orthogonales (double-flèche blanche) à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW.

Bilan

Ces données ont été quantifiées en considérant plusieurs essais réalisés sur les différents échantillons. Les résultats sont présentés en figure 9.21. Dans cette étude, les points chauds présentant seulement une variation d'intensité n'ont pas été comptabilisés.

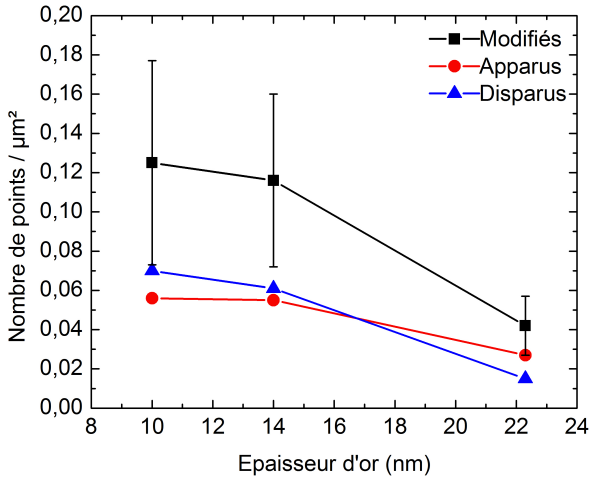


Figure 9.21 – Évolution du nombre moyen de points chauds présents sur l'échantillon suite à une dégradation de $P = 20$ µW à $\lambda = 800$ nm sur un point chaud existant. Les points modifiés représentent la somme des points apparus et disparus.

Quel que soit l'échantillon considéré, la dégradation d'un point chaud est systématiquement associée à l'apparition ou la disparition d'autres points chauds, plus ou moins éloignés de la zone de photodégradation locale. Les modifications des points chauds suite à une dégradation sont directement dépendantes de l'épaisseur d'or et donc du taux de remplissage de l'échantillon. L'échantillon proche du seuil de percolation, d'une épaisseur de 10 nm ($p = 0{,}64$) présente les plus fortes modifications. L'échantillon de 14 nm ($p = 0{,}85$) présente lui aussi de fortes modifications. Globalement, pour tous les échantillons sauf celui ayant l'épaisseur d'or la plus élevée, on observe un plus grand nombre de disparitions que d'apparitions de points chauds.

Les disparitions et apparitions de points chauds peuvent résulter de plusieurs effets :

- les effets thermiques entrainent des modifications de topographie s'étendant au delà de la zone d'illumination (400 nm de diamètre).
- les points chauds résultent d'effets non-locaux. Toute modification donnée de la topographie à un endroit déterminé peut entrainer une modification des points chauds à une distance supérieure à celle des modifications topographiques induites localement. Cette distance caractéristique est appelée longueur de corrélation.

Afin de pouvoir faire la part des choses entre ces deux effets, la distance séparant le point exposé des points modifiés a également été estimée pour chaque type d'échantillon. Ces données sont directement liées, et parfois limitées, à la taille de l'image effectuée. L'analyse présentée

ci-dessous résulte du traitement d'images de même taille pour la plupart des échantillons considérés. L'histogramme du nombre de points modifiés en fonction de la distance entre le point modifié et le point exposé a été réalisé en figure 9.22 à gauche. Pour chaque épaisseur, l'histogramme a été approché par une distribution gaussienne. Les distances issues de la distribution gaussienne sont reportées sur la figure 9.22 à droite.

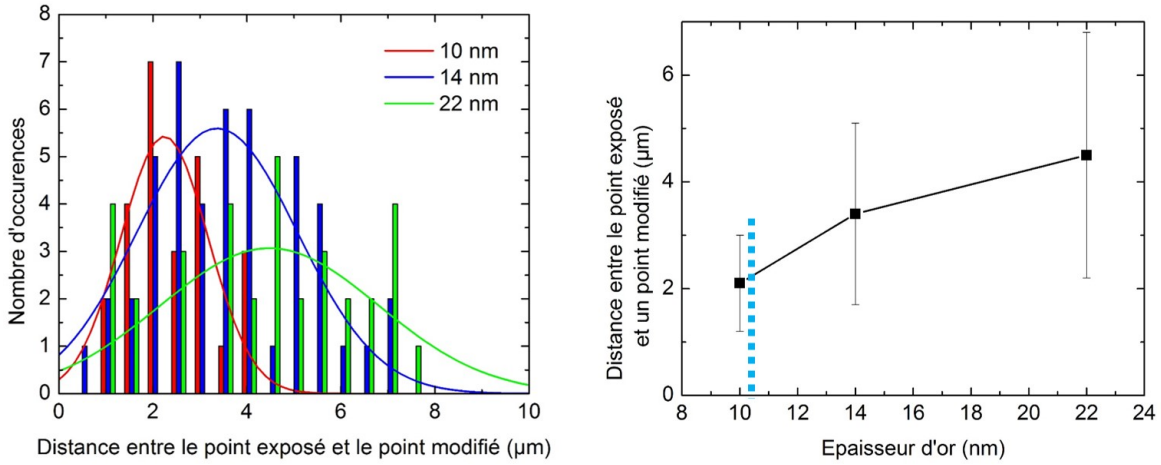


Figure 9.22 – Distribution des distances mesurées entre les différents points chauds modifiés et le point chaud localement photodégradé (à gauche). Ces distributions ont été ajustées par des fonctions gaussiennes (traits continus) dont le centre permet de déterminer une distance moyenne entre le point chaud exposé et l'ensemble des points chauds modifiés. Variation de la distance moyenne entre le point exposé et un point chaud modifié en fonction de l'épaisseur équivalente d'or des différents échantillons testés (à droite).

Si pour les épaisseurs 14 et 22 nm, les images carrées avaient une dimension d'environ 10 µm de coté, ce n'était pas le cas pour les images de l'échantillon ayant une épaisseur d'or de 10 nm, qui avaient une dimension de 6 µm de coté. C'est vraisemblablement pour cette raison que les distances moyennes sont plus faibles pour l'échantillon de 10 nm que pour les deux autres épaisseurs. Si on fait abstraction des données de l'épaisseur de 10 nm, la distance moyenne entre le point exposé et un point modifié (disparu ou apparu) est relativement constante avec le taux de remplissage de l'échantillon, et elle est d'environ 3,8 µm. Il n'y a pas ou peu de différences entre la distance moyenne entre le point exposé et un point ayant disparu ou apparu pour des épaisseurs supérieures à 10 nm.

En conclusion, l'illumination d'un point chaud à une puissance incidente moyenne de 20 µW pendant 2 minutes, mène systématiquement à la disparition de ce point chaud. En parallèle, on note l'apparition ou la disparition conjointe de nombreux autres points chauds dont la distance moyenne avec le point chaud dégradé est relativement constante quel que soit le type d'échantillon considéré. Cette distance moyenne, de l'ordre de 3,8 µm est très largement supérieure à la longueur d'onde de corrélation théoriquement estimée dans le cas d'échantillons d'or semi-continu [288]. Aucune modification conjointe de topographie n'a pu être observée par cartographie simultanée de la topographie et de l'intensité. Ces modifications existent pourtant, cependant, l'AFM ne présente pas une résolution suffisante pour mettre ces modifications en évidence. Un dispositif permettant l'imagerie à haute résolution comme le

TEM serait nécessaire. Cependant, il faudrait pouvoir utiliser un type de repérage très précis des zones photodégradées, qui semble assez difficile à mettre en œuvre en pratique.

À l'échelle du point chaud dégradé par illumination localisée, il est vraisemblable que l'illumination ait donné lieu à une élévation de température locale ayant entrainé une modification locale de la morphologie du film d'or. Pour vérifier cette hypothèse, et induire notamment des modifications topographiques plus importantes et donc plus faciles à caractériser, j'ai reproduis les expériences précédentes en utilisant des puissances d'excitation plus élevées. Enfin, en ce qui concerne les points chauds ayant disparus ou apparus en dehors de la zone d'illumination, il est nécessaire de déterminer l'origine de ces modifications : si elles sont liées à des modifications morphologiques à grande distance suite à des effets thermiques, ou si au contraire, elles sont liées à une corrélation entre les points chauds (localisation d'Anderson).

9.2.4 Influence de la puissance

Les dégradations à une puissance de 20 µW pendant 2 min, décrites précédemment, ont mis en évidence une modification des points chauds. Cependant, aucune modification topographique n'a pu être observée. Pour aller plus loin, une étude a donc été réalisée dans le but d'observer l'impact de fortes dégradations sur la topographie et sur les points chauds. La puissance incidente a été augmentée graduellement, jusqu'à 10 mW dans certains cas, sur trois échantillons, ayant des taux de remplissage différents (un proche du seuil et un plus éloigné) ou des substrats différents. Les deux substrats testés sont le verre et l'ITO. Les deux taux de couverture correspondent aux épaisseurs 10 nm ($p = 0{,}64$) et 22 nm ($p = 0{,}92$).

Or semi-continu de 10 nm sur substrat d'ITO

Des modifications en topographie ont été observées à partir de dégradations réalisées à 250 µW sur cet échantillon de 10 nm. Les images avant et après dégradation en intensité de luminescence ainsi qu'en topographie et en phase sur la zone dégradée, sont exposées en figure 9.23.

Comme précédemment, le point chaud dégradé a disparu. Sur les images en topographie, on observe une augmentation de l'épaisseur d'or localement et irrégulièrement sur une zone d'environ 400 à 500 nm de diamètre. Autour, aucune modification n'est visible. Enfin, bien que d'interprétation plus complexe, les images en phase mettent en évidence un changement de nature sur la même zone. Deux autres dégradations à des puissances de 500 µW et 1 mW ont également été effectuées. Les images sont disponibles en annexe L. Sur les images en topographie, l'épaisseur d'or semble avoir augmentée très localement, de façon comparable pour les deux puissances incidentes. Les images en phase, par contre, présentent des différences. Si dans le cas d'une puissance de 250 µW, la modification s'étendait sur 500 nm, elle s'étend dans le cas d'une puissance de 500 µW sur un peu plus de 1 µm de long et quasiment sur 1,5 µm dans le cas d'une puissance de 1 mW.

Ainsi, plus la puissance incidente est élevée, plus l'élévation locale de température est forte entrainant des modifications topographiques plus importantes. Aucune modification topographique au-delà de 2 µm autour de la zone exposée n'a pu être détectée.

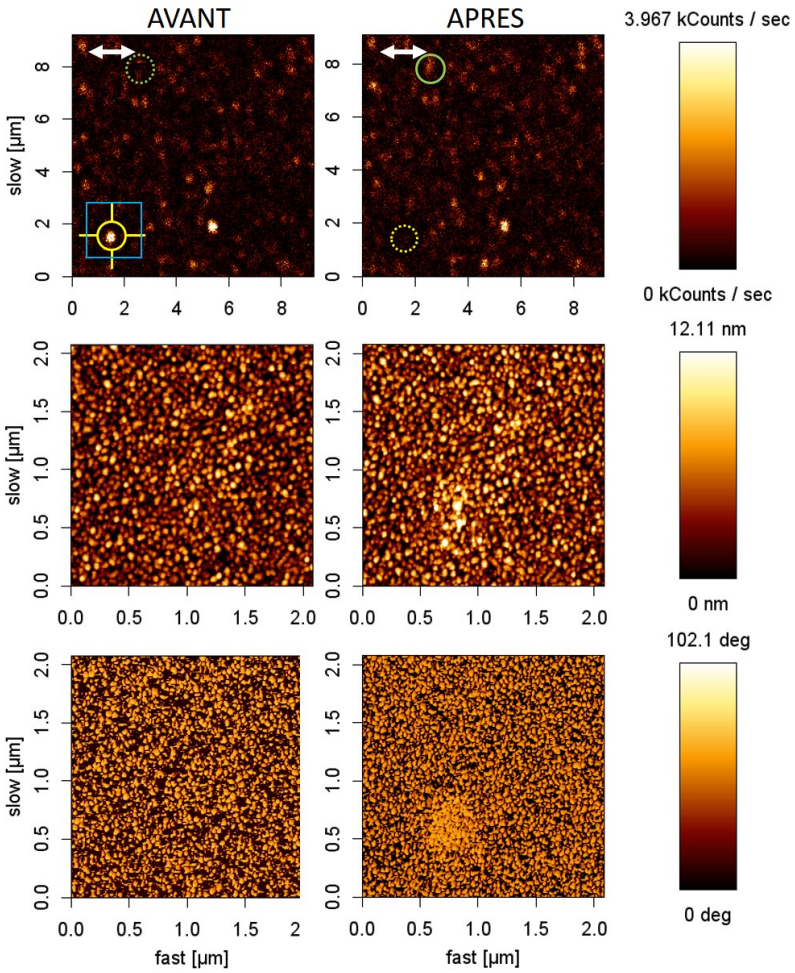


Figure 9.23 – Images en intensité de luminescence à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW (en haut), en topographie (au centre) et en phase (en bas), avant et après une dégradation à $P = 250$ µW durant 2 min sur le point entouré en jaune, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 10 nm sur substrat d'ITO. Les images au centre et en bas ont été réalisés à plus petite échelle à proximité de la zone dégradée, repérée par le carré.

Or semi-continu de 10 nm sur substrat de verre

Afin de pouvoir analyser plus en détail les effets thermiques résultant d'une illumination locale à forte intensité, des expériences similaires à celles précédemment décrites ont été réalisées en utilisant des substrats de verre, ce dernier ayant une moins bonne conductivité thermique. Un échantillon ayant une épaisseur d'or similaire et donc une morphologie similaire au précédent mais ayant un substrat de verre a été exposé aux mêmes puissances. Comme précédemment, trois puissances ont été utilisées. Les images pour les puissances 250 et 500 µW sont disponibles en annexe L. Les images avant et après dégradation en intensité de luminescence ainsi qu'en topographie et en phase sur la zone dégradée à 1 mW sont exposées en figure 9.24.

Les images en topographie avant et après exposition en large champ de vue, présentent une réelle différence. Une zone circulaire entre 2 et 3 µm de diamètre a été modifiée. L'or semble s'être aggloméré, en forme de "donut", autour du point exposé. Un balayage à petite échelle en topographie de cette zone a été réalisé. Les images en topographie et en phase sont présentées en figure 9.25.

Sur les images en topographie, on retrouve une augmentation de l'épaisseur et du grain de l'or au centre de l'image. Une sorte de cratère délimite le tour de la zone exposée, avant de rentrer dans la zone formant le "donut", où une épaisseur d'or plus élevée est également relevée. L'image en phase met en évidence le changement de nature de la zone au centre de l'exposition après dégradation. Il est à noter que malgré une très forte modification locale de la topographie, les points chauds semblent peu altérés au sein de cette zone. Au contraire, des points chauds modifiés sont observés très loin de la zone endommagée.

Pour de mêmes puissances incidentes et une même épaisseur d'or, des déformations topographiques sont plus rapidement obtenues dans le cas du substrat de verre. Les dégradations de l'or semi-continu obtenues sur verre à 250 µW sont presque plus importantes que celles obtenues sur substrat d'ITO à une puissance 4 fois plus élevée. En effet, la diffusivité thermique du verre étant de D_{verre} = 0,5 x 10^{-6} m^2/s et celle de l'ITO de D_{ITO} = 1,1 x 10^{-6} m^2/s. La chaleur se dissipe mieux dans l'ITO ou dans l'or massif (D_{Au} = 127 x 10^{-6} m^2/s), que dans le verre. Ainsi, l'augmentation de température localement sur le verre est plus forte que sur l'ITO. Les modifications topographiques sont donc plus importantes.

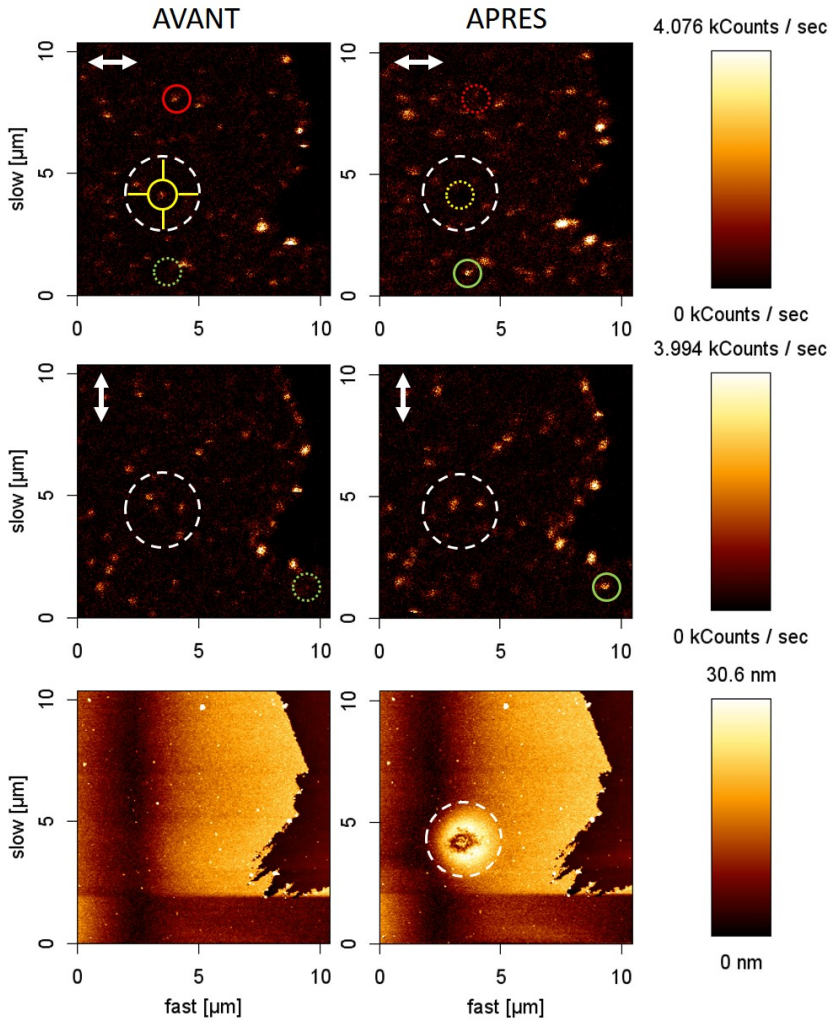


Figure 9.24 – Images en intensité de luminescence à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW pour deux polarisations orthogonales (en haut et au centre) et en topographie (en bas), avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 1$ mW durant 2 min sur le point entouré en jaune, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 10 nm sur substrat de verre. Le cercle en tiret blanc représente l'estimation de la taille de la zone photodégradée, réalisée à partir de l'image en topographie présentée en bas cette figure.

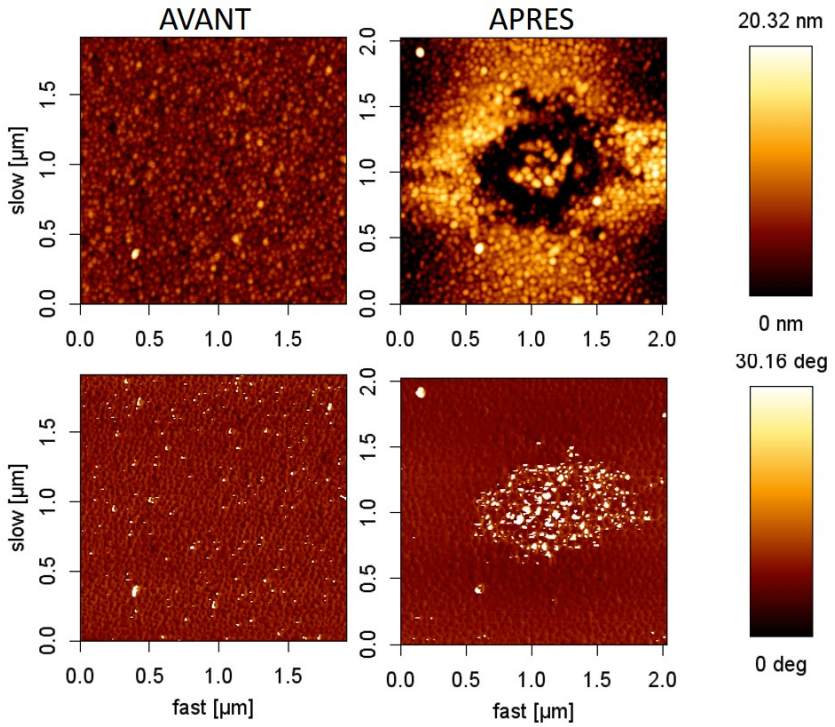


Figure 9.25 – Images en topographie (en haut) et en phase (en bas), avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 1$ mW durant 2 min, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 10 nm sur substrat de verre.

Or semi-continu de 22 nm sur substrat d'ITO

Un dernier échantillon, ayant l'ITO pour substrat et un taux de remplissage plus élevé a été étudié. Aucune modification topographique de l'or semi-continu n'a été observée pour des puissances inférieures à 1 mW (voir image en annexe L). Une puissance de 10 mW pendant 2 min a alors été envoyée sur un point chaud de l'échantillon. Les images en luminescence sont exposées en figure 9.26.

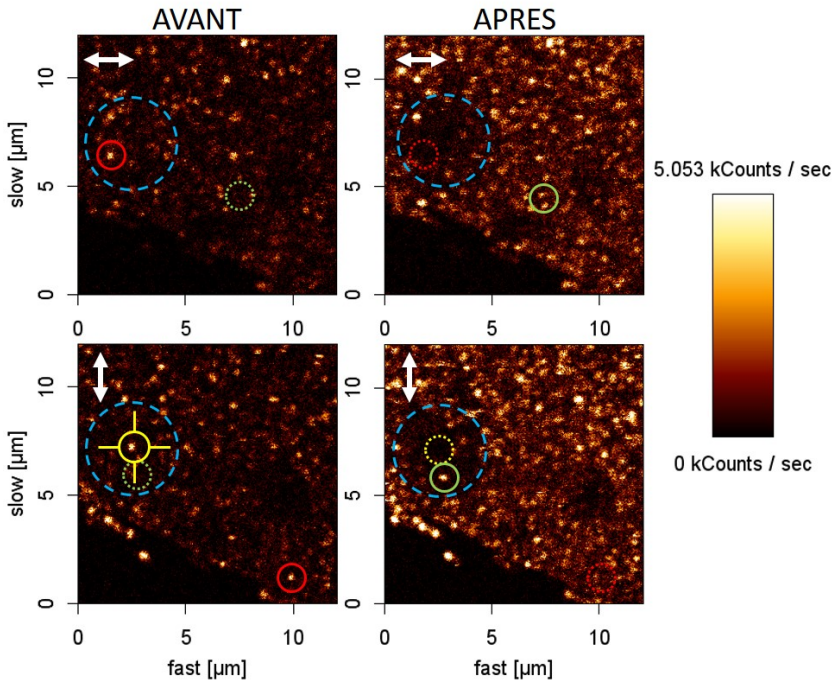


Figure 9.26 – Images en intensité de luminescence à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW pour deux polarisations orthogonales, avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 10$ mW durant 2 min sur le point entouré en jaune, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 22 nm sur substrat d'ITO. Le cercle en tirets bleus met en évidence une zone plus sombre après exposition.

Ces images de luminescence présentent de grandes différences avant et après exposition. La zone entourée en tirets bleus, située autour du point exposé, d'un diamètre d'environ 4 µm, met en évidence une zone plus sombre après exposition, représentant une extinction massive des poins chauds proches. Des modifications des points chauds, ont aussi été enregistrées au-delà du point dégradé. Ces modifications sont surtout des apparitions de points chauds. Un balayage à petite échelle en topographie a été effectué avant et après exposition, les images sont présentées en figure 9.27.

Une modification claire de la structure de l'or est observée sur une zone de 1 µm de diamètre. Sous incidence laser, l'or s'est aggloméré sous le faisceau. Pour une même puissance incidente, l'or semi-continu, ayant un taux de remplissage élevé, présente de plus faibles modifications topographiques que celui dont le taux de remplissage est proche du seuil de percolation. Si le taux de remplissage est élevé, la diffusivité thermique à considérer est plutôt

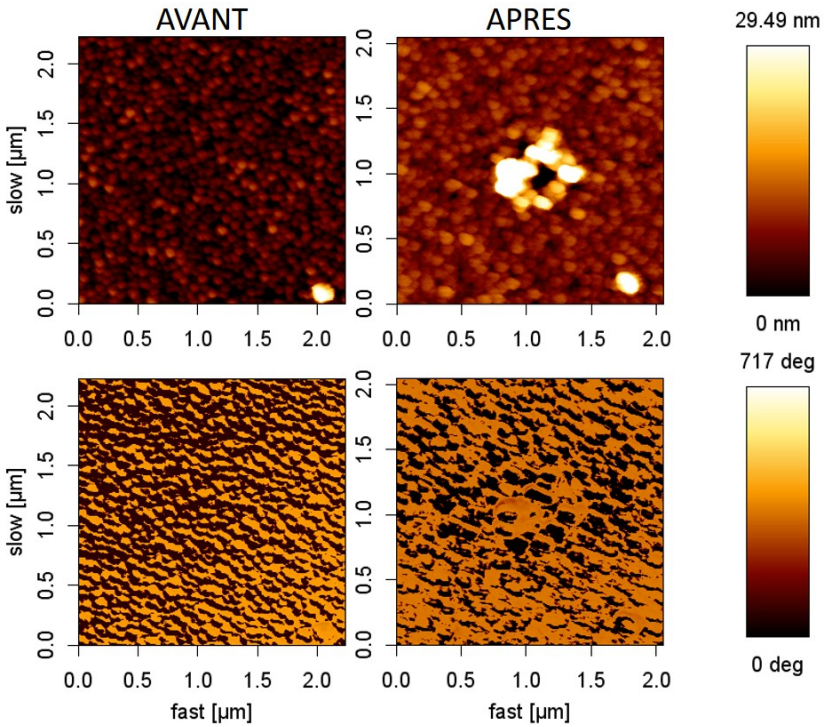


Figure 9.27 – Images en topographie (en haut) et en phase (en bas), avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 10$ mW durant 2 min, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 22 nm sur substrat d'ITO.

celle de l'or.

Conclusion

Trois échantillons d'or semi-continu déposés sur des substrats différents ou présentant des taux de remplissage différents ont été exposés localement à différentes puissances incidentes. Une influence du substrat sur l'importance des modifications topographiques a été clairement mise en évidence. La structure de l'or semi-continu évolue beaucoup plus rapidement sur verre que sur ITO. En effet, la diffusivité thermique du verre étant plus faible que celle de l'ITO, la chaleur se dissipe mieux sur ITO, entrainant une température locale moins élevée sur ITO et donc de plus faibles modifications topographiques. La distance de propagation l_m du rayonnement thermique dans le cas de matériau massif est donnée par [293] :

$$l_m = \sqrt{D_m \Delta t} \tag{9.3}$$

avec D_m la diffusivité du milieu considéré et Δt le temps de l'impulsion laser. On obtient pour une impulsion $l_{Au} = 3{,}5$ nm, $l_{ITO} = 0{,}3$ nm et $l_{verre} = 0{,}2$ nm.

Comme dans le cas de la dégradation des NBs, au chapitre 5, il faudrait prendre en compte la dissipation de la chaleur entre deux impulsions, afin d'estimer la relaxation de température de la zone exposée entre deux impulsions. Cependant, le cas de l'or semi-continu étant plus complexe, sa structure étant aléatoire, les calculs n'ont pas été réalisés.

Enfin, pour une puissance d'1 mW la distance moyenne entre le point photodégradé et un point ayant disparu ou apparu est de 4,2 µm. Cette valeur est proche de celle de 3,8 µm obtenue dans le cas d'une dégradation à 20 µW et semble donc indépendante de l'extension des modifications topographiques induites localement. Le fait que la distance moyenne soit constante avec la puissance incidente utilisée, met en exergue les effets non-locaux comme principale explication des modifications lointaines des points chauds.

9.2.5 Conclusion

L'or semi-continu présente de fortes exaltations locales de champs. Ces points chauds, liés à la résonance d'entrefers ou de groupements d'or pouvant former des pointes, sont fortement dépendants de la polarisation et de la longueur d'onde du faisceau incident. La dépendance du nombre de points chauds et de leur intensité a été étudiée en fonction du taux de remplissage de l'or semi-continu. L'or semi-continu, proche du seuil de percolation ($p = 0{,}64$) présente le plus grand nombre de points chauds par unité de surface. Cependant, c'est l'or ayant un taux de remplissage de 0,85 qui présente les points chauds les plus intenses. Ces résultats confirment les différentes expériences préalables décrites dans la littérature, ces dernières ayant utilisé d'autres techniques de caractérisation que sont le SNOM, le PSTM et le PEEM. Ainsi, ces résultats valident l'utilisation de la TPL pour la caractérisation de points chauds plasmoniques de structures d'or discontinues.

Des dégradations locales de points chauds à des puissances incidentes allant de 20 µW à 10 mW ont montré non seulement la disparition systématique du point chaud exposé, mais de différents autres points chauds aux alentours. Suite à une dégradation, des points chauds pouvaient apparaitre ou disparaitre à parfois une dizaine de micromètres du point exposé. Une influence du taux de remplissage de l'échantillon sur le nombre de points chauds modifiés a également été mise en évidence. C'est encore l'échantillon proche du seuil de percolation qui

présente les plus grandes modifications par unité de surface. Des effets non-locaux sont donc observés suite à une exposition locale.

En combinant le résultat des illuminations locales à plus ou moins fortes puissances et en considérant des substrats de diffusivité thermique variable, l'existence de modifications topographiques locales faisant suite à un échauffement photo-induit a été confirmée. Nous avons également pu montrer que les distances moyennes sur lesquelles avaient lieu les disparitions ou apparitions de points chauds, non seulement semblaient indépendantes des puissances d'illumination, mais dépassaient a priori largement les zones sur lesquelles une modification topographique avait lieu.

En conclusion, ces expériences ont permis de mettre en évidence que les points chauds observés sur les échantillons d'or semi-continus résultaient d'effets non-locaux, la distance de corrélation moyenne entre points chauds étant a priori de l'ordre de 4 µm. Ces expériences qui devront être approfondies semblent donc a priori remettre en cause les résultats précédemment établis [288]. Afin de pouvoir confirmer ces résultats, une étude théorique plus approfondie sur l'élévation locale de la température dans ce type de structure serait intéressante. Enfin, l'influence détaillée du caractère fractal et du désordre mériteraient d'être approfondie.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ma thèse, je me suis intéressée à la caractérisation des propriétés plasmoniques de diverses nanostructures d'or, principalement via des mesures corrélées en topographie et en intensité de luminescence à deux photons.

Les NBs colloïdaux ont été particulièrement étudiés. Une étude complète, comprenant l'influence de la polarisation et de la longueur d'onde incidente sur l'intensité de TPL ainsi qu'une étude spectrale résolue en polarisation a été réalisée. Nous avons pu mettre en évidence que la TPL, dont l'intensité est maximale pour une excitation des NBs selon leur résonance plasmonique longitudinale, possède un très fort degré de polarisation dans la direction perpendiculaire, soit selon le petit axe des NBs. Ainsi, les photons émis, proviennent de la relaxation radiative du mode plasmonique transverse des NBs. L'excitation de ce mode passe d'abord par la génération d'électrons chauds. Ce mécanisme a d'ailleurs ensuite pu être corroboré par l'étude des propriétés de TPL de nanobipyramides, dont le rapport d'aspect avait été choisi proche de celui des NBs mais dont les résonances plasmoniques transverses étaient plus complexes étant donnée la forme des objets.

Au cours de ces expériences, des modifications morphologiques des NBs ont été mises en évidence suite à des excitations à des puissances inférieures à celles qui sont habituellement utilisées pour fondre ces mêmes nano-objets. Ainsi, nous avons pu démontrer que ces excitations induisent une diminution du rapport d'aspect, se traduisant par un décalage de la résonance plasmonique transverse vers le bleu et entrainant une forte chute de l'intensité de TPL pour une excitation à la longueur d'onde de résonance initiale. Lors de dégradations réalisées sur ITO, une altération du substrat a également été observée, confirmant l'origine thermique des modifications topographiques faisant suite à une illumination laser localisée. Une approche théorique a permis d'expliquer les effets observés. Aux puissances considérées, entre deux impulsions, la température du NB a le temps de redescendre à sa valeur initiale. L'échauffement local photo-induit reste limité, entrainant de fait des modifications topographiques faibles.

Pour approfondir davantage l'origine de la luminescence à deux photons, nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence du volume de NBs possédant des résonances plasmoniques identiques mais des volumes croissants. Après avoir expérimentalement observé l'existence d'un maximum d'intensité de TPL pour un NB de taille intermédiaire (10 nm x 40 nm). Une loi d'échelle a été établie, intégrant le résultat des exaltations locales de champ issues des simulations BEM. Pour pouvoir reproduire les résultats expérimentaux, il a été primordial de considérer également le rendement d'excitation des modes plasmoniques par les électrons chauds. Par ailleurs, ces études ont révélé que la TPL provient a priori d'une excitation des

électrons du volume et non de la surface du NB. D'autre part, elles pourraient également apporter une première explication des différences des dépendances souvent observées entre la TPL et la SHG de nano-objets métalliques, la SHG étant principalement issue d'effets de surface. D'autre part, la comparaison de NBs de BPs de volume comparable a permis de mettre en évidence le rôle des singularités géométriques sur le signal de TPL.

Une comparaison de l'intensité de TPL pour les 4 types de NBs, les BPs fines et tronquées ainsi que l'or semi-continu (épaisseur équivalente 14 nm) en fonction de leur volume respectif est présentée en figure 9.28.

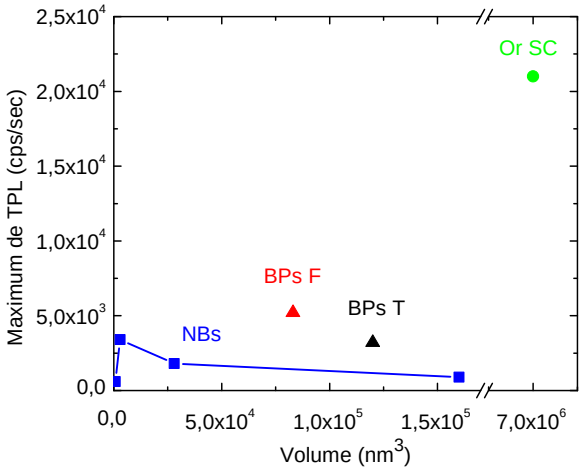


Figure 9.28 – Intensité de TPL pour les quatre NBs (carrés bleus), les BPs fines (triangle rouge) et tronquées (triangle noir) et l'or semi-continu d'épaisseur 14 nm (disque vert) en fonction de leur volume respectif, pour une puissance incidente équivalente à 20 µW. Dans le cas des NBs et des BPS, le volume de l'objet lui-même est considéré. Dans le cas de l'or semi-continu, le volume considéré est le volume sondé.

Au delà de la mise en évidence de l'influence de singularités géométriques sur le signal de TPL, on peut noter une forte intensité TPL des points chauds présents au sein de dépôts d'or semi-continus proche de la percolation. En effet, c'est l'or semi-continu qui présente la plus forte intensité de TPL avec 21 000 cps/sec, soit 6 fois plus que pour les NBs 10 nm x 40 nm, même si une simple comparaison de la TPL pour déduire les exaltations locales de champ à la longueur d'onde d'excitation reste assez simpliste. D'autres phénomènes sont à prendre en compte comme le rendement, pouvant varier d'un nano-objet à l'autre (rendement quantique d'excitation d'un plasmon par les électrons chauds). Cependant, au vu des fortes exaltations présentées par l'or semi-continu, il serait intéressant de poursuivre les études sur ce type d'échantillon, notamment afin de confirmer l'origine non-locale des points chauds observés. Une éventuelle optimisation de ces échantillons d'or semi-continu peut être envisagée par l'étude de l'influence de la dimension fractale des dépôts ainsi que de la taille et de la répartition des nano-îlots.

La réalisation de nano-objets hybrides couplant des NPs métalliques à des fluorophores

(molècules ou QDs) s'est avérée assez complexe et difficilement contrôlable. Elle n'a pas permis de mettre en évidence l'exaltation de fluorescence des fluorophores suite à leur couplage avec différentes nano-antennes plasmoniques considérées (NBs, disques et dimères). L'une des principales difficultés de ces études est la relative complexité à contrôler totalement la fabrication des objets, la résolution de l'AFM étant par ailleurs insuffisante pour caractériser les nano-objets hybrides effectivement réalisés. Trois problèmes ont pu être identifiés :

- Un premier concerne la rinçage, que ce soit de la solution photopolymèrisable suite à l'exposition ou lors d'un dépôt de type LbL. En effet, de nombreux résidus sont présents sur l'échantillon, rendant difficile les caractérisations.
- Un second concerne l'existence d'un effet de *quenching* relativement important du substrat d'ITO. Il est nécessaire de mettre au point d'autres protocoles d'immobilisation des NPs sur substrat. Une solution pourrait être la chimisorption des NPs par la mise œuvre d'une fonctionnalisation du verre par des dérivés silane contenant des thiols.
- Un troisième est lié à l'observation assez systématique d'un très fort signal de luminescence à deux photons de nanostructures d'or considérées. Ce signal occulte tout signal pouvant provenir des molécules couplées à ces nano-objets. Il faut considérer d'autres structures. Les nano-ouvertures de type nœud papillon pourraient constituer une alternative intéressante, même si les premières études réalisées restent à approfondir.

Concernant la photopolymérisation aléatoire obtenue sur les NBs colloïdaux, il serait intéressant d'essayer de bénéficier de plus forts effets d'exaltation locale de champ. Une photopolymérisation à deux photons permettrait de travailler à la longueur d'onde de résonance longitudinale des NBs et de renforcer l'effet de seuil lié à la localisation du champ. Une solution photopolymérisable à deux photons a récemment été fabriquée à l'IS2M et a été caractérisée au laboratoire sans nanoparticule. Les résultats sont encourageants. Enfin, une meilleure compréhension du processus de photopolymérisation (effet de forts gradients de champ, influence de la fluidique...) à l'échelle nanométrique et en espace confiné est nécessaire. C'est dans ce sens que travaille l'équipe de O. Soppera (IS2M - Mulhouse) avec qui nous collaborons.

Une autre solution serait d'utiliser d'autres méthodes de fonctionnalisation. L'inclusion de fluorophores dans une couche en silicone enrobant la nanoparticule [294], pourrait être essayée. Cette technique permet de pouvoir contrôler l'épaisseur de la couche de silicone, pour éventuellement espacer le fluorophore. C'est un savoir faire que possède déjà l'équipe de S. Parola de l'ENS Lyon, avec qui une collaboration existe déjà sur la caractérisation en TPL des propriétés plasmoniques des BPs. Cependant, la fonctionnalisation est alors isotrope.

Enfin, pour aller plus loin dans la mise en œuvre de couplages hybrides, il serait intéressant de pouvoir contrôler l'orientation des fluorophores par rapport aux nano-objets. Aucune des méthodes mentionnées ici, ne permet de réaliser un tel couplage. Une solution serait d'utiliser l'auto-assemblage de molécules fluorescentes sur du graphène et de reporter cette feuille de graphène fonctionnalisée par les molécules sur la NP. C'est en partie l'objectif de la thèse de S. Le Liepvre actuellement en thèse au LEPO. Cependant, le report de graphène est assez difficile à mettre en œuvre. Même s'il est aujourd'hui maitrisé, il reste aussi à traiter le problème du *quenching* induit par le graphène. Pour cela il existe plusieurs solutions : soit des molécules dites "à étages" permettant d'éloigner le fluorophore du graphène peuvent être utilisées, soit en envisageant l'utilisation d'un autre substrat tel que le nitrure de bore,

qui est isolant et possède des propriétés d'assemblage proches de celles du graphène (maille équivalente).

Au delà des différents moyens de couplage de la nanostructure avec un fluorophore, il est également nécessaire de pouvoir caractériser et valider ce couplage. Les épaisseurs étant nanométriques, il existe peu d'instruments de mesure permettant une telle résolution. Seul un instrument très résolu, comme le TEM permettrait d'observer le photopolymère et de valider, ou non, sa présence. L'utilisation d'un tel instrument implique la mise en œuvre de nouveaux substrats (basés sur des grilles TEM) permettant une localisation précise des structures considérées. Une adaptation au niveau du porte-échantillon utilisé en microscopie TPL serait également à prévoir.

Enfin, au vu de l'étude globale réalisée durant ma thèse, les limites de la TPL ont peut être été atteinte notamment via l'observation des nanoplaques ouvertes en nœud papillon. Aucun point chaud venant de l'entrefer n'a été observé avec l'exaltation attendue des simulations. Une autre limite est celle de la résolution de la TPL, limitée par la limite de diffraction. Pour augmenter cette résolution, une évolution du banc expérimental vers un montage permettant de réaliser de la microscopie via une exaltation de fluorescence de la pointe (*tip enhanced fluorescence microscopy*) pourrait être envisagée. Pour cela, le couplage actuel de l'AFM avec le microscope est utilisable. Cette technique permet d'obtenir une résolution spatiale inférieure à 10 nm [295]. Cependant, la pointe utilisée étant métallique, elle pourrait aussi induire d'autres modes de plasmon avec l'échantillon. Enfin, une autre possibilité serait de réaliser une sonde "active" en accrochant en bout de pointe un nano-objet fluorescent, comme une molécule fluorescente [137] ou un QD [296].

Annexe A

Application de la luminescence à deux photons à la caractérisation de l'organisation de nanobâtonnets.

Lors de dépôts de NBs sur substrat, comme réalisés dans les parties précédentes, l'orientation n'est pas contrôlée. Les NBs se déposent donc aléatoirement sur le substrat. Différentes techniques d'auto-assemblage [297] peuvent être mises à profit, comme les méthodes d'assemblage capillaire assistées par convection utilisant des copolymères à bloc [298]. Le contrôle de l'organisation de NPs reste encore un défi à l'heure actuelle.

Le groupe de E. Lacaze (INSP - UPMC) s'intéresse au contrôle de l'organisation de NB via l'utilisation de défauts présents au sein de couches de polymères de cristal liquide. Grâce au cristal liquide, des chaines de nanosphères [299, 300] et de boites quantiques [301] ont été formées. L'étape suivante consiste à former des chaines de NPs orientées. Des échantillons contenant des NBs d'or colloïdaux en concentration variée et du cristal liquide smectique (LC) 8CB (4-n-octyl-4'-cyano-biphenil) d'épaisseur variable ont été caractérisés à l'INSP et au laboratoire Nanophotonique.

A.1 Échantillons

Les échantillons ont été fabriqués par B. Rožič et J. Calixte (Institut des NanoSciences de Paris - UPMC). Les NBs contenus dans le LC, qui joue le rôle de ligand [302], dispersés dans le toluène, sont déposés sur une lamelle de verre. Le toluène va s'évaporer pendant 20 min, créant les stries observables sur la figure A.1.

Les NBs contenus dans la solution vont se retrouver piégés dans les défauts du LC [304]. Le LC va se retrouver stabilisé par la présence de NBs dans les défauts, représentés par les points orange et bleu sur la figure A.1, qui vont réduire le désordre moléculaire [305, 306] au sein du LC. Les stries observées sur l'image (c) sont également appelées *oily stries*.

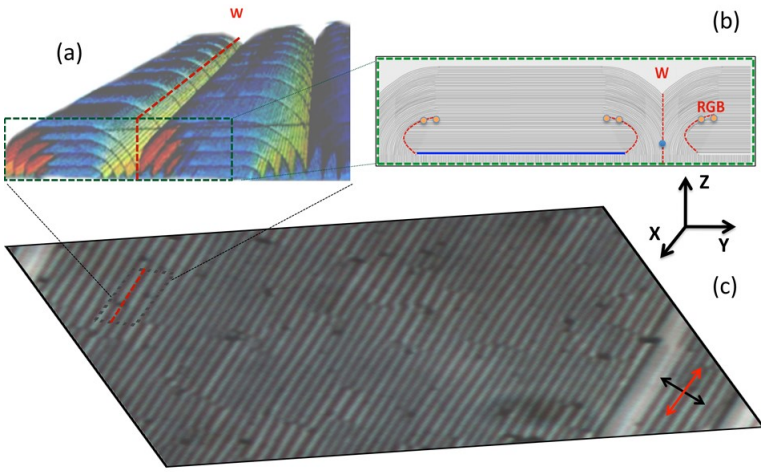


Figure A.1 – Représentation schématique du cristal liquide (a). Vue de coté des couches de cristal liquide avec les joints de grains en rouge et des dislocations en orange et bleue (b). Image polarisée en lumière blanche du haut de l'échantillon de cristal liquide (c). Adaptée de [303].

A.2 Caractérisations optiques

Un échantillon contenant des NBs 6,5 nm x 6,5 nm x 30 nm dans du LC a été étudié en luminescence à deux photons. Ces NBs en solution présentent une résonance longitudinale autour de 800 nm. Une étude plasmonique a d'abord été réalisée à l'INSP par B. Rožič (INSP - UPMC). Elle est présentée en figure A.2.

Pour une polarisation parallèle aux stries, la résonance longitudinale des NBs est observée tandis que pour une polarisation incidente perpendiculaire aux stries, la résonance transverse des NBs est plus forte. Cette étude a mis en évidence que les NBs étaient orientés préférentiellement selon les stries.

Afin de confirmer ce résultat, une étude en luminescence à deux photons sur le même échantillon a été réalisée. L'échantillon étant sur lame de verre, un objectif x 40 ($NA = 0{,}95$) a été utilisé. Des images en intensité de luminescence à deux photons ont été enregistrées sur différentes zones de l'échantillon. Un exemple est présenté en figure A.3.

Lorsque la polarisation est parallèle aux stries, un grand nombre de points lumineux sont observés. Lorsque la polarisation est perpendiculaire aux stries, des points lumineux sont observés mais moins intenses et moins nombreux. Au vu des propriétés optiques présentées dans la section 4.4, les NBs présentent un maximum d'intensité de luminescence pour une polarisation incidente le long de leur grand axe. Une analyse statistique menée sur un grand nombre de NBs issus des images en intensité a été réalisée. Les principaux résultats sont présentés en figure A.4.

Pour une polarisation orthogonale aux stries, une majorité de NBs sont éteints. Plus de 40 % des NBs sont orientés le long des stries avec une déviation de moins de 30° et 85 % présentent une déviation de moins de 45° . Environ 15 % des points lumineux correspondent

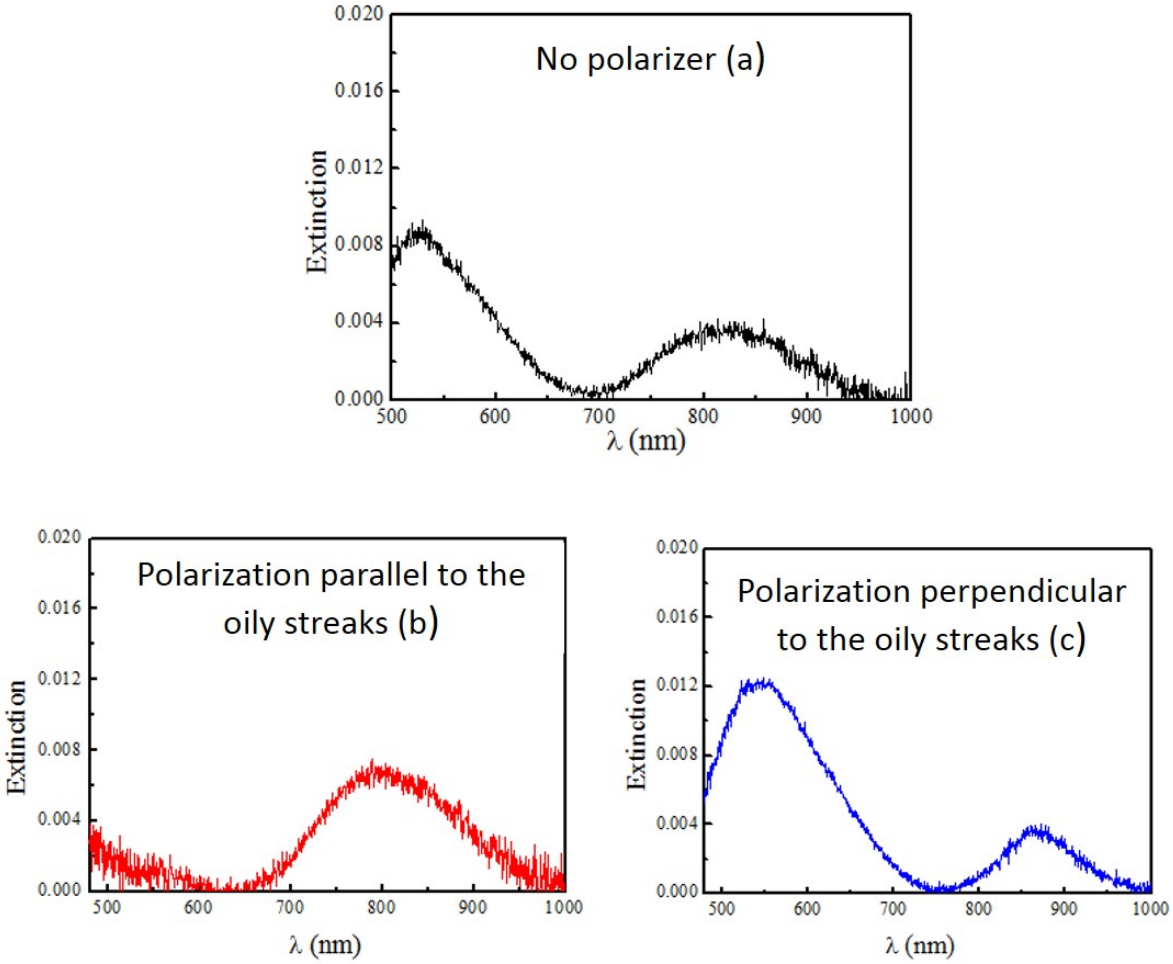


Figure A.2 – Résonances plasmoniques pour les NBs 6,5 nm x 6,5 nm x 30 nm dans le LC pour une lumière incidente non-polarisée (a), polarisée le long des stries (b) et polarisée orthogonalement aux stries (c). Adaptée de [303].

à des NBs non-orientés. Des points lumineux intenses, correspondant à des agrégats, sont présents sur les deux images. Aucune "ligne" de luminescence ne peut être observée car les stries sont bien plus fines que la taille du faisceau laser.

A.3 Conclusion

Grâce à la technique de dépôt de NB dans du LC il est possible d'en contrôler l'orientation. En effet, les NBs 6,5 nm x 6,5 nm x 30 nm ayant une taille proche des défauts du LC, ils sont attrapés et stabilisés dans ces défauts et orientés selon les dislocations smectiques. Cette orientation a été validée par notre dispositif de luminescence à deux photons. Un article sur ce sujet [303] est soumis. L'étape suivante serait de réaliser des chaines de NB couplés.

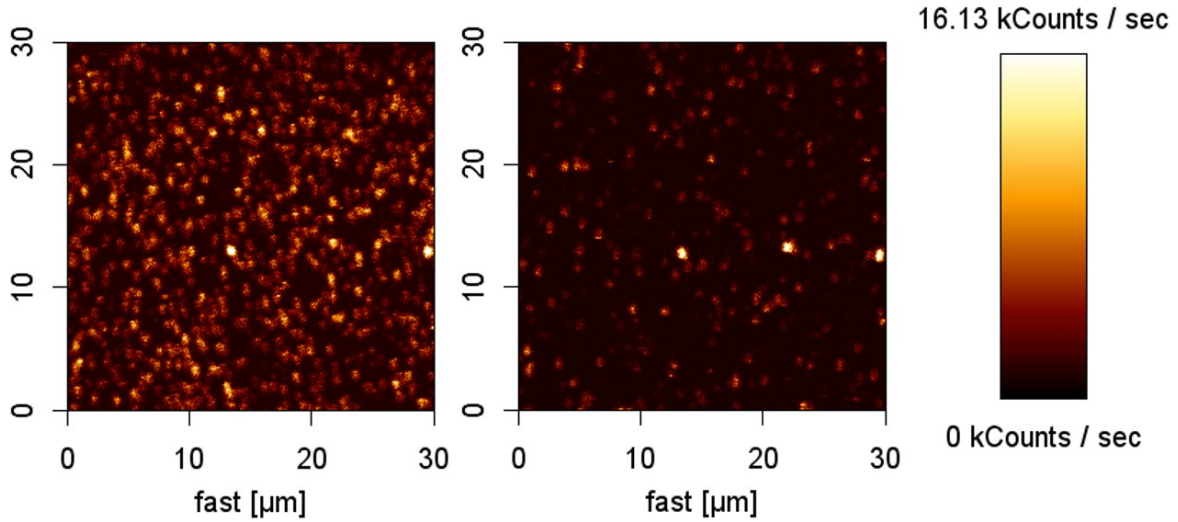


Figure A.3 – Images en intensité de luminescence à $\lambda = 820$ nm et $P = 560$ µW pour une polarisation parallèle (à gauche) et perpendiculaire (à droite) aux stries.

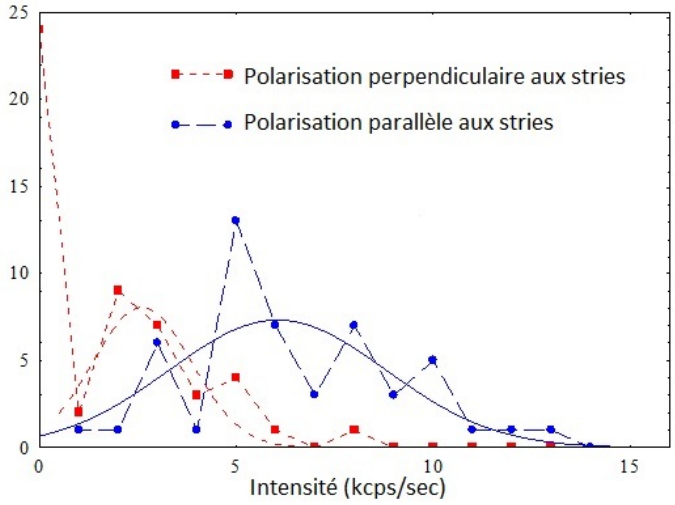


Figure A.4 – Histogrammes (points) du nombre d'occurence en fonction de l'intensité des points lumineux pour une polarisation incidente parallèle aux stries (bleu) et perpendiculaire aux stries (rouge). Un ajustement gaussien a été réalisé pour chaque.

Annexe B

Microscopes Électroniques à Balayage et à Transmission

B.1 Microscope Électronique à Balayage

Un microscope électronique à balayage (MEB) est un type de microscope sous vide, permettant d'imager la surface d'un échantillon conducteur via un faisceau d'électron. Un faisceau d'électrons, appelés électrons primaires et issus d'un canon à électrons, est focalisé sur la surface de l'échantillon via une colonne électronique constituée de lentilles électromagnétiques. Le faisceau balaye la surface grâce à une bobine de déflexion. Enfin, le faisceau d'électrons primaires interagit avec la surface de l'échantillon. Ces interactions sont de différents types et induisent des rayonnements différents, présentés en figure B.1.

Trois types de faisceaux peuvent habituellement être collectés : les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X. Les électrons secondaires sont issus du choc entre les électrons primaires et les atomes de l'échantillon. Durant ce choc un électron primaire cède une partie de son énergie à un électron de la bande de conduction peu lié. Il est alors éjecté par ionisation. Les électrons secondaires possèdent une énergie faible de l'ordre d'une dizaine d'eV. Ils sont collectés via un photomultiplicateur. Le flux d'électron est transcrit en niveau de luminosité via un tube cathodique. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons primaires étant rentrés en collision avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons ont encore une grande énergie, de l'ordre de la dizaine de keV. Enfin, des rayons X sont émis suite à l'éjection des électrons des différentes couches électroniques des atomes de l'échantillon. L'émission d'un photon va permettre à l'atome ionisé de revenir à son état fondamental.

La collection des rayons X et des électrons rétrodiffusés donnent accès à la nature et à la composition chimique de l'échantillon, tandis que les électrons secondaires donnent accès à la topographie. Une résolution inférieure à 1 nm peut être obtenue sur des instruments récents.

Les études MEB ont été réalisés sur deux MEB différents : l'un ayant une résolution d'environ 10 nm, appartenant au groupe de V. Derycke (NIMBE - CEA) sur lequel j'ai moi-même réalisé les images et l'autre ayant une résolution inférieure à 10 nm sur lequel les images ont été réalisés par S. Marguet (NIMBE - CEA). Sur le premier MEB, seule l'information issue des électrons secondaires était accessible.

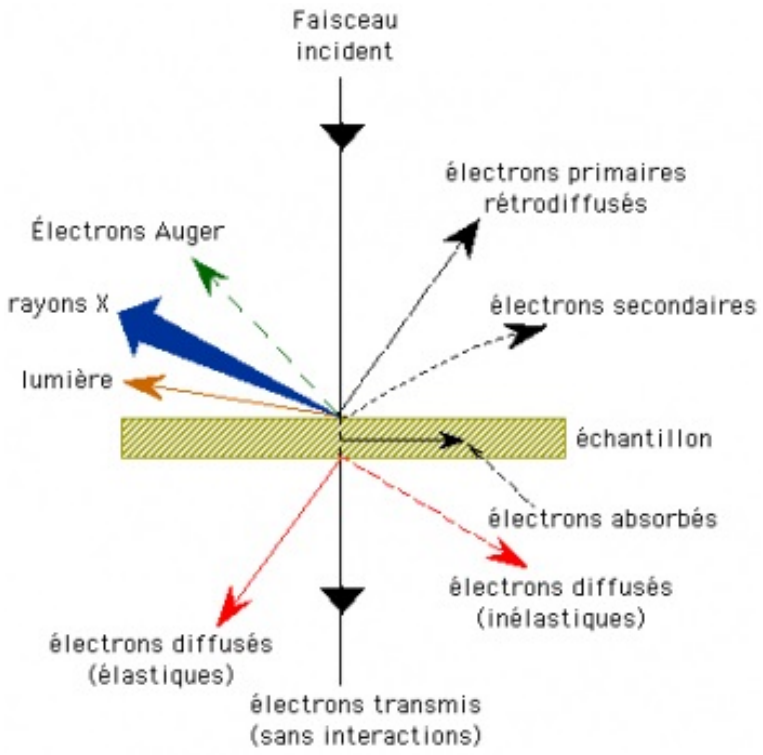


Figure B.1 – Schéma des radiations émises par un échantillon suite à son interaction avec un faisceau d'électrons. Issue de [307].

B.2 Microscope Électronique à Transmission

Un microscope électronique en transmission (TEM pour *Transmission Electron Microscopy*) est un type de microscopie sous ultravide permettant d'observer des objets, préalablement déposé sur une grille TEM, en transmission via un faisceau d'électrons. Un schéma représentatif d'un TEM est présenté en figure B.2. Pour cela, un faisceau d'électrons issu d'un canon à électron est mis en forme via des lentilles magnétiques, avant d'être envoyé sur l'échantillon. Les électrons transmis sont collectés et envoyés sur un écran fluorescent, permettant l'acquisition d'une image. La résolution d'un TEM est inférieure à 0,1 nm.

Les images TEM présentées dans ce manuscrit ont été réalisées par W. Heni (groupe de O. Soppera - IS2M - Mulhouse) sur un TEM haute résolution. Les NBs et les BPs ont été caractérisés avec cet instrument afin d'observer leurs arrangements atomiques et ainsi déduire leurs cristallinités (voir annexe G).

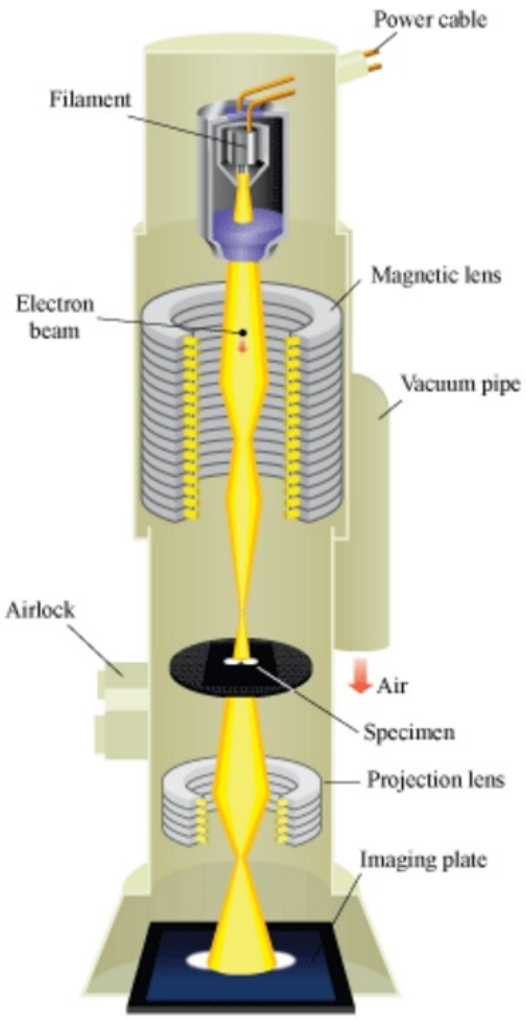


Figure B.2 – Principe du TEM. Adaptée de [308].

Annexe C

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental, présenté en section 3.5, permet l'utilisation de trois faisceaux lasers incidents : un faisceau pulsé infrarouge (760 - 920 nm) via le laser Tsunami de Spectra Physics, un faisceau pulsé bleu (issu du doublage de l'infrarouge 380 - 460 nm) et un faisceau vert continu (532 nm) via un laser Exelsior de Spectra Physics. Afin de ne pas perturber les mesures du signal de luminescence, il est nécessaire de bloquer le ou les faisceaux d'excitation utilisés. Le dispositif expérimental est rappelé en figure C.1.

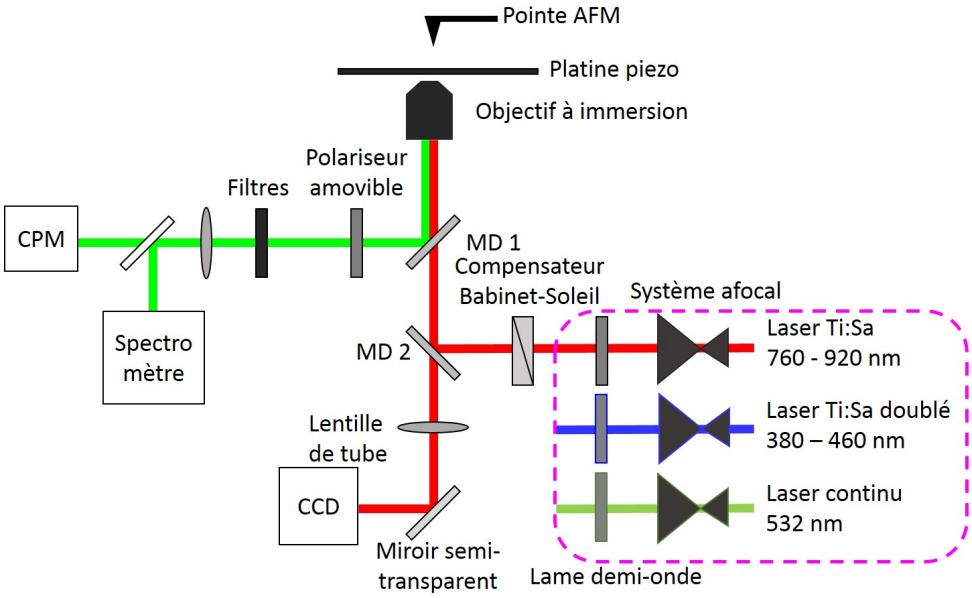


Figure C.1 – Dispositif expérimental.

C.1 Filtres

Le miroir dichroïque 1 et les filtres en amont de la détection sont amovibles et dépendent du faisceau incident utilisé. Le miroir dichroïque 2 (SemRock FF735-Di02-25x36) est fixe. Ses caractéristiques sont présentées en figure C.2.

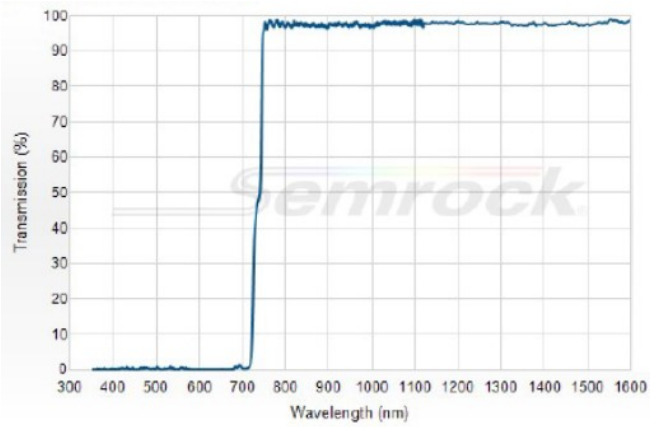


Figure C.2 – Transmittance du miroir dichroïque 2 fixe, SemRock FF735-Di02-25x36. Graphique issu des spécifications.

C.1.1 Faisceau infrarouge

Dans le cas d'utilisation du faisceau infrarouge, le miroir dichroïque 1 (SemRock FF750-SDi02-25x36), adapté à cette longueur d'onde, et cinq filtres (SemRock LP02-785RE-25, NF03-785E-25, NF03-808E-25, FF01-750) en détection sont utilisés. Leurs transmittances sont présentées en figures C.3 à C.5.

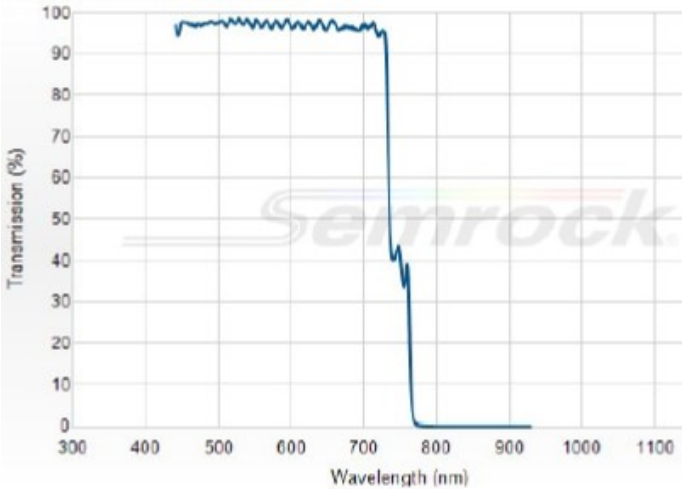


Figure C.3 – Transmittance du miroir dichroïque 1 utilisé dans le cas d'un faisceau incident IR. Graphique issu des spécifications SemRock FF750-SDi02-25x36.

Figure C.4 – Transmittance des filtres SemRock LP02-785RE-25 (à gauche) et NF03-785E-25 (à droite). Graphiques issus des spécifications.

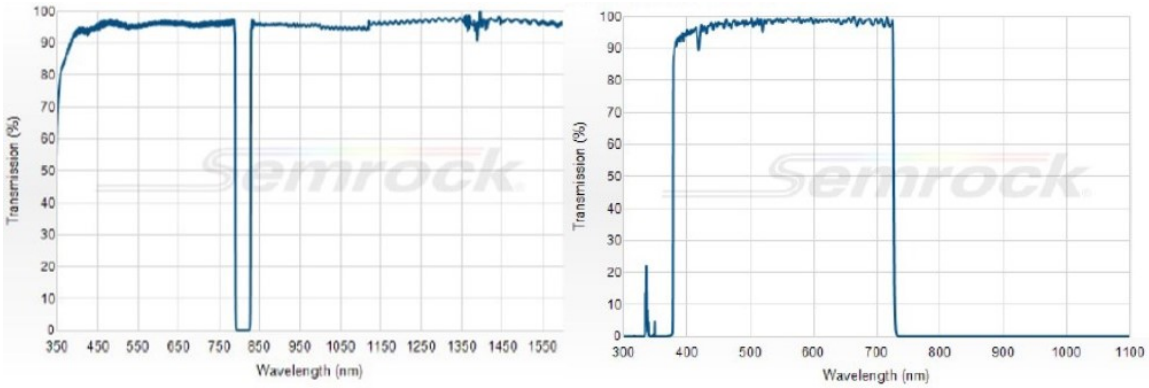


Figure C.5 – Transmittance des filtres SemRock NF03-808E-25 (à gauche) et FF01-750 (à droite). Graphiques issus des spécifications.

Les filtres placés devant la chaîne de détection sont aussi utilisés pour couper le laser de l'AFM.

C.1.2 Faisceau bleu

Le faisceau bleu est issu du doublage du faisceau infrarouge. Un autre miroir dichroïque 1 (SemRock FF458-Di02-25x36) (figure C.6), correspondant à ce faisceau, peut être mis en place facilement en tournant simplement la tourelle du microscope. En amont de la chaîne détection, un filtre coupant le laser incident, SemRock FF01-736/LP25, est ajouté. Sa transmittance est présentée en figure C.7.

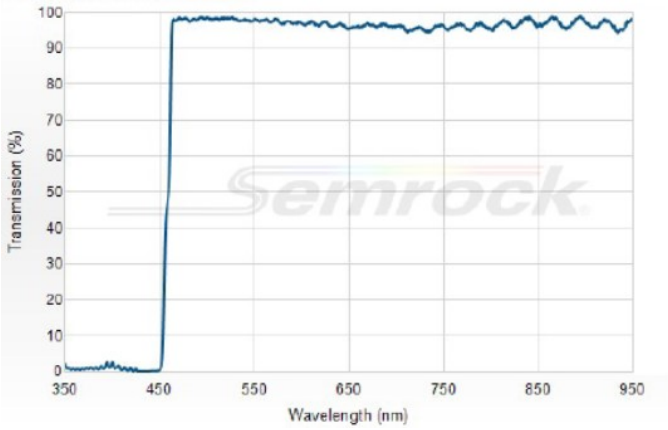


Figure C.6 – Transmittance du miroir dichroïque 1, SemRock FF458-Di02-25x36, utilisé dans le cas d'un faisceau incident bleu. Graphique issu des spécifications.

Figure C.7 – Transmittance du filtre SemRock FF01-736/LP25. Graphique issu des spécifications.

C.2 Détecteurs

Trois détecteurs peuvent être utilisés : un spectromètre associé à une caméra CCD (Andor DU401-BR-DD), un compteur de photons (Perkin Elmer C993 série MP) et un photo-multiplicateur (Hamamatsu MCP-PMTS). Les rendements quantiques du spectromètre et des deux autres détecteurs sont présentés en figures C.8 et C.9. Tous les spectres présentés dans ce manuscrit ont été corrigés pour tenir compte du rendement quantique du CCD.

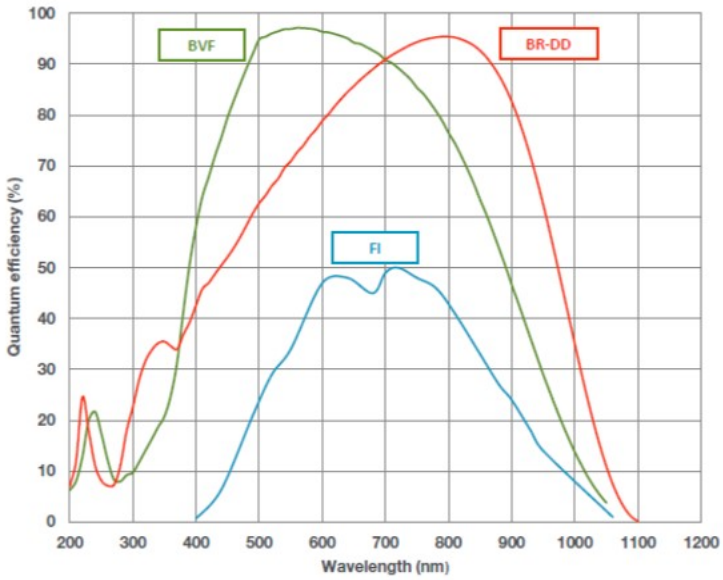


Figure C.8 – Rendement quantique du spectromètre. Graphique issu des spécifications.

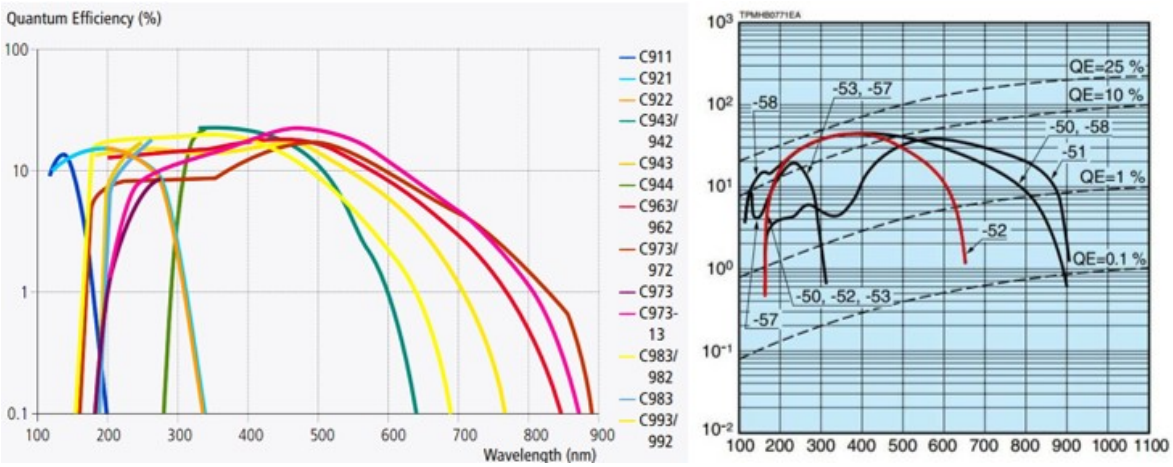


Figure C.9 – Rendement quantique du compteur de photon (à gauche, courbe C993) et du photo-multiplicateur (à droite, courbe rouge). Graphiques issus des spéfications.

Annexe D

Microscope à Force Atomique

D.1 Principe

Le microscope à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscope*) est un type de microscope à sonde locale permettant d'obtenir des images topographiques d'un échantillon. L'AFM utilisé ici est le modèle *Nanowizard III* avec un module TAO (*Tip Assited Optic*) de chez JPK. Deux platines piezo-électriques sont présentes : une au niveau de la pointe et une au niveau de l'échantillon. Ce dispositif permet de balayer l'échantillon avec l'une ou l'autre platine ou de façon complémentaire pour assurer un positionnement précis de la pointe par rapport à l'échantillon. Cet AFM est un AFM à cantilever qui agit comme un ressort pour mesurer les forces entre la pointe, fixée au cantilever, et l'échantillon. Ces forces, attractives ou répulsives, dues aux interactions entre la pointe et l'échantillon (voir figure D.2 (a)) sont mesurées via la déviation du cantilever. Cette déviation est détectée par un faisceau laser qui est réfléchi sur un détecteur (photodiode à quatre cadrans) sur la face arrière du cantilever, comme illustré en figure D.1.

Il existe trois principaux modes d'imagerie, représentés en figure D.2 :

- le mode contact (en (b)). La pointe appuie sur la surface avec une force donnée (déviation fixe), le système ajuste alors la hauteur du cantilever pour maintenir une déviation constante. Ce mode peut éventuellement déplacer des nano-objets ou molécules interagissant faiblement avec le substrat.
- le mode contact-intermittent ou *tapping* (en (c)). C'est un mode dynamique dans lequel le cantilever oscille à sa fréquence propre et à une amplitude donnée. La pointe vient toucher la surface de façon intermittente. Lors d'une interaction entre la pointe et la surface, l'amplitude va changer. Le système va alors agir en rétroaction sur cette amplitude (mode AM-AFM pour *Amplitude Modulation*).
- le mode non-contact (en (d)). C'est un mode dynamique dans lequel le cantilever oscille proche de la surface de l'échantillon. La fréquence de résonance du cantilever est maintenu constante par le système de rétro-action. Ce mode est difficile à contrôler à l'air, il est surtout utilisé sous-vide.

Toutes les caractérisations présentées dans ce manuscrit ont été effectuées en mode *tapping*.

En effet, le mode contact n'est pas compatible avec la plupart des échantillons considérés comme les NPs colloïdales immobilisées qui sont balayés systématiquement lors d'un balayage AFM.

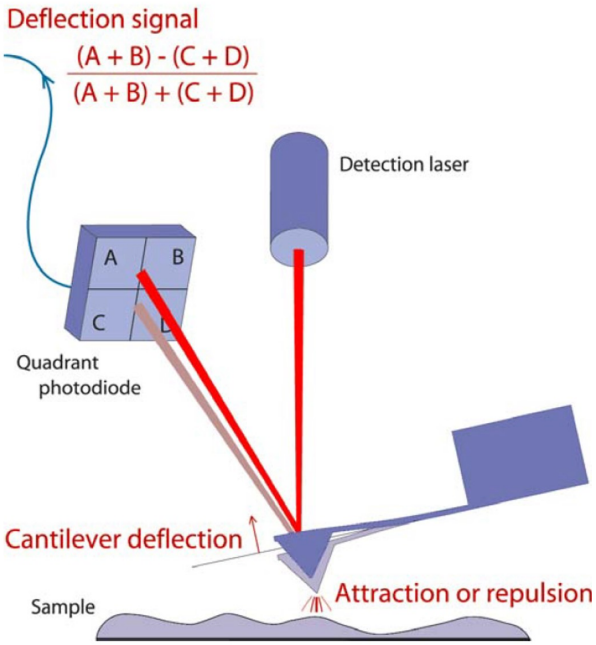


Figure D.1 – Principe de la mesure de la déviation de la pointe AFM. Issue de [309].

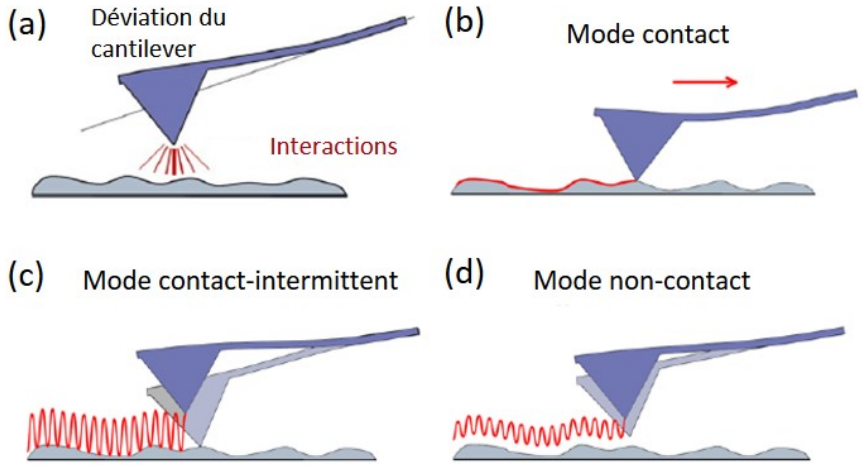


Figure D.2 – Principe d'un AFM à cantilever (a). Trois principaux modes d'imagerie AFM : le mode contact (b), le mode contact-intermittent (c) et le mode non-contact (d). Issue de [309].

D.2 Pointes utilisées

Deux types de pointes en silicium ont été utilisées :

- des pointes dites “classiques” (ACTA Probes, AppNano), voir figure D.3 (a). Elles ont été utilisées dans la majorité des expériences décrites ici. Ces pointes ont un rapport d’aspect compris entre 1 et 3.
- des pointes dites “fines” (AR5-NCHR, NanoWorld), voir figure D.3 (b). Elles ont été utilisées uniquement dans le cadre de l’étude topographique de l’or semi-continu. Ces pointes ont un rapport d’aspect supérieur à 5.

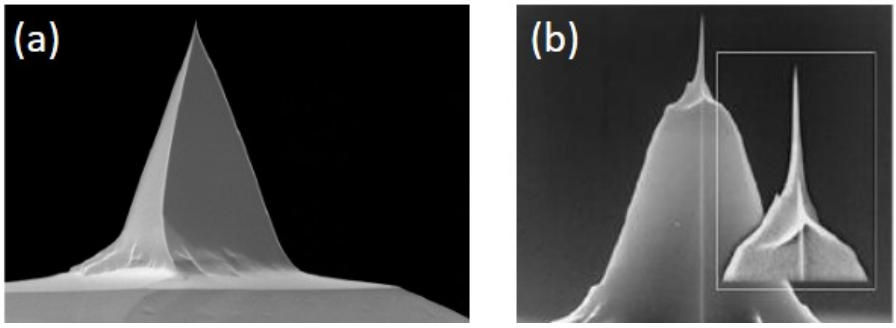


Figure D.3 – Pointes AFM ”classique” (a) et ”fine” (b). Graphiques issus des spécifications de chaque fournisseur.

Outre leur rapport d’aspect, ces deux types de pointes présentent les mêmes caractéristiques globales : elles sont de forme pyramidale, avec une hauteur comprise entre 10 et 15 µm et un rayon de courbure inférieur à 10 nm. Sur la pointe “fine”, la partie effilée de la pointe, au rapport d’aspect élevé, a une hauteur supérieure à 2 µm. Ces pointes sont très fragiles et leur apex évolue au cours du temps.

Ces pointes sont présentes à l’extrémité du même type de cantilever ayant une fréquence de résonance entre 300 et 400 kHz. Ce cantilever fait 125 µm de long pour une largeur de 30 µm et une épaisseur de 4 µm. La constante de raideur du cantilever est comprise entre 20 et 70 N/m.

Annexe E

Protocole d'immobilisation de nanoparticules colloïdales sur substrat

Le protocole d'immobilisation de NPs colloïdales sur substrat a été optimisé dans le but de déposer des nano-objets colloïdaux sur substrat en concentration inférieure à 1 NB/μm^2 (le rayon du faisceau IR étant de 400 nm) avec le moins de CTAB possible, tout en évitant l'agrégation des nano-objets. Ce protocole a été initialement réalisé pour le dépôt de NB sur lamelle d'ITO. Il a été utilisé pour déposer des BPs et peut, bien sûr, être adapté pour d'autres nano-objets. Ce protocole a été optimisé avec l'aide de S. Marguet (NIMBE - CEA).

La solution de NP doit être passée aux ultrasons, à l'aide d'un bac à ultrasons, pendant 1 h. Ainsi, les nanoparticules ne seront plus agglomérées en bas du tube ou de la fiole contenant la solution. Afin de minimiser le CTAB présent sur l'échantillon au moment du dépôt, la concentration en CTAB doit être d'environ 10^{-4} mol.L^{-1}. Les solutions colloïdales présentent généralement une forte concentration en CTAB, de 10^{-3} - 10^{-2} mol.L^{-1}, afin de prévenir toute agrégation des NPs en solution. Une première dilution avec de l'eau peut être réalisée pour adapter la concentration en CTAB à une valeur donnée, ici d'environ 10^{-4} mol.L^{-1}.

Ensuite, la concentration en nanoparticules peut être ajustée si besoin par une autre dilution ou une centrifugation. Afin de connaître la concentration en solution correspondant à celle obtenue après dépôt, plusieurs dépôts avec des solutions de différentes concentrations sur des lamelles d'ITO sont réalisés. Elles sont ensuite étudiées au MEB pour observer la concentration sur lamelle.

Enfin, le dépôt est réalisé. Les principales étapes sont illustrées en figure E.1. Une goutte de solution de 2 µL est déposée sur la lamelle d'ITO préalablement activée à l'UV-Ozone pendant 30 min. D'après la littérature [310], le traitement du substrat à l'UV-Ozone a pour effet de fonctionnaliser la surface avec des groupements hydroxyles (charges négatives). Les NBs, entourés de leur surfactant chargé positivement, vont être accrochés électrostatiquement à la surface. Lors d'observation en AFM, les NBs ne bougent pas du tout. Une fois la goutte complètement sèche, l'échantillon est rincé abondamment à l'éthanol, séché puis re-rincé à l'éthanol (bon solvant pour le CTAB) et finalement séché. Le rinçage est crucial afin d'enlever

un maximum de CTAB résiduel. Au MEB, peu de traces de CTAB sont observées.

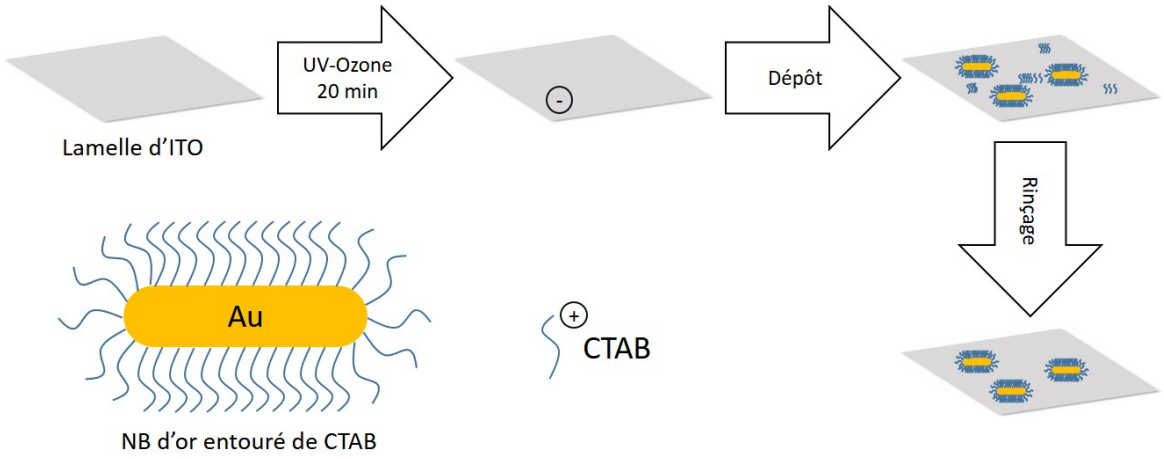


Figure E.1 – Principales étapes de l'immobilisation des NBs sur substrat d'ITO.

Lors d'un dépôt sur lamelle de verre, cette dernière est préalablement nettoyée à l'acétone et éthanol. Une goutte identique à la précédente est déposée à la surface et est laissée à sécher. Un rinçage similaire est ensuite effectué. Les NBs sont moins bien accrochés au substrat car il n'y a qu'une interaction restreinte entre les NBs et le substrat. Ils peuvent donc bouger au contact de la pointe AFM (en mode *tapping*).

Annexe F

Méthode d'ajustement des bandes spectrales

Afin d'estimer et de séparer les deux bandes, visible et infrarouge, du spectre de luminescence des NBs, des ajustements utilisant la superposition de fonctions gaussiennes ont été réalisés. Ces ajustements ont été réalisés via le logiciel Origin.

La première approximation gaussienne réalisée est celle de la bande visible, courbe rouge de la figure F.1 à gauche. Ensuite, comme le maximum de la bande IR n'est pas directement accessible, l'approximation directe de cette bande par une gaussienne est impossible. Il faut retrancher la courbe gaussienne obtenue au spectre initial, ce qui donne la courbe grise de la figure F.1 à droite. Cette courbe représente seulement la partie infrarouge du spectre.

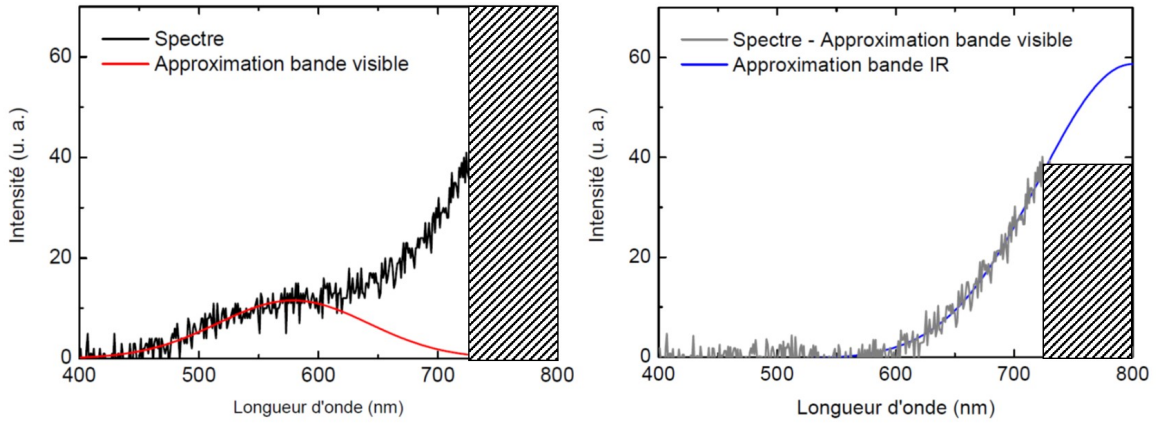


Figure F.1 – Spectre d'un NB d'or (courbe noire) avec l'ajustement par une fonction gaussienne (courbe rouge) de la bande visible (à gauche). Représentation du spectre après extraction de la partie visible du spectre (courbe grise) avec l'ajustement par une fonction gaussienne (courbe bleue) de la bande IR (à droite).

Enfin, cette partie peut aussi être ajustée par une gaussienne. Cette dernière approximation est plus délicate, le spectre étant coupé à 730 nm. Il faut donc forcer l'approximation à centrer

la courbe gaussienne sur une longueur d'onde donnée, correspondant à celle d'excitation du NB. En effet, vu que l'émission d'un NB d'or est liée aux modes de plasmons, la bande IR devrait présenter un maximum correspondant à la longueur d'onde de résonance longitudinale atour de 800 nm. La courbe bleue est obtenue. On obtient alors une approche du spectre TPL par :

$$I^{TPL}(\lambda) = g_{vis}(\lambda) + g_{IR}(\lambda) \tag{F.1}$$

avec g_{vis} et g_{IR} les fonctions gaussiennes pour approcher respectivement la bande visible et l'IR.

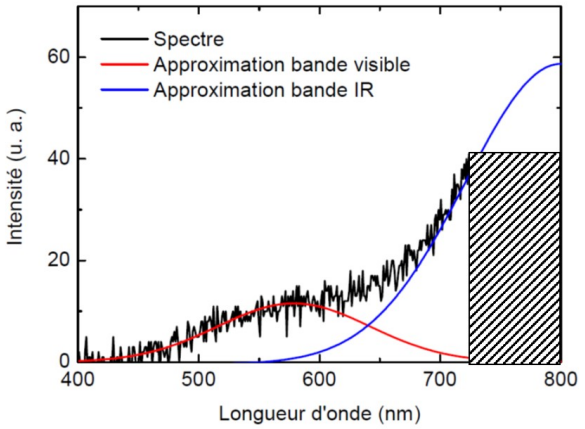


Figure F.2 – Spectre d'un NB d'or avec ses deux ajustements via des courbes gaussiennes, de la bande visible et de la bande IR.

Le calcul du rapport d'intensité β entre les bandes est réalisé en prenant le rapport entre l'aire de la gaussienne totale de la bande infrarouge I_{IR} et l'aire de la gaussienne totale de la bande visible $I_{visible}$.

$$\beta = \frac{I_{IR}}{I_{visible}} \tag{F.2}$$

Annexe G

Cristallinité

La structure cristalline de l'or est de type cubique face centrée (CFC), comme l'illustre la figure G.1 à gauche. Ce cristal n'étant pas isotrope, il va présenter des lignes et des plans de densités variables. Ces plans sont définis par les indices de Miller : h, k et l (entiers) et forment un plan réticulaire (hkl). Des exemples de plans sont donnés en figure G.1 à droite.

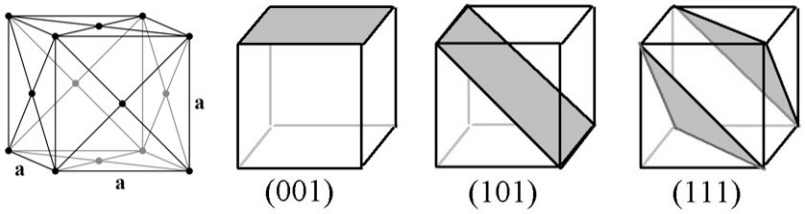


Figure G.1 – Structure du CFC avec son paramètre de maille a (à gauche). Différents plans réticulaires (trois colonnes à droite).

Chaque plan va présenter des diagrammes de bande donc des propriétés optiques spécifiques. Selon les cas, ces plans sont associés à des points de symétrie de la première zone de Brillouin spécifiques [155] :

- le point X est associé aux plans (100) et à une énergie de 1,9 eV.
- le point L est associé aux plans (111) et à une énergie de 2,4 eV.

La cristallinité des objets est importante à caractériser notamment pour réduire les pertes. En effet, les structures monocrostallines présentent des propriétés plasmoniques supérieures à celles de nanostructures amorphes ou rugueuse [274]. Enfin, la luminescence de l'or faisant selon les cas, apparaitre différentes bandes spectrales, la question se pose de connaitre l'origine de ces bandes : diagramme de bande de l'or ou modes plasmoniques.

La cristallinité de 3 NBs (10 nm x 10 nm x 40 nm, 21,5 nm x 21,5 nm x 84 nm et 39 nm x 39 nm x 145 nm) a été caractérisée par F. Kamèche (UPMC) à partir des images TEM. Pour cela, la transformée de Fourier (FFT pour *Fast Fourier Transform*) de zones ciblées sur chaque image TEM (carré noir) a été effectuée. Les images avec les FFT sont présentées en figure G.2.

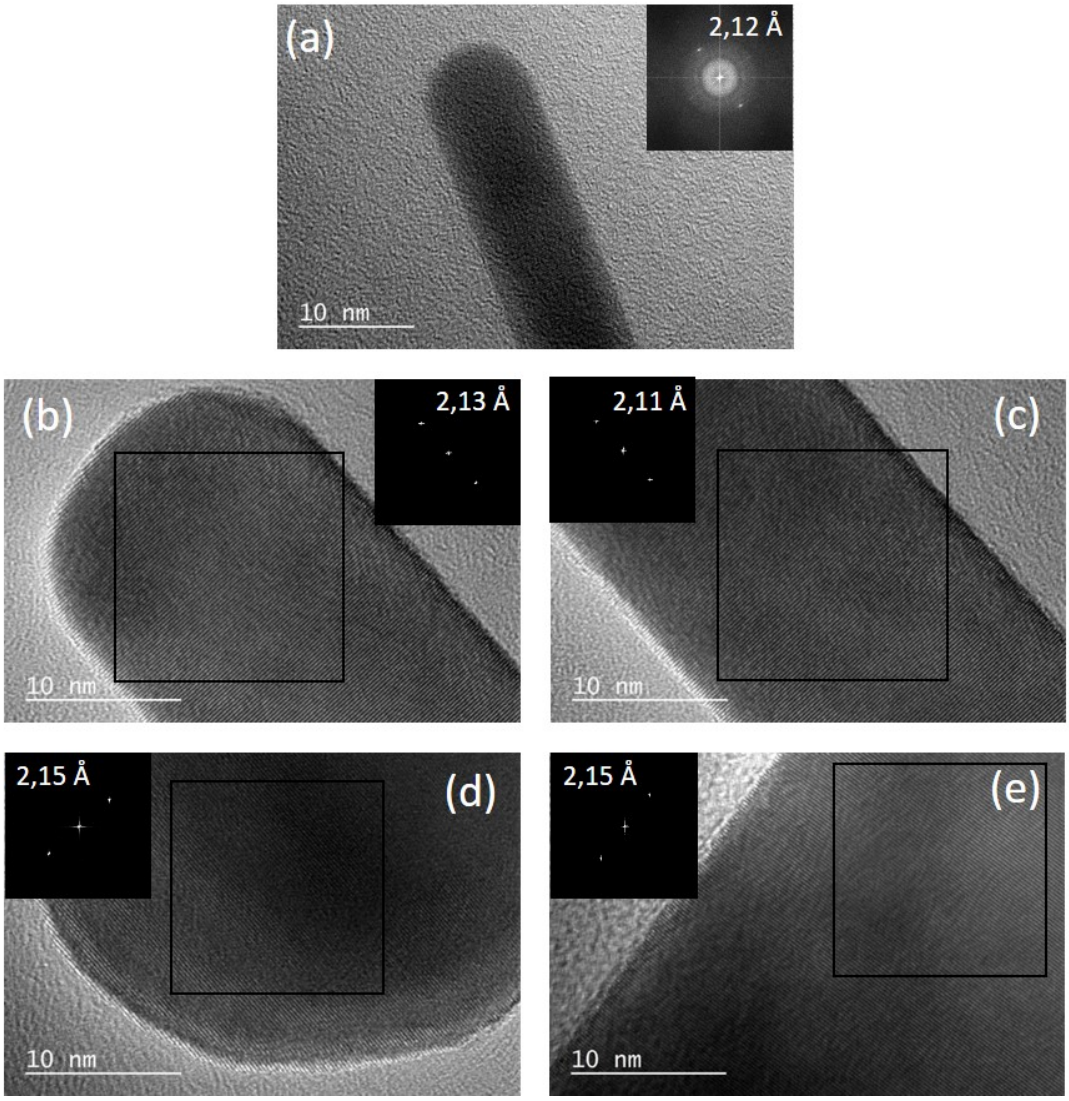


Figure G.2 – Images TEM et FFT associée de NBs 10 nm x 10 nm x 40 nm (a), 21,5 nm x 21,5 nm x 84 nm (b) et (c) et 39 nm x 39 nm x 145 nm (d) et (e). Le carré noir représente la zone dans laquelle la FFT a été réalisée.

Les points brillants, symétriques par rapport au centre, correspondent à un plan donné. Pour le connaître, il faut mesurer la distance entre ces deux points brillants. Cette mesure s'effectuant dans l'espace réciproque, il faut ensuite la diviser par 2 et en prendre l'inverse pour obtenir d. Cette distance, pour tous les NBs, est d'environ 0,21 nm. Grâce à cette valeur et au paramètre de maille a de l'or défini par $a = 2\sqrt{2}r_{Au}$ en CFC (où r_{Au} est le rayon atomique d'un atome d'or). Il est possible de remonter aux indices de Miller via la formule suivante :

$$\frac{a}{d} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{G.1}$$

Dans notre cas, on obtient $a/d \simeq 1,77 \simeq \sqrt{3}$. h, k et l étant des entiers, le plan majoritaire pour ces NBs est le plan {111}. Sur les cinq exemples présentés ici, une seule réflexion et son symétrique sont observés. Ce n'est évidement pas le cas pour tous les NBs, certains présentent plusieurs réflexions. Cependant, elles sont moins intenses que celles du plan {111}. Le plan {111} est donc majoritaire.

Ces résultats doivent cependant être nuancés. En effet, la littérature fait état pour les NBs, de la présence de plusieurs facettes pour les NBs [311, 312]. Le surfactant utilisé semble jouer un rôle sur la présence ou l'absence de certaines facettes, en favorisant ou non la croissance de certaines d'entre elles [313]. Le type de cristal utilisé comme graine a également une influence sur les facettes, ainsi que sur le type de nano-objet obtenu, comme résumé en figure G.3.

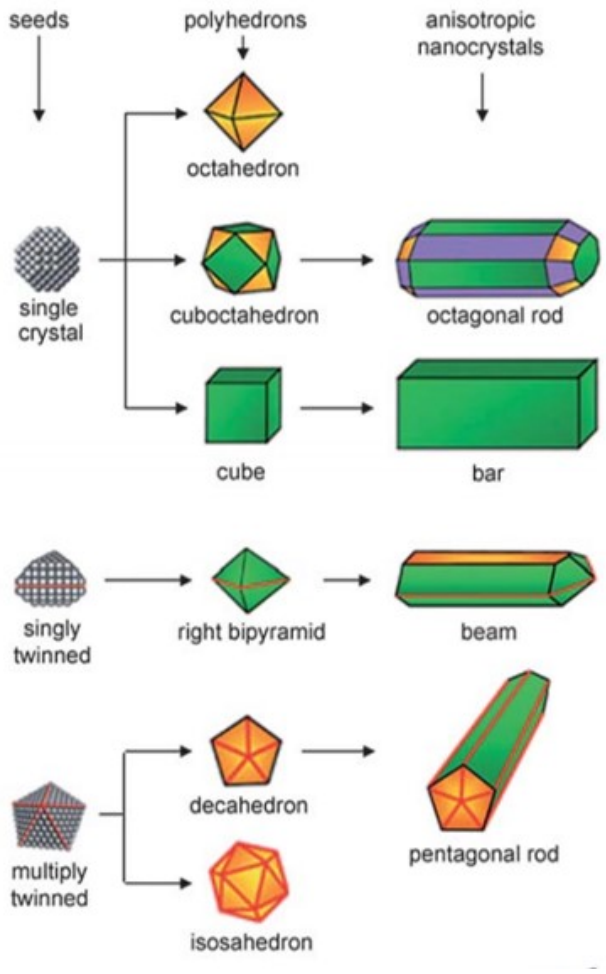


Figure G.3 – Illustration des différentes voies d'évolution pour des structures CFC, de la graine aux nanocristaux. Les couleurs verte, orange et violette représentent respectivement les facettes {100}, {111} et {110}. Adaptée de [314, 315].

Sur la figure G.3, le NB octogonal présente les trois types de facette, la {111} étant minoritaire. On peut également observer que la morphologie du NB a un impact sur les facettes majoritaires [316]. Les NBs pentagonaux [317] présentent une cristallinité différente

de ceux octogonaux. Enfin, ces facettes peuvent même varier avec le rapport d'aspect du NB [318]. Pour un rapport d'aspect de 4, les facettes majoritaires sont {100} et {110}, ce qui semble contraire à ce qu'y est observé dans notre cas. De plus, le schéma présenté en figure G.3 est simplifiée. La réalité est plus complexe : par exemple, des objets pentagonaux peuvent être obtenus à partir de germes monocristallins [319].

Annexe H

Influence de la puissance incidente sur un substrat d'ITO

Cette annexe présente les tests de photodégradation effectués sur des substrats d'ITO ayant été soumis à une illumination par un faisceau laser Ti : Sa focalisé (avec l'objectif x 100 à immersion). Ces tests ont été réalisés sur un substrat incluant une grille de repérage (lithographiée) de façon à pouvoir retrouver au MEB les différentes zones exposées. Ainsi l'illumination au laser est corrélée aux analyses MEB et AFM. Différentes puissances incidentes ont été utilisées avec une longueur d'onde incidente fixée à 800 nm. Des puissances croissantes ont été envoyées localement sur l'échantillon pendant 2 min. Les images AFM et MEB de ces dégradations sont présentées en figure H.1.

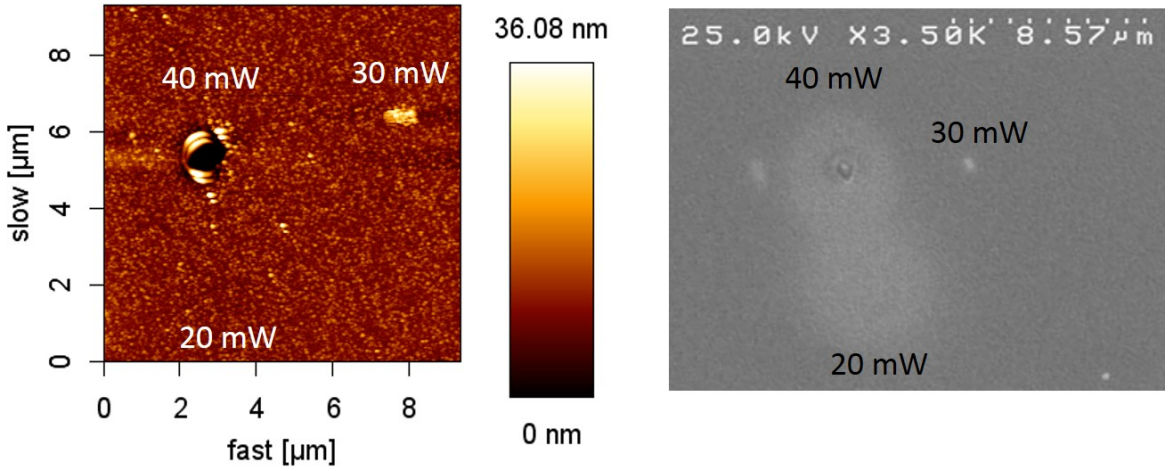


Figure H.1 – Images en topographie AFM (à gauche) et MEB (à droite) de l'ITO dégradé à des puissances P de 20 mW, 30 mW et 40 mW à $\lambda = 800$ nm.

Pour une puissance de 20 mW, aucune modification n'est observable sur l'image AFM tandis que sur l'image MEB, un changement de contraste est observé (zone plus claire). Un

balayage à plus petite échelle en topographie et en MEB a été réalisé sur les zones dégradées à 30 et 40 mW et est présenté en figure H.2.

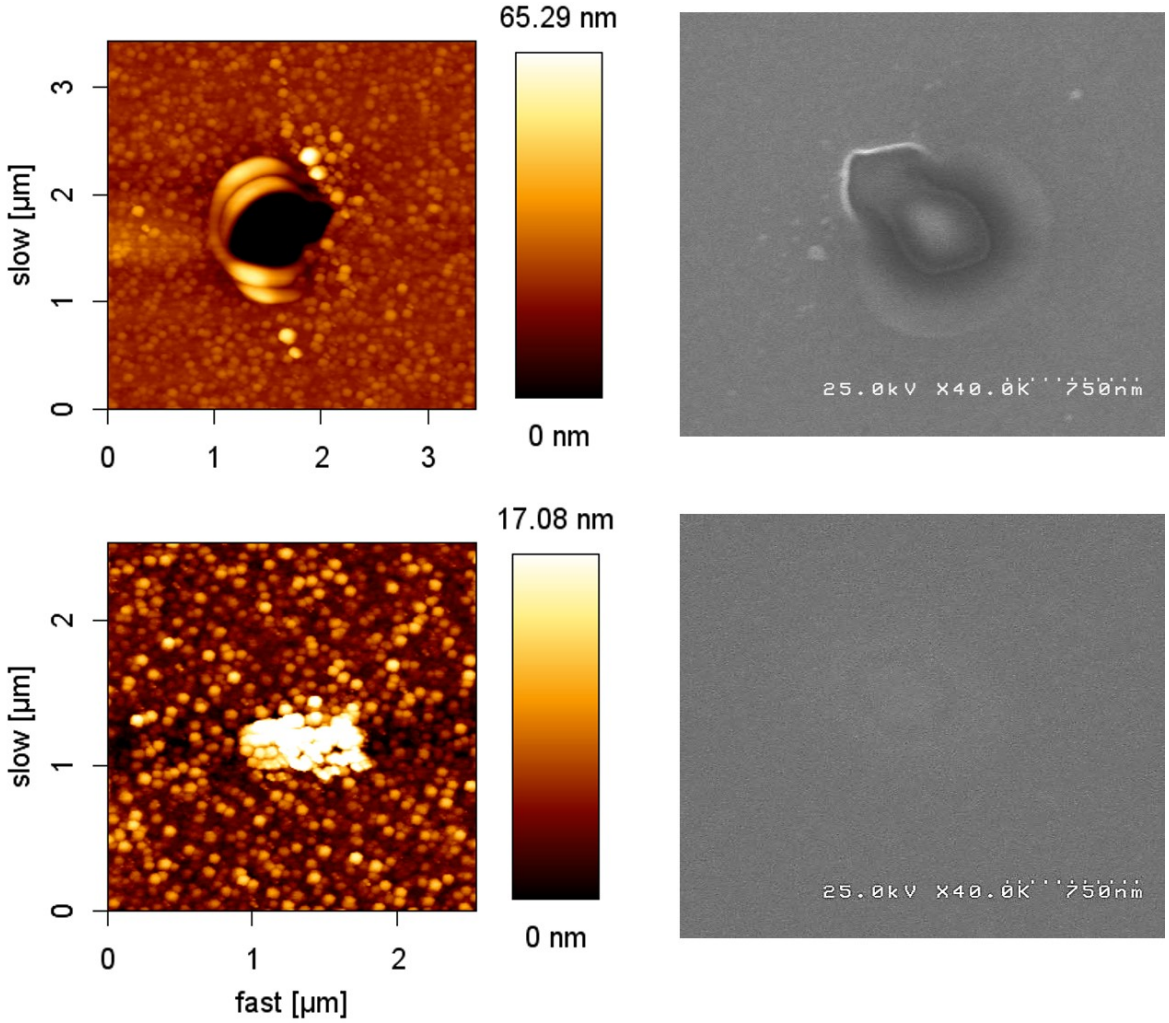


Figure H.2 – Images en topographie AFM (à gauche) et MEB (à droite) pour les dégradations réalisées à $P = 40$ mW (en haut) et à $P = 30$ mW (en bas) à $\lambda = 800$ nm pendant 2 min.

Pour une puissance de 40 mW, un trou s'est formé dans l'ITO. Pour une puissance un peu plus faible, de 30 mW, une augmentation locale de l'épaisseur de l'ITO est enregistrée sur l'AFM tandis que sur l'image MEB, on observe une zone avec un contraste différent. L'échauffement local, lié à l'illumination laser, entraine ainsi à la fois une modification de morphologie et une modification des propriétés de conduction de l'ITO. Ces puissances sont bien plus élevées que les 50 µW utilisés pour la dégradation de NBs. Cependant, il faut prendre en compte l'exaltation de champ locale du NB qui induit la dégradation. L'exaltation de champ étant d'environ 30 pour un NB, la puissance équivalente sans NB est à multiplier par 1000 environ, ce qui donne des puissances de l'ordre de la dizaine de mW.

Lors des photodégradations réalisées sur les NBs sur substrat d'ITO (voir chapitre 5), les images MEB ont montré la présence d'un halo plus clair autour du NB. L'observation d'un phénomène identique sur ITO seul met en avant que l'origine de ce halo vient bien d'une altération du substrat.

Annexe I

Simulations BEM - NB 15 nm x 60 nm

Afin de compléter les études décrites en section 6.3, des simulations BEM ont été également réalisées sur un NB, n'ayant pas de correspondance avec un NB expérimental, ayant les dimensions suivantes 15 nm x 15 nm x 60 nm.

Les sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion ont été simulées pour une polarisation le long du NB et une polarisation orthogonale, avec les mêmes paramètres que les autres NBs (à savoir un indice environnant de 1,33). Elles sont présentées en figure I.1. Les cartographies de champ, réalisées dans le cas d'une résonance longitudinale et d'une résonance transverse, sont disponible en figure I.2.

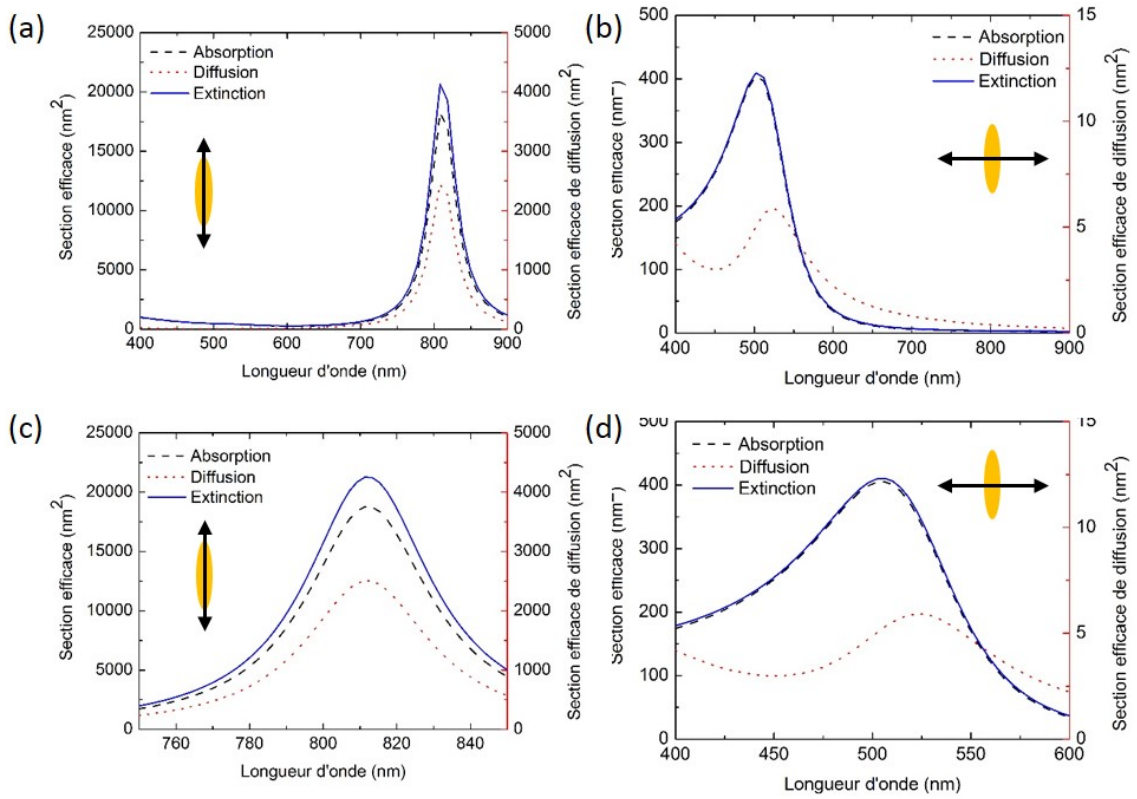


Figure I.1 – Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion calculées via la méthode BEM pour un NB 15 nm x 15 nm x 60 nm, pour une polarisation parallèle (a) et (c) et perpendiculaire (b) et (d) au grand axe du NB.

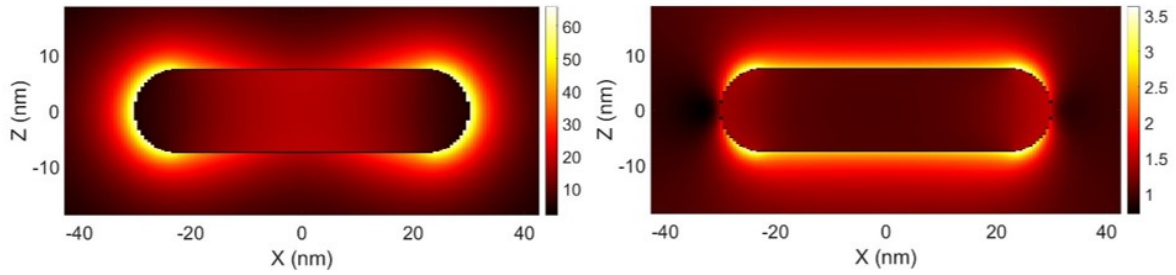


Figure I.2 – Champ électrostatique interne et externe calculé, via la méthode BEM, aux conditions de résonance longitudinale (à gauche) et transversale (à droite) du NB 15 nm x 15 nm x 60 nm.

Annexe J

Caractérisation des fluorophores utilisés pour les nanosources hybrides

Deux fluorophores organiques et deux QDs ont été utilisés comme fluorophore lors d'essais de couplage. Leurs caractéristiques spectrales et leurs durées de vie, sans NP, sont présentées dans cette section.

J.1 Rhodamine 6G

La rhodamine 6G est un fluorophore organique. Sa formule chimique est détaillée à gauche de la figure J.1. Ses spectres d'absorption et de luminescence sont présentés à droite de la figure J.1.

La rhodamine 6G présente un maximum d'absorption à 525 nm et un maximum d'émission à 555 nm. Sa durée de vie est de 4 ns.

J.2 PPV

Le PPV est également un fluorophore organique. Ici, c'est un dérivé du PPV, soluble dans l'eau, appelé "PPV sulfonate", qui a été utilisé. Sa formule chimique et ses principales caractéristiques photophysiques en solution sont présentées en figure J.2.

Ce fluorophore présente un maximum d'absorption autour de 450 nm. Son maximum d'émission se situe vers 570 nm. La durée de vie du PPV est de 1 ns.

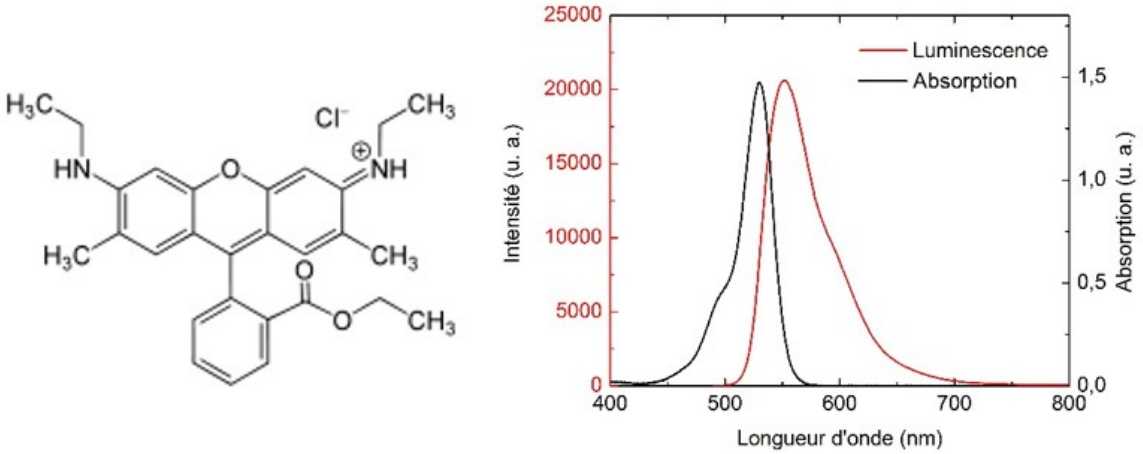


Figure J.1 – Formule chimique de la rhodamine 6G (à gauche). Spectres d'absorption (courbe noire) et de luminescence (courbe rouge) mesurée en excitation à deux photons, de la rhodamine 6G dans l'éthanol (à droite).

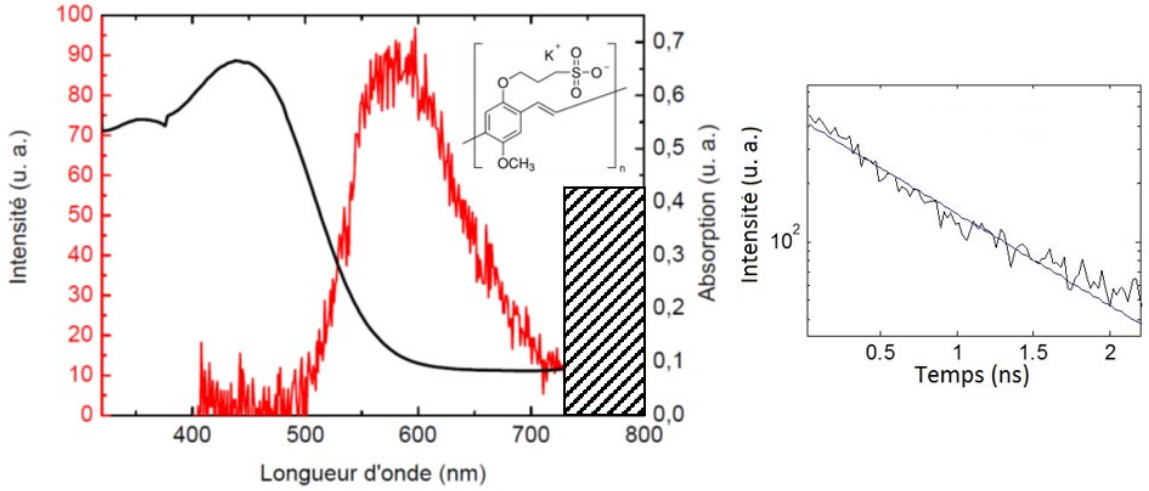


Figure J.2 – Formule chimique et spectres d'absorption (courbe noire) et d'émission (courbe rouge) (à gauche) et temps de vie (à droite) du PPV en solution dans l'eau.

J.3 Boites quantiques (QD)

Les deux types de QDs utilisés ont été caractérisés optiquement en luminescence à un et deux photons. Leurs spectres et durées de vie ont été enregistrés. Ces mesures ont été réalisées sur des plots de photopolymères (QDs à 620 nm) et en solution (QDs à 510 nm). Les spectres de ces deux QDs sont présentés en figure J.3.

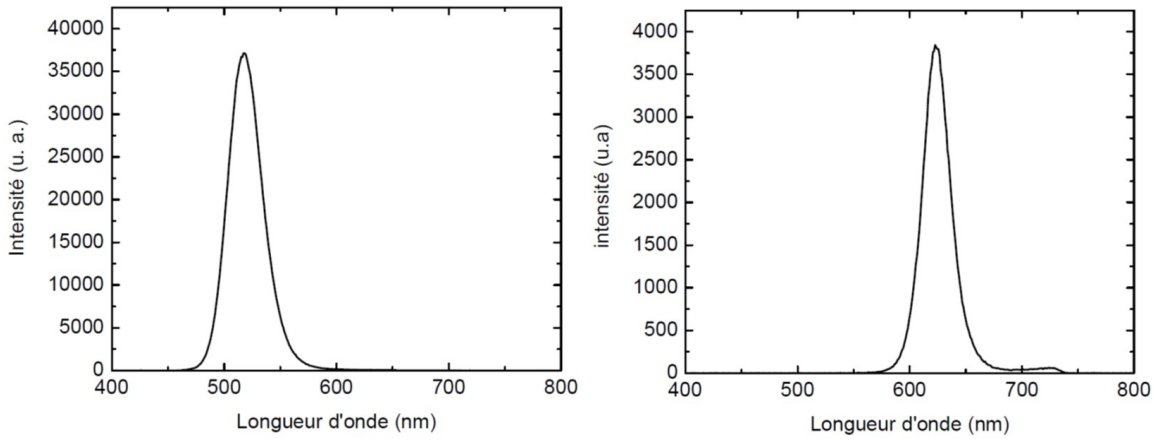


Figure J.3 – Spectres de luminescence des QDs 510 nm (à gauche) et 620 nm (à droite).

Des pics fins sont observés dans les deux cas. Un maximum est obtenu à 518 nm pour les QDs à 510 nm et à 623 nm pour les QDs à 620 nm. Des temps de vie ont également été enregistrés sur les mêmes structures et sont présentés en figure J.4.

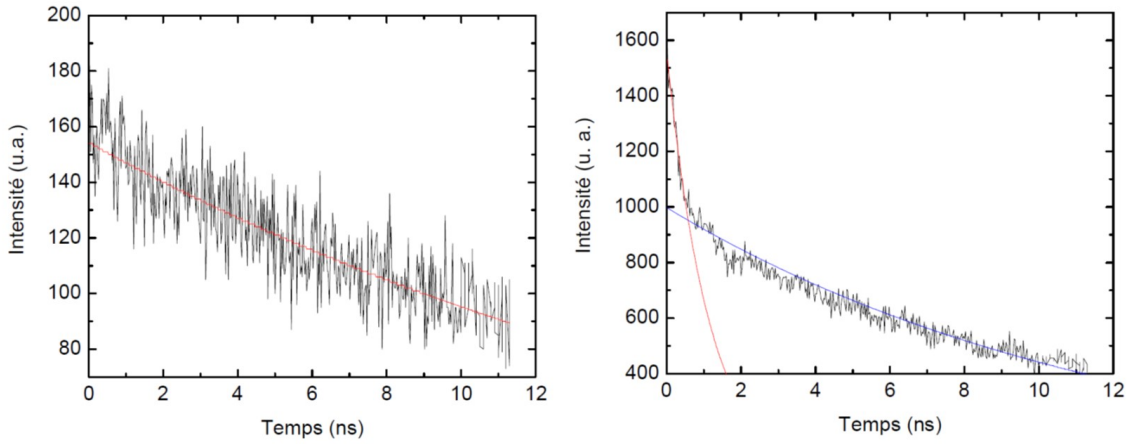


Figure J.4 – Temps de vie (courbes noires) des QDs 510 nm (à gauche) et 620 nm (à droite) et leurs approches exponentielles (courbes rouges et bleues) en luminescence à un photon.

Un temps de vie de 17 ns a été observé pour les QDs 510 nm. Pour les QDs 620 nm, une contribution courte (1,2 ns) et une contribution longue (12 ns) sont observées. La première est certainement due à un résidu présent dans le plot de polymère. La seconde est attribuable aux

QDs. Ces temps de vie sont similaires pour une excitation à deux photons et sont conformes à ceux attendus (autour de 15 ns).

Afin de connaître l'émission d'un QD pour une puissance et luminescence donnée, le nombre de QDs présents dans le photopolymère a d'abord été calculé. Un QD a un diamètre de $d_{QD} = 7$ nm soit un volume $V_{QD} = 180$ nm^3. Les QDs sont greffés au monomère, le PETIA, leur concentration est $C = 5$ mg/mL. En prenant l'hypothèse que les QDs ont une densité de 1, la masse d'un QD est $m_{QD} = 180$ x 10^{-18} mg. On obtient donc une concentration en QD de 27 000 QDs/ µm^3. Ce qui représente seulement 1 QD par cube de 30 nm de coté ou par sphère de rayon 20 nm. Au vu de l'image MEB de la figure 8.15, les lobes de polymères font environ 30 nm x 50 nm de large. Il n'y a donc qu'un ou deux QDs par lobe de polymère.

Dans le cas d'une excitation à un photon, un agrégat de QD a été utilisé comme référence. Cet agrégat avait pour volume $V = 0{,}001$ µm^3, représentant environ 1 900 QDs. Une émission $I_{1PL} = 3\ 000$ cps/sec a été enregistré pour une puissance de 0,4 µW à une longueur d'onde de 400 nm avec un objectif de microscope x 100 à immersion. On obtient donc :

$$I_{1PL,\ 1QD} = 1,6\ cps/sec \tag{J.1}$$

Le niveau de bruit intrinsèque du dispositif expérimental lors de l'utilisation du faisceau à 400 nm est assez élevé, de l'ordre de grandeur de 10 cps/sec. Le signal d'un QD est donc difficilement détectable sans exaltation de champ. Même si une augmentation de puissance est envisageable, cette dernière aura pour effet d'augmenter le bruit également.

Dans le cas d'une excitation à deux photons, la référence a été prise en solution avec l'objectif x 100 à immersion. Le volume sondé, correspond au volume focal d'un faisceau Gaussien soit $V = \pi w^2 \times 2z_R = 0{,}6$ µm^3 avec $w = 400$ nm le *waist* du faisceau et $z_R = 2\pi w^2/\lambda$ la distance de Rayleigh approximativement. Une émission $I_{TPL} = 1\ 100$ cps/sec a été enregistré pour une puissance incidente de 80 µW et une longueur d'onde incidente de 800 nm. On obtient donc :

$$I_{TPL,\ 1QD} = 0,06\ cps/sec \tag{J.2}$$

Le niveau de bruit en luminescence à deux photons est inférieur à 1 cp/sec. Le signal d'un QD ne sortira pas du bruit et sera donc indétectable sans exaltation de champ. De plus, afin de ne pas endommager la nanostructure d'or, une puissance plus élevée ne pourra pas être utilisée.

Annexe K

Méthode de dénombrement des points chauds

Le dénombrement des points chauds a été réalisé sur un grand nombre d'images. Afin de faciliter leur dénombrement un seuil et un filtrage ont été utilisés via le logiciel *JPK Data Processing*. Afin de séparer le fond des points points chauds eux-mêmes, un seuil, spécifique à chaque type d'or semi-continu, a été choisi. Il correspondant à une valeur de 2 fois le fond. Ensuite, un filtrage via un filtre médian ayant un masque carré a été réalisé. Un aperçu des images obtenues est présenté en figure K.1.

Chaque point blanc est ensuite comptabilisé. Afin de séparer les points blancs assez large, il est nécessaire d'observer en parallèle l'image initiale.

Ce traitement des images a également été utilisé pour observer les disparations et apparitions de points chauds. Pour rappel, le point marqué par une cible jaune a été exposé. Les cercles en pointillés signalent une absence et ceux continus une présence. La couleur rouge témoigne d'une disparition, tandis que la couleur verte signale une apparition suite à l'exposition d'un point chaud.

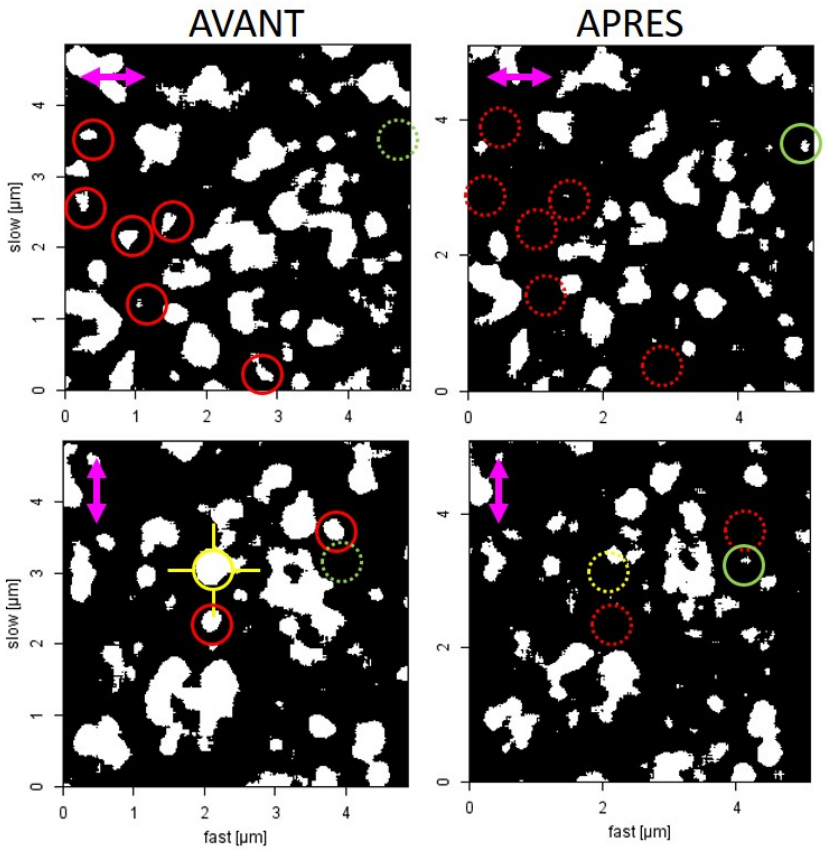


Figure K.1 – Images d'un échantillon d'or semi-continu, obtenues suite au seuillage et au filtrage. La polarisation de l'onde incidente est représentée par la double-flèche rose.

Annexe L

Influence de la puissance sur les dégradations photo-induites sur l'or semi-continu

Des dégradations ont été réalisées sur trois échantillons d'or semi-continu avec des puissances croissantes allant de 250 µW à 1 mW. Les images complémentaires à celles exposées en section 9.2 sont présentées dans ce chapitre annexe.

L.1 Or semi-continu de 10 nm sur ITO

Seules les images en topographie et en phase sont présentées respectivement en figure L.1 et L.2 pour des dégradations à des puissances de 500 µW et 1 mW respectivement.

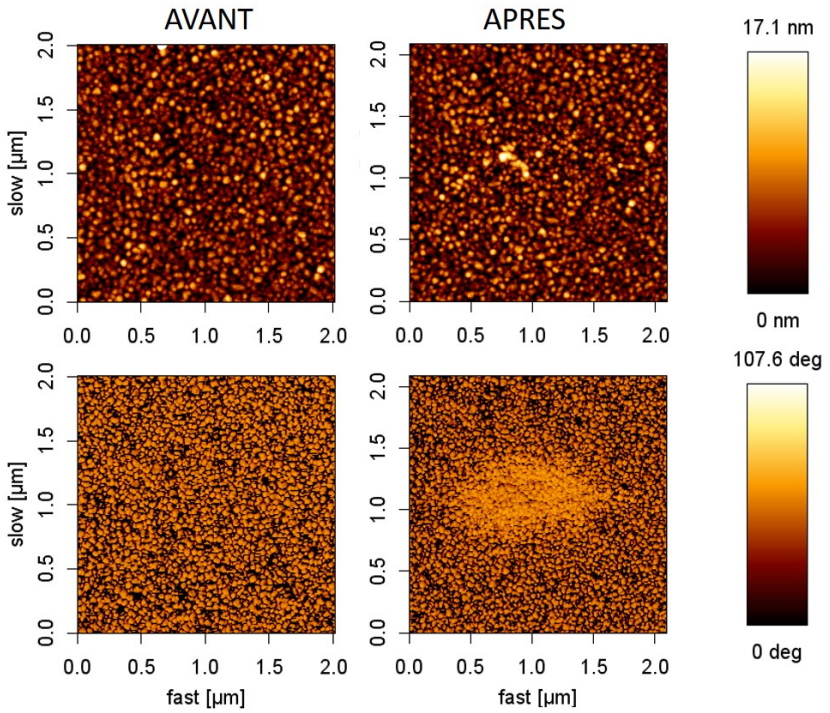


Figure L.1 – Images en topographie (en haut) et en phase (en bas), avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 500$ µW durant 2 min, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 10 nm sur substrat d'ITO.

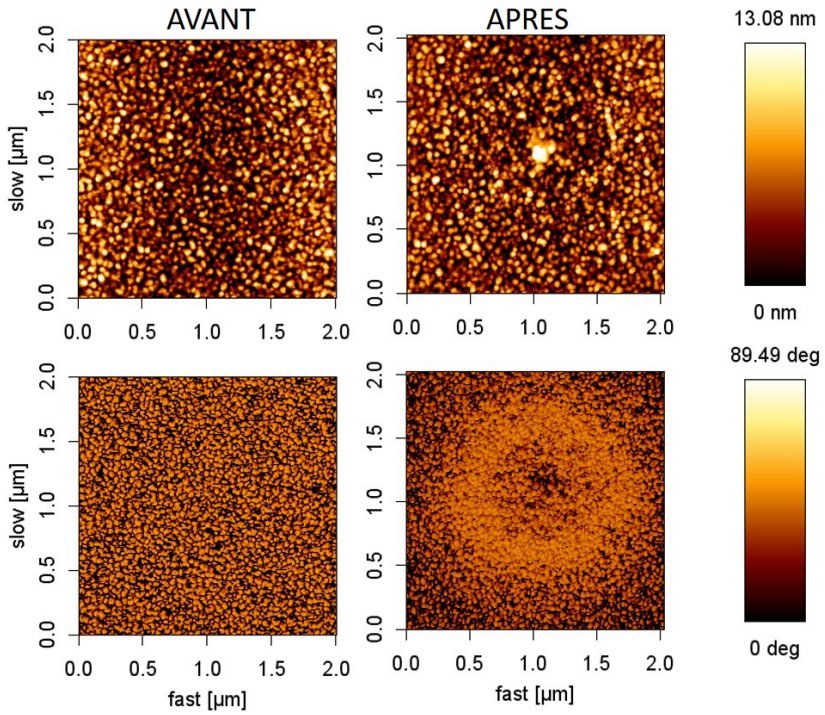


Figure L.2 – Images en topographie (en haut) et en phase (en bas), avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 1$ mW durant 2 min, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 10 nm sur substrat d'ITO pour deux polarisations orthogonales à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW.

L.2 Or semi-continu de 10 nm sur verre

Les images avant et après dégradation en intensité de luminescence ainsi qu'en topographie et en phase sur la zone dégradée sont exposées en figure L.3 pour une puissance incidente de 250 µW

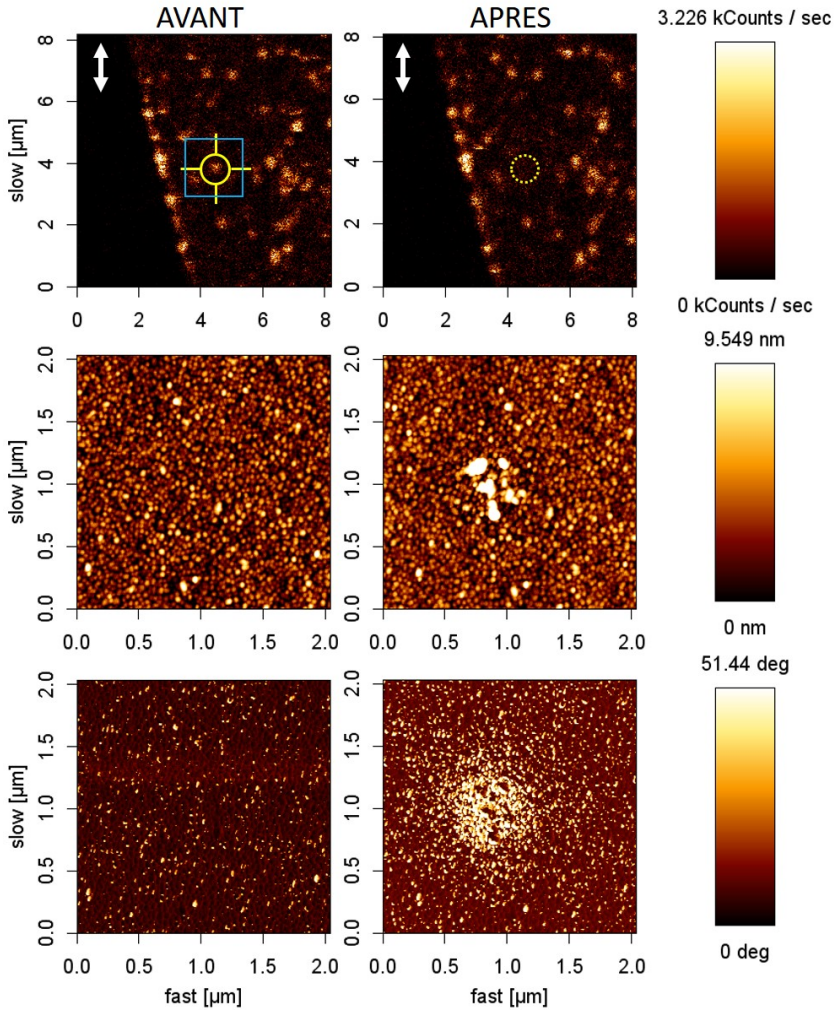


Figure L.3 – Images en intensité de luminescence à $\lambda = 800$ nm et $P = 7{,}5$ µW (en haut), en topographie (au centre) et en phase (en bas), avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 250$ µW pendant 2 min sur le point entouré en jaune, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 10 nm sur substrat de verre.

Les images en topographie et phase sont présentées en figure L.4 pour une puissance de 500 µW.

Une augmentation de l'épaisseur locale de l'or semi-continu est observée pour une puissance incidente de 500 µW. Cette augmentation est plus forte que pour une dégradation à 250 µW. Le grain de l'or sur la zone dégradée est aussi plus gros.

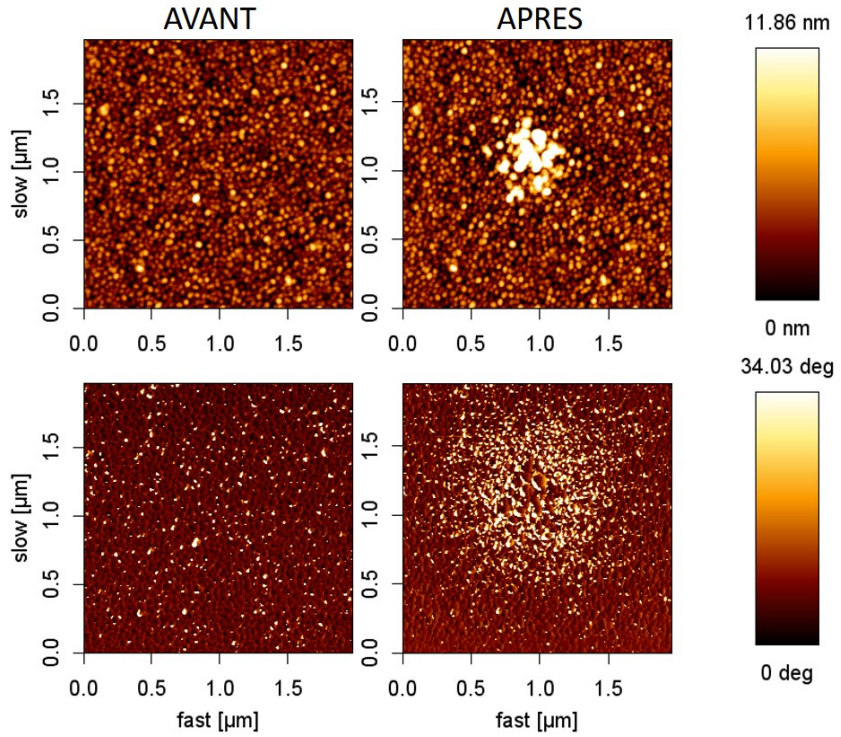


Figure L.4 – Images en topographie (en haut) et en phase (en bas), avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 500$ µW durant 2 min, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 10 nm sur substrat de verre.

L.3 Or semi-continu de 22 nm sur ITO

Comme présenté en figure L.5, même à 1 mW, l'image en topographie n'a quasiment pas évoluée. La différence essentielle entre l'image avant et après exposition, est due à une évolution de la pointe AFM entre ces deux images.

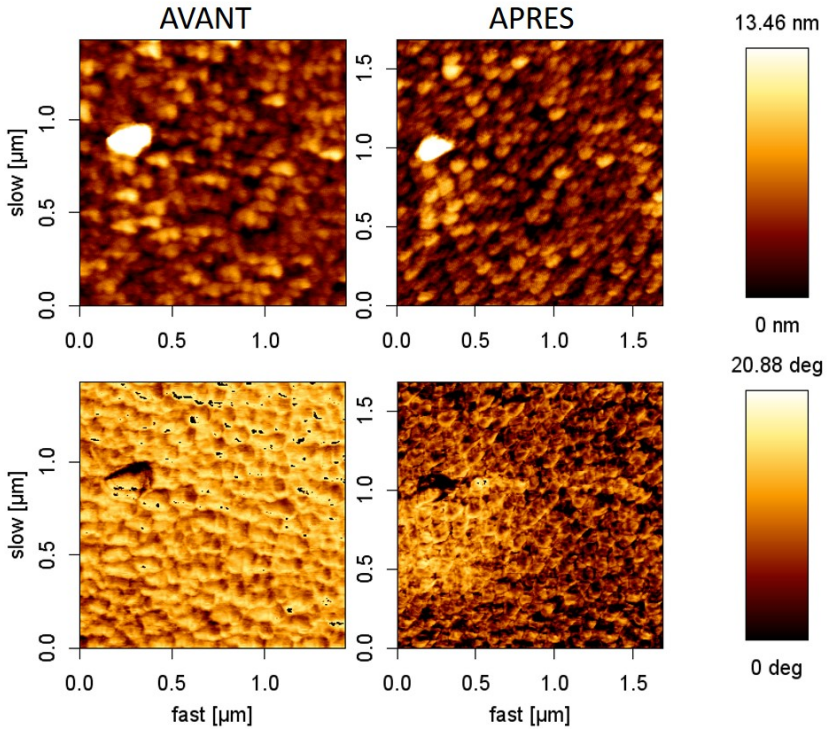


Figure L.5 – Images en topographie (en haut) et en phase (en bas), avant et après une dégradation à $\lambda = 800$ nm et $P = 1$ mW durant 2 min, d'un échantillon d'or semi-continu d'épaisseur 22 nm sur substrat d'ITO.

Par contre, l'image en phase après dégradation présente une zone sur le coté gauche, ayant la taille du faisceau laser, et présentant une phase différente. La nature de l'or a certainement été altérée.

Bibliographie

[1] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, "Plasmonics for extreme light concentration and manipulation (vol 9, pg 193, 2010)," *Nature Materials*, vol. 9, Apr. 2010. WOS :000275901000028.

[2] N. Gao, Y. Chen, L. Li, Z. Guan, T. Zhao, N. Zhou, P. Yuan, S. Q. Yao, and Q.-H. Xu, "Shape-Dependent Two-Photon Photoluminescence of Single Gold Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, May 2014.

[3] G. T. Boyd, Z. H. Yu, and Y. R. Shen, "Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces," *Physical Review B*, vol. 33, pp. 7923–7936, June 1986.

[4] M. B. Mohamed, V. Volkov, S. Link, and M. A. El-Sayed, "The 'lightning' gold nanorods : fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal," *Chemical Physics Letters*, vol. 317, pp. 517–523, Feb. 2000.

[5] V. K. A. Sreenivasan, A. V. Zvyagin, and E. M. Goldys, "Luminescent nanoparticles and their applications in the life sciences," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 25, p. 194101, May 2013.

[6] N. J. Durr, T. Larson, D. K. Smith, B. A. Korgel, K. Sokolov, and A. Ben-Yakar, "Two-Photon Luminescence Imaging of Cancer Cells Using Molecularly Targeted Gold Nanorods," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 941–945, Apr. 2007.

[7] T. Wang, D. Halaney, D. Ho, M. D. Feldman, and T. E. Milner, "Two-photon luminescence properties of gold nanorods," *Biomedical Optics Express*, vol. 4, pp. 584–595, Apr. 2013. WOS :000316942500011.

[8] D. Huang, C. P. Byers, L.-Y. Wang, A. L. Hoggard, B. Hoenee, S. Dominguez-Medina, S. Chen, W.-S. Chang, C. F. Landes, and S. Link, "Photoluminescence of a Plasmonic Molecule," *Acs Nano*, vol. 9, pp. 7072–7079, July 2015. WOS :000358823200043.

[9] H. Wang, D. W. Brandl, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Plasmonic nanostructures : Artificial molecules," *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, pp. 53–62, Jan. 2007. WOS :000243683700006.

[10] V. V. Klimov and D. V. Guzatov, "Plasmonic atoms and plasmonic molecules," *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 89, pp. 305–314, Nov. 2007. WOS :000249016500014.

[11] H. He, C. Xie, and J. Ren, "Nonbleaching Fluorescence of Gold Nanoparticles and Its Applications in Cancer Cell Imaging," *Analytical Chemistry*, vol. 80, pp. 5951–5957, Aug. 2008.

[12] E. Dulkeith, T. Niedereichholz, T. A. Klar, J. Feldmann, G. von Plessen, D. I. Gittins, K. S. Mayya, and F. Caruso, "Plasmon emission in photoexcited gold nanoparticles," *Physical Review B*, vol. 70, p. 205424, Nov. 2004.

[13] N. N. Nedyalkov, A. O. Dikovska, I. Dimitrov, R. Nikov, P. A. Atanasov, R. A. Toshkova, E. G. Gardeva, L. S. Yossifova, and M. T. Alexandrov, "Far- and near-field optical properties of gold nanoparticle ensembles," *Quantum Electronics*, vol. 42, p. 1123, Dec. 2012.

[14] C. Clavero, "Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices," *Nature Photonics*, vol. 8, pp. 95–103, Feb. 2014. WOS :000331162400010.

[15] A. R. Dhawan, F. Feng, L. Coolen, and A. Maître, "Breakthroughs in Photonics 2014 : Semiconductor Luminescent Colloidal Core #x2013 ;Shell Nanorods and Dot-in-Rods," *IEEE Photonics Journal*, vol. 7, pp. 1–6, June 2015.

[16] F. Pastorelli, S. Bidault, J. Martorell, and N. Bonod, "Self-Assembled Plasmonic Oligomers for Organic Photovoltaics," *Advanced Optical Materials*, vol. 2, pp. 171–175, Feb. 2014.

[17] M. L. Juan, R. Gordon, Y. Pang, F. Eftekhari, and R. Quidant, "Self-induced back-action optical trapping of dielectric nanoparticles," *Nature Physics*, vol. 5, pp. 915–919, Dec. 2009.

[18] M. L. Juan, M. Righini, and R. Quidant, "Plasmon nano-optical tweezers," *Nature Photonics*, vol. 5, pp. 349–356, June 2011.

[19] Y. Pang and R. Gordon, "Optical Trapping of a Single Protein," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 402–406, Jan. 2012. WOS :000298943100070.

[20] D. J. Bergman and M. I. Stockman, "Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation : Quantum Generation of Coherent Surface Plasmons in Nanosystems," *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 027402, Jan. 2003.

[21] M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, R. Bakker, V. M. Shalaev, E. E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, and U. Wiesner, "Demonstration of a spaser-based nanolaser," *Nature*, vol. 460, pp. 1110–1112, Aug. 2009.

[22] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," *Nature*, vol. 424, pp. 824–830, Aug. 2003. WOS :000184733900051.

[23] J. WANG, "A review of recent progress in plasmon-assisted nanophotonic devices," *Frontiers of Optoelectronics*, vol. 7, no. 3, p. 320, 2014.

[24] S. Eustis and M. A. El-Sayed, "Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold : Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes," *Chemical Society Reviews*, vol. 35, pp. 209–217, Feb. 2006.

[25] Z. Yong, D. Lei, C. Lam, and Y. Wang, "Ultrahigh refractive index sensing performance of plasmonic quadrupole resonances in gold nanoparticles," *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, no. 1, p. 187, 2014.

[26] Lamy de la Chapelle, Marc, "Nanoparticules métalliques," *Photoniques*, no. 65, pp. 31–35, 2013.

[27] P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny, "Optical Antennas," *Advances in Optics and Photonics*, vol. 1, pp. 438–483, Nov. 2009. WOS :000208809200001.

[28] H. Ditlbacher, A. Hohenau, D. Wagner, U. Kreibig, M. Rogers, F. Hofer, F. R. Aussenegg, and J. R. Krenn, "Silver nanowires as surface plasmon resonators," *Physical Review Letters*, vol. 95, Dec. 2005. WOS :000234118500074.

[29] P. Kusar, C. Gruber, A. Hohenau, and J. R. Krenn, "Measurement and Reduction of Damping in Plasmonic Nanowires," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 661–665, Feb. 2012. WOS :000299967800022.

[30] Y. Zhang and J. K. Chen, "Ultrafast melting and resolidification of gold particle irradiated by pico- to femtosecond lasers," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 054910, Sept. 2008.

[31] S. Link and M. A. El-Sayed, "Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals," *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 19, no. 3, pp. 409–453, 2000.

[32] S. Viarbitskaya, A. Cuche, A. Teulle, J. Sharma, C. Girard, A. Arbouet, and E. Dujardin, "Plasmonic Hot Printing in Gold Nanoprisms," *Acs Photonics*, vol. 2, pp. 744–751, June 2015. WOS :000356757900012.

[33] C. Novo, A. M. Funston, and P. Mulvaney, "Direct observation of chemical reactions on single gold nanocrystals using surface plasmon spectroscopy," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 598–602, Oct. 2008.

[34] Y. T. Wang and C. Dellago, "Structural and morphological transitions in gold nanorods : A computer simulation study," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 9214–9219, Sept. 2003. WOS :000185034700009.

[35] A. B. Taylor, A. M. Siddiquee, and J. W. M. Chon, "Below Melting Point Photothermal Reshaping of Single Gold Nanorods Driven by Surface Diffusion," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 12071–12079, Dec. 2014.

[36] M. Liu, P. Guyot-Sionnest, T.-W. Lee, and S. K. Gray, "Optical properties of rodlike and bipyramidal gold nanoparticles from three-dimensional computations," *Physical Review B*, vol. 76, p. 235428, Dec. 2007. WOS :000251986500113.

[37] L. Novotny, R. X. Bian, and X. S. Xie, "Theory of nanometric optical tweezers," *Physical Review Letters*, vol. 79, pp. 645–648, July 1997. WOS :A1997XM97500027.

[38] J. Berthelot, S. S. Acimovic, M. L. Juan, M. P. Kreuzer, J. Renger, and R. Quidant, "Three-dimensional manipulation with scanning near-field optical nanotweezers," *Nature Nanotechnology*, vol. 9, pp. 295–299, Apr. 2014. WOS :000334068800016.

[39] P. K. Jain, W. Huang, and M. A. El-Sayed, "On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs : A plasmon ruler equation," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 2080–2088, July 2007. WOS :000247926400043.

[40] J. Alegret, T. Rindzevicius, T. Pakizeh, Y. Alaverdyan, L. Gunnarsson, and M. Kall, "Plasmonic properties of silver trimers with trigonal symmetry fabricated by electron-beam lithography," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 14313–14317, Sept. 2008. WOS :000259140700017.

[41] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, and H. A. Atwater, "Observation of near-field coupling in metal nanoparticle chains using far-field polarization spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 65, p. 193408, May 2002. WOS :000175860900034.

[42] Q. Shi, K. J. Si, D. Sikdar, L. W. Yap, M. Premaratne, and W. Cheng, "Two-Dimensional Bipyramid Plasmonic Nanoparticle Liquid Crystalline Superstructure with Four Distinct Orientational Packing Orders," *ACS Nano*, Jan. 2016.

[43] T. J. Seok, A. Jamshidi, M. Kim, S. Dhuey, A. Lakhani, H. Choo, P. J. Schuck, S. Cabrini, A. M. Schwartzberg, J. Bokor, E. Yablonovitch, and M. C. Wu, "Radiation Engineering of Optical Antennas for Maximum Field Enhancement," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 2606–2610, July 2011. WOS :000292849400006.

[44] J.-W. Liaw, C.-S. Chen, and J.-H. Chen, "Enhancement or quenching effect of metallic nanodimer on spontaneous emission," *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 111, pp. 454–465, Feb. 2010. WOS :000273913600013.

[45] R. Esteban, A. G. Borisov, P. Nordlander, and J. Aizpurua, "Bridging quantum and classical plasmonics with a quantum-corrected model," *Nature Communications*, vol. 3, p. 825, May 2012. WOS :000304611400021.

[46] L. Lermusiaux, V. Maillard, and S. Bidault, "Widefield Spectral Monitoring of Nanometer Distance Changes in DNA-Templated Plasmon Rulers," *Acs Nano*, vol. 9, pp. 978–990, Jan. 2015. WOS :000348619000108.

[47] S. Bidault, A. Devilez, V. Maillard, L. Lermusiaux, J.-M. Guigner, N. Bonod, and J. Wenger, "Picosecond Lifetimes with High Quantum Yields from Single-Photon-Emitting Colloidal Nanostructures at Room Temperature," *Acs Nano*, vol. 10, pp. 4806–4815, Apr. 2016. WOS :000375245000106.

[48] S. Viarbitskaya, A. Teulle, R. Marty, J. Sharma, C. Girard, A. Arbouet, and E. Dujardin, "Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms," *Nature Materials*, vol. 12, pp. 426–432, May 2013.

[49] S. Dodson, M. Haggui, R. Bachelot, J. Plain, S. Li, and Q. Xiong, "Optimizing Electromagnetic Hotspots in Plasmonic Bowtie Nanoantennae," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, pp. 496–501, Feb. 2013. WOS :000314907500028.

[50] A. Sundaramurthy, K. B. Crozier, G. S. Kino, D. P. Fromm, P. J. Schuck, and W. E. Moerner, "Field enhancement and gap-dependent resonance in a system of two opposing tip-to-tip Au nanotriangles," *Physical Review B*, vol. 72, p. 165409, Oct. 2005. WOS :000232934900111.

[51] B. B. Yousif and A. S. Samra, "Optical responses of plasmonic gold nanoantennas through numerical simulation," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15, p. 1341, Dec. 2012.

[52] S. Kuehn, G. Mori, M. Agio, and V. Sandoghdar, "Modification of single molecule fluorescence close to a nanostructure : radiation pattern, spontaneous emission and quenching," *Molecular Physics*, vol. 106, no. 7, pp. 893–908, 2008. WOS :000257148400006.

[53] S. A. Maier, *Plasmonics : Fundamentals and Applications*. Boston, MA : Springer US, 2007.

[54] Z. Pászti, G. Petö, Z. E. Horváth, O. Geszti, A. Karacs, and L. Guczi, "Nanoparticle formation induced by low-energy ion bombardment of island thin films," *Applied Physics A*, vol. 76, no. 4, pp. 577–587, 2003.

[55] L. Billot, M. Lamy de la Chapelle, A. S. Grimault, A. Vial, D. Barchiesi, J. L. Bijeon, P. M. Adam, and P. Royer, "Surface enhanced Raman scattering on gold nanowire arrays : Evidence of strong multipolar surface plasmon resonance enhancement," *Chemical Physics Letters*, vol. 422, pp. 303–307, May 2006.

[56] P. B. Dayal and F. Koyama, "Polarization control of 0.85μm vertical-cavity surface-emitting lasers integrated with gold nanorod arrays," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 111107, Sept. 2007.

[57] A. N. Grigorenko, N. W. Roberts, M. R. Dickinson, and Y. Zhang, "Nanometric optical tweezers based on nanostructured substrates," *Nature Photonics*, vol. 2, pp. 365–370, June 2008.

[58] P. Hsia, L. Douillard, F. Charra, S. Marguet, S. Kostcheev, R. J. B. Bachelot, and C. Fiorini-Debuisschert, "Probing plasmonic hot spots on single gold nanowires using combined near-field techniques," in *Plasmonics : Metallic Nanostructures and Their Optical Properties Xiii* (A. D. Boardman and D. P. Tsai, eds.), vol. 9547, p. 95470F, Bellingham : Spie-Int Soc Optical Engineering, 2015. WOS :000365754300012.

[59] M. T. Swihart, "Vapor-phase synthesis of nanoparticles," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 8, pp. 127–133, Mar. 2003.

[60] Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, and C. R. C. Wang, "Gold Nanorods : Electrochemical Synthesis and Optical Properties," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 34, pp. 6661–6664, 1997.

[61] K. Esumi, O. Sadakane, K. Torigoe, and K. Meguro, "Preparation of platinum particles by thermal decomposition of platinum complex in organic solvent," *Colloids and Surfaces*, vol. 62, pp. 255–257, Feb. 1992.

[62] N. Kometani, H. Doi, K. Asami, and Y. Yonezawa, "Laser flash photolysis study of the photochemical formation of colloidal Ag nanoparticles in the presence of benzophenone," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, pp. 5142–5147, Jan. 2002.

[63] J. Wiesner and A. Wokaun, "Anisometric gold colloids. Preparation, characterization, and optical properties," *Chemical Physics Letters*, vol. 157, pp. 569–575, May 1989.

[64] J. Liu, F. He, T. M. Gunn, D. Zhao, and C. B. Roberts, "Precise Seed-Mediated Growth and Size-Controlled Synthesis of Palladium Nanoparticles Using a Green Chemistry Approach," *Langmuir*, vol. 25, no. 12, pp. 7116–7128, 2009.

[65] J. Xin, X. Yin, S. Chen, and A. Wu, "Synthesis of uniform and stable silver nanoparticles by a gold seed-mediated growth approach in a buffer system," *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 9, no. 4, pp. 382–390, 2012.

[66] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, "Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template," *Advanced Materials*, vol. 13, no. 18, pp. 1389–1393, 2001.

[67] A. Rabkin, O. Friedman, and Y. Golan, "Surface plasmon resonance in surfactant coated copper sulfide nanoparticles : Role of the structure of the capping agent," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 457, pp. 43–51, Nov. 2015.

[68] S. Kumar, M. Gradzielski, and S. K. Mehta, "The critical role of surfactants towards CdS nanoparticles : synthesis, stability, optical and PL emission properties," *RSC Advances*, vol. 3, pp. 2662–2676, Jan. 2013.

[69] C. Langhammer, Z. Yuan, I. Zorić, and B. Kasemo, "Plasmonic properties of supported Pt and Pd nanostructures," *Nano Letters*, vol. 6, pp. 833–838, Apr. 2006.

[70] C. Langhammer, M. Schwind, B. Kasemo, and I. Zorić, "Localized surface plasmon resonances in aluminum nanodisks," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 1461–1471, May 2008.

[71] E. E. Connor, J. Mwamuka, A. Gole, C. J. Murphy, and M. D. Wyatt, "Gold Nanoparticles Are Taken Up by Human Cells but Do Not Cause Acute Cytotoxicity," *Small*, vol. 1, pp. 325–327, Mar. 2005.

[72] P. L. Drake and K. J. Hazelwood, "Exposure-Related Health Effects of Silver and Silver Compounds : A Review," *Annals of Occupational Hygiene*, vol. 49, pp. 575–585, Oct. 2005.

[73] V. Myroshnychenko, J. Rodriguez-Fernandez, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, and F. J. Garcia de Abajo, "Modelling the optical response of gold nanoparticles," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, pp. 1792–1805, Sept. 2008. WOS :000259408300005.

[74] M. Ney, "Simulation électromagnétique outils de conception," *Techniques de l'ingénieur Électromagnétisme. Propagation*, vol. base documentaire : TIB277DUO., no. ref. article : e1030, 2016. fre.

[75] J. Parsons, C. P. Burrows, J. R. Sambles, and W. L. Barnes, "A comparison of techniques used to simulate the scattering of electromagnetic radiation by metallic nanostructures," *Journal of Modern Optics*, vol. 57, pp. 356–365, Mar. 2010.

[76] K. Yee, "Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwells Equations in Isotropic Media," *Ieee Transactions on Antennas and Propagation*, vol. AP14, no. 3, pp. 302–&, 1966. WOS :A19667846300008.

[77] J. B. Schneider, "Understanding the Finite-Difference Time-Domain Method," 2010. [en ligne] `www.eecs.wsu.edu/~schneidj/ufdtd`, consulté le 10-08-2016.

[78] A. Taflove, S. C. Hagness, and M. Piket-May, "9 - Computational Electromagnetics : The Finite-Difference Time-Domain Method A2 - CHEN, WAI-KAI," in *The Electrical Engineering Handbook*, pp. 629–670, Burlington : Academic Press, 2005.

[79] A. Belkhir, *Extension de la modélisation par FDTD en nano-optique*. Nov. 2008.

[80] A. Trügler, *Optical Properties of Metallic Nanoparticles : Basic Principles and Simulation*. Springer, Mar. 2016. Google-Books-ID : BVfeCwAAQBAJ.

[81] F. J. García de Abajo and A. Howie, "Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics," *Physical Review B*, vol. 65, p. 115418, Mar. 2002.

[82] W. L. Wendland, "Boundary Element Methods and Their Asymptotic Convergence," in *Theoretical Acoustics and Numerical Techniques* (P. Filippi, ed.), no. 277 in International Centre for Mechanical Sciences, pp. 135–216, Springer Vienna, 1983. DOI : 10.1007/978-3-7091-4340-7_4.

[83] A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, and B. N. Chichkov, "Multipole light scattering by nonspherical nanoparticles in the discrete dipole approximation," *Physical Review B*, vol. 84, p. 235429, Dec. 2011.

[84] M. A. Yurkin and A. G. Hoekstra, "The discrete dipole approximation : an overview and recent developments," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 106, no. 1, pp. 558–589, 2007.

[85] J. Waxenegger, A. Truegler, and U. Hohenester, "Plasmonics simulations with the MNPBEM toolbox : Consideration of substrates and layer structures," *Computer Physics Communications*, vol. 193, pp. 138–150, Aug. 2015. WOS :000356189700016.

[86] U. Hohenester and A. Truegler, "MNPBEM - A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles," *Computer Physics Communications*, vol. 183, pp. 370–381, Feb. 2012. WOS :000298531400018.

[87] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals," *Physical Review B*, vol. 6, pp. 4370–4379, Dec. 1972.

[88] R. Vogelgesang and A. Dmitriev, "Real-space imaging of nanoplasmonic resonances," *Analyst*, vol. 135, no. 6, pp. 1175–1181, 2010. WOS :000278011800001.

[89] J. Olesiak-Banska, M. Gordel, K. Matczyszyn, V. Shynkar, J. Zyss, and M. Samoc, "Gold nanorods as multifunctional probes in a liquid crystalline DNA matrix," *Nanoscale*, vol. 5, no. 22, pp. 10975–10981, 2013. WOS :000326225500033.

[90] L. Scarabelli, A. Sánchez-Iglesias, J. Pérez-Juste, and L. M. Liz-Marzán, "A "Tips and Tricks" Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, pp. 4270–4279, Nov. 2015.

[91] J. Zhu, "Shape dependent full width at half maximum of the absorption band in gold nanorods," *Physics Letters A*, vol. 339, pp. 466–471, May 2005. WOS :000229227900007.

[92] Y. El Harfouch, K. Liu, F. Charra, S. Marguet, H. Perez, and C. Fiorini-Debuisschert, "Realization of hybrid systems coupling molecules and gold nanoparticles towards fluorescence enhancement," in *Nanophotonics Iv* (D. L. Andrews, J. M. Nunzi, and A. Ostendorf, eds.), vol. 8424, Bellingham : Spie-Int Soc Optical Engineering, 2012. WOS :000305699700022.

[93] G. Zhu, V. I. Gavrilenko, and M. A. Noginov, "Emission of Au nanoparticles with and without rhodamine 6g dye," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, p. 104503, Sept. 2007.

[94] J. P. Wilcoxon, J. E. Martin, F. Parsapour, B. Wiedenman, and D. F. Kelley, "Photoluminescence from nanosize gold clusters," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 108, pp. 9137–9143, June 1998.

[95] C.-W. Lee, M. J. Chen, J.-Y. Cheng, and P.-K. Wei, "Morphological studies of living cells using gold nanoparticles and dark-field optical section microscopy," *Journal of Biomedical Optics*, vol. 14, p. 034016, June 2009. WOS :000268536300025.

[96] R. Mercatelli, F. Ratto, S. Centi, S. Soria, G. Romano, P. Matteini, F. Quercioli, R. Pini, and F. Fusi, "Quantitative readout of optically encoded gold nanorods using an ordinary dark-field microscope," *Nanoscale*, vol. 5, no. 20, pp. 9645–9650, 2013. WOS :000325005500029.

[97] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, pp. 6755–6759, Apr. 2002.

[98] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. v. Plessen, and J. Feldmann, "Plasmon resonances in large noble-metal clusters," *New Journal of Physics*, vol. 4, no. 1, p. 93, 2002.

[99] M. Hu, J. Chen, M. Marquez, Y. Xia, and G. V. Hartland, "Correlated Rayleigh Scattering Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy Studies of Au Ag Bimetallic Nanoboxes and Nanocages," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 12558–12565, Aug. 2007.

[100] M. Hu, C. Novo, A. Funston, H. Wang, H. Staleva, S. Zou, P. Mulvaney, Y. Xia, and G. V. Hartland, "Dark-field microscopy studies of single metal nanoparticles : understanding the factors that influence the linewidth of the localized surface plasmon resonance," *Journal of materials chemistry*, vol. 18, no. 17, pp. 1949–1960, 2008.

[101] W. Ni, X. Kou, Z. Yang, and J. Wang, "Tailoring longitudinal surface plasmon wavelengths, scattering and absorption cross sections of gold nanorods," *Acs Nano*, vol. 2, pp. 677–686, Apr. 2008. WOS :000255216000012.

[102] G. J. Nusz, S. M. Marinakos, A. C. Curry, A. Dahlin, F. Höök, A. Wax, and A. Chilkoti, "Label-Free Plasmonic Detection of Biomolecular Binding by a Single Gold Nanorod," *Analytical Chemistry*, vol. 80, pp. 984–989, Feb. 2008.

[103] H. Van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles.* New York : Dover Publications, 1981.

[104] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering by a Sphere*, pp. 82–129. Wiley, 1983.

[105] L. Douillard and F. Charra, "High-resolution mapping of plasmonic modes : photoemission and scanning tunnelling luminescence microscopies," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 44, p. 464002, Nov. 2011. WOS :000296747700003.

[106] R. Tromp and M. Reuter, "Imaging with a Low-Energy-Electron Microscope," *Ultramicroscopy*, vol. 50, pp. 171–178, July 1993. WOS :A1993LQ57300007.

[107] E. Bauer, M. Mundschau, W. Swiech, and W. Telieps, "Low-Energy Electron-Microscopy (leem)," *Ultramicroscopy*, vol. 32, pp. 188–188, Feb. 1990. WOS :A1990DC39700015.

[108] E. Bauer, M. Mundschau, W. Swiech, and W. Telieps, "Surface Studies by Low-Energy Electron-Microscopy (leem) and Conventional Uv Photoemission Electron-Microscopy (peem)," *Ultramicroscopy*, vol. 31, pp. 49–57, Sept. 1989. WOS :A1989AQ74300007.

[109] S. Gunther, B. Kaulich, L. Gregoratti, and M. Kiskinova, "Photoelectron microscopy and applications in surface and materials science," *Progress in Surface Science*, vol. 70, pp. 187–260, July 2002. WOS :000177992500002.

[110] W. Swiech, G. H. Fecher, C. Ziethen, O. Schmidt, G. Schonhense, K. Grzelakowski, C. M. Schneider, R. Fromter, H. P. Oepen, and J. Kirschner, "Recent progress in photoemission microscopy with emphasis on chemical and magnetic sensitivity," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 84, pp. 171–188, Mar. 1997. WOS :A1997XH46800015.

[111] L. I. Chelaru, M. Horn-von Hoegen, D. Thien, and F. J. M. zu Heringdorf, "Fringe fields in nonlinear photoemission microscopy," *Physical Review B*, vol. 73, p. 115416, Mar. 2006. WOS :000236467300136.

[112] M. Cinchetti, A. Gloskovskii, S. A. Nepjiko, G. Schonhense, H. Rochholz, and M. Kreiter, "Photoemission electron microscopy as a tool for the investigation of optical near fields," *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 047601, July 2005. WOS :000230680000061.

[113] L. Douillard, F. Charra, C. Fiorini, P. M. Adam, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, M. L. d. l. Chapelle, and P. Royer, "Optical properties of metal nanoparticles as probed by photoemission electron microscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, p. 083518, Apr. 2007.

[114] C. Hrelescu, T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jaeckel, G. Laurent, L. Douillard, and F. Charra, "Selective Excitation of Individual Plasmonic Hotspots at the Tips of Single Gold Nanostars," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 402–407, Feb. 2011. WOS :000287049100017.

[115] L. Douillard, F. Charra, Z. Korczak, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, P.-M. Adam, and P. Royer, "Short range plasmon resonators probed by photoemission electron microscopy," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 935–940, Mar. 2008. WOS :000253947400031.

[116] O. Schmidt, M. Bauer, C. Wiemann, R. Porath, M. Scharte, O. Andreyev, G. Schonhense, and M. Aeschlimann, "Time-resolved two photon photoemission electron microscopy," *Applied Physics B-Lasers and Optics*, vol. 74, pp. 223–227, Mar. 2002. WOS :000174683900004.

[117] M. I. Stockman, M. F. Kling, U. Kleineberg, and F. Krausz, "Attosecond nanoplasmonic-field microscope," *Nature Photonics*, vol. 1, pp. 539–544, Sept. 2007. WOS :000249609100021.

[118] A. Merlen and F. Lagugné-Labarthet, "Imaging the optical near field in plasmonic nanostructures," *Applied Spectroscopy*, vol. 68, no. 12, pp. 1307–1326, 2014.

[119] A. Losquin and M. Kociak, "Link between Cathodoluminescence and Electron Energy Loss Spectroscopy and the Radiative and Full Electromagnetic Local Density of States," *ACS Photonics*, vol. 2, pp. 1619–1627, Nov. 2015.

[120] J. Götze and U. Kempe, "A comparison of optical microscope- and scanning electron microscope-based cathodoluminescence (CL) imaging and spectroscopy applied to geosciences," *Mineralogical Magazine*, vol. 72, pp. 909–924, Aug. 2008.

[121] R. Leon, P. M. Petroff, D. Leonard, and S. Fafard, "Spatially Resolved Visible Luminescence of Self-Assembled Semiconductor Quantum Dots," *Science*, vol. 267, pp. 1966–1968, Mar. 1995.

[122] J. Rodriguez-Viejo, K. F. Jensen, H. Mattoussi, J. Michel, B. O. Dabbousi, and M. G. Bawendi, "Cathodoluminescence and photoluminescence of highly luminescent CdSe/ZnS quantum dot composites," *Applied Physics Letters*, vol. 70, pp. 2132–2134, Apr. 1997.

[123] J. Cibert, P. M. Petroff, G. J. Dolan, S. J. Pearton, A. C. Gossard, and J. H. English, "Optically detected carrier confinement to one and zero dimension in GaAs quantum well wires and boxes," *Applied Physics Letters*, vol. 49, pp. 1275–1277, Nov. 1986.

[124] S. Chichibu, K. Wada, and S. Nakamura, "Spatially resolved cathodoluminescence spectra of InGaN quantum wells," *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 2346–2348, Oct. 1997.

[125] H. Niioka, T. Furukawa, M. Ichimiya, M. Ashida, T. Araki, and M. Hashimoto, "Multicolor cathodoluminescence microscopy for biological imaging with nanophosphors," *Applied Physics Express*, vol. 4, no. 11, p. 112402, 2011.

[126] Y. Nawa, W. Inami, A. Chiba, A. Ono, A. Miyakawa, Y. Kawata, S. Lin, and S. Terakawa, "Dynamic and high-resolution live cell imaging by direct electron beam excitation," *Optics Express*, vol. 20, p. 5629, Feb. 2012.

[127] R. Gómez-Medina, N. Yamamoto, M. Nakano, and F. J. G. d. Abajo, "Mapping plasmons in nanoantennas via cathodoluminescence," *New Journal of Physics*, vol. 10, no. 10, p. 105009, 2008.

[128] R. Salh, *Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network*. Prof. Sukumar Basu, intech ed., 2011.

[129] A. C. Narvaez, I. G. C. Weppelman, R. J. Moerland, N. Liv, A. C. Zonnevylle, P. Kruit, and J. P. Hoogenboom, "Cathodoluminescence Microscopy of nanostructures on glass substrates," *Optics Express*, vol. 21, pp. 29968–29978, Dec. 2013. WOS :000327947500090.

[130] X. Ma and R. Schuster, "Locally enhanced cathodoluminescence of electrochemically fabricated gold nanostructures," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 662, pp. 12–16, Nov. 2011. WOS :000297888200002.

[131] E. J. R. Vesseur, R. de Waele, M. Kuttge, and A. Polman, "Direct Observation of Plasmonic Modes in Au Nanowires Using High-Resolution Cathodoluminescence Spectroscopy," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 2843–2846, Sept. 2007.

[132] P. Chaturvedi, K. H. Hsu, A. Kumar, K. H. Fung, J. C. Mabon, and N. X. Fang, "Imaging of Plasmonic Modes of Silver Nanoparticles Using High-Resolution Cathodoluminescence Spectroscopy," *ACS Nano*, vol. 3, pp. 2965–2974, Oct. 2009.

[133] N. Yamamoto, K. Araya, and F. J. García de Abajo, "Photon emission from silver particles induced by a high-energy electron beam," *Physical Review B*, vol. 64, p. 205419, Nov. 2001.

[134] P. Das, T. K. Chini, and J. Pond, "Probing Higher Order Surface Plasmon Modes on Individual Truncated Tetrahedral Gold Nanoparticle Using Cathodoluminescence Imaging and Spectroscopy Combined with FDTD Simulations," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 15610–15619, July 2012.

[135] E. Ringe, B. Sharma, A.-I. Henry, L. D. Marks, and R. P. V. Duyne, "Single nanoparticle plasmonics," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 4110–4129, Feb. 2013.

[136] C. Awada, T. Popescu, L. Douillard, F. Charra, A. Perron, H. Yockell-Lelièvre, A.-L. Baudrion, P.-M. Adam, and R. Bachelot, "Selective Excitation of Plasmon Resonances of Single Au Triangles by Polarization-Dependent Light Excitation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 14591–14598, July 2012.

[137] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek, and V. Sandoghdar, "Optical microscopy using a single-molecule light source," *Nature*, vol. 405, no. 6784, pp. 325–328, 2000.

[138] A. Bouhelier, M. R. Beversluis, and L. Novotny, "Characterization of nanoplasmonic structures by locally excited photoluminescence," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 5041–5043, Dec. 2003.

[139] A. Meixner, M. Bopp, and G. Tarrach, "Direct Measurement of Standing Evanescent Waves with a Photon-Scanning Tunneling Microscope," *Applied Optics*, vol. 33, pp. 7995–8000, Dec. 1994. WOS :A1994PZ82300021.

[140] I. Berline, F. Charra, and C. Fiorini-Debuisschert, "Near-field microscopy using localized molecular second harmonic generation at a metallic tip," *Proc. SPIE*, vol. 8424, pp. 84241H–84241H–7, 2012.

[141] S. K. H. Andersen, A. Pors, and S. I. Bozhevolnyi, "Gold Photoluminescence Wavelength and Polarization Engineering," *Acs Photonics*, vol. 2, pp. 432–438, Mar. 2015. WOS :000351419600016.

[142] M. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny, "Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions," *Physical Review B*, vol. 68, p. 115433, Sept. 2003.

[143] P. Zijlstra, J. W. M. Chon, and M. Gu, "Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods," *Nature*, vol. 459, pp. 410–413, May 2009. WOS :000266243700042.

[144] C. Sonnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, and P. Mulvaney, "Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods," *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 077402, Feb. 2002. WOS :000174021100071.

[145] X. Huang, S. Neretina, and M. A. El-Sayed, "Gold Nanorods : From Synthesis and Properties to Biological and Biomedical Applications," *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 4880–4910, Dec. 2009. WOS :000273359300001.

[146] Y. Fang, W.-S. Chang, B. Willingham, P. Swanglap, S. Dominguez-Medina, and S. Link, "Plasmon Emission Quantum Yield of Single Gold Nanorods as a Function of Aspect Ratio," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 7177–7184, Aug. 2012.

[147] F. Wackenhut, A. V. Failla, and A. J. Meixner, "Multicolor Microscopy and Spectroscopy Reveals the Physics of the One-Photon Luminescence in Gold Nanorods," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 17870–17877, Aug. 2013.

[148] A. Tcherniak, S. Dominguez-Medina, W.-S. Chang, P. Swanglap, L. S. Slaughter, C. F. Landes, and S. Link, "One-Photon Plasmon Luminescence and Its Application to Correlation Spectroscopy as a Probe for Rotational and Translational Dynamics of Gold Nanorods," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 15938–15949, Aug. 2011. WOS :000293758700028.

[149] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer, and G. P. Wiederrecht, "Surface Plasmon Characteristics of Tunable Photoluminescence in Single Gold Nanorods," *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 267405, Dec. 2005.

[150] T. Zhang, G. Lu, H. Shen, K. Shi, Y. Jiang, D. Xu, and Q. Gong, "Photoluminescence of a single complex plasmonic nanoparticle," *Scientific Reports*, vol. 4, p. 3867, Jan. 2014. WOS :000331097200001.

[151] R. Gans, "Form of ultramicroscopic particles of silver," *Annalen der Physik*, vol. 47, pp. 270–284, 1915.

[152] J. T. Hugall and J. J. Baumberg, "Demonstrating Photoluminescence from Au is Electronic Inelastic Light Scattering of a Plasmonic Metal : The Origin of SERS Backgrounds," *Nano Letters*, vol. 15, pp. 2600–2604, Apr. 2015.

[153] Y. He, K. Xia, G. Lu, H. Shen, Y. Cheng, Y.-c. Liu, K. Shi, Y.-F. Xiao, and Q. Gong, "Surface enhanced anti-Stokes one-photon luminescence from single gold nanorods," *Nanoscale*, vol. 7, no. 2, pp. 577–582, 2015. WOS :000347245500026.

[154] V. Knittel, M. P. Fischer, T. de Roo, S. Mecking, A. Leitenstorfer, and D. Brida, "Nonlinear Photoluminescence Spectrum of Single Gold Nanostructures," *ACS Nano*, vol. 9, pp. 894–900, Jan. 2015.

[155] L. L. T. Ngoc, J. Wiedemair, A. van den Berg, and E. T. Carlen, "Plasmon-modulated photoluminescence from gold nanostructures and its dependence on plasmon resonance, excitation energy, and band structure.," *Optics express*, vol. 23, pp. 5547–64, Mar. 2015. MEDLINE :25836787.

[156] K. Imura, T. Nagahara, and H. Okamoto, "Near-Field Two-Photon-Induced Photoluminescence from Single Gold Nanorods and Imaging of Plasmon Modes," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 13214–13220, July 2005.

[157] N. Verellen, D. Denkova, B. D. Clercq, A. V. Silhanek, M. Ameloot, P. V. Dorpe, and V. V. Moshchalkov, "Two-Photon Luminescence of Gold Nanorods Mediated by Higher Order Plasmon Modes," *ACS Photonics*, vol. 2, pp. 410–416, Mar. 2015.

[158] D.-S. Wang, F.-Y. Hsu, and C.-W. Lin, "Surface plasmon effects on two photon luminescence of gold nanorods," *Optics Express*, vol. 17, pp. 11350–11359, July 2009.

[159] C. Molinaro, Y. El Harfouch, E. Palleau, F. Eloi, S. Marguet, L. Douillard, F. Charra, and C. Fiorini-Debuisschert, "Two-Photon Luminescence of Single Colloidal Gold Nanorods : Revealing the Origin of Plasmon Relaxation in Small Nanocrystals," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 23136–23143, Oct. 2016.

[160] M. Venkatapathi and A. K. Tiwari, "Radiative and non-radiative effects of a substrate on localized plasmon resonance of particles," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, p. 013529, July 2012. WOS :000306513400049.

[161] M. Abb, P. Albella, J. Aizpurua, and O. L. Muskens, "All-Optical Control of a Single Plasmonic Nanoantenna–ITO Hybrid," *Nano Letters*, vol. 11, no. 6, pp. 2457–2463, 2011.

[162] A. Horneber, K. Braun, J. Rogalski, P. Leiderer, A. J. Meixner, and D. Zhang, "Nonlinear optical imaging of single plasmonic nanoparticles with 30 nm resolution," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 33, pp. 21288–21293, 2015. WOS :000359596600029.

[163] P. Biagioni, M. Celebrano, M. Savoini, G. Grancini, D. Brida, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, L. Duò, B. Hecht, G. Cerullo, and M. Finazzi, "Dependence of the two-photon photoluminescence yield of gold nanostructures on the laser pulse duration," *Physical Review B*, vol. 80, p. 045411, July 2009.

[164] E. Boulais, R. Lachaine, and M. Meunier, "Plasma-Mediated Nanocavitation and Photothermal Effects in Ultrafast Laser Irradiation of Gold Nanorods in Water," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 9386–9396, May 2013. WOS :000318892000041.

[165] Y. Li, Z. Jiang, X.-M. Lin, H. Wen, D. A. Walko, S. A. Deshmukh, R. Subbaraman, S. K. R. S. Sankaranarayanan, S. K. Gray, and P. Ho, "Femtosecond Laser Pulse Driven Melting in Gold Nanorod Aqueous Colloidal Suspension : Identification of a Transition from Stretched to Exponential Kinetics," *Scientific Reports*, vol. 5, Jan. 2015.

[166] P. Zijlstra, J. W. M. Chon, and M. Gu, "Effect of heat accumulation on the dynamic range of a gold nanorod doped polymer nanocomposite for optical laser writing and patterning," *Optics Express*, vol. 15, pp. 12151–12160, Sept. 2007. WOS :000250006400044.

[167] Z. Qin and J. C. Bischof, "Thermophysical and biological responses of gold nanoparticle laser heating," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 3, pp. 1191–1217, 2012. WOS :000299176700014.

[168] V. Pustovalov, A. Smetannikov, and V. Zharov, "Photothermal and accompanied phenomena of selective nanophotothermolysis with gold nanoparticles and laser pulses," *Laser Physics Letters*, vol. 5, pp. 775–792, Nov. 2008.

[169] B. Palpant, Y. Guillet, M. Rashidi-Huyeh, and D. Prot, "Gold nanoparticle assemblies : Thermal behaviour under optical excitation," *Gold Bulletin*, vol. 41, no. 2, pp. 105–115, 2008.

[170] K. F. Peters, Y. W. Chung, and J. B. Cohen, "Surface melting on small particles," *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 2391–2393, Oct. 1997. WOS :A1997YB43600056.

[171] P. Buffat and J. Borel, "Size Effect on Melting Temperature of Gold Particles," *Physical Review A*, vol. 13, no. 6, pp. 2287–2298, 1976. WOS :A1976BU01600032.

[172] S. Link, C. Burda, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, and M. A. El-Sayed, "Laser Photothermal Melting and Fragmentation of Gold Nanorods," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, pp. 1165–1170, Mar. 1999.

[173] S.-S. Chang, C.-W. Shih, C.-D. Chen, W.-C. Lai, and C. R. C. Wang, "The Shape Transition of Gold Nanorods," *Langmuir*, vol. 15, no. 3, pp. 701–709, 1998.

[174] G. Baffou, R. Quidant, and F. J. García de Abajo, "Nanoscale Control of Optical Heating in Complex Plasmonic Systems," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 709–716, Feb. 2010.

[175] G. K. Goswami and K. K. Nanda, "Size-Dependent Melting of Finite-Length Nanowires," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 14327–14331, Sept. 2010. WOS :000281129100003.

[176] O. Gulseren, F. Ercolessi, and E. Tosatti, "Premelting of Thin Wires," *Physical Review B*, vol. 51, pp. 7377–7380, Mar. 1995. WOS :A1995QP77400085.

[177] L. J. Lewis, P. Jensen, and J.-L. Barrat, "Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters," *Physical Review B*, vol. 56, pp. 2248–2257, July 1997.

[178] S. Link, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed, "How Does a Gold Nanorod Melt ?#," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 33, pp. 7867–7870, 2000.

[179] M. Gordel, J. Olesiak-Banska, K. Matczyszyn, C. Nogues, M. Buckle, and M. Samoc, "Post-synthesis reshaping of gold nanorods using a femtosecond laser," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 1, pp. 71–78, 2014. WOS :000327667500007.

[180] N. N. Nedyalkov, P. A. Atanasov, and M. Obara, "Near-field properties of a gold nanoparticle array on different substrates excited by a femtosecond laser," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 305703, Aug. 2007. WOS :000247619200021.

[181] Y. Gan and S. Jiang, "Ultrafast laser-induced premelting and structural transformation of gold nanorod," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, p. 073507, Feb. 2013. WOS :000315262800013.

[182] G. Opletal, G. Grochola, Y. H. Chui, I. K. Snook, and S. P. Russo, "Stability and Transformations of Heated Gold Nanorods," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 4375–4380, Mar. 2011. WOS :000288401200003.

[183] M. Kang, I. Kim, M. Chu, S. W. Kim, and J.-W. Ryu, "Optical Properties of Sputtered Indium-tin-oxide Thin Films," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 59, pp. 3280–3283, Nov. 2011. WOS :000297038600024.

[184] X. Juan, Y. YuJie, W. Fang, and Z. Kailiang, "Influence of substrate temperature on properties of indium tin oxide thin films prepared by DC magnetron sputtering," in *China Semiconductor Technology International Conference 2012 (cstic 2012)* (Q. Lin, C. Claeys, D. Huang, H. Wu, Y. Kuo, R. Huang, K. Lai, Y. Zhang, Z. Guo, S. Wang, R. Liu, T. Jiang, P. Song, and C. Lam, eds.), vol. 44, pp. 1311–1316, Pennington : Electrochemical Soc Inc, 2012. WOS :000325403600177.

[185] J. Xu, Y. Yuan, F. Wang, and K. Zhang, "Influence of Substrate Temperature on Properties of Indium Tin Oxide Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering," *ECS Transactions*, vol. 44, pp. 1311–1316, Mar. 2012.

[186] V. S. Reddy, K. Das, A. Dhar, and S. K. Ray, "The effect of substrate temperature on the properties of ITO thin films for OLED applications," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 21, no. 12, p. 1747, 2006.

[187] S. Link and M. A. El-Sayed, "Spectroscopic determination of the melting energy of a gold nanorod," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, pp. 2362–2368, Feb. 2001.

[188] W. Albrecht, T.-S. Deng, B. Goris, M. A. van Huis, S. Bals, and A. van Blaaderen, "Single Particle Deformation and Analysis of Silica-Coated Gold Nanorods before and after Femtosecond Laser Pulse Excitation," *Nano Letters*, Feb. 2016.

[189] S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, and M. A. El-Sayed, "Laser-Induced Shape Changes of Colloidal Gold Nanorods Using Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 6152–6163, July 2000.

[190] P. Zijlstra, J. W. M. Chon, and M. Gu, "White light scattering spectroscopy and electron microscopy of laser induced melting in single gold nanorods," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, pp. 5915–5921, July 2009.

[191] O. Ekici, R. K. Harrison, N. J. Durr, D. S. Eversole, M. Lee, and A. Ben-Yakar, "Thermal Analysis of Gold Nanorods Heated with Femtosecond Laser Pulses," *Journal of physics D : Applied physics*, vol. 41, no. 18, p. 185501, 2008.

[192] M. Hu, X. Wang, G. V. Hartland, P. Mulvaney, J. P. Juste, and J. E. Sader, "Vibrational Response of Nanorods to Ultrafast Laser Induced Heating :theoretical and experimental analysis," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, pp. 14925–14933, Dec. 2003.

[193] J. Huang, J. Park, W. Wang, C. J. Murphy, and D. G. Cahill, "Ultrafast Thermal Analysis of Surface Functionalized Gold Nanorods in Aqueous Solution," *ACS Nano*, vol. 7, pp. 589–597, Jan. 2013.

[194] G. Baffou and H. Rigneault, "Femtosecond-pulsed optical heating of gold nanoparticles," *Physical Review B*, vol. 84, p. 035415, July 2011.

[195] V. K. Pustovalov, "Theoretical study of heating of spherical nanoparticle in media by short laser pulses," *Chemical Physics*, vol. 308, pp. 103–108, Jan. 2005. WOS :000225814200010.

[196] V. K. Pustovalov, "Theoretical study of the heating of solid ellipsoidal nanoparticle in media by short laser pulses," *Laser Physics Letters*, vol. 2, pp. 401–406, Aug. 2005. WOS :000231131600006.

[197] H. Inouye, K. Tanaka, I. Tanahashi, and K. Hirao, "Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in a gold nanoparticle system," *Physical Review B*, vol. 57, pp. 11334–11340, May 1998. WOS :000073585200048.

[198] J. Hodak, I. Martini, and G. V. Hartland, "Ultrafast study of electron-phonon coupling in colloidal gold particles," *Chemical Physics Letters*, vol. 284, pp. 135–141, Feb. 1998. WOS :000072742900020.

[199] T. Ashida, A. Miyamura, N. Oka, Y. Sato, T. Yagi, N. Taketoshi, T. Baba, and Y. Shigesato, "Thermal transport properties of polycrystalline tin-doped indium oxide films," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 073709, Apr. 2009.

[200] E. Sakat, I. Bargigia, M. Celebrano, A. Cattoni, S. Collin, D. Brida, M. Finazzi, C. D'Andrea, and P. Biagioni, "Time-Resolved Photoluminescence in Gold Nanoantennas," *ACS Photonics*, June 2016.

[201] O. Demichel, M. Petit, S. Viarbitskaya, R. Méjard, F. de Fornel, E. Hertz, F. Billard, A. Bouhelier, and B. Cluzel, "Dynamics, Efficiency, and Energy Distribution of Nonlinear Plasmon-Assisted Generation of Hot Carriers," *ACS Photonics*, Apr. 2016.

[202] J. R. M. Saavedra, A. Asenjo-Garcia, and F. J. G. de Abajo, "Hot-electron dynamics and thermalization in small metallic nanoparticles," *ACS Photonics*, vol. 0, no. 0, p. null, 0.

[203] A. J. Schmidt, J. D. Alper, M. Chiesa, G. Chen, S. K. Das, and K. Hamad-Schifferli, "Probing the gold nanorod-ligand-solvent interface by plasmonic absorption and thermal decay," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 13320–13323, Sept. 2008. WOS :000258800700003.

[204] S. Inasawa, M. Sugiyama, and Y. Yamaguchi, "Laser-Induced Shape Transformation of Gold Nanoparticles below the Melting Point," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 3104–3111, Mar. 2005.

[205] Y. Liu, E. N. Mills, and R. J. Composto, "Tuning optical properties of gold nanorods in polymer films through thermal reshaping," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 18, pp. 2704–2709, 2009. WOS :000265740600008.

[206] H. Petrova, J. P. Juste, I. Pastoriza-Santos, G. V. Hartland, L. M. Liz-Marzan, and P. Mulvaney, "On the temperature stability of gold nanorods : comparison between thermal and ultrafast laser-induced heating," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, pp. 814–821, Feb. 2006. WOS :000235811100003.

[207] S. C. Nguyen, Q. Zhang, K. Manthiram, X. Ye, J. P. Lomont, C. B. Harris, H. Weller, and A. P. Alivisatos, "Study of Heat Transfer Dynamics from Gold Nanorods to the Environment via Time-Resolved Infrared Spectroscopy," *ACS Nano*, Feb. 2016.

[208] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles : The influence of size, shape, and dielectric environment," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 668–677, Jan. 2003. WOS :000180545300005.

[209] C. Sonnichsen, S. Geier, N. E. Hecker, G. von Plessen, J. Feldmann, H. Ditlbacher, B. Lamprecht, J. R. Krenn, F. R. Aussenegg, V. Z. H. Chan, J. P. Spatz, and M. Moller, "Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 77, pp. 2949–2951, Nov. 2000. WOS :000165069500003.

[210] J. Butet, P.-F. Brevet, and O. J. F. Martin, "Optical Second Harmonic Generation in Plasmonic Nanostructures : From Fundamental Principles to Advanced Applications," *Acs Nano*, vol. 9, pp. 10545–10562, Nov. 2015. WOS :000365464800003.

[211] S. Berciaud, L. Cognet, P. Tamarat, and B. Lounis, "Observation of intrinsic size effects in the optical response of individual gold nanoparticles," *Nano Letters*, vol. 5, pp. 515–518, Mar. 2005. WOS :000227563700021.

[212] G. Ramakrishna, O. Varnavski, J. Kim, D. Lee, and T. Goodson, "Quantum-Sized Gold Clusters as Efficient Two-Photon Absorbers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 5032–5033, Apr. 2008.

[213] J. Zheng, C. Zhou, M. Yu, and J. Liu, "Different sized luminescent gold nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 4, no. 14, pp. 4073–4083, 2012. WOS :000305883700005.

[214] L. S. Slaughter, W.-S. Chang, P. Swanglap, A. Tcherniak, B. P. Khanal, E. R. Zubarev, and S. Link, "Single-Particle Spectroscopy of Gold Nanorods beyond the Quasi-Static Limit : Varying the Width at Constant Aspect Ratio," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 4934–4938, Mar. 2010. WOS :000275708600026.

[215] J. Zuloaga, E. Prodan, and P. Nordlander, "Quantum Plasmonics : Optical Properties and Tunability of Metallic Nanorods," *Acs Nano*, vol. 4, pp. 5269–5276, Sept. 2010. WOS :000282121000040.

[216] T. Zhao, J. W. Jarrett, J. S. Johnson, K. Park, R. A. Vaia, and K. L. Knappenberger, "Plasmon Dephasing in Gold Nanorods Studied Using Single-Nanoparticle Interferometric Nonlinear Optical Microscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 4071–4079, Feb. 2016.

[217] J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, S. Carnie, D. Y. C. Chan, and P. Mulvaney, "Electric-Field-Directed Growth of Gold Nanorods in Aqueous Surfactant Solutions," *Advanced Functional Materials*, vol. 14, pp. 571–579, June 2004.

[218] T. V. Shahbazyan, "Theory of Plasmon-Enhanced Metal Photoluminescence," *Nano Letters*, vol. 13, pp. 194–198, Jan. 2013. WOS :000313142300034.

[219] T. Hutter, S. R. Elliott, and S. Mahajan, "Interaction of metallic nanoparticles with dielectric substrates : effect of optical constants," *Nanotechnology*, vol. 24, p. 035201, Jan. 2013. WOS :000312672700004.

[220] P. N. Melentiev, A. E. Afanasiev, A. A. Kuzin, A. V. Zablotskiy, and V. I. Balykin, "Giant enhancement of two photon induced luminescence in metal nanostructure," *Optics Express*, vol. 23, pp. 11444–11452, May 2015. WOS :000354337700056.

[221] C. Novo, D. Gomez, J. Perez-Juste, Z. Zhang, H. Petrova, M. Reismann, P. Mulvaney, and G. V. Hartland, "Contributions from radiation damping and surface scattering to the linewidth of the longitudinal plasmon band of gold nanorods : a single particle study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, no. 30, pp. 3540–3546, 2006. WOS :000239313600008.

[222] H. Chen, L. Shao, K. C. Woo, T. Ming, H.-Q. Lin, and J. Wang, "Shape-Dependent Refractive Index Sensitivities of Gold Nanocrystals with the Same Plasmon Resonance Wavelength," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 17691–17697, Oct. 2009. WOS :000270459900018.

[223] X. Kou, W. Ni, C.-K. Tsung, K. Chan, H.-Q. Lin, G. D. Stucky, and J. Wang, "Growth of gold bipyramids with improved yield and their curvature-directed oxidation," *Small*, vol. 3, pp. 2103–2113, Dec. 2007. WOS :000251697100020.

[224] S. Lee, K. M. Mayer, and J. H. Hafner, "Improved Localized Surface Plasmon Resonance Immunoassay with Gold Bipyramid Substrates," *Analytical Chemistry*, vol. 81, pp. 4450–4455, June 2009. WOS :000266601800039.

[225] J. Burgin, M. Liu, and P. Guyot-Sionnest, "Dielectric Sensing with Deposited Gold Bipyramids," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 19279–19282, Dec. 2008. WOS :000261426600019.

[226] J. R. G. Navarro, D. Manchon, F. Lerouge, E. Cottancin, J. Lerme, C. Bonnet, F. Chaput, A. Mosset, M. Pellarin, and S. Parola, "Synthesis, electron tomography and single-particle optical response of twisted gold nano-bipyramids," *Nanotechnology*, vol. 23, p. 145707, Apr. 2012. WOS :000302140500015.

[227] M. Z. Liu and P. Guyot-Sionnest, "Mechanism of silver(I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 22192–22200, Dec. 2005. WOS :000233684500017.

[228] T. Zhang, H. Shen, G. Lu, J. Liu, Y. He, Y. Wang, and Q. Gong, "Single Bipyramid Plasmonic Antenna Orientation Determined by Direct Photoluminescence Pattern Imaging," *Advanced Optical Materials*, vol. 1, pp. 335–342, Apr. 2013. WOS :000320998600010.

[229] N. K. Geitner, A. Doepke, M. A. Fickenscher, J. M. Yarrison-Rice, W. R. Heineman, H. E. Jackson, and L. M. Smith, "The morphology and evolution of bipyramidal gold nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 22, p. 275607, July 2011. WOS :000291021200034.

[230] D. Chateau, A. Liotta, F. Vadcard, J. R. G. Navarro, F. Chaput, J. Lerme, F. Lerouge, and S. Parola, "From gold nanobipyramids to nanojavelins for a precise tuning of the plasmon resonance to the infrared wavelengths : experimental and theoretical aspects," *Nanoscale*, vol. 7, no. 5, pp. 1934–1943, 2015. WOS :000348348300049.

[231] W. Rao, Q. Li, Y. Wang, T. Li, and L. Wu, "Comparison of Photoluminescence Quantum Yield of Single Gold Nanobipyramids and Gold Nanorods," *Acs Nano*, vol. 9, pp. 2783–2791, Mar. 2015. WOS :000351791800054.

[232] K. Imura, T. Nagahara, and H. Okamoto, "Plasmon Mode Imaging of Single Gold Nanorods," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 12730–12731, Oct. 2004.

[233] H. Wang, D. W. Brandl, F. Le, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Nanorice : A hybrid plasmonic nanostructure," *Nano Letters*, vol. 6, pp. 827–832, Apr. 2006. WOS :000236916200045.

[234] H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices," *Nature Materials*, vol. 9, pp. 205–213, Mar. 2010. WOS :000274700900014.

[235] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nature Materials*, vol. 7, pp. 442–453, June 2008. WOS :000256110200016.

[236] C. Delacour, S. Blaize, P. Grosse, J. M. Fedeli, A. Bruyant, R. Salas-Montiel, G. Lerondel, and A. Chelnokov, "Efficient Directional Coupling between Silicon and Copper Plasmonic Nanoslot Waveguides : toward Metal-Oxide-Silicon Nanophotonics," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 2922–2926, Aug. 2010. WOS :000280728900031.

[237] H. Chen, T. Ming, L. Zhao, F. Wang, L.-D. Sun, J. Wang, and C.-H. Yan, "Plasmon-molecule interactions," *Nano Today*, vol. 5, no. 5, pp. 494–505, 2010. WOS :000284663200011.

[238] P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny, "Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence," *Physical Review Letters*, vol. 96, p. 113002, Mar. 2006.

[239] J. R. Navarro, A. Liotta, A.-C. Faure, F. Lerouge, F. Chaput, G. Micouin, P. L. Baldeck, and S. Parola, "Tuning Dye-to-Particle Interactions toward Luminescent Gold Nanostars," *Langmuir*, vol. 29, pp. 10915–10921, Aug. 2013.

[240] G. Schneider, G. Decher, N. Nerambourg, R. Praho, M. H. V. Werts, and M. Blanchard-Desce, "Distance-Dependent Fluorescence Quenching on Gold Nanoparticles Ensheathed with Layer-by-Layer Assembled Polyelectrolytes," *Nano Letters*, vol. 6, pp. 530–536, Mar. 2006.

[241] C. Belacel, B. Habert, F. Bigourdan, F. Marquier, J.-P. Hugonin, S. Michaelis de Vasconcellos, X. Lafosse, L. Coolen, C. Schwob, C. Javaux, B. Dubertret, J.-J. Greffet, P. Senellart, and A. Maitre, "Controlling Spontaneous Emission with Plasmonic Optical Patch Antennas," *Nano Letters*, vol. 13, pp. 1516–1521, Apr. 2013.

[242] H. Aouani, O. Mahboub, N. Bonod, E. Devaux, E. Popov, H. Rigneault, T. W. Ebbesen, and J. Wenger, "Bright unidirectional fluorescence emission of molecules in a nanoaperture with plasmonic corrugations," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 637–644, Feb. 2011.

[243] H. Ow, D. R. Larson, M. Srivastava, B. A. Baird, W. W. Webb, and U. Wiesner, "Bright and Stable Core shell Fluorescent Silica Nanoparticles," *Nano Letters*, vol. 5, no. 1, pp. 113–117, 2005.

[244] H. Naor and D. Avnir, "Electroless methods for molecular doping of gold thin films," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 37, pp. 7768–7775, 2014. WOS :000341458000008.

[245] S. Zaiba, F. Lerouge, A.-M. Gabudean, M. Focsan, J. Lerme, T. Gallavardin, O. Maury, C. Andraud, S. Parola, and P. L. Baldeck, "Transparent Plasmonic Nanocontainers Protect Organic Fluorophores against Photobleaching," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 2043–2047, May 2011. WOS :000290373000033.

[246] M. P. Busson, B. Rolly, B. Stout, N. Bonod, and S. Bidault, "Accelerated single photon emission from dye molecule-driven nanoantennas assembled on DNA," *Nature Communications*, vol. 3, p. 962, July 2012. WOS :000306995000034.

[247] M. Jaouen, *Propriétés optiques de monocouches moléculaires auto-assemblées sur surfaces métalliques*. PhD thesis, 2014. Thèse de doctorat dirigée par Fiorini-Debuisschert, Céline Physique Paris 11 2014.

[248] J. R. G. Navarro, F. Lerouge, C. Cepraga, G. Micouin, A. Favier, D. Chateau, M.-T. Charreyre, P.-H. Lanoë, C. Monnereau, F. Chaput, S. Marotte, Y. Leverrier, J. Marvel, K. Kamada, C. Andraud, P. L. Baldeck, and S. Parola, "Nanocarriers with ultrahigh chromophore loading for fluorescence bio-imaging and photodynamic therapy," *Biomaterials*, vol. 34, pp. 8344–8351, Nov. 2013.

[249] D. Chateau, A. Liotta, H. Lundén, F. Lerouge, F. Chaput, D. Krein, T. Cooper, C. Lopes, A. A. G. El-Amay, M. Lindgren, and S. Parola, "Long Distance Enhancement of Nonlinear Optical Properties Using Low Concentration of Plasmonic Nanostructures in Dye Doped Monolithic Sol–Gel Materials," *Advanced Functional Materials*, pp. n/a–n/a, May 2016.

[250] J. Croissant, M. Maynadier, O. Mongin, V. Hugues, M. Blanchard-Desce, A. Chaix, X. Cattoen, M. W. C. Man, A. Gallud, M. Gary-Bobo, M. Garcia, L. Raehm, and J.-O. Durand, "Enhanced Two-Photon Fluorescence Imaging and Therapy of Cancer Cells via Gold@Bridged Silsesquioxane Nanoparticles," *Small*, vol. 11, pp. 295–299, Jan. 2015. WOS :000348139800003.

[251] O. Soppera, S. Jradi, and D. J. Lougnot, "Photopolymerization with microscale resolution : Influence of the physico-chemical and photonic parameters," *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, vol. 46, pp. 3783–3794, June 2008.

[252] C. Deeb, C. Ecoffet, R. Bachelot, J. Plain, A. Bouhelier, and O. Soppera, "Plasmon-Based Free-Radical Photopolymerization : Effect of Diffusion on Nanolithography Processes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 10535–10542, July 2011.

[253] C. Deeb, X. Zhou, D. Gérard, A. Bouhelier, P. K. Jain, J. Plain, O. Soppera, P. Royer, and R. Bachelot, "Off-Resonant Optical Excitation of Gold Nanorods : Nanoscale Imprint of Polarization Surface Charge Distribution," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, pp. 7–11, Jan. 2011.

[254] X. Zhou, C. Deeb, R. Vincent, T. Lerond, P.-M. Adam, J. Plain, G. P. Wiederrecht, F. Charra, C. Fiorini, G. C. d. Francs, O. Soppera, and R. Bachelot, "Polarization-dependent fluorescence from an anisotropic gold/polymer hybrid nano-emitter," *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 023114, Jan. 2014.

[255] J. Fouassier and E. Chesneau, "Polymerization Induced by Visible Laser Irradiation .5. the System Eosin Amine Iodonium Salt," *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 192, pp. 1307–1315, June 1991. WOS :A1991FW04200008.

[256] C. Deeb, R. Bachelot, J. Plain, A.-L. Baudrion, S. Jradi, A. Bouhelier, O. Soppera, P. K. Jain, L. Huang, C. Ecoffet, L. Balan, and P. Royer, "Quantitative Analysis of Localized Surface Plasmons Based on Molecular Probing," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 4579–4586, Aug. 2010.

[257] X. Zhou, *Advances in hybrid plasmonics : from passive to active functions*. PhD thesis, 2013. Thèse de doctorat dirigée par Bachelot, Renaud Optique et Nanotechnologies Troyes 2013.

[258] G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process : III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces," *Thin Solid Films*, vol. 210–211, Part 2, pp. 831–835, Apr. 1992.

[259] O. Mermut and C. J. Barrett, "Effects of Charge Density and Counterions on the Assembly of Polyelectrolyte Multilayers," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 11, pp. 2525–2530, 2003.

[260] G. Decher, "Fuzzy Nanoassemblies : Toward Layered Polymeric Multicomposites," *Science*, vol. 277, pp. 1232–1237, Aug. 1997.

[261] G. Metgé, *Optimisation des dérivés triphénylamines pour le marquage d'ADN : de l'étude des propriétés de fluorescence à deux photons à l'analyse structurale de brins d'ADN*. PhD thesis, 2010. Thèse de doctorat dirigée par Teulade-Fichou, Marie-Paule Sciences biologiques. Biophotonique Université de Paris-Sud. Faculté des Sciences d'Orsay (Essonne) 2010.

[262] R. Sjoback, J. Nygren, and M. Kubista, "Absorption and Fluorescence Properties of Fluorescein," *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 51, pp. L7–L21, June 1995. WOS :A1995RK00100019.

[263] X. Zhou, J. Wenger, F. N. Viscomi, L. Le Cunff, J. Beal, S. Kochtcheev, X. Yang, G. P. Wiederrecht, G. C. des Francs, A. S. Bisht, S. Jradi, R. Caputo, H. V. Demir, R. D. Schaller, J. Plain, A. Vial, X. W. Sun, and R. Bachelot, "Two-Color Single Hybrid Plasmonic Nanoemitters with Real Time Switchable Dominant Emission Wavelength," *Nano Letters*, vol. 15, pp. 7458–7466, Nov. 2015. WOS :000364725400043.

[264] D. Yan, J. Lu, J. Ma, M. Wei, X. Wang, D. G. Evans, and X. Duan, "Anionic Poly(p-Phenylenevinylene)/Layered Double Hydroxide Ordered Ultrathin Films with Multiple Quantum Well Structure : A Combined Experimental and Theoretical Study," *Langmuir*, vol. 26, pp. 7007–7014, May 2010. WOS :000277398600022.

[265] I. A. Ibrahim, M. Mivelle, T. Grosjean, J.-T. Allegre, G. W. Burr, and F. I. Baida, "Bowtie-shaped nanoaperture : a modal study," *Optics Letters*, vol. 35, pp. 2448–2450, July 2010. WOS :000279994400045.

[266] M. Schnell, A. Garcia-Etxarri, J. Alkorta, J. Aizpurua, and R. Hillenbrand, "Phase-Resolved Mapping of the Near-Field Vector and Polarization State in Nanoscale Antenna Gaps," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 3524–3528, Sept. 2010. WOS :000281498200052.

[267] Y. Chen, J. Chen, X. Xu, and J. Chu, "Fabrication of bowtie aperture antennas for producing sub-20 nm optical spots," *Optics Express*, vol. 23, pp. 9093–9099, Apr. 2015. WOS :000352290000108.

[268] M. Mivelle, I. A. Ibrahim, F. Baida, G. W. Burr, D. Nedeljkovic, D. Charraut, J.-Y. Rauch, R. Salut, and T. Grosjean, "Bowtie nano-aperture as interface between near-fields and a single-mode fiber," *Optics Express*, vol. 18, pp. 15964–15974, July 2010. WOS :000280693300076.

[269] A. El Eter, N. M. Hameed, F. I. Baida, R. Salut, C. Filiatre, D. Nedeljkovic, E. Atie, S. Bole, and T. Grosjean, "Fiber-integrated optical nano-tweezer based on a bowtie-aperture nano-antenna at the apex of a SNOM tip," *Optics Express*, vol. 22, pp. 10072–10080, Apr. 2014. WOS :000335902200117.

[270] R. A. Jensen, I.-C. Huang, O. Chen, J. T. Choy, T. S. Bischof, M. Lončar, and M. G. Bawendi, "Optical Trapping and Two-Photon Excitation of Colloidal Quantum Dots Using Bowtie Apertures," *ACS Photonics*, Jan. 2016.

[271] H. Guo, T. P. Meyrath, T. Zentgraf, N. Liu, L. Fu, H. Schweizer, and H. Giessen, "Optical resonances of bowtie slot antennas and their geometry and material dependence," *Optics Express*, vol. 16, pp. 7756–7766, May 2008. WOS :000256469900022.

[272] T. A. Baker, A. Grubisic, and D. J. Nesbitt, "Plasmon Mediated Multiphoton Photoemission Microscopy of Au Nanoholes and Nanohole Dimers," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 6959–6971, Apr. 2014. WOS :000334258600047.

[273] K.-P. Chen, V. P. Drachev, J. D. Borneman, A. V. Kildishev, and V. M. Shalaev, "Drude relaxation rate in grained gold nanoantennas," *Nano Letters*, vol. 10, no. 3, pp. 916–922, 2010. PMID : 20128610.

[274] J.-S. Huang, V. Callegari, P. Geisler, C. Brüning, J. Kern, J. C. Prangsma, X. Wu, T. Feichtner, J. Ziegler, P. Weinmann, M. Kamp, A. Forchel, P. Biagioni, U. Sennhau-

ser, and B. Hecht, "Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry," *Nature Communications*, vol. 1, p. 150, Dec. 2010.

[275] A. Cuche, S. Viarbitskaya, J. Sharma, A. Arbouet, C. Girard, and E. Dujardin, "Modal engineering of Surface Plasmons in apertured Au Nanoprisms," *Scientific Reports*, vol. 5, p. 16635, Nov. 2015. WOS :000364654700001.

[276] B. Hoffmann, M. Y. Bashouti, T. Feichtner, M. Mackovic, C. Dieker, A. M. Salaheldin, P. Richter, O. D. Gordan, D. R. T. Zahn, E. Spiecker, and S. Christiansen, "New insights into colloidal gold flakes : structural investigation, micro-ellipsometry and thinning procedure towards ultrathin monocrystalline layers," *Nanoscale*, vol. 8, no. 8, pp. 4529–4536, 2016. WOS :000371117900015.

[277] C. G. Granqvist and O. Hunderi, "Retardation effects on the optical properties of ultrafine particles," *Physical Review B*, vol. 16, pp. 1353–1358, Aug. 1977.

[278] V. M. Shalaev, *Nonlinear Optics of Random Media.* Springer Berlin, 2000.

[279] A. V. Zaretski, S. E. Root, A. Savchenko, E. Molokanova, A. D. Printz, L. Jibril, G. Arya, M. Mercola, and D. J. Lipomi, "Metallic Nanoislands on Graphene as Highly Sensitive Transducers of Mechanical, Biological, and Optical Signals," *Nano Letters*, Jan. 2016.

[280] S. I. Bozhevolnyi, B. Vohnsen, A. V. Zayats, and I. I. Smolyaninov, "Fractal surface characterization : Implications for plasmon polariton scattering," *Surface Science*, vol. 356, pp. 268–274, June 1996. WOS :A1996UW58000036.

[281] M. Gaio, M. Castro-Lopez, J. Renger, N. van Hulst, and R. Sapienza, "Percolating plasmonic networks for light emission control," *Faraday Discussions*, vol. 178, pp. 237–252, 2015. WOS :000354962300014.

[282] S. I. Bozhevolnyi, V. A. Markel, V. Coello, W. Kim, and V. M. Shalaev, "Direct observation of localized dipolar excitations on rough nanostructured surfaces," *Physical Review B*, vol. 58, pp. 11441–11448, Nov. 1998. WOS :000076716700061.

[283] S. Buil, J. Aubineau, J. Laverdant, and X. Quelin, "Local field intensity enhancements on gold semicontinuous films investigated with an aperture nearfield optical microscope in collection mode," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, p. 063530, Sept. 2006. WOS :000240876600049.

[284] D. A. Genov, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev, "Plasmon localization and local field distribution in metal-dielectric films," *Physical Review E*, vol. 67, p. 056611, May 2003. WOS :000183482400091.

[285] S. Gresillon, L. Aigouy, A. C. Boccara, J. C. Rivoal, X. Quelin, C. Desmarest, P. Gadenne, V. A. Shubin, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev, "Experimental observation of localized optical excitations in random metal-dielectric films," *Physical Review Letters*, vol. 82, pp. 4520–4523, May 1999. WOS :000080546900038.

[286] C. Awada, G. Barbillon, F. Charra, L. Douillard, and J.-J. Greffet, "Experimental study of hot spots in gold/glass nanocomposite films by photoemission electron microscopy," *Physical Review B*, vol. 85, p. 045438, Jan. 2012. WOS :000299426400005.

[287] M. Stockman, S. V. Faleev, and D. J. Bergman, "Localization versus delocalization of surface plasmons in nanosystems : can one state have both characteristics ?," *Physical Review Letters*, vol. 87, pp. 167401/1–4, Oct. 2001. INSPEC :7105338.

[288] V. Krachmalnicoff, E. Castanie, Y. De Wilde, and R. Carminati, "Fluctuations of the Local Density of States Probe Localized Surface Plasmons on Disordered Metal Films," *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 183901, Oct. 2010. WOS :000283434200006.

[289] S. Ducourtieux, S. Gresillon, A. C. Boccara, J. C. Rivoal, X. Quelin, P. Gadenne, V. P. Drachev, W. D. Bragg, V. P. Safonov, V. A. Podolskiy, Z. C. Ying, R. L. Armstrong, and V. M. Shalaev, "Percolation and fractal composites : Optical studies," *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, vol. 9, pp. 105–116, Mar. 2000. WOS :000087877200009.

[290] K. Seal, D. A. Genov, A. K. Sarychev, H. Noh, V. M. Shalaev, Z. C. Ying, X. Zhang, and H. Cao, "Coexistence of localized and delocalized surface plasmon modes in percolating metal films," *Physical Review Letters*, vol. 97, p. 206103, Nov. 2006. WOS :000242101600034.

[291] J. A. Quintanilla and R. M. Ziff, "Asymmetry in the percolation thresholds of fully penetrable disks with two different radii," *Physical Review E*, vol. 76, p. 051115, Nov. 2007.

[292] D. Manchon, J. Lermé, T. Zhang, A. Mosset, C. Jamois, C. Bonnet, J.-M. Rye, A. Belarouci, M. Broyer, M. Pellarin, and E. Cottancin, "Plasmonic coupling with most of the transition metals : a new family of broad band and near infrared nanoantennas," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 1181–1192, Dec. 2014.

[293] A. M. Prokhorov, V. I. Konov, I. Ursu, and N. Mihailescu, *Laser Heating of Metals*. Bristol ; Philadelphia : CRC Press, Jan. 1990.

[294] N. S. Abadeer, M. R. Brennan, W. L. Wilson, and C. J. Murphy, "Distance and Plasmon Wavelength Dependent Fluorescence of Molecules Bound to Silica-coated Gold Nanorods," *Acs Nano*, vol. 8, pp. 8392–8406, Aug. 2014. WOS :000340992300089.

[295] J. M. Gerton, L. A. Wade, G. A. Lessard, Z. Ma, and S. R. Quake, "Tip-enhanced fluorescence microscopy at 10 nanometer resolution," *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 180801, Oct. 2004. WOS :000224799500014.

[296] Y. Sonnefraud, N. Chevalier, J.-F. Motte, S. Huant, P. Reiss, J. Bleuse, F. Chandezon, M. T. Burnett, W. Ding, and S. A. Maier, "Near-field optical imaging with a CdSe single nanocrystal-based active tip," *Optics Express*, vol. 14, pp. 10596–10602, Oct. 2006. WOS :000242324500054.

[297] M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst, and L. M. Liz-Marzán, "Directed Self-Assembly of Nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 3591–3605, July 2010.

[298] J. Arias-Zapata, J. Cordeiro, S. Böhme, C. Girardot, J. Garnier, P. Bézard, K. Ntetsikas, G. Liontos, A. Avgeropoulos, D. Peyrade, and M. Zelsmann, "High throughput sub-10 nm metallic particles organization on templates made by block copolymer self-assembly and nanoimprint," *Microelectronic Engineering*, vol. 141, pp. 155–159, June 2015.

[299] D. Coursault, J. Grand, B. Zappone, H. Ayeb, G. Lévi, N. Félidj, and E. Lacaze, "Linear Self-Assembly of Nanoparticles Within Liquid Crystal Defect Arrays," *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 1461–1465, Mar. 2012.

[300] D. Coursault, J.-F. Blach, J. Grand, A. Coati, A. Vlad, B. Zappone, D. Babonneau, G. Lévi, N. Félidj, B. Donnio, J.-L. Gallani, M. Alba, Y. Garreau, Y. Borensztein,

M. Goldmann, and E. Lacaze, "Tailoring Anisotropic Interactions between Soft Nanospheres Using Dense Arrays of Smectic Liquid Crystal Edge Dislocations," *ACS Nano*, vol. 9, pp. 11678–11689, Dec. 2015.

[301] L. Pelliser, M. Manceau, C. Lethiec, D. Coursault, S. Vezzoli, G. Leménager, L. Coolen, M. DeVittorio, F. Pisanello, L. Carbone, A. Maitre, A. Bramati, and E. Lacaze, "Alignment of Rod-Shaped Single-Photon Emitters Driven by Line Defects in Liquid Crystals," *Advanced Functional Materials*, vol. 25, pp. 1719–1726, Mar. 2015.

[302] B. Zappone and E. Lacaze, "Surface-frustrated periodic textures of smectic-A liquid crystals on crystalline surfaces," *Physical Review E*, vol. 78, p. 061704, Dec. 2008.

[303] B. Rožič, J. Fresnais, C. Molinaro, J. Calixte, S. Lau-Truong, N. Félidj, T. Kraus, V. Dupuis, T. Hegmann, C. Fiorini-Debuisschert, B. Gallas, and E. Lacaze, "Oriented single gold nanorods and gold nanorod chains within smectic liquid crystal topological defects," *Submitted*.

[304] D. Coursault, B. Zappone, A. Coati, A. Boulaoued, L. Pelliser, D. Limagne, N. Boudet, B. H. Ibrahim, A. d. Martino, M. Alba, M. Goldmann, Y. Garreau, B. Gallas, and E. Lacaze, "Self-organized arrays of dislocations in thin smectic liquid crystal films," *Soft Matter*, vol. 12, pp. 678–688, Jan. 2016.

[305] H. Yoshida, Y. Tanaka, K. Kawamoto, H. Kubo, T. Tsuda, A. Fujii, S. Kuwabata, H. Kikuchi, and M. Ozaki, "Nanoparticle-Stabilized Cholesteric Blue Phases," *Applied Physics Express*, vol. 2, p. 121501, Nov. 2009.

[306] E. Karatairi, B. Rožič, Z. Kutnjak, V. Tzitzios, G. Nounesis, G. Cordoyiannis, J. Thoen, C. Glorieux, and S. Kralj, "Nanoparticle-induced widening of the temperature range of liquid-crystalline blue phases," *Physical Review E*, vol. 81, p. 041703, Apr. 2010.

[307] "Microscope électronique à balayage." [en ligne] `www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage`, consulté le 29-07-2016.

[308] "Atomic World - Transmission electron microscope(TEM) - Principle of TEM." [en ligne] `www.hk-phy.org/atomic_world/tem/tem02_e.html`, consulté le 21-07-2016.

[309] *NanoWizard®AFM Handbook*. Version 2.2a, JPK Instruments, May 2012.

[310] E. S. Lee, J. H. Choi, and H. K. Baik, "Surface cleaning of indium tin oxide by atmospheric air plasma treatment with the steady-state airflow for organic light emitting diodes," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 4973–4978, Feb. 2007.

[311] H. Katz-Boon, C. J. Rossouw, M. Weyland, A. M. Funston, P. Mulvaney, and J. Etheridge, "Three-Dimensional Morphology and Crystallography of Gold Nanorods," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 273–278, Jan. 2011. WOS :000286029400047.

[312] E. Carbo-Argibay, B. Rodriguez-Gonzalez, S. Gomez-Grana, A. Guerrero-Martinez, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, and L. M. Liz-Marzan, "The Crystalline Structure of Gold Nanorods Revisited : Evidence for Higher-Index Lateral Facets," *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 49, no. 49, pp. 9397–9400, 2010. WOS :000285210300014.

[313] B. Goris, S. Bals, W. Van den Broek, E. Carbo-Argibay, S. Gomez-Grana, L. M. Liz-Marzan, and G. Van Tendeloo, "Atomic-scale determination of surface facets in gold nanorods," *Nature Materials*, vol. 11, pp. 930–935, Nov. 2012. WOS :000310434600015.

[314] Y. Xiong and Y. Xia, "Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures : The Case of Palladium," *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 3385–3391, Oct. 2007.

[315] J. Xiao and L. Qi, "Surfactant-assisted, shape-controlled synthesis of gold nanocrystals," *Nanoscale*, vol. 3, no. 4, pp. 1383–1396, 2011. WOS :000289306900006.

[316] Q. Zhang, L. Han, H. Jing, D. A. Blom, Y. Lin, H. L. Xin, and H. Wang, "Facet Control of Gold Nanorods," *ACS Nano*, Jan. 2016.

[317] C. J. Johnson, E. Dujardin, S. A. Davis, C. J. Murphy, and S. Mann, "Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, no. 6, pp. 1765–1770, 2002. WOS :000175768600024.

[318] Z. L. Wang, M. B. Mohamed, S. Link, and M. A. El-Sayed, "Crystallographic facets and shapes of gold nanorods of different aspect ratios," *Surface Science*, vol. 440, pp. L809–L814, Oct. 1999. WOS :000083026600002.

[319] P. Hsia, *Contrôle de l'orientation de molécules pour la réalisation de nanosources de lumière*. PhD thesis, 2015. Thèse de doctorat dirigée par Fiorini-Debuisschert, Céline Nanophysique Paris Saclay 2015.

Titre : Etude par luminescence à deux photons des propriétés plasmoniques de nano-objets uniques métalliques ou hybrides

Mots clés : nanoparticules, plasmonique, microscopie, champ proche, luminescence

Résumé : Ma thèse a été centrée sur l'étude par luminescence à deux photons (TPL) de nanostructures d'or uniques, éventuellement couplées, dans le but d'en déterminer les propriétés de nano-antennes optiques. Les différentes expériences réalisées ont permis de mettre en évidence les paramètres clés à l'origine de la luminescence à deux photons (TPL) permettant de mettre en évidence le rôle du plasmon transverse. Ce résultat a été confirmé par l'étude de nanobipyramides présentant des caractéristiques plasmoniques légèrement différentes. Ce modèle a été approfondi via l'étude des propriétés TPL de nanobâtonnets présentant des volumes différents mais des résonances plasmoniques identiques. Enfin, en confrontant les résultats expérimentaux à des simulations obtenues par BEM (Boundary Element Method), nous avons montré que le signal provenait a priori des atomes du volume de la NP. Des problèmes de photo-dégradations ont par ailleurs été constatés et analysés. Au-delà des nano-bâtonnets, nous avons quantifié les effets dits de pointes de nanobipyramides présentant des caractéristiques plasmoniques proches de celles des bâtonnets. Nous avons également pu mettre en évidence de très fortes intensités TPL sur les points chauds issus d'échantillons d'or semi-continu.

Un second volet de mes travaux a concerné la mise en œuvre et la caractérisation des propriétés optiques linéaires et non-linéaires de nano-émetteurs hybrides individuels couplant une nano-antenne à des fluorophores. Différentes techniques ont été testées : la mise en œuvre de dépôts multicouches (méthode dite « layer-by-layer »), ou la nanophotopolymérisation localisée. Dans les deux cas, outre la complexité de mise en œuvre de ces techniques, nous avons été confrontés à la difficulté d'extraire le signal des molécules du très fort signal de luminescence à deux photons des nanostructures d'or.

Title : Two-photon luminescence study of plasmonic properties of single metallic or hybrid nano-objects

Keywords : nanoparticles, plasmonic, microscopy, near field

Abstract : My PhD work has been dealing with the two-photon luminescence (TPL) study of single gold nanostructures, possibly coupled in order to determine their nano-antenna optical properties. Key parameters to explain the origin of the TPL were provided from the two-photon luminescence study of single small 10 nm x 40 nm colloidal gold nanorods (GNR) which highlight the transverse plasmon influence. This origin was confirmed by the results obtained after the characterization of nanobipyramid exhibiting plasmonic properties closed to nanorods. A deeper insight in this model was further developed after investigating the properties of gold nanorods having closed aspect ratio and plasmonic resonances but increasing volume. Experimental data were correlated with BEM (Boundary Elements Method) simulations. It was shown that the TPL signal was coming from the bulk atoms. Photodegradations problems have moreover been observed and analyzed. Above the analysis of gold nanorods, the lightning rod effect of nanobipyramid was also investigated. Finally very high TPL intensity spots were recorded in semi-continuous gold films close to percolation.

A second part of my study was related to the fabrication and the characterization of the optical properties of hybrid nano-emitters. They were fabricated by coupling a nano-antenna with fluorophores. Two different techniques were tested: the so-called layer-by-layer method and localized nanophotopolymerization. In both cases, together with the difficulty to accurately control both methods, retrieving the molecules signal from the huge TPL signal of the gold nanostructures was shown to be rather difficult.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France