HAL open science

Structure et propriétés optiques de nanoparticules couplées : application à la spectroscopie Raman exaltée de surface

Senda Yazidi

▶ To cite this version:

Senda Yazidi. Structure et propriétés optiques de nanoparticules couplées : application à la spectroscopie Raman exaltée de surface. Matériaux. Université de Poitiers, 2018. Français. NNT : 2018POIT2279 . tel-02011028

HAL Id: tel-02011028

https://theses.hal.science/tel-02011028v1

Submitted on 7 Feb 2019

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.

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

DOMAINE DE RECHERCHE : MILIEUX DENSES, MATERIAUX ET COMPOSANTS

Présentée par

Senda YAZIDI

Structure et propriétés optiques de nanoparticules couplées : application à la spectroscopie Raman exaltée de surface

Directrice de thèse : **Mme CAMELIO Sophie**

Co-directeur : **M. BABONNEAU David**

Soutenue le 10 juillet 2018
Devant la Commission d'Examen

JURY

E. LACAZE	Directrice de recherche au CNRS, INSP, Paris	Président
V. PONSINET	Chargée de recherche au CNRS, CRPP, Bordeaux	Rapporteur
P.-M. ADAM	Professeur des Universités, ICD, Troyes	Rapporteur
B. HUMBERT	Professeur des Universités, IMN, Nantes	Examinateur
D. BABONNEAU	Directeur de recherche au CNRS, Institut P', Poitiers	Examinateur
S. CAMELIO	Professeur des Universités, Institut P', Poitiers	Examinateur

"We judge ourselves by what we feel capable of doing, while others judge us by what we have already done."

Henry Wadsworth Longfellow

"We live on an island surrounded by a sea of ignorance. As our island of knowledge grows, so does the shore of our ignorance."

John Archibald Wheeler

Remerciements

La réalisation de ce manuscrit a été possible grâce aux contributions de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance.

Tout d'abord, je tiens à remercier mes directeurs de thèse, Sophie Camelio et David Babonneau pour leur confiance ainsi que leur patience durant ces années. Loin d'être un long fleuve tranquille, mon expérience à leurs côtés a été constructive, enrichissante et particulièrement inspirante tant sur le plan scientifique qu'humain. Ils ont su me transmettre leur rigueur scientifique et m'ont permis d'optimiser mon travail et organisation.

J'exprime ma gratitude à Virginie Ponsinet et à Pierre-Michel Adam pour avoir accepté de rapporter ma thèse ainsi qu'à Emmanuelle Lacaze et Bernard Humbert d'avoir accepté de l'examiner.

Je remercie particulièrement les personnes qui m'ont formée à être autonome et celles qui m'ont consacrée de longs moments de partage et de discussions : Philippe Guérin pour la PVD, Frédéric Pailloux pour le MET, Anne-Marie Archambault pour le PIPS, Lionel Simonot pour l'AFM et Bernard Humbert pour la spectroscopie Raman ainsi que pour son accueil à l'IMN.

J'en profite pour remercier chaleureusement l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer durant mon passage à l'institut Pprime et notamment Ben et Romu qui m'ont joyeusement supporté, Marie-Noëlle Branle, Dominique Eyidi et Alicia Lecesve qui ont contribué à rendre cette expérience épanouissante jusqu'à la dernière minute sans oublier Fabien Paumier qui a vu le docteur en moi dès mon arrivée à l'université de Poitiers.

Au terme de ce parcours, j'adresse mes sincères remerciements à mes parents Raouf et Ayda envers qui je suis redevable d'une éducation dont je suis fière, à ma soeur Khansa pour son inspiration ainsi qu'au Docteur Damien Magné pour son soutien indéfectible.

Enfin, mes remerciements ne vont pas à Reed Hastings, qui m'a fait perdre beaucoup de temps.

Table des matières

Introduction générale **1**

Références bibliographiques 4

I Propriétés optiques de nanoparticules métalliques et diffusion Raman **5**

1 Introduction 6

2 Propriétés optiques de nanoparticules métalliques 6

2.1 Fonction diélectrique 6

2.1.1 Cas des diélectriques 7

2.1.2 Cas des métaux 8

2.2 Résonance de plasmons de surface localisés 10

2.2.1 Principe du phénomène 10

2.2.2 Paramètres influants 10

3 Diffusion Raman et exaltation du signal 20

3.1 La diffusion Raman 20

3.1.1 Origine et principe 20

3.1.2 Applications et limitations de la spectroscopie Raman 22

3.2 La diffusion Raman exaltée de surface (SERS) 23

4 Substrats "SERS-actifs" pour la détection 25

4.1 Nanostructuration de surface 25

4.2 Nanoparticules métalliques en suspension 28

4.3 Nanoparticules métalliques sur des substrats solides 32

4.4 Substrats SERS commercialisés 37

5 Conclusion 39
Références bibliographiques 41

II Propriétés optiques d'alliages Ag_xAu_{1-x} 53
1 Introduction 53
2 Choix de la matrice et des métaux 54
3 Extraction des indices optiques d'alliages Ag_xAu_{1-x} 55
4 Étude des propriétés optiques de nanoparticules d'alliage Ag_xAu_{1-x} par modélisation FDTD 60
5 Conclusion 64
Références bibliographiques 65

III Structure et propriétés optiques de nanoparticules métalliques auto-organisées dans une matrice diélectrique nanostructurée 69
1 Introduction 70
2 Conditions d'élaboration 70
2.1 Dépôt d'une couche mince d'alumine amorphe 72
2.2 Nanostructuration de la couche d'alumine amorphe 73
2.3 Dépôt métallique 74
2.4 Recouvrement des particules 74
3 Nanoparticules monométalliques d'Ag et d'Au 75
3.1 Étude d'une tricouche $Al_2O_3/Ag/Al_2O_3$ 75
3.2 Effet de la quantité de métal déposée et de la nature du métal 81
4 Nanoparticules bimétalliques Ag_xAu_{1-x} 93
4.1 Conditions d'élaboration 93
4.2 Influence de la séquence de dépôt 94
4.3 Effet des traitements thermiques 100
5 Conclusion 107
Références bibliographiques 109

IV Diffusion Raman exaltée de surface sur réseau de nanoparticules enterrées 111
1 Introduction 112
2 Influence de l'environnement sur la stabilité de nanoparticules enterrées 112
2.1 Évolution dans l'air 113
2.2 Évolution dans l'eau désionisée 114
2.3 Évolution dans le peroxyde d'hydrogène 116

3 Expériences SERS sur des nanoparticules d'argent enterrées 118
3.1 Protocole expérimental 118
3.2 Résultats 123
3.2.1 Bipyridine sur film mince d'alumine 123
3.2.2 Bipyridine sur nanoparticules enterrées 124
4 Modélisation numérique de la réponse SERS par FDTD 128
4.1 Méthodologie 128
4.2 Amplification du champ incident 130
4.3 Facteur d'amplification G_{SERS} 135
4.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux 139
5 Conclusion 140
Références bibliographiques 142

Conclusion générale et perspectives **145**

Annexe **149**
6 Techniques de caractérisation 149
6.1 Ellipsométrie spectroscopique 149
6.1.1 Principe de la mesure 149
6.1.2 Méthode expérimentale et analyse 151
6.2 Spectrophotométrie 152
6.3 Microscopie électronique en transmission : HAADF-STEM 153
7 Modélisation numérique : Méthode des différences finies - FDTD (Finite Difference Time Domain) 155
Références bibliographiques 159

Introduction générale

La détection à l'échelle de la molécule constitue un enjeu de recherche actuel tant pour les problèmes de pollution dans l'eau et dans l'air que pour la lutte contre le cancer. L'avénement des nanotechnologies et notamment la convergence entre les différents domaines concernés tels que la biophysique, la biochimie et le biomédical, ont ouvert la voie à des applications originales en détection moléculaire. L'exemple des vecteurs de médicaments de taille nanométrique capables de cibler spécifiquement des cellules malades grâce à des molécules de reconnaissance [1–5] illustre parfaitement la portée de ces nouvelles technologies. Dans ce contexte, les applications liées aux biocapteurs sont extrêmement significatives et se basent sur des techniques d'analyse et de caractérisation aussi diverses que variées. La spectroscopie Raman est l'une des plus répandues car elle permet, de façon non invasive, de caractériser (nature et structure chimique, orientation des molécules, ...) une très grande diversité de matériaux [6–9]. Cette technique est basée sur la diffusion Raman, phénomène qui se produit lorsque de la lumière (en général visible) échange de l'énergie avec la matière [10]. La spectroscopie Raman conventionnelle présentant quelques limitations, une des façons de les contourner réside dans la diffusion Raman exaltée de surface communément appelée SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) [11]. L'effet d'exaltation est principalement lié à une propriété optique remarquable des métaux nobles à l'échelle nanométrique : la résonance de plasmons de surface. Au début des années 1990, des développements importants se sont produits dans le domaine de la nanofabrication, ce qui a conduit à l'avènement des systèmes SERS présentant des facteurs d'exaltation du signal Raman de 10^6 à 10^{11} grâce à l'augmentation intense mais locale du champ électromagnétique. Il est à noter que l'exaltation du champ est d'autant plus forte qu'il y a couplage entre nanostructures plasmoniques. La possibilité de produire des surfaces dites "SERS-actives" suscite donc un grand intérêt de la part des chercheurs. La plupart du temps, cette technique nécessite

un contact direct entre la surface du substrat et l'analyte (une adsorption des molécules sur la surface du substrat). De plus les substrats se dégradent avec le temps entraînant une diminution du signal et présentent une sélectivité limitée pour un analyte donné. Il apparaît donc intéressant de trouver un moyen de rallonger la durée de vie de ces substrats tout en permettant leur réutilisation, dans un but autant économique qu'écologique.

Dans ce contexte, l'équipe de recherche "Physique et propriétés des nanostructures" du département Physique et Mécanique des Matériaux de l'Institut Pprime a montré, lors de récentes études, que des chaînes périodiques de nanoparticules couplées peuvent être obtenues par pulvérisation ionique en incidence oblique de couches minces diélectriques, suivie d'un dépôt d'argent en incidence rasante, les particules étant par la suite recouvertes par une fine couche de matériau diélectrique. Des premières mesures SERS effectuées sur des tricouches $Al_2O_3/Ag/Al_2O_3$ et $Si_3N_4/Ag/Si_3N_4$ ont montré une exaltation du signal Raman de molécules sondes de bipyridine. Ces études ont par ailleurs montré que l'épaisseur de la couche de recouvrement était un paramètre critique car les molécules sondes se trouvent éloignées des zones où le champ est localement exalté.

Dans l'optique d'optimiser et de confirmer les résultats précédemment énoncés, l'objectif premier de cette étude est d'utiliser des surfaces d'alumine nanostructurées pour guider la croissance de nanoparticules monométalliques (Ag et Au) mais aussi bimétalliques Ag_xAu_{1-x} et d'étudier l'évolution de ces nanostructures sous traitement thermique. Une étude de l'influence de la nature et de la quantité de métal déposée sur les propriétés structurales et optiques des nanoparticules est menée, de même que l'effet de la séquence de dépôt pour les échantillons bimétalliques est étudié. Les surfaces d'alumine nanostructurées sont caractérisées par microscopie à force atomique avant le dépôt des particules. Les indices optiques des matériaux sont extraits par ellipsométrie spectroscopique, les réponses optiques en champ lointain des nanostructures sont obtenues par spectrophotométrie, et les analyses structurales sont effectuées grâce à la microscopie électronique en transmission. Enfin, des traitements thermiques sont réalisés dans un four à canne, sous un vide secondaire. En outre, la caractérisation de la réponse optique des assemblées de particules en champ proche a été effectuée par le biais de la méthode de calcul des différences finies dans le domaine temporel (FDTD).
Le deuxième objectif de ces travaux consiste à tester les systèmes élaborés pour la détection de molécules par effet SERS. En effet, les particules métalliques étant recouvertes par une couche d'alumine de protection, la molécule ne sera pas en contact direct avec les structures plasmoniques comme cela est le cas pour la plupart des substrats SERS-actifs étudiés et com-

mercialisés. L'obtention d'un signal SERS confirmerait donc la possibilité d'avoir des capteurs SERS efficaces, robustes et surtout réutilisables. Cette partie de l'étude est effectuée en collaboration avec Bernard Humbert de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres. La présente étude portant sur des systèmes à base de nanoparticules métalliques pour des applications comme biocapteurs SERS, le chapitre I est consacré à l'introduction des propriétés optiques des nanoparticules métalliques, de l'origine et des principes de la diffusion Raman et de la diffusion Raman exaltée de surface ainsi que des différents systèmes dits "SERS-actifs" et de leurs méthodes d'élaboration. Le chapitre II présente les propriétés optiques d'alliages Ag_xAu_{1-x}, à travers une étude expérimentale associée à des calculs FDTD. Le chapitre III traite de la structure et des propriétés optiques de nanoparticules monométalliques et bimétalliques auto-organisées et noyées dans une matrice diélectrique d'alumine amorphe. Le chapitre IV est d'abord consacré à une étude de stabilité des échantillons en fonction de l'épaisseur de la couche de recouvrement et de la nature des nanoparticules. Les mesures SERS réalisées sur un échantillon monométallique à base de nanoparticules d'Ag sont ensuite présentées. Les résultats sont interprétés et discutés sur la base de simulations FDTD en utilisant les paramètres structuraux obtenus par microscopie électronique en transmission. Une conclusion générale vient clore ce manuscrit, avec la présentation de quelques perspectives à la présente étude. Enfin, les méthodes expérimentales et numériques utilisées sont détaillées en annexe du manuscrit.

Références bibliographiques

[1] J. Shi, P. W. Kantoff, R. Wooster, and O. C. Farokhzad. *Cancer nanomedicine : progress, challenges and opportunities.* Nat. Rev. Cancer, **17**, (2017) p. 20. 1

[2] D. Peer, J. M. Karp, S. Hong, O. C. Farokhzad, R. Margalit, and R. Langer. *Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy.* Nature Nanotech., **2**, (2007) p. 751.

[3] J. Shi, A. R. Votruba, O. C. Farokhzad, and R.Langer. *Nanotechnology in Drug Delivery and Tissue Engineering : From Discovery to Applications.* Nano Lett., **9**, (2010) p. 3223.

[4] M. Ferrari. *Cancer nanotechnology : opportunities and challenges.* Nat. Rev. Cancer, **5**, (2005) p. 161.

[5] A. de la Zerda and S. S. Gambhir. *Drug delivery : Keeping tabs on nanocarriers.* Nature Nanotech., **2**, (2007) p. 745. 1

[6] S. K. Freeman. *Applications of Laser Raman Spectroscopy* (Wiley, 1974). 1

[7] J. G. Grasselli and B. J. Bulkin. *Analytical Raman Spectroscopy* (Wiley, 1991).

[8] P. Hendra, C. Jones, and G. Warnes. *Fourier Transform Raman Spectroscopy : Instrumentation and Chemical Applications (Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry)* (Prentice Hall, 1991).

[9] W. Suëtaka. *Surface Infrared and Raman Spectroscopy : Methods and Applications* (Springer US, 1995). 1

[10] A. M. Foil and G. B. Kauffman. *C. V. Raman and the discovery of the Raman effect.* J. Chem. Educ., **66**, (1989) p. 795. 1

[11] B. Liedberg. *Surface plasmons resonance for gas detection and biosensing.* Sens. Actuators, **4**, (1983) p. 299. 1

Chapitre I

Propriétés optiques de nanoparticules métalliques et diffusion Raman

Sommaire

1 Introduction **6**

2 Propriétés optiques de nanoparticules métalliques **6**

2.1 Fonction diélectrique 6

2.2 Résonance de plasmons de surface localisés 10

3 Diffusion Raman et exaltation du signal **20**

3.1 La diffusion Raman 20

3.2 La diffusion Raman exaltée de surface (SERS) 23

4 Substrats "SERS-actifs" pour la détection **25**

4.1 Nanostructuration de surface 25

4.2 Nanoparticules métalliques en suspension 28

4.3 Nanoparticules métalliques sur des substrats solides 32

4.4 Substrats SERS commercialisés 37

5 Conclusion **39**

Références bibliographiques **41**

1 Introduction

Dans ce chapitre, on se propose d'introduire les bases théoriques nécessaires à la compréhension du travail expérimental détaillé dans les chapitres suivants. Il s'agit d'une description des propriétés optiques de nanoparticules métalliques permettant une compréhension du phénomène de résonance plasmon qui les caractérise mais aussi celle de la diffusion Raman exaltée de surface basée sur ce phénomène de résonance.
Les propriétés optiques seront abordées dans un premier temps, à travers la fonction diélectrique des métaux puisque notre travail porte sur des particules de métaux nobles, mais aussi celle des diélectriques, nos particules étant noyées dans une matrice diélectrique. La résonance plasmon dont les particules métalliques sont le siège sera ensuite décrite avant d'introduire les différents paramètres influant sur les caractéristiques de celle-ci. La deuxième partie du présent chapitre relatera les origines de la diffusion Raman, son principe et ses limitations avant de présenter une alternative pour dépasser ces limitations, à savoir la diffusion Raman exaltée de surface (SERS), les différentes origines de cet effet ainsi que ses applications. Nous aborderons en fin de chapitre quelques uns des substrats "SERS-actifs" décrits dans la littérature ainsi que ceux déjà commercialisés.

2 Propriétés optiques de nanoparticules métalliques

2.1 Fonction diélectrique

Pour caractériser les propriétés optiques d'un matériau, on définit des paramètres relatifs aux changements des champs électrique et magnétique suite à la réflexion sur ce matériau ou la transmission d'une onde électromagnétique. La radiation électromagnétique est une des causes de redistribution des charges et courants dans un matériau, que l'on peut décrire par les équations de Maxwell. Deux paramètres macroscopiques décrivent l'interaction d'une onde électromagnétique avec un milieu : la permittivité diélectrique ε et la perméabilité magnétique μ. Les relations qui font intervenir les champs électriques et magnétiques externes aux champs internes du matériau, à travers la permittivité ε et la perméabilité μ s'écrivent de la manière suivante [1] :

$$\mathbf{D} = \varepsilon\varepsilon_0\mathbf{E} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} \tag{I.1}$$

$$\mathbf{B} = \mu\mu_0\mathbf{H} = \mu_0\mathbf{H} + \mathbf{M} \tag{I.2}$$

avec respectivement, **E** et **B** les champs électrique et magnétique, **D** et **H** l'induction électrique et l'excitation magnétique, **P** et **M** les polarisations électrique et magnétique et ε_0 et μ_0 la permittivité et la perméabilité du vide. La solution des équations de Maxwell pour une onde électromagnétique dans un milieu isotrope a un champ électrique et un champ magnétique transverses au vecteur d'onde **k**, défini par $\mathbf{k} = k\ \mathbf{s}$ avec **s** le vecteur unité et $k = 2\pi/\lambda$, où λ correspond à la longueur d'onde de l'onde dans le milieu concerné. En se limitant aux matériaux non-magnétiques, la permittivité du matériau $\varepsilon = 1 + \mathbf{P}/(\mathbf{E}\ \varepsilon_0)$, aussi appelée constante diélectrique, est la mesure de la polarisabilité électrique macroscopique du matériau. ε est une fonction complexe de la pulsation ω de telle sorte que $\varepsilon(\omega)= \varepsilon'(\omega) + \mathrm{i}\varepsilon''(\omega)$ [2]. On suppose donc que la dépendance en fréquence est implicite dans ε qui s'écrit :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \qquad \text{avec} \qquad \varepsilon_r = 1 + \chi \tag{I.3}$$

où ε_r est la permittivité relative et χ la perméabilité électrique. La fonction diélectrique est reliée à l'indice de réfraction complexe N par :

$$\varepsilon_r = N^2 = (n + i\kappa)^2 \tag{I.4}$$

avec n l'indice de réfraction et κ le coefficient d'extinction.

2.1.1 Cas des diélectriques

La plupart des oxydes et nitrures présentent la particularité d'être transparents dans le visible ($\kappa \approx 0$) et d'y présenter un indice de réfraction qui dépend peu de la longueur d'onde comme le montre la figure I.1. L'indice de réfraction est en général bien décrit par une loi de Cauchy [1] :

$$n(\lambda_0) = A + \frac{B}{{\lambda_0}^2} + \frac{C}{{\lambda_0}^4} \tag{I.5}$$

où λ_0 est la longueur d'onde de la lumière dans le vide et A, B et C des coefficients caractéristiques de la nature du diélectrique considéré.

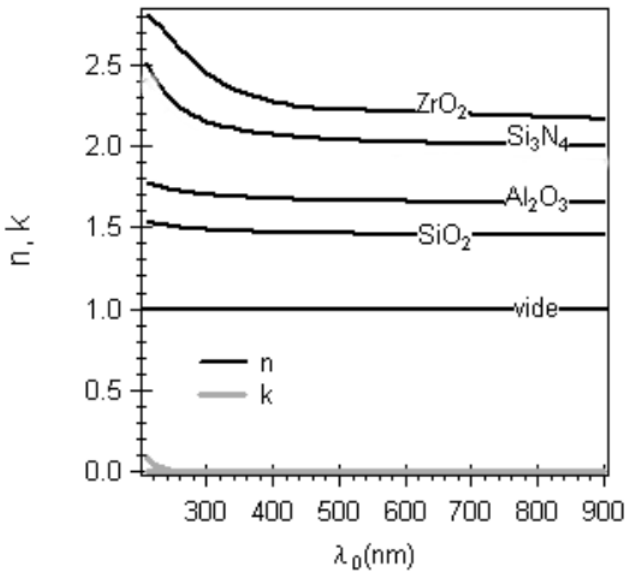

Figure I.1 – Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k de plusieurs nitrures et oxydes : ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2, Si_3N_4. Image extraite de la thèse de J. Toudert [3].

2.1.2 Cas des métaux

La fonction diélectrique d'un métal est définie dans le modèle de Drude-Sommerfeld [4] par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \tag{I.6}$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}} \tag{I.7}$$

où ω_p est la pulsation plasmon de volume du métal massif (8,98 eV pour l'argent et 9,03 eV pour l'or), ε_∞ est la contribution à haute fréquence des électrons liés, Γ est la constante d'amortissement et n_e, e et m_e sont respectivement la densité volumique d'électrons de conduction, la charge et la masse effective de l'électron. Comme le montre la figure I.2, les transitions interbandes sont importantes dans le cas des métaux nobles [5, 6]. Elles se manifestent par une augmentation notable de l'absorption lumineuse en deçà d'une certaine énergie seuil, située dans le visible dans le cas de l'or (2,4 eV - 516 nm) et dans l'ultraviolet (UV) dans le cas de l'argent (3,9 eV - 318 nm).
Dans le cas des massifs, la constante d'amortissement est définie par $\Gamma = \frac{v_f}{l}$, avec v_f la vitesse de Fermi des électrons dans le métal et l le libre parcours moyen des électrons (de l'ordre de 50 nm dans l'argent et 40 nm dans l'or). En raison de leur taille nanométrique inférieure au

libre parcours moyen des électrons, les particules métalliques vont présenter des propriétés optiques et électroniques fortement modifiées par rapport à celles du massif [4, 7]. Ainsi, ces effets de taille vont se manifester dans les propriétés optiques essentiellement par une augmentation du taux de collision optique des électrons et donc de la constante d'amortissement Γ. D'un point de vue classique, ceci correspond au fait que les collisions électrons-surface ne sont plus négligeables et doivent être prises en compte par rapport aux autres processus d'interaction (électron-électron, électron-phonon...).

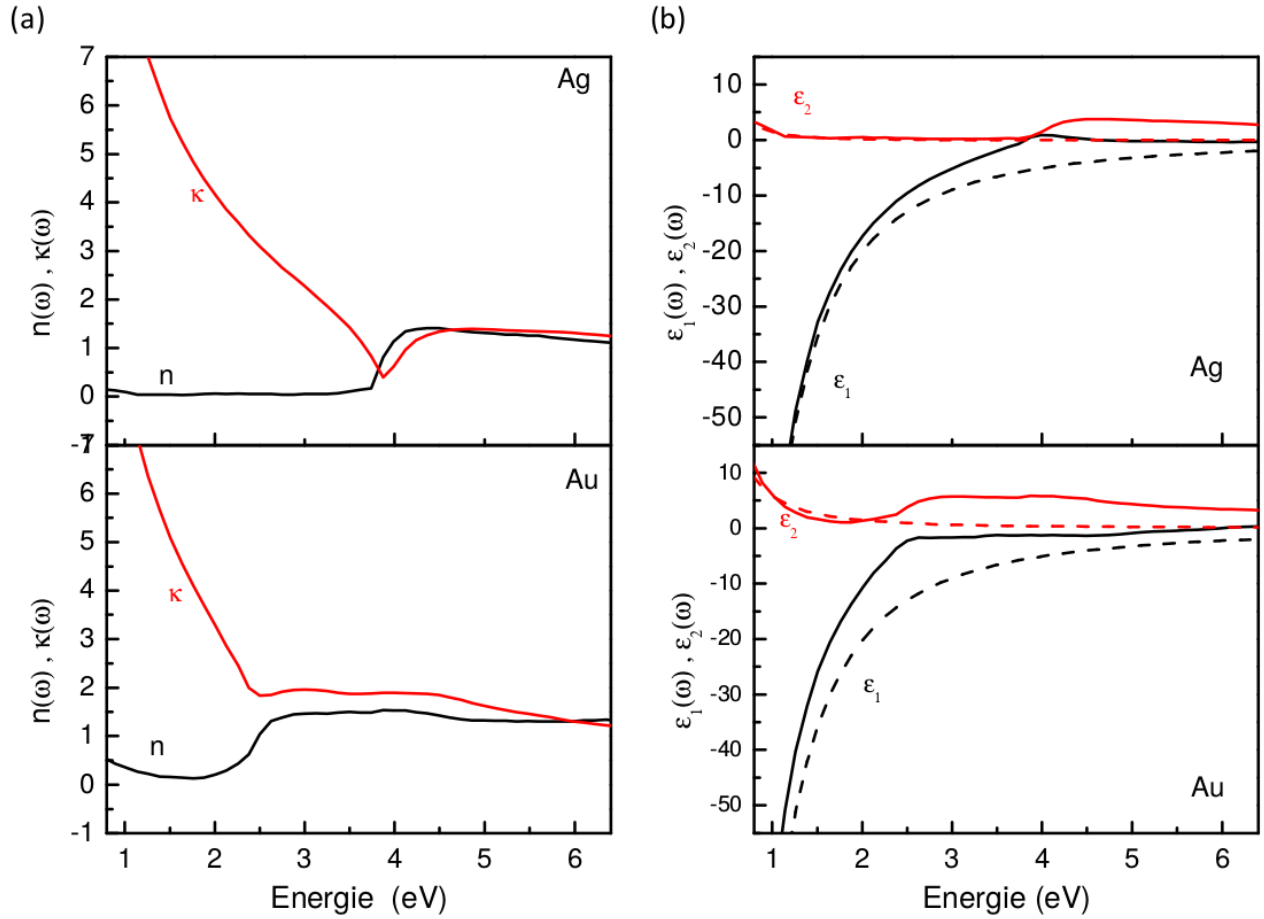

Figure I.2 – Propriétés optiques de l'argent et de l'or massifs. (a) Parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction n (courbe noire) et κ (courbe rouge). (b) Partie réelle ε_1 (courbe noire) et imaginaire ε_2 (courbe rouge) de la constante diélectrique. Les traits pointillés représentent la contribution intrabande estimée par le modèle de Drude. Image extraite de la thèse de B. D. Fernandes [8].

2.2 Résonance de plasmons de surface localisés

2.2.1 Principe du phénomène

L'une des caractéristiques des matériaux métalliques est que leurs électrons de conduction, faiblement liés au noyau des atomes, peuvent être excités aisément sous l'effet d'une onde électromagnétique. Dans le cas particulier des nanoparticules, l'énergie absorbée va alors induire une oscillation collective du nuage d'électrons en phase avec le champ incident (cf. figure I.3). Ce phénomène est appelé plasmon de surface localisé et on parle de résonance lorsque l'amplitude des oscillations est maximale. La résonance de plasmons de surface localisés se manifeste dans la réponse optique en champ lointain par une bande d'absorption dont les caractéristiques (longueur d'onde ou énergie de résonance, amplitude et largeur) dépendent à la fois des propriétés intrinsèques des nanoparticules (composition, structure, taille et forme) [9, 10], mais également de leur organisation et de leur environnement local [6, 11, 12]. En champ proche, le champ électromagnétique est localement amplifié à la résonance et décroît de manière rapide (onde évanescente).

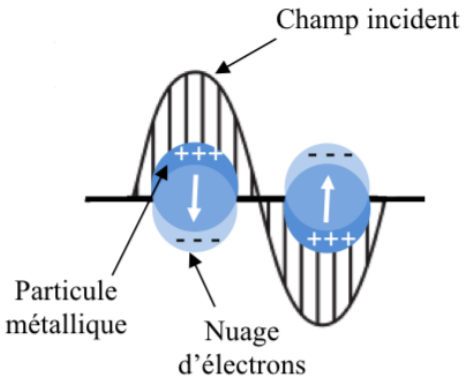

Figure I.3 – Schéma illustrant l'excitation d'une nanoparticule métallique par le champ électrique d'une onde plane incidente.

2.2.2 Paramètres influants

Environnement local Les particules noyées dans une matrice présentent une variation des caractéristiques de leur résonance plasmon en fonction de la fonction diélectrique du milieu environnant. En champ lointain, pour une morphologie donnée, une augmentation de l'indice optique de l'environnement déplace la position des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (faibles énergies) [12, 13]. La figure I.4 illustre ce décalage dans les cas de nanoparticules sphériques d'argent (Ag) et d'or (Au), et on peut aussi noter l'augmentation de l'amplitude

de résonance lorsque l'indice du milieu augmente. En champ proche, le décalage de la position de la bande de résonance vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de l'indice se traduit par une modification de l'exaltation du champ incident. Cependant, contrairement à ce qui est observable en champ lointain, il n'existe pas de relation linéaire entre l'exaltation du champ et l'augmentation de l'indice du milieu environnant [9]. Sur la figure I.5, on peut voir que dans le cas d'une particule d'Au de diamètre 20 nm l'exaltation du champ est quasiment doublée lorsque l'indice optique du milieu passe de $n_{\mathrm{m}} = 1$ à 1,33. De plus, cette exaltation est confinée à l'interface entre la particule et l'air quand la particule est dans l'air mais se propage dans la particule quand celle-ci est immergée dans l'eau.

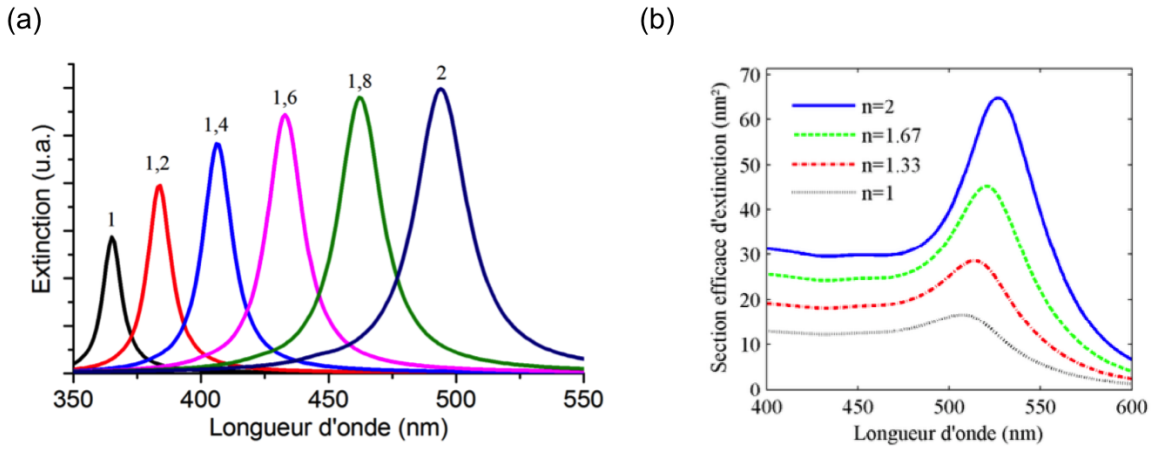

Figure I.4 – Spectres d'extinction théoriques de nanoparticules sphériques (a) d'Ag (diamètre 20 nm) et (b) d'Au (diamètre 10 nm) en fonction de l'indice de réfraction du milieu environnant. Figures extraites respectivement des références [14] et [15].

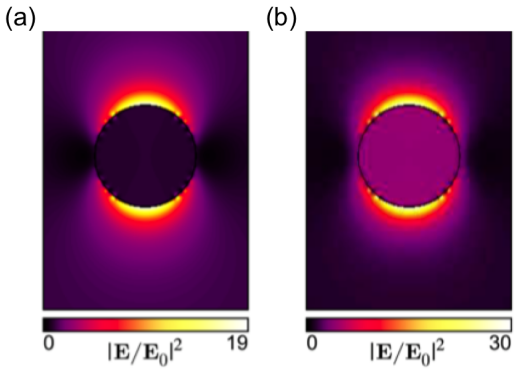

Figure I.5 – Cartographies en champ proche d'une particule d'Au (diamètre 20 nm) (a) dans l'air ($n_{\mathrm{m}} = 1$) et (b) dans l'eau ($n_{\mathrm{m}} = 1,33$) calculées par éléments finis pour la longueur d'onde $\lambda = 522$ nm. Images extraites de la référence [16].

Géométrie des particules La résonance de plasmons de surface dépend de plusieurs facteurs dont la géométrie (la taille et la morphologie) des nanoparticules [17, 18]. Quand la taille des particules augmente, on observe généralement un élargissement de la bande de résonance et un décalage de sa position vers les grandes longueurs d'onde (cf. figure I.6) [19]. Pour des particules non sphériques, la réponse optique en champ lointain et en champ proche devient plus ou moins complexe. Par exemple, sur la figure I.7, nous pouvons voir que deux prismes de même forme mais de tailles différentes sondés à la même longueur d'onde produisent des distributions spatiales d'intensité différentes.

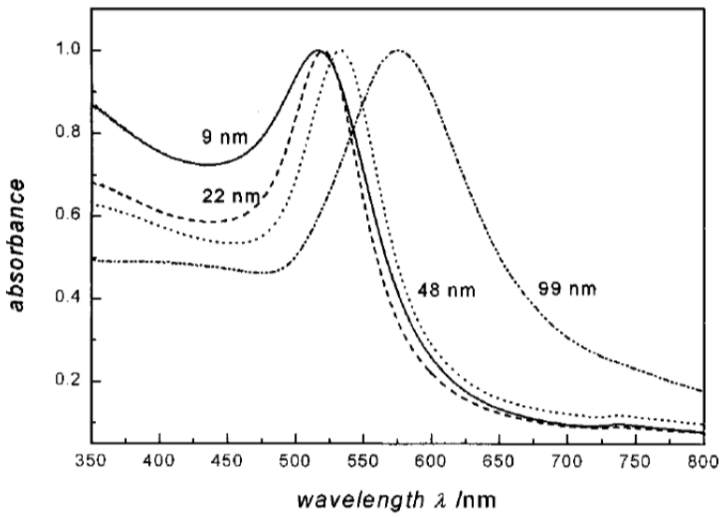

Figure I.6 – Dépendance de la position de la bande de résonance plasmon en fonction de la taille de nanoparticules d'Au sphériques. Figure extraite de la référence [19].

Pour les nanoparticules de forme ellipsoïdale, la dépendance morphologique de la résonance optique est régie par un facteur de dépolarisation L [21]. La polarisabilité selon l'axe i (i = x, y ou z) d'une particule de constante diélectrique ε_1 dans un milieu de constante diélectrique ε_m est donnée par :

$$\alpha_i \propto \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_\mathrm{m}}{3[\varepsilon_\mathrm{m} + (\varepsilon_1 - \varepsilon_\mathrm{m})L_i]} \tag{I.8}$$

Pour une sphère de diamètre $a = b = c$, les facteurs de dépolarisation L_i dans les trois directions de l'espace sont tous égaux à 1/3. La condition de résonance est : $\varepsilon_1 + 2\,\varepsilon_m = 0$. Il n'y a donc qu'une seule résonance plasmon comme on peut le voir sur la figure I.8. Dans le cas d'un ensemble de nanoparticules sphéroïdales ($a = b \neq c$) orientées de manière aléatoire, la réponse optique présente deux résonances dont les positions respectives dépendent du rapport a/c (cf. figure I.8). Les positions en énergie de ces deux modes sont déplacées pour l'un vers les hautes énergies et pour l'autre vers les basses énergies par rapport à la résonance de la sphère isolée.

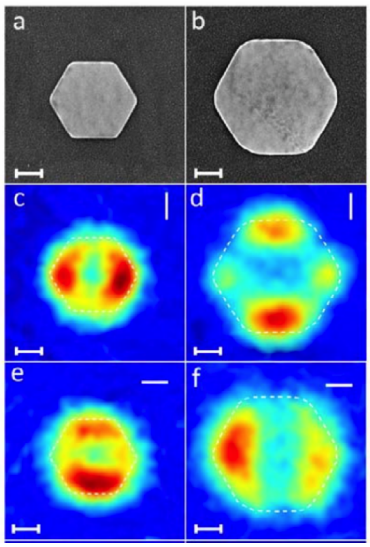

Figure I.7 – (a-b) Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de deux prismes hexagonaux de tailles différentes. (c-d) Images expérimentales obtenues par luminescence à deux photons (TPL) des particules pour une polarisation transverse et (e-f) longitudinale du champ incident à la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 700$ nm. Barres d'échelle : 200 nm. Images reproduites de la référence [20].

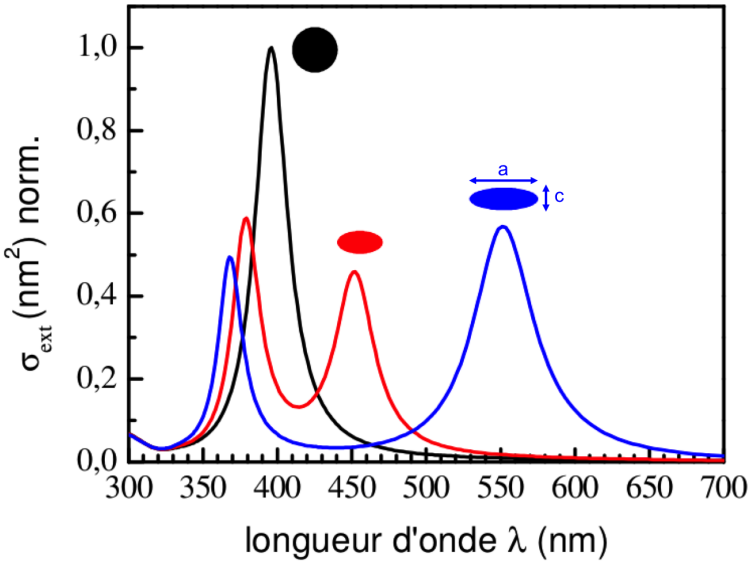

Figure I.8 – Section efficace d'extinction pour des nano-sphéroïdes d'Ag dans l'eau (n_m=1,33) orientées aléatoirement pour différents rapport d'aspect avec : $a/c = 1$ (courbe noire), $a/c = 2$ (courbe rouge) et $a/c = 3$ (courbe bleue). Figure extraite de la référence [8].

En champ proche, selon la complexité de la forme des nanoparticules et selon la polarisation de la lumière incidente, on observe des modifications importantes comme on peut le voir sur les figures I.9 et I.10.

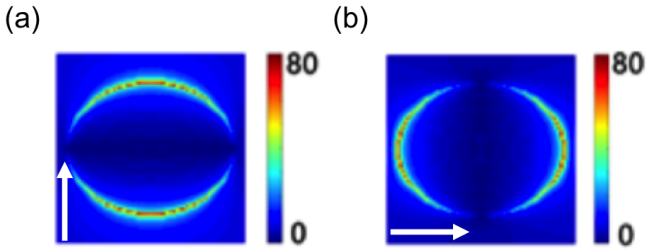

Figure I.9 – Cartographies en champ proche calculées par FDTD (Finite Domain Time Difference) pour une particule de graphène suivant l'orientation du champ électrique appliqué : (a) suivant le petit axe et (b) le grand axe de l'ellipse. Images reproduites de la référence [22].

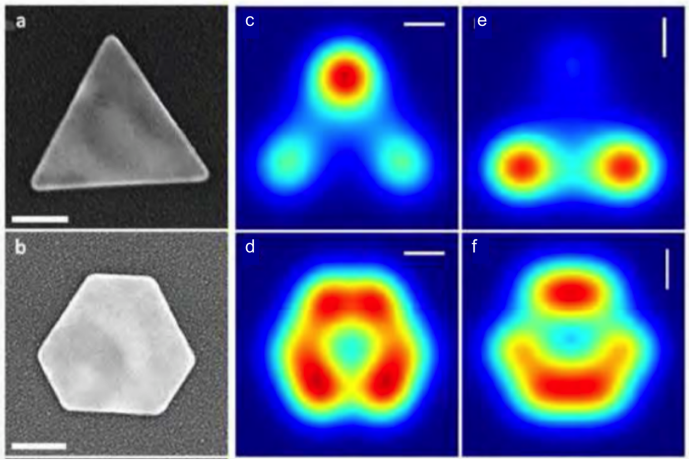

Figure I.10 – (a-b) Images MEB de prismes de différentes formes. (c-f) Cartographies en champ proche TPL simulées correspondantes, suivant les polarisations transverse et longitudinale à la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 800$ nm. Barres d'échelle : 200 nm. Images reproduites de la référence [20].

Couplage inter-particules En pratique, les nanoparticules peuvent être positionnées de manière aléatoire et, par conséquent, certaines peuvent être suffisamment proches pour provoquer un couplage plasmonique important. En fonction de la distance interparticulaire, deux types de couplage plasmonique peuvent entrer en jeu : le couplage dipolaire en champ proche et le couplage de diffraction en champ lointain [23–25].

Le mécanisme du couplage en champ proche d'une chaîne de nanoparticules est détaillé dans les références [23, 26]. Lorsque la distance entre deux nanoparticules est petite (inférieure au diamètre de la particule), il y a possibilité de recouvrement des champs proches des deux nanoparticules et donc couplage électromagnétique. Dans ce cas, lorsque le champ électrique incident est polarisé selon l'axe de couplage entre les deux nanoparticules, il se crée un champ très intense à l'intérieur de l'espace situé entre les particules. Il se forme alors des "points chauds"

(ou "hot spots" en anglais) [21]. La figure I.11 compare les distributions de champs électriques d'une seule nanoparticule d'Au (diamètre 100 nm) et d'un dimère de nanoparticules espacées de ≈ 30 nm [27]. On peut observer que la région avec un champ électrique amplifié se trouve à moins de 10 nm de la surface sphérique pour la nanoparticule unique, mais couvre l'espace entier entre les deux nanoparticules pour le dimère. Cette amplification est d'autant plus importante que la distance inter-particules est petite. En effet, comme on peut le voir sur la figure I.12, le facteur d'amplification de $|E|$ est proportionnel à 60 quand la distance inter-particule $d = 50$ nm alors qu'il est d'environ 10000 pour $d = 1$ nm.

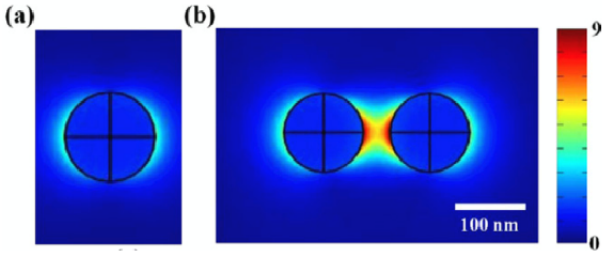

Figure I.11 – Comparaison des distributions de champs électriques (a) d'une nanoparticule unique d'Au et (b) d'un dimère de nanoparticules. Images extraites de la référence [27].

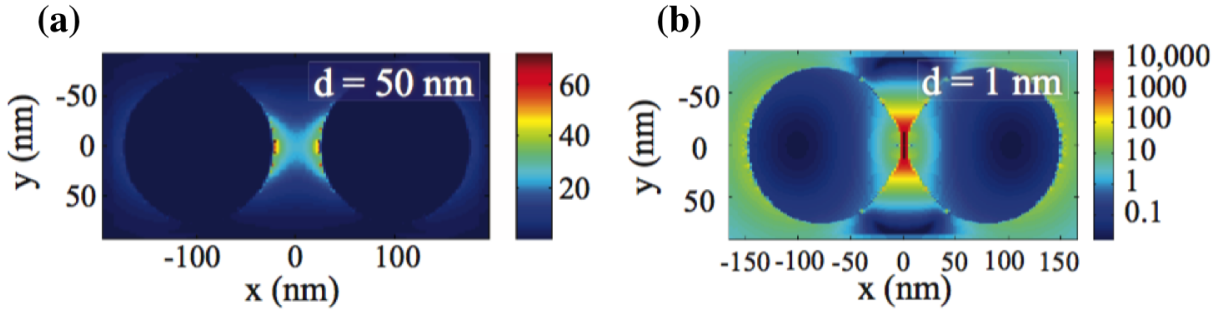

Figure I.12 – Cartographies en champ proche de deux particules d'Au (diamètre 150 nm) séparées par une distance égale (a) à 50 nm et (b) à 1 nm. Images extraites de la référence [28].

En champ lointain comme en champ proche, la réponse optique de particules couplées dépend de la distance qui les sépare mais aussi de la polarisation du champ incident. Une diminution de la distance entre les particules conduit à un décalage de la bande de résonance de plasmon vers les grandes longueurs d'onde pour un champ incident polarisé le long de l'axe de couplage (polarisation longitudinale), tandis qu'un décalage vers les petites longueurs d'onde est observé pour une polarisation transverse [21]. La figure I.13 présente la micrographie MEB d'un réseau

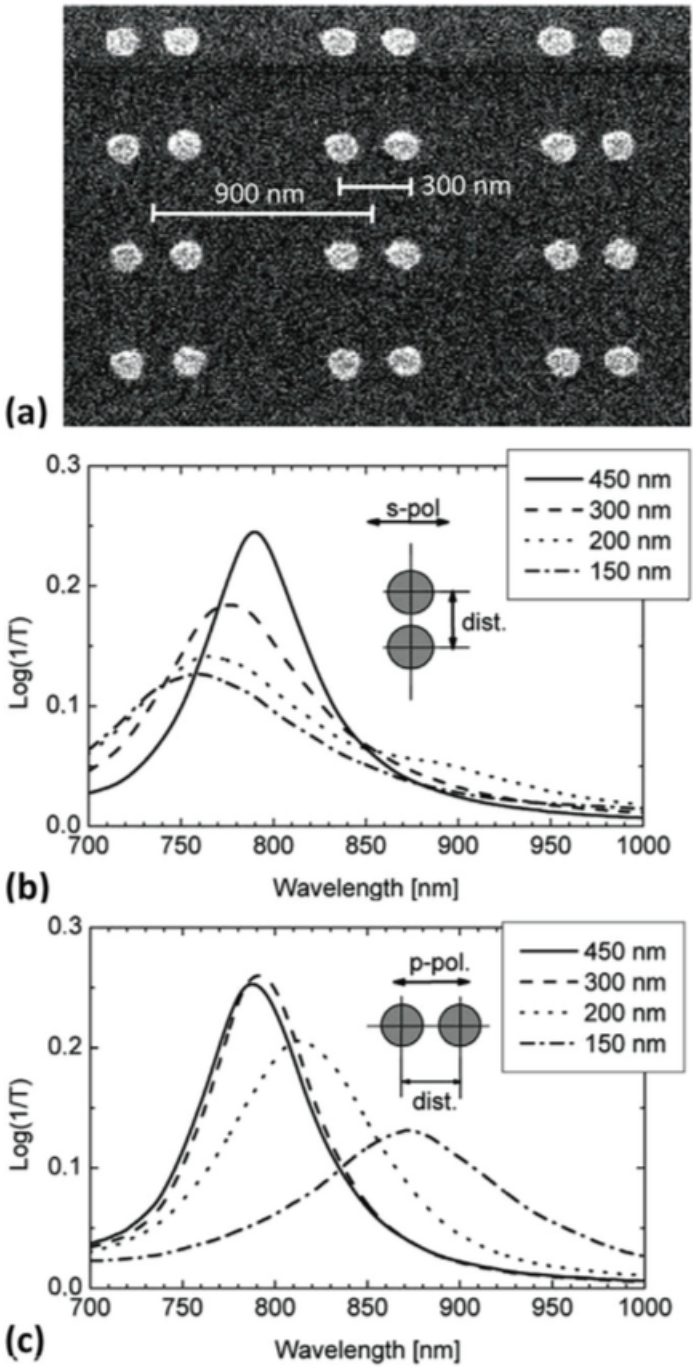

Figure I.13 – (a) Micrographie MEB d'un réseau de dimères d'Au. Spectres d'extinction des modes (b) transverse et (c) longitudinal. Dans (a), le dimère a un espacement centre à centre de 300 nm et les colonnes de dimères adjacentes sont espacées de 900 nm de centre à centre. Le diamètre de particule est de 150 nm, la hauteur de particule est de 17 nm. Dans (b) et (c), l'écart de dimère passe de 150 à 450 nm, mais l'espacement des colonnes de dimères reste le même. Images extraites de la référence [26].

de dimères d'Au ainsi que les spectres d'extinction des modes transverse et longitudinal pour ces dimères avec différentes distances inter-particules. Pour le mode transverse (cf. figure I.13.b), la réduction de l'intervalle du dimère induit un couplage plasmonique plus fort et donc un décalage vers les petites longueurs d'onde de la bande de résonance plasmon (en raison de la nature répulsive des dipôles dans les deux nanoparticules) [26]. D'autre part, le mode longitudinal connaît un décalage vers les grandes longueurs d'onde de la bande de résonance lorsque l'espace des dimères est réduit (cf. figure I.13.c).

Nature du métal Les propriétés de la résonance plasmon dépendent en premier lieu des propriétés intrinsèques des métaux qui bénéficient de ce phénomène. La structure électronique du métal constituant la particule étant primordiale dans l'apparition des résonances plasmon, les propriétés résonantes apparaîtront dans des domaines spectraux différents selon la nature du métal. Certains matériaux sont considérés comme particulièrement intéressants du fait de l'apparition de résonances dans le spectre visible comme c'est le cas des métaux nobles [29, 30] (figure I.14). Sur la figure I.14, on peut voir les différences de position, d'amplitude et de largeur des résonances de plasmons de surface de l'Ag et de l'Au. Les applications des systèmes d'intérêt déterminent, de même, le métal idéal de par les propriétés spécifiques visées. L'Au est par exemple intéressant considérant sa résistance à l'oxydation alors que l'Ag est utilisé pour la détection moléculaire étant donné son intense résonance plasmon. Au-delà des métaux nobles, les métaux réfractaires tels que le tantale ou encore le nitrure de titane sont plutôt utilisés en thermophotovoltaïque qui nécessite des métaux capables de résister à de très hautes températures [16].

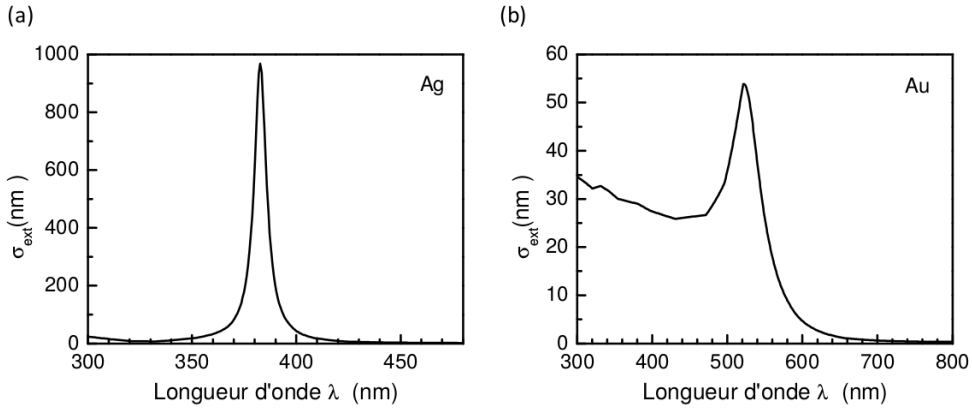

Figure I.14 – Sections efficaces d'extinction de nanoparticules d'Ag (a) et d'Au (b) de diamètre 10 nm. Figures extraites de la référence [8].

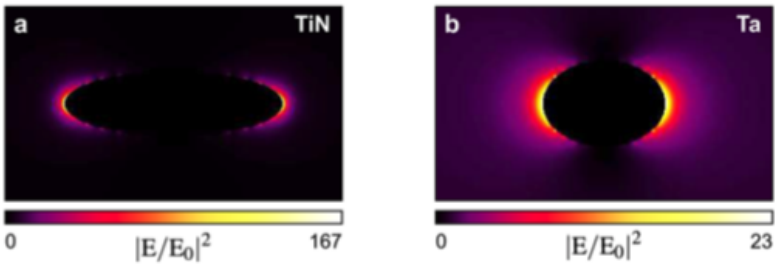

Figure I.15 – Cartographies en champ proche calculées à la longueur d'onde de résonance ($\lambda = 750$ nm dans les deux cas) pour des particules ellipsoïdales (a) de nitrure de titane et (b) de tantale de même volume. Images reproduites de la référence [16].

La nature du métal influe autant sur la bande de résonance plasmon en champ lointain que sur l'amplification du champ incident en champ proche comme on peut le voir sur la figure I.15. Aussi, le caractère monométallique ou bimétallique influe largement sur les propriétés optiques des particules. En effet, les particules bimétalliques offrent la possibilité de bénéficier des propriétés des deux métaux mis en jeu. Prenons l'exemple de l'Au et de l'Ag, les deux métaux les plus utilisés pour les applications plasmoniques. Les nanostructures d'Ag présentent une intense résonance de plasmons de surface mais elles ne sont pas bio-compatibles et sont sujettes à l'oxydation, ce qui limite leur portée d'applications. En revanche, les nanostructures d'Au peuvent être utilisées dans des systèmes biologiques et sont stables chimiquement mais leur résonance plasmon est assez faible comparée à celle de l'Ag comme le montre la figure I.14. Ces dernières années, un grand nombre d'études ont été effectuées sur les nanostructures bimétalliques Au/Ag, combinant l'intensité de la résonance de plasmons de surface de l'Ag avec la stabilité de l'Au [31, 32]. Ces structures bimétalliques présentent des propriétés optiques et structurales particulièrement intéressantes, différentes de celles des nanostructures à base d'Ag ou d'Au purs [33, 34]. De plus, selon l'arrangement des particules sous forme d'alliage, de structure cœur/coquille ou biphasée, la bande d'absorption n'a pas les mêmes caractéristiques. Kuzma *et al.* ont montré à travers des calculs FDTD, qu'il existe des spectres d'extinction différents pour chaque arrangement et pour chaque fraction métallique [35]. Néanmoins, si les deux métaux sont séparés en phase (c'est-à-dire si l'alliage n'est pas formé), deux résonances distinctes peuvent être observées (cf. figure I.16). Au contraire, les nanoparticules sphériques d'alliage Ag_x-Au_{1-x} présentent une seule résonance [36–39], mais la position spectrale de celle-ci dépend de la fraction volumique d'Ag x (cf. figure I.17.a). Ainsi, les nanoparticules d'alliage fournissent une nouvelle dimension de contrôle des propriétés optiques et ouvrent la voie à des propriétés inédites en champ lointain comme en champ proche. Au cours des dernières années, ces systèmes ont notamment été étudiés dans les domaines de la détection moléculaire et biologique. Par

exemple, plusieurs études ont récemment montré que des nanostructures bimétalliques Au-Ag pourraient présenter un fort potentiel pour des applications utilisant le phénomène de diffusion Raman exaltée de surface (cf. figure I.17.b) [40–46]. Cependant, l'origine des effets observés reste encore globalement incompris.

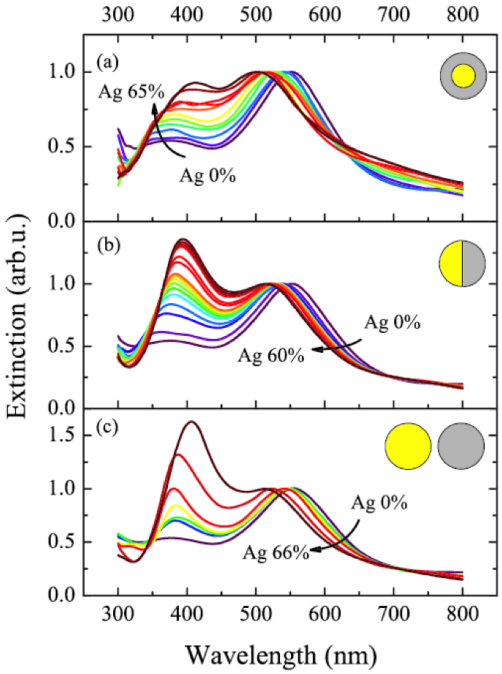

Figure I.16 – Spectres d'extinction simulés de colloïdes d'Au-Ag pour (a) un arrangement cœur/coquille, (b) arrangement bimétallique, et (c) un mélange de nanoparticules monométalliques pures. Figure extraite de la référence [35].

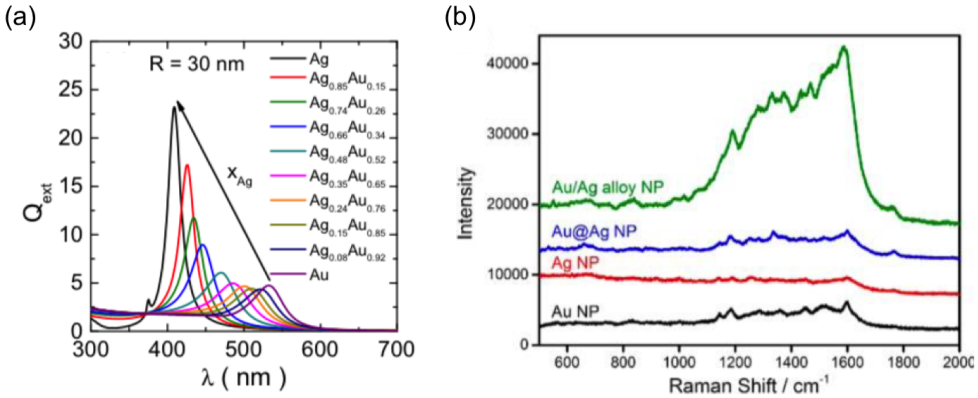

Figure I.17 – (a) Spectres d'extinction simulés de nanoparticules d'alliage argent-or pour différentes compositions. (b) Spectres Raman de molécules de benzidine adsorbées sur des nanoparticules d'Au (en noir), d'Ag (en rouge), de structure cœur/coquille (en bleu) et d'alliage Ag-Au (en vert), à la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 633$ nm. Figures extraites respectivement des références [38] et [42].

3 Diffusion Raman et exaltation du signal

3.1 La diffusion Raman

3.1.1 Origine et principe

Le phénomène physique intervenant en spectrométrie Raman est la diffusion inélastique d'une radiation monochromatique par une substance donnée. Ce phénomène est de faible intensité, dix millions de fois plus faible que celle de la lumière incidente, qui aujourd'hui est produite par un laser (source monochromatique intense). Prédite tout d'abord par A. Smekal en 1923 [47], et observée pour la première fois en 1928 par Sir C. V. Raman [48], la diffusion inélastique de la lumière caractérise l'état vibrationnel d'une molécule polarisable. La mesure de l'intensité du rayonnement diffusé conduit à un spectre, véritable empreinte structurale du composé étudié, sur lequel la fréquence des bandes est reliée aux énergies de vibration des liaisons atomiques de la matière éclairée. Le spectre obtenu représente l'intensité des raies d'émission Raman en fonction de la différence de fréquence entre celle de la raie excitatrice et celles des raies de diffusion.
Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence υ_0 est focalisé sur l'échantillon à analyser, l'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par $E_0 = h\upsilon_0$ avec h la constante de Planck. Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée (figure I.18) :

— une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence υ_0 que la radiation incidente, c'est **la diffusion Rayleigh** (diffusion élastique)

— une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence, c'est **la diffusion Raman** (diffusion inélastique) : elle représente environ un photon Raman pour 10^7 photons incidents.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman. Le fait que la diffusion soit inélastique implique qu'il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule via l'excitation vibrationnelle. Dans une approche classique, ce phénomène de diffusion inélastique s'explique par la création d'un dipôle induit qui oscille à une fréquence différente de celle de la lumière incidente. En effet, sous l'action d'une onde électromagnétique monochromatique de fréquence υ_0 dont le champ électrique oscille selon :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\upsilon_0 t) \tag{I.9}$$

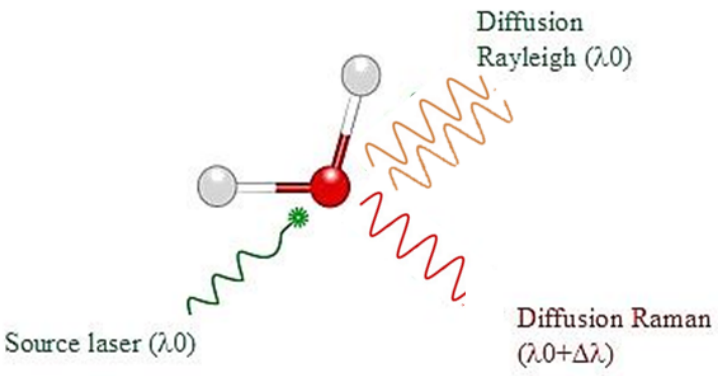

Figure I.18 – Diffusion élastique et inélastique des photons. Schéma extrait de la référence. Image extraite de la référence [49].

le nuage électronique d'une molécule peut se déformer donnant ainsi lieu à une polarisation de la forme :

$$\mathbf{P} = [\alpha]\mathbf{E} \tag{I.10}$$

avec $[\alpha]$ le tenseur de polarisabilité de la molécule qui représente la capacité du nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique **E**. La polarisabilité est modulée par les mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre, c'est-à-dire par les vibrations de la molécule. Ainsi, l'interaction d'un rayonnement électromagnétique de fréquence υ_0 avec un échantillon moléculaire donne lieu à trois types d'émission. Le premier correspond à la diffusion Rayleigh, les deux autres correspondent à des diffusions avec changement de fréquence et sont "symétriques" de part et d'autre de la fréquence incidente (cf. figure I.19). Si la fréquence υ_0-υ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (υ_0), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) et la lumière est décalée vers le rouge avec l'excitation vibrationnelle ou la création d'un phonon : on parle de raie **Stokes**. Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence υ_0+υ, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon), et la lumière est décalée vers le bleu avec la désexcitation vibrationnelle ou l'absorption d'un phonon : on parle de raie **anti-Stokes**.

L'intensité de la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque υ augmente. C'est pourquoi en diffusion Raman on ne considérera en général que les raies Stokes, plus intenses. Un spectre Raman présente donc l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence en nombre d'onde : $\sigma = \dfrac{1}{\lambda} = \dfrac{\upsilon}{c}$ en cm^{-1}, où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

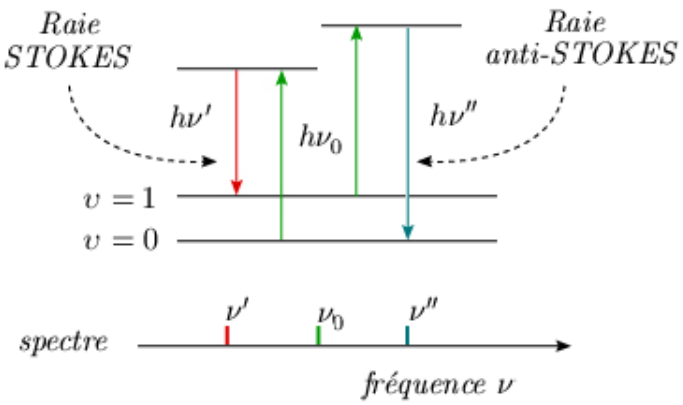

Figure I.19 – Transitions Raman de vibration. Schéma extrait de la référence [50].

3.1.2 Applications et limitations de la spectroscopie Raman

Applications La spectroscopie Raman est l'application principale du phénomène de diffusion Raman. Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière. Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples :

— la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon,
— la largeur des raies à mi-hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon,
— l'intensité d'une raie peut être reliée à la concentration de l'espèce,
— le déplacement des raies est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

Il est à noter que la position des raies d'émission Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être à l'origine d'un déplacement des raies.

Limitations La spectroscopie Raman est une technique d'analyse optique non destructive qui donne accès à de nombreuses informations et qui permet d'étudier une grande diversité d'échantillons. Cependant, elle possède quelques limites notamment pour l'étude des matériaux nanométriques. Une de ces limites est liée à la nature ondulatoire de la lumière. En effet, E. Abbe en 1873 [51] puis Lord Rayleigh en 1879 [52] mirent en évidence le critère de diffraction (critère de Abbe ou critère de Rayleigh), qui permet d'évaluer la distance minimale $d_{\min}$ nécessaire pour distinguer deux objets. Celle-ci est définie par $d_{\min} = \frac{0.61\lambda}{n \sin\alpha} = \frac{0.61\lambda}{ON}$, où λ est la longueur d'onde de la lumière, n l'indice de réfraction du milieu, α le demi-angle du cône lumineux incident et ON l'ouverture numérique. L'inefficacité du processus de diffusion constitue une deuxième limite. Vis-à-vis de l'absorption infrarouge ou de la fluorescence, la section efficace de la diffu-

sion Raman est de 10^8 à 10^{10} fois inférieure [53]. Si un échantillon est fluorescent, l'effet Raman se trouve masqué. De plus, l'étude des systèmes isolés n'est pas envisageable par spectroscopie Raman conventionnelle. La résolution latérale limitée ainsi que la faible efficacité du processus de diffusion représentent donc deux importantes limites.

3.2 La diffusion Raman exaltée de surface (SERS)

L'évolution technologique des dispositifs Raman expérimentaux a amélioré leurs performances dans les dernières décennies. Néanmoins, la faible intensité des signaux Raman peut limiter l'utilisation de cette technique dans le cas de très faibles concentrations d'espèces diffusantes ou de très faibles sections efficaces de diffusion. Un moyen de pallier cette limitation est l'effet SERS (Surface Enhanced Raman Scattering), ou l'exaltation de surface de la diffusion Raman. L'effet SERS apparaît lorsque les molécules de l'espèce à détecter sont adsorbées à la surface d'un substrat nanostructuré d'un métal noble. Ce substrat, qui va être excité à la résonance plasmon par l'onde incidente, va exalter l'intensité du champ incident et celle de la diffusion Raman de la molécule, et donc baisser très significativement la limite de détection de cette dernière.
C'est en 1974 que Fleischman *et al.* [54] firent l'expérience d'une augmentation significative du signal Raman de la pyridine adsorbée à la surface d'une électrode d'argent. Ce fut la première observation de l'effet SERS. Par la suite, de nombreux travaux sur le sujet, tels que ceux en 1977 de Albrecht et Creighton [55] et de Jeanmaire et Van Duyne [56], permirent de déterminer les paramètres importants de cet effet d'exaltation : l'état de surface du métal, la nature du métal et la longueur d'onde de la lumière excitatrice. Les travaux de Moskovits en 1978 [57] et de Billmann en 1980 [58] ont permis de montrer que l'exaltation du signal Raman par les métaux nobles était extrêmement localisée et que la présence de "points chauds", créés par des agrégats de particules à l'échelle nanométrique ou par la nanorugosité du substrat, était déterminante dans l'amplification du signal. Deux contributions peuvent être distinguées dans l'exaltation du signal Raman par effet SERS : une exaltation électromagnétique et une exaltation chimique. La première est indépendante de la molécule sondée, tandis que la deuxième dépend fortement de la nature de celle-ci et des liaisons chimiques qu'elle forme avec le substrat SERS.

Origine électromagnétique Le principe est basé sur l'apparition de champs locaux intenses au niveau de la surface rugueuse lorsque cette dernière est soumise à une radiation électromagnétique incidente. Le mécanisme électromagnétique contribue donc fortement à l'effet SERS. On

peut distinguer deux contributions qui participent à l'augmentation des champs électromagnétiques à proximité d'une surface métallique. Tout d'abord, une contribution liée à la géométrie de la surface qui peut être rapprochée de l'effet d'antenne utilisé en microscopie de champ proche. Elle nécessite la présence sur le substrat de points singuliers, arêtes ou interstices, matérialisés dans les expériences de champ proche par l'extrémité d'une pointe métallique [59]. La seconde contribution à l'exaltation électromagnétique fait intervenir l'excitation des plasmons de surface localisés. Effectivement, la surface du métal devient très polarisable lorsqu'elle est excitée à la fréquence plasmon (ω_r), ce qui génère un moment dipolaire oscillant et un très fort champ local induit situé à la surface [60]. Il en résulte une amplification de l'intensité diffusée, le facteur d'amplification f étant défini par la relation [61] :

$$f = \left| \frac{E_{\text{loc}}(\omega_{\text{exc}})\ E_{\text{loc}}(\omega_{\text{Raman}})}{E_{\ \text{inc}}(\omega_{\text{exc}})\ E_{inc}(\omega_{\text{Raman}})} \right|^2 \tag{I.11}$$

avec $E_{\text{loc}}(\omega_{\text{exc}})$, $E_{\text{loc}}(\omega_{\text{Raman}})$, $E_{\text{inc}}(\omega_{\text{exc}})$ et $E_{\text{inc}}(\omega_{\text{Raman}})$ les champs locaux et incidents correspondant respectivement aux pulsations excitatrices ω_{exc} et aux pulsations de diffusion Raman ω_{Raman}. Souvent, de manière approximative, on considère que la pulsation d'excitation ω_{exc} est à peu près égale à la pulsation de diffusion Raman ω_{Raman}. Il est à noter que l'amplification du signal Raman de la molécule dépend du champ électrique perçu par la surface métallique et que l'amplitude de l'exaltation SERS décroît rapidement quand la distance entre la molécule et la surface augmente [62].
Dans le cas de nanoparticules métalliques, le facteur d'exaltation du champ électromagnétique calculé dans le cas d'une distance inter-particule très petite, peut atteindre 10^{10} à 10^{12} pour les points chauds localisés dans les interstices entre particules [63]. L'influence de la morphologie et du nombre de particules composant la structure métallique sur l'exaltation du champ est aussi non négligeable.

Origine chimique Dans la littérature [64, 65], l'effet chimique est en rapport avec la première couche d'adsorption au sein de laquelle se trouvent les molécules qui présentent des spectres exaltés. Cet effet apporte une contribution a priori beaucoup moins importante que celle de l'effet électromagnétique à l'exaltation globale du signal Raman. Il semble que l'effet chimique interviendrait au plus pour un facteur de l'ordre de 10^1 - 10^2. Une des explications couramment proposée est que cet effet pourrait être associé à l'existence d'un état de transfert de charge, résultant des interactions spécifiques entre la molécule adsorbée et le substrat, qui rendrait l'excitation résonnante. L'existence d'un tel état dépend de la nature et de la qualité des interactions entre la molécule et le substrat ; il faut que le couplage soit important et donc

que les molécules soient au moins directement adsorbées sur la surface, sans espèce ou couche intermédiaire [64]. De plus, l'intensité des raies d'émission peut changer avec une dépendance non linéaire en fonction de la concentration de la molécule analysée [66].
Malgré les études réalisées, il reste très difficile de différencier les deux mécanismes impliqués dans l'exaltation du signal Raman. Ainsi, l'exaltation électromagnétique sera considérée comme plus importante que l'exaltation chimique dans la plupart des cas [63]. Il est aussi à noter que l'effet chimique n'est pas à prendre en considération dans l'étude des réponses SERS de nos échantillons (cf. chapitre IV), parce que les nanoparticules sont recouvertes et qu'il n'y a donc pas de contact direct avec les molécules sondées.

4 Substrats "SERS-actifs" pour la détection

Les applications de la diffusion Raman exaltée de surface existent dans différents domaines et en particulier en biophysique, biochimie et biomédical. En résumé, on peut citer la détection des drogues stimulantes [67], l'analyse sélective de l'interaction des médicaments anticancéreux avec l'ADN [68], la détection continue et en temps réel de glucose [69] et la détection de différents agents biologiques (virus, champignons, bactéries) [70]. Pour que les effets décrits dans la partie I.3.2 se produisent, les particules métalliques ou les rugosités de surface doivent avoir des tailles comprises entre 10 et 100 nm. Il est aussi nécessaire que la molécule d'intérêt s'en approche. Il y a diverses manières de préparer des substrats dits "SERS-actifs" [71]. L'aspect le plus critique du SERS est donc la recherche de substrats efficaces, avec des paramètres physiques appropriés tels que la nature, la taille, la forme et l'espacement des nanostructures à l'origine de l'exaltation [40, 72]. Généralement, les systèmes à base de nanostructures d'Ag et d'Au sont considérés comme parmi les meilleurs candidats. Les trois catégories de systèmes SERS-actifs les plus répandus sont les nanostructures directement fabriquées sur des substrats solides, les nanoparticules métalliques en suspension et les nanoparticules métalliques organisées sur des substrats solides. Néanmoins, la fabrication de substrats SERS avec une sensibilité et une stabilité élevées reste difficile et coûte assez cher à l'industrialisation.

4.1 Nanostructuration de surface

L'effet SERS a été observé pour la première fois à travers le signal de la molécule de pyridine sur la surface rugueuse d'une électrode d'argent. Depuis, différentes méthodes ont été utilisées pour nanostructurer la surface d'un métal.

Ablation laser L'ablation laser est une méthode souple pour la fabrication de substrats SERS actifs sur une grande zone [73–76]. Diebold *et al.* ont rapporté l'élaboration de nanodômes produits par ablation laser femtoseconde de surfaces de Si suivie du dépôt thermique de couches minces d'Ag [77]. Un facteur d'exaltation de 10^7 a été obtenu avec ces structures (cf. figure I.20). J. Yang *et al.* ont récemment développé une nouvelle technique [78]. Elle

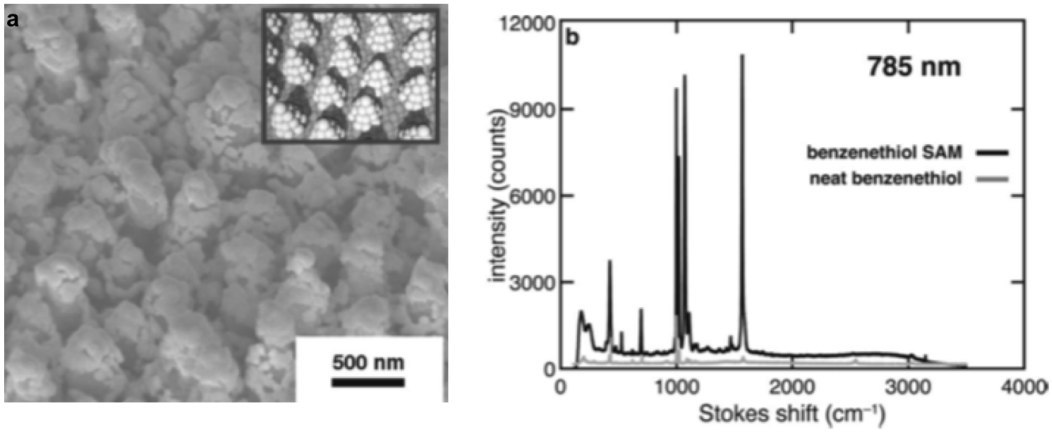

Figure I.20 – (a) Micrographie MEB (vue à 45° par rapport à la normale) d'un substrat de Si nanostructuré par ablation laser, recouvert d'une couche de 80 nm d'Ag. (b) Spectres Raman à la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 785$ nm de molécules de benzènetriol sur une surface de verre (en gris) et sur la surface dont l'image MEB est présentée en (a) (en noir). Images reproduites de la référence [77].

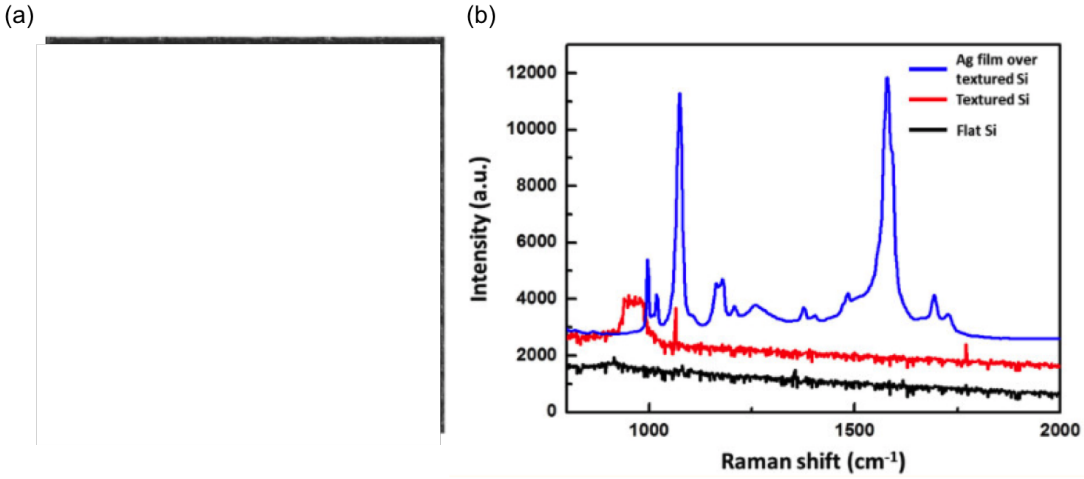

Figure I.21 – (a) Image de microscopie optique d'un réseau de micro-carrés obtenus sur une surface de Si par ablation laser, recouvert d'un film mince d'Ag. (b) Spectres Raman à la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 532$ nm de molécules de 4-méthylbenzènethiol sur une surface de Si (en noir), sur une surface de Si nanostructurée (en rouge) et sur une surface de Si nanostructurée recouverte par un film mince d'Ag (en bleu). Images reproduites de la référence [78].

consiste en un balayage du laser horizontalement et verticalement formant des micro-carrés sur des surfaces de Si qui sont ensuite recouvertes d'une couche mince d'Ag (cf figure I.21.a). Le facteur d'exaltation obtenu avec de telles structures est de l'ordre de 10^6 (cf. figure I.21.b). Cette approche permet l'obtention de substrats présentant une homogénéité de signal, des facteurs élevés d'amplification du signal SERS et une bonne stabilité chimique. Cependant, elle demeure coûteuse et nécessite des temps d'élaboration assez longs pour obtenir des substrats avec de grandes zones actives.

Lithographie par faisceau d'électrons L'utilisation d'un faisceau d'électrons pour créer des motifs sur une surface est connue sous le nom de lithographie par faisceau d'électrons. Cette technique permet de repousser les limites de la diffraction de la lumière et de dessiner des motifs en offrant un contrôle précis de la géométrie des nanostructures avec une résolution pouvant aller jusqu'à environ 10 nm et en garantissant une reproductibilité de fabrication [79–82]. Par

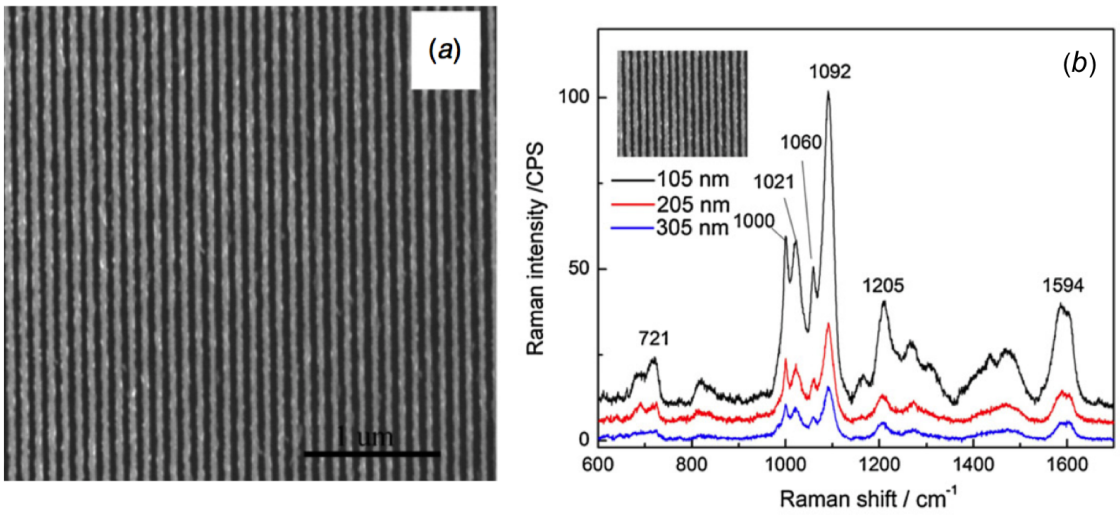

Figure I.22 – (a) Micrographie MEB d'une surface d'Au nanostructurée par lithographie par faisceau d'électrons, de période 105 nm avec une largeur de ligne de 60 nm (la barre d'échelle correspond à 1 µm), et (b) spectres Raman de molécules de 4-Mercaptopyridine obtenus sur différentes surfaces d'Au nanostructurées, avec des périodes différentes, à la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 758$ nm. Images reproduites de la référence [83].

exemple, la figure I.22.a montre une surface d'Au nanostructurée à l'aide de cette technique [83]. Les spectres Raman obtenus avec des molécules de 4-Mercaptopyridine déposées sur ce type de surface montrent que l'exaltation du signal Raman dépend de période du réseau (cf. figure I.22.b). En effet, cette exaltation est d'autant plus importante que la période du réseau est petite, favorisant ainsi le couplage entre les lignes d'Au. De même, L. Petti *et al.* ont développé

un substrat SERS se composant de nanoprismes triangulaires d'Au préparés par lithographie par faisceau d'électrons [84]. Ce substrat, présenté sur la figure I.23.a, a été utilisé pour détecter des molécules de p-mercaptoaniline et montre une bonne homogénéité de la réponse SERS selon de la zone active de détection, avec un facteur d'exaltation de l'ordre de 10^5 (cf. figure I.23.b). Les substrats obtenus par lithographie par faisceau d'électrons montrent une grande stabilité et bonne reproductibilité et peuvent être optimisés pour travailler aux longueurs d'onde désirées. Néanmoins, cette méthode présente quelques inconvénients. Le temps requis pour élaborer un substrat de grande taille est très long et la technique reste assez coûteuse.

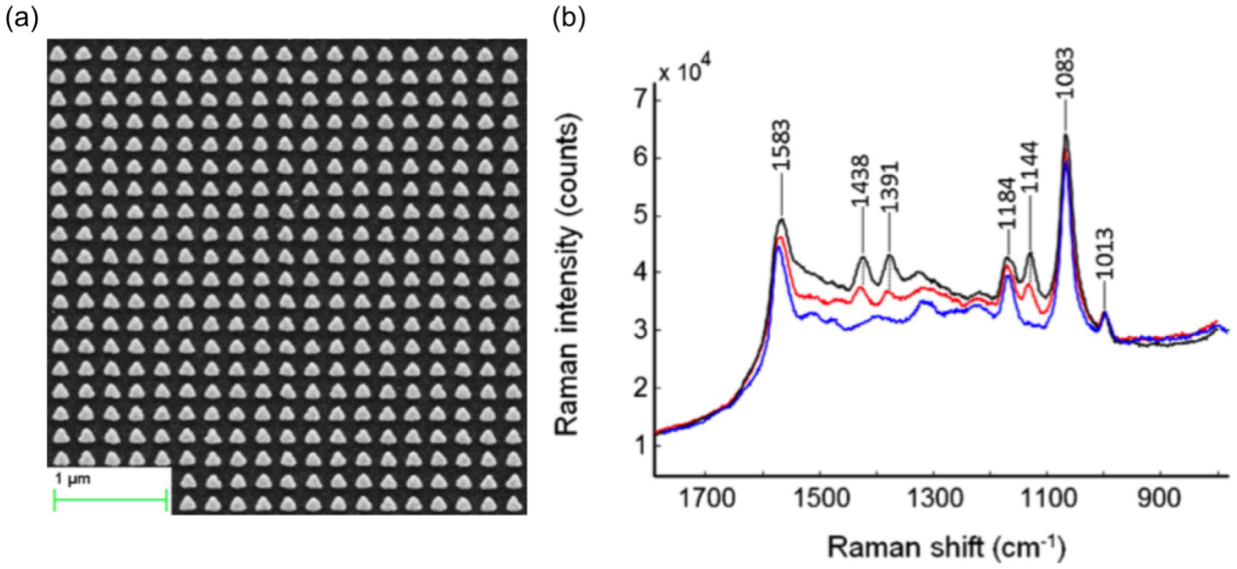

Figure I.23 – (a) Micrographie MEB d'un réseau de nanoprismes triangulaires d'Au, de côté $d = 170$ nm et de période égale à 225 nm, élaboré par lithographie par faisceau d'électrons. (b) Spectres Raman collectés à différents points, à la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 758$ nm, de molécules de p-mercaptoaniline sur la surface nanostructurée dont l'image MEB est présentée en (a). Images reproduites de la référence [84].

4.2 Nanoparticules métalliques en suspension

Les colloïdes d'Au et d'Ag sont des systèmes SERS-actifs typiques. Ces nanoparticules métalliques sont stables, faciles à la fabrication, et présentent d'excellents signaux SERS. Les nanoparticules métalliques en suspension peuvent être préparées par des méthodes physiques ou chimiques. Une des méthodes physiques est l'ablation de laser pulsé de métaux en milieu liquide [85, 86]. Dans cette méthode, des nanoparticules d'Ag et d'Au stabilisées sont obtenues en plaçant une cible dans l'eau ou dans un solvant organique. Les impulsions laser concentrées sur la cible produisent un plasma qui pulvérise le matériau de la cible. Le matériau pulvérisé se

retrouve en contact avec les espèces présentes dans le liquide, ce qui va mener à la nucléation et la croissance des nanoparticules. L'avantage de cette technique est que les nanoparticules sont exemptes d'espèces organiques ou ioniques [87]. La taille des particules dépend du temps d'irradiation, plus il est long et plus les particules sont petites.

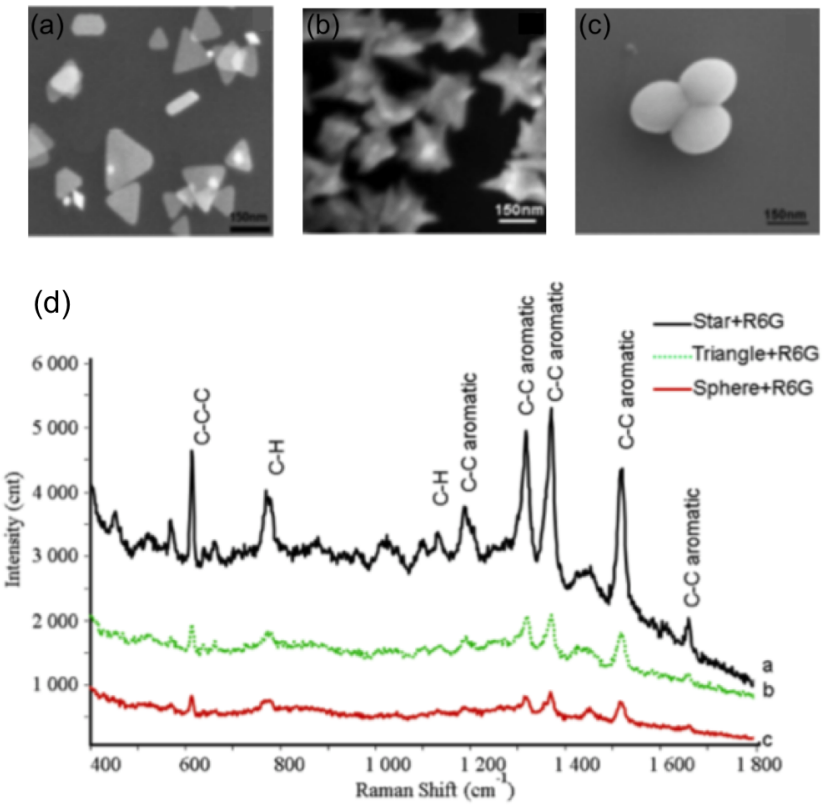

Figure I.24 – Images de microscopie électronique en transmission (TEM) de (a) nano-triangles, (b) nano-étoiles et (c) nano-sphères d'Au. (d) Spectres Raman des molécules de rhodamine 6G de concentration 5 µM dans une solution de nano-étoiles (en noir), nano-triangles (en vert) et nano-sphères d'Au (en rouge), pour la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 785$ nm. Images extraites de la référence [88].

La méthode chimique d'élaboration de colloïdes d'Au et d'Ag la plus répandue est la réduction des ions d'argent ou d'or dans une solution, généralement aqueuse, en utilisant des agents réducteurs tels que le citrate ou le borohydrure de sodium [89]. Les méthodes chimiques de réduction emploient également des agents qui empêchent l'agrégation des particules [90]. Les étapes de nucléation et de croissance pendant la réduction chimique déterminent la distribution de taille des particules. Pendant le processus de nucléation, les atomes métalliques se combinent et forment des groupes puis des noyaux. Pendant l'étape de croissance, les noyaux, ou "germes", se développent pour former des nanoparticules. La taille des particules peut être contrôlée avec la concentration et la puissance de l'agent réducteur. En général, un agent puissant tel que le

borohydrure de sodium produit de grosses particules alors qu'un agent plus faible comme le citrate de sodium donne des particules plus petites [89]. De plus, la forme des nanoparticules peut être contrôlée en ajoutant des surfactants durant la synthèse. Selon le surfactant et la nature du métal choisi, une grande variété de formes peut être obtenue telle que les nano-tiges [89], les nano-sphères [88, 89, 91], les nano-triangles [88, 89, 92] et les nano-étoiles [88, 89, 93] (cf. figure I.24). La figure I.24.d montre les spectres Raman de molécules de rhodamine 6G obtenus avec différentes formes de nanoparticules d'Au utilisées comme systèmes SERS. F. Tian *et al.* montrent que les nano-étoiles d'Au présentent le signal le plus élevé de par la densité de points chauds générés par cette forme en comparaison avec les nano-triangles et les nano-sphères d'Au [88].

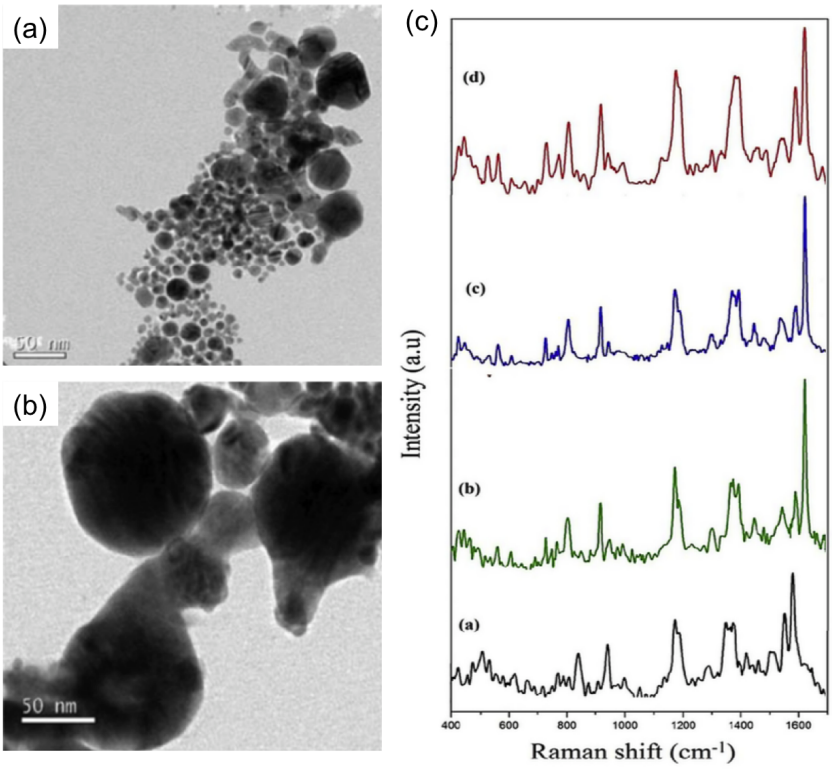

Figure I.25 – Images TEM de nanoparticules cœur/coquille Ag/Au en solution colloïdale préparée avec un laser de longueur d'onde 355 nm (a) pour 60 min d'irradiation et (b) pour 75 min d'irradiation. (c) Spectres Raman à la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 514$ nm, de molécules de cristal violet dans une solution de nanoparticules cœur/coquille Ag/Au, pour différents temps d'irradiation : (a) 30, (b) 45, (c) 60 et (d) 75 min. Images extraites de la référence [86].

Concernant les nanoparticules bimétalliques Au-Ag, elles peuvent être préparées par différentes méthodes [94–96], parmi les plus répandues on peut citer l'utilisation de sels métalliques tels que

le $HAuCl_4$ et le $AgNO_3$ et leur réduction simultanée avec du citrate de sodium [97], ainsi que la synthèse par irradiation laser en présence d'alcool polyvinylique d'un mélange de $HAuCl_4$ et d'$AgNO_3$, d'un mélange de nanoparticules d'Au et d'$AgNO_3$ ou encore d'un mélange de nanoparticules d'Au et d'Ag [86]. Les taille et forme des nanoparticules dépendent du temps d'irradiation comme on peut le voir sur la figure I.25. Cette dépendance est aussi visible sur les spectres Raman de molécules de cristal violet obtenus pour des nanoparticules cœur/coquille Ag/Au élaborées avec différents temps d'irradiation (cf. figure I.25.c). Vinod et Gopchandran ont montré que de telles structures présentaient des facteurs d'exaltation de l'ordre de 10^5 dépendant aussi de la distance inter-particule [86].

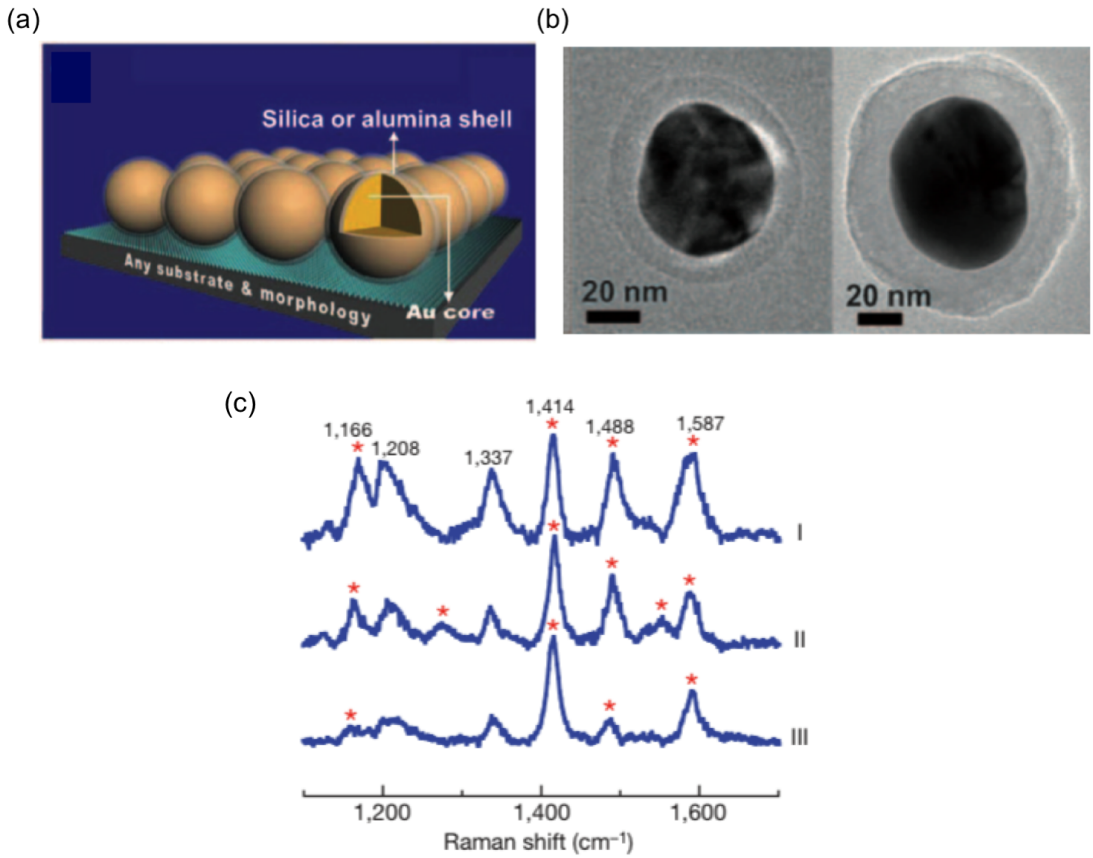

Figure I.26 – (a) Représentation schématique de la technique SHINERS. (b) Images TEM de particules cœur/coquille Au/SiO_2 avec différentes épaisseurs de coquille et (c) spectres Raman obtenus à différents endroits d'une cellule de levure avec des SHINs Au/SiO_2 pour la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 632{,}5$ nm. Images reproduites de la référence [98].

Les mesures SERS étant réalisées en ajoutant les analytes à la suspension, cela donne souvent lieu à l'agrégation des nanoparticules. Aussi, cette approche limite la diffusion des analytes

entre les particules et les éloignent donc des points chauds créés. Toutefois, l'utilisation d'un revêtement chimiquement inerte, sous la forme d'une coquille autour de la nanoparticule, protège la nanostructure SERS-active du contact avec l'analyte sondé. L'avantage principal de ce mode d'isolement est sa sensibilité de détection beaucoup plus élevée et les vastes applications pratiques aux divers matériaux avec des morphologies différentes. Cette technique, appelée SHINERS (Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy), a été inventée en 2010 [98], et utilise des nanoparticules d'Au ou d'Ag recouvertes d'une coquille chimiquement et électriquement inerte (par exemple en SiO_2 ou en Al_2O_3, cf. figure I.26). Les avantages des SHINs (Shell-Isolated Nanoparticules) sont multiples. Tout d'abord, les coquilles séparent les métaux qui constituent le cœur du milieu environnant assurant une meilleure stabilité des particules. De plus, l'épaisseur de la coquille permet de piloter les distances entre particules et par conséquent influe sur la densité de points chauds. Néanmoins, si cette technique permet de surpasser certains inconvénients inhérents au contact direct des particules avec l'analyte sondé, cela se fait au prix d'une réduction de l'amplification du signal SERS. En effet, la présence de la coquille aussi fine soit-elle réduit l'intensité du couplage entre particules et éloigne ces dernières de la surface des molécules à détecter ce qui réduit l'exaltation du signal en comparaison avec les particules en contact direct. L'amplification moyenne obtenue par les SHINs est à peu près 5 à 6 fois plus faible que celle obtenue par exemple avec des particules d'Au sur des surfaces de Si [98, 99].
La reproductibilité et l'uniformité sont des défis encore importants dans la fabrication des points chauds pour la détection SERS. Malgré le grand potentiel des nanoparticules métalliques en solution, de nombreuses applications exigent des facteurs d'exaltation fortement reproductibles et une stabilité à long terme. Il est plus facile d'obtenir de telles caractéristiques avec des systèmes dans lesquels les nanoparticules sont immobilisées sur un substrat solide.

4.3 Nanoparticules métalliques sur des substrats solides

L'immobilisation des nanoparticules sur un substrat solide fournit un moyen permettant d'amener les nanoparticules à proximité les unes des autres. Une des méthodes consiste à fonctionnaliser le substrat pour ancrer des particules d'Au ou d'Ag [100, 101]. Dans cette approche, les substrats de silice sont fonctionnalisés par silanisation avec du (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPMS) et les particules d'Au ou d'Ag sont préparées par la réduction respectivement de $HAuCl_4$ ou $AgNOl_3$ par le triacétate de sodium. Les substrats sont par la suite immergés dans les solutions colloïdales de nanoparticules métalliques qui viennent s'ancrer à la surface. O. Péron *et al.* ont utilisés de tels systèmes SERS à base de nanoparticules d'Au

ancrées sur une surface de Si pour détecter des "hydrocarbures aromatiques polycycliques" dans l'eau de mer artificielle [100]. La figure I.27.a montre la micrographie MEB d'un substrat après immersion dans une solution de nanoparticules d'Au. Cette image montre une distribution dense de nanoparticules dont la taille se situe entre 40 et 100 nm. La figure I.27.b montre les spectres Raman de molécules de naphtalène dans de l'eau de mer artificielle pour différentes concentrations de solution (de 0 à 10 ppm), déposées sur une surface de Si fonctionnalisée avec des nanoparticules d'Au. Une autre technique consiste à déposer des nanoparticules métalliques en solution colloïdale par séchage ou évaporation de solvant sur un substrat solide. L'attrait des substrats obtenus par cette méthode réside dans la variété de morphologies accessibles mais également dans la facilité du processus de fabrication. Cependant, le contrôle limité de la taille et de la forme des nanoparticules de même que de la distribution de ces paramètres n'en fait pas une méthode de choix pour des mesures SERS reproductibles [102].

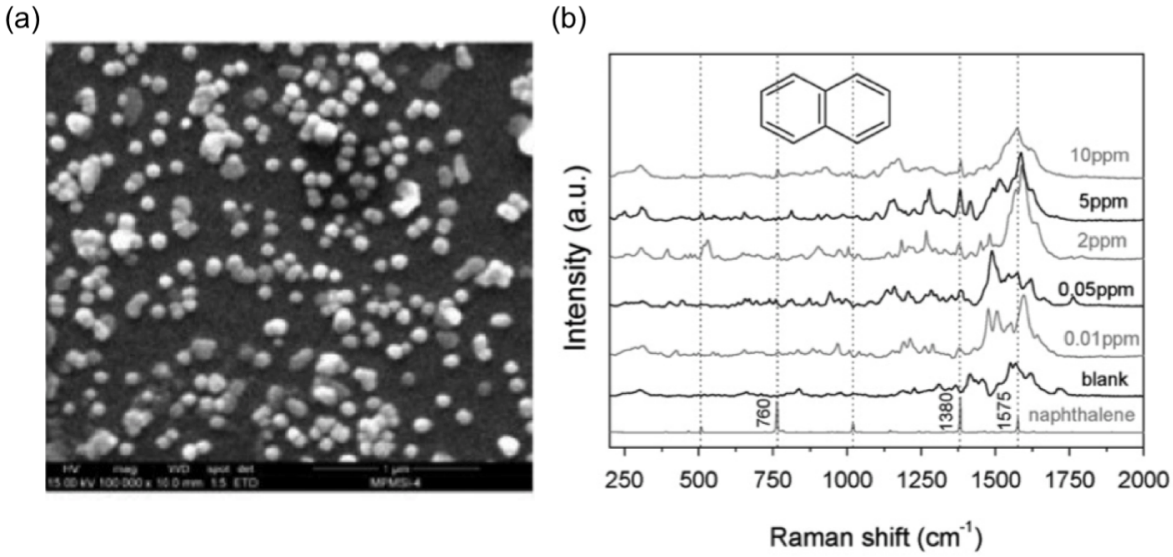

Figure I.27 – (a) Micrographie MEB de nanoparticules d'Au "ancrées" sur un substrat de silice fonctionnalisé par silanisation avec du MPMS et (b) spectres Raman de molécules de naphtalène dans de l'eau de mer artificielle pour différentes concentrations de solution (de 0 à 10 ppm) déposées sur la surface dont la micrographie MEB est présentée en (a), à la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 632{,}5$ nm. Images reproduites de la référence [100].

Des études récentes montrent que des nanoparticules non pas immobilisées mais implantées dans un milieu diélectrique représentent des substrats SERS efficaces [103–105]. Parmi les méthodes de fabrications de ces systèmes, on peut citer l'implantation ionique [106, 107] et laser [108] ou le traitement thermique de couches minces métalliques [109]. Récemment, Zhao *et al.* ont montré que des substrat SERS à base de nanoparticules d'Ag enterrées dans un substrat de silice via la méthode de la diffusion assistée par champ électrique présentent des facteurs d'exaltation de

l'ordre de 10^6 et permettent la détection de molécules de rhodamine 6G dans une solution de concentration 10^{-9} M (cf. figure I.28) [104].

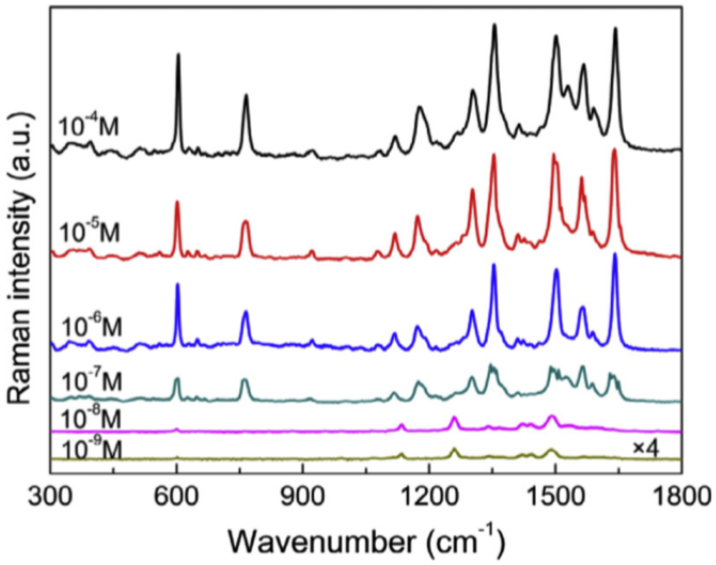

Figure I.28 – Spectres Raman de molécules de rhodamine 6G à plusieurs concentrations de solution, sur des substrats de silice avec des nanoparticules d'Ag enterrées, à la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 532$ nm. Image extraite de la référence [104].

Enfin, une approche qui permet de contrôler les différents paramètres critiques des nanoparticules sur des substrats solides, consiste à déposer ou faire croître des nanoparticules par dépôt physique en phase vapeur (PVD) sur des surfaces diélectriques ou semiconductrices. Ces dernières peuvent être préalablement nanostructurées, et ainsi servir de guide à la croissance des particules. Ranjan et Facsko ont ainsi rapporté l'élaboration de réseaux de nanoparticules d'Ag par PVD en incidence oblique sur des substrats de Si préalablement nanostructurés par faisceau d'ions basse énergie [110]. La figure I.29.a. montre une surface de Si gravée avec des ions Ar^+ d'énergie 500 eV à un angle d'incidence de 67° par rapport à la normale, conduisant à la formation de rides unidirectionnelles avec une période d'environ 35 nm. En utilisant cette surface comme guide de croissance, Ranjan et Facsko ont obtenu des particules d'Ag ellipsoïdales organisées sous la forme de chaînes reproduisant la période des rides sous-jacentes (cf. figure I.29.b). Ces systèmes ont été testés en tant que substrats SERS avec des molécules de rhodamine 6G et les spectres Raman obtenus sont présentés sur la figure I.29.c. On peut voir sur cette figure la dépendance de la réponse SERS à la polarisation du champ incident ainsi qu'à l'organisation des particules. Le même type d'approche a été utilisée par Zaccaria *et al.* pour la fabrication de nanoparticules d'Ag_xAu_{1-x} auto-organisées sur des surface facettées de LiF [46]. Les résultats de cette étude montrent qu'il existe une composition optimale pour laquelle la réponse

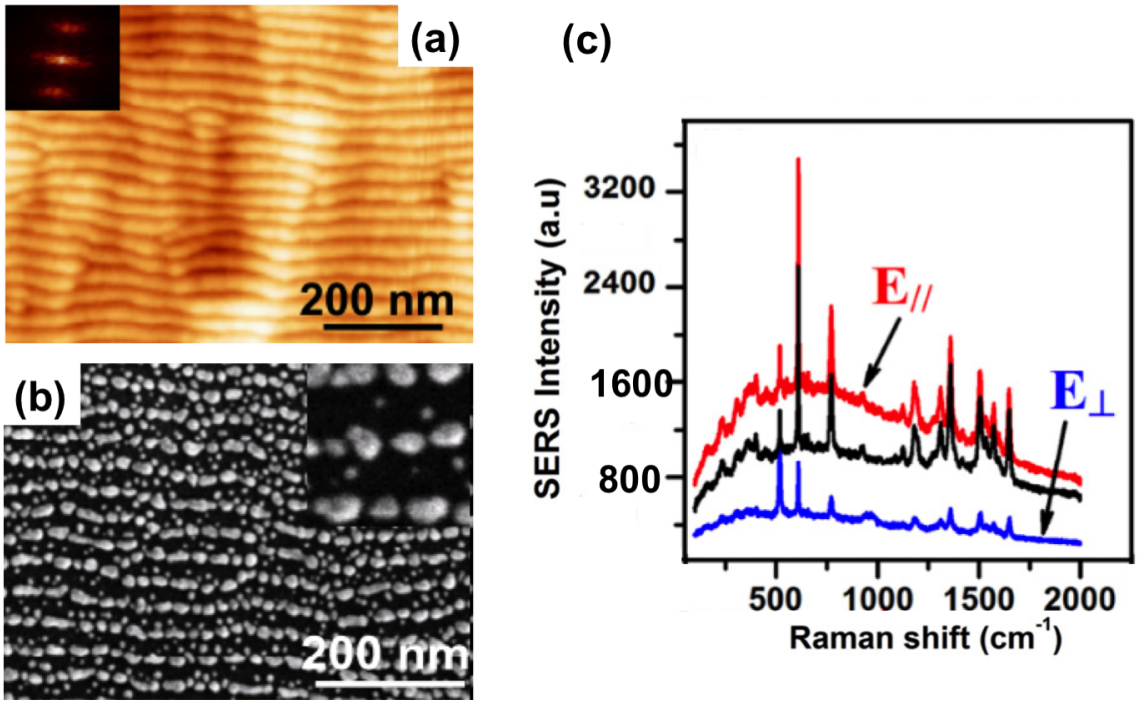

Figure I.29 – (a) Image AFM d'une surface de Si gravée avec des ions Ar^+ d'énergie 500 eV et de fluence 10^{17} cm^{-2} à un angle d'incidence de 67° par rapport à la normale. (b) Micrographie MEB d'un réseau de nanoparticules d'Ag déposées par PVD en incidence oblique (70° par rapport à la normale) sur la surface dont l'image AFM est présentée en (a). (c) Spectres Raman de molécules de rhodamine 6G adsorbées sur la surface dont l'image MEB est présentée en (b) (en rouge et en bleu) et sur une surface de Si recouverte avec des particules d'Ag non-organisées (en noir), à la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 532$ nm. Images extraites de la référence [110].

en SERS est maximisée (cf. figure I.30). Ces dernières années, différents travaux utilisant une approche semblable ont été publiés [46, 111–116]. De façon générale, ils mettent en évidence que cette méthode d'élaboration, simple et rapide, permet d'avoir des substrats SERS stables et homogènes avec une grande zone active et un contrôle précis des paramètres des nanoparticules qui les constituent, et notamment de la distance inter-particule dans la direction parallèle aux chaînes (dont dépend la densité de points chauds). Néanmoins, les particules n'étant pas recouvertes, ces substrats ne sont ni nettoyables ni réutilisables. D'autre part, dans la plupart des cas, l'excitation en Raman est limitée à une seule longueur d'onde, ce qui rend difficile voire discutable l'interprétation des résultats.

Dans ce contexte, des travaux préliminaires ont été réalisés par l'équipe Physique et Propriétés des Nanostructures de l'Institut Pprime dans le cadre de la thèse d'E. Vandenhecke sur des nanoparticules d'Ag enterrées dans une matrice d'alumine, sous forme d'assemblées organisées et désordonnées [117]. Les mesures SERS ont été effectuées avec des molécules de bipyridine

pour différentes longueurs d'onde excitatrices en collaboration avec B. Humbert de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. Les premiers résultats prometteurs obtenus montrent que les molécules de bipyridine adsorbées à proximité d'une assemblée de chaînes périodiques de nanoparticules d'Ag présentent une activité SERS nettement plus grande qu'une assemblée désordonnée de particules (cf. figure I.31.a). En outre, compte-tenu de la très forte décroissance du champ électromagnétique à travers la couche diélectrique de recouvrement, l'épaisseur de cette dernière est un paramètre critique à considérer (cf. figure I.31.b).

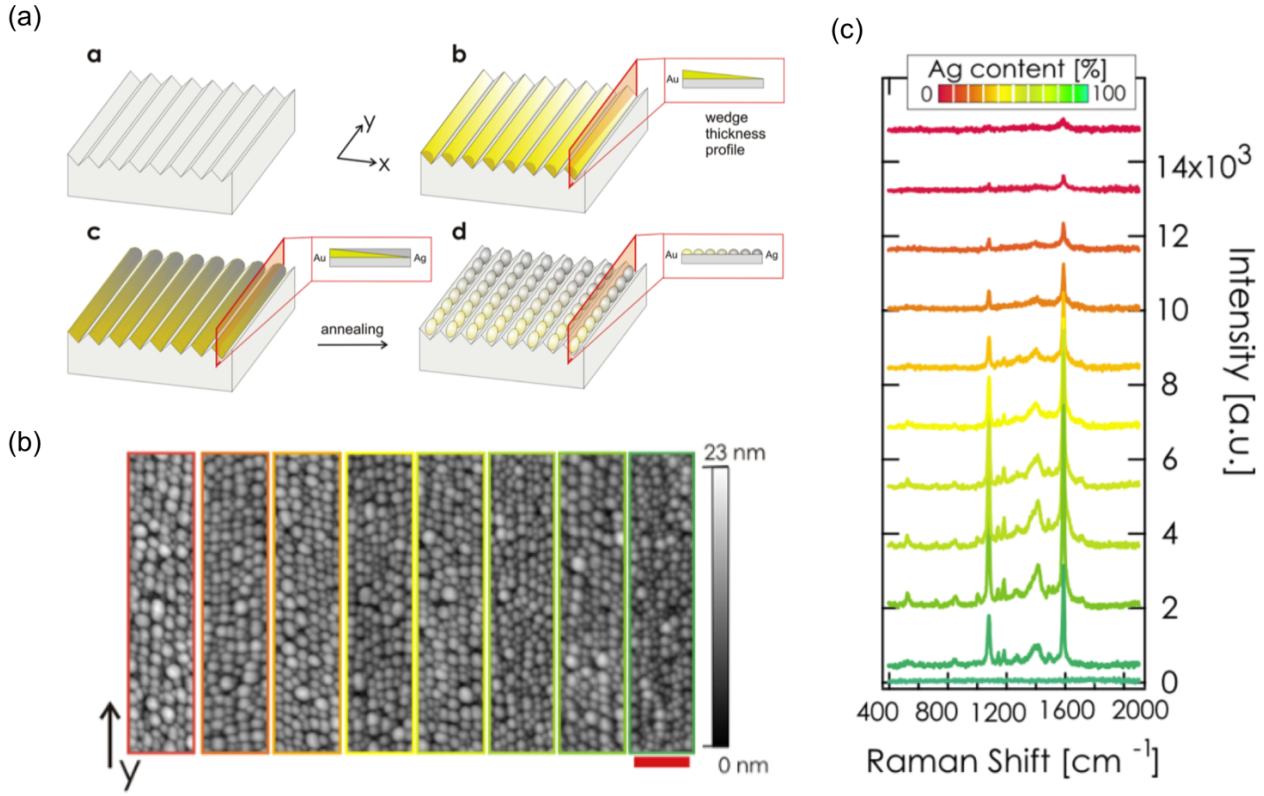

Figure I.30 – (a) Étapes de fabrication de nanoparticules d'Ag_xAu_{1-x} auto-organisées sur une surface facettée de LiF. L'utilisation d'un masque mobile pendant les dépôts successifs de l'Au (étape b) et de l'Ag (étape c) conduit à l'obtention d'un gradient de composition dans la direction y. (b) Images AFM du réseau de nanoparticules obtenu pour différentes composition (la barre d'échelle en rouge représente 50 nm). (c) Spectres Raman de molécules d'acide 4-mercaptobenzoïque obtenus pour différentes compositions, à la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 532$ nm. Les couleurs de spectres correspondent aux zones de la même couleur sur les images AFM en (b). Images reproduites de la référence [46].

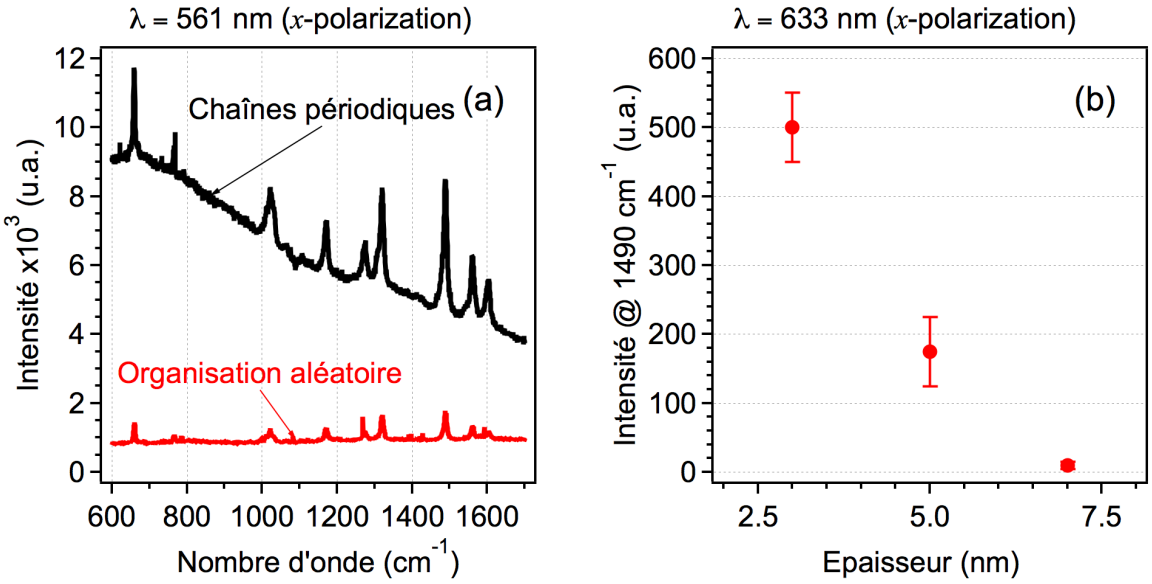

Figure I.31 – (a) Spectres Raman de molécules de bipyridine (concentration 10^{-6} M) adsorbées à proximité d'une assemblée isotrope et d'une assemblée organisée de nanoparticules d'Ag recouvertes par 5 nm de Si_3N_4. (b) Exaltation du signal Raman de la bipyridine à 1490 cm^{-1} en fonction de l'épaisseur de la couche de recouvrement dans le cas d'une assemblée organisée de nanoparticules d'Ag recouvertes d'Al_2O_3. Résultats extraits de la thèse d'E. Vandenhecke [117].

4.4 Substrats SERS commercialisés

Des progrès considérables ont été apportés dans le domaine de la photonique. Parallèlement, il y a eu des progrès considérables dans le domaine des nanosciences. Il n'est donc pas surprenant que cela ait conduit à la commercialisation d'un certain nombre de substrats SERS-actifs peu coûteux, compacts, et robustes. Malheureusement, la plupart des fournisseurs de ces substrats n'offrent que très peu de détails sur leurs méthodes de fabrication. Il existe également très peu d'informations sur la performance de ces substrats. *Real Time Analyzers* a été parmi les premières entreprises à proposer des substrats SERS-actifs présentant une durée de vie supérieure à un an [118]. Ceux-ci sont constitués de nanoparticules d'Ag dispersées au sein d'une matrice poreuse élaborée par voie sol-gel. De son côté, *Sigma-Aldrich* produit des nanoparticules d'Au revêtues de silice de 5 nm, 10 nm et 20 nm de diamètre [119] ainsi que des nanobâtonnets d'Au enrobés de silice, de 10 nm de diamètre [120]. *Horiba Scientific* propose des substrats SERS-actifs de 4×3 mm^2 ou 5×7 mm^2 recouverts de nanobâtonnets d'Au [121]. De même, *Ocean Optics* propose des substrats SERS constitués de nanofils d'Ag ou d'Au avec une zone active de forme carrée (4×4 mm^2) ou circulaire (diamètre 5 mm) (figure I.32) [122]. Notons que *Ato ID* commercialise des substrats SERS jetables [125]. Ces substrats sont

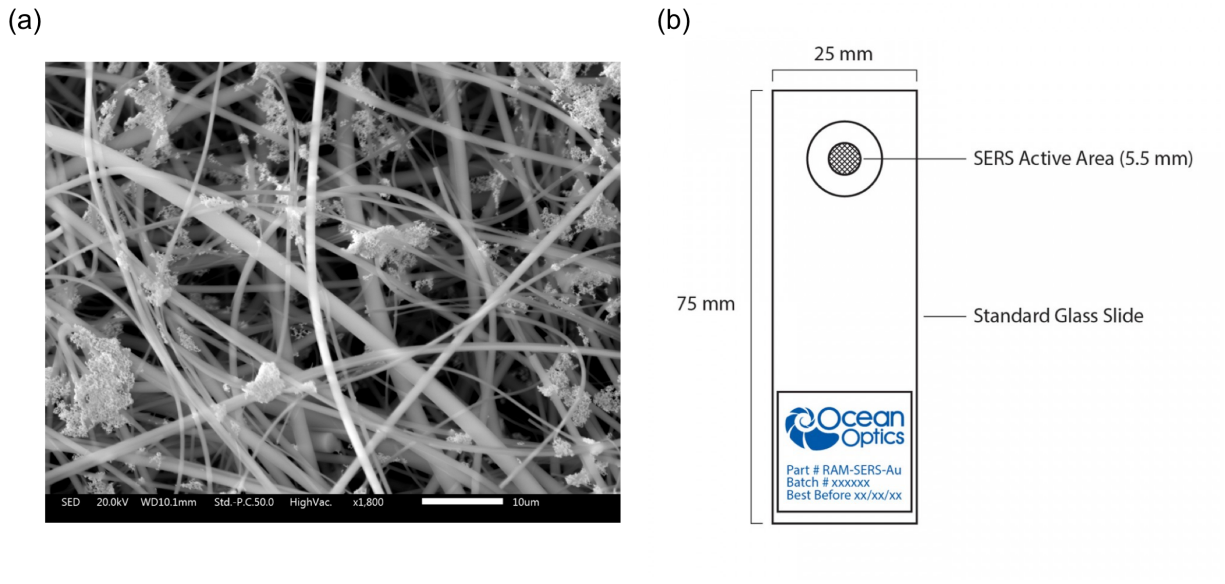

Figure I.32 – (a) Nanostructures d'Au élaborées sur un substrat en papier par *Ocean Optics* et (b) schéma d'un substrat SERS-actif commercialisé par *Ocean Optics* [122].

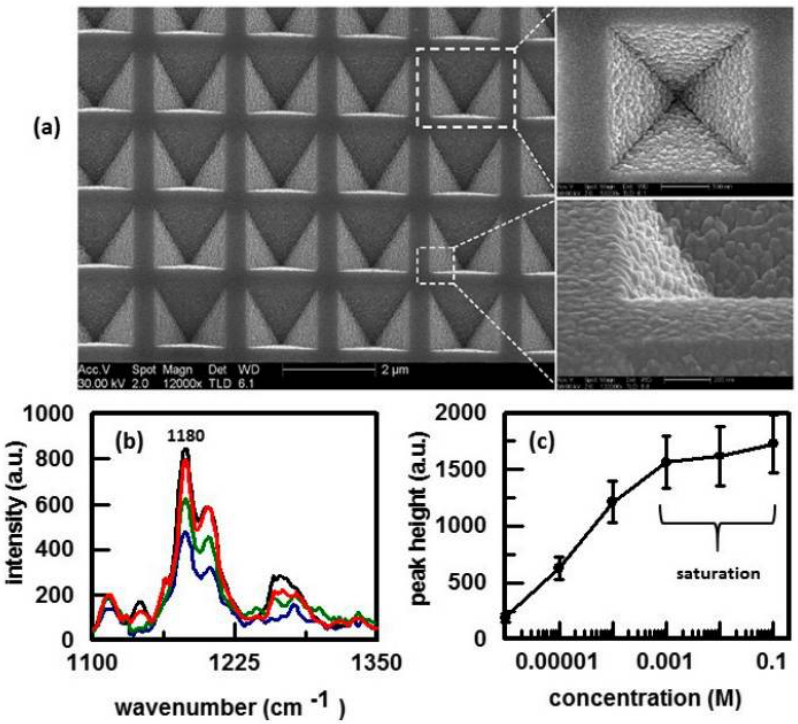

Figure I.33 – (a) Micrographies MEB de puits pyramidaux de Klarite® montrant la structure en or rugueuse [123]. (b) Spectres SERS de l'ibuprofène en fonction de sa concentration et (c) intensité de la raie à 1180 cm^{-1} en fonction de la concentration d'ibuprofène [124].

réactifs, par conséquent, ils doivent être stockés sous vide et ne sont utilisables que pendant deux mois après la date de fabrication. Enfin, *Mesophonics* a développé des substrats Klarite® constitués d'un réseau de puits pyramidaux gravés dans du silicium par lithographie [126, 127]. Les dimensions des puits sont calculées pour produire des plasmons localisés avec des propriétés idéales pour l'exaltation du signal SERS [123], la surface étant revêtue d'une couche d'Au pour la rendre active. La figure I.33.a montre des micrographies MEB obtenues pour un substrat Klarite® [123]. On constate que le revêtement d'Au est rugueux pour assurer une diffusion efficace [127]. L'uniformité de la surface assure de même la reproductibilité des mesures [124]. L'utilisation de substrats Klarite® pour quantifier des ingrédients pharmaceutiques actifs tels que l'ibuprofène a été rapportée dans la littérature [124, 127]. Les spectres SERS en fonction de la concentration d'ibuprofène, présentés sur la figure I.33.b, ont été obtenus en déposant une solution contenant de l'ibuprofène sur la partie active du substrat Klarite®. L'intensité de la raie à 1180 cm^{-1} en fonction de la concentration d'ibuprofène est représentée sur la figure I.33.c.

5 Conclusion

Les propriétés optiques remarquables des nanoparticules métalliques présentent l'un des aspects les plus intéressants de cette classe de matériaux. Ces propriétés ont été décrites au début de ce chapitre en se basant sur la notion de fonction diélectrique. Le phénomène de résonance plasmon, caractéristique de la réponse optique des particules métalliques (notamment de métaux nobles), ainsi que sa dépendance à un certain nombre de paramètres tels que l'environnement local, la nature du métal ou encore la morphologie des particules, permet d'envisager un certain nombre d'applications. Parmi celles-ci, la diffusion Raman exaltée de surface, connue sous la dénomination d'effet SERS, suscite un grand intérêt. Depuis sa découverte, l'effet SERS a été principalement utilisé pour sonder les réactions électrochimiques et l'adsorption des espèces moléculaires sur les surfaces métalliques. En raison de la spécificité de l'empreinte moléculaire détectée et de son potentiel de détection d'une molécule seule, l'effet SERS est devenu un outil attrayant pour la détection des molécules dans le domaine de l'analyse chimique. Aussi, le nombre de publications liées à cet effet a augmenté de façon exponentielle [128]. Parallèlement, les progrès réalisés dans le domaine de la photonique ont conduit au développement de systèmes Raman compacts, robustes et peu coûteux. Les substrats SERS-actifs ont été utilisés pour détecter des métaux lourds, des explosifs, des pesticides, des produits chimiques toxiques et des médicaments. Par conséquent, l'effet SERS a un grand avenir dans les domaines de la sécurité

intérieure, de la surveillance environnementale, de la détection des drogues et de la médecine légale criminelle. Cette exaltation du signal nécessite l'utilisation de systèmes bien spécifiques à base d'objets de taille nanométrique. Ces systèmes, dits "SERS-actifs", ont été détaillés dans la dernière partie de ce chapitre. Nous avons pu constater que selon des études récentes, il est possible d'obtenir des substrats SERS-actifs basés sur des surfaces nanostructurées ou sur des nanoparticules monométalliques ou bimétalliques stables, et ce par des voies chimiques ou physiques. Toutefois, la majeure partie de ces substrats SERS, étudiés ou commercialisés, est à usage unique. En effet, les particules ou surface sont bien souvent en contact direct avec les molécules à détecter (sous forme sèche ou en milieu liquide). Il paraît donc intéressant de développer des substrats SERS peu coûteux, robustes mais surtout réutilisables.

Références bibliographiques

[1] E. Wolf and M. Born. *Principles of Optics* (7th ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1999). 6, 7

[2] H. Fujiwara. *Principles of Spectroscopic Ellipsometry* (John Wiley & Sons, Ltd, 2007), p. 81. 7

[3] J. Toudert. *Croissance, nanostructure et réponse optique de films minces d'agrégats d'argent dans des matrices diélectriques.* Ph.D. thesis, Université de Poitiers (2005). 8

[4] M. Vollmer and U. Kreibig. *Optical properties of metal clusters.* Adv. Mater., **8**, (1996) p. 182. 8, 9

[5] A. Pinchuk, G. von Plessen, and U. Kreibig. *Influence of interband electronic transitions on the optical absorption in metallic nanoparticles.* J. Phys. D : Appl. Phys., **37**, (2004) p. 3133. 8

[6] A. Hilger, U. Kreibig, and A. Pinchuk. *Optical properties of metallic nanoparticles : influence of interface effects and interband transitions.* Surf. Sci, **557**, (2004) p. 269. 8, 10

[7] L. Genzel and U. Kreibig. *Optical absorption of small metal particles.* Surf. Sci., **156**, (1985) p. 678. 9

[8] B. D. Fernandes. *Étude des propriétés électroniques et vibrationnelles de nano-objets métalliques et hybrides par spectroscopie femtoseconde.* Ph.D. thesis, Université de Bordeaux (2015). 9, 13, 17

[9] R. A. Dynich and A. N. Ponyavina. *Effect of metallic nanoparticle sizes on the local field near their surface.* J. Appl. Spectrosc., **75**, (2008) p. 832. 10, 11

[10] L. Martínez, M. Díaz, E. Román, M. Ruano, P. L. D., and Y. Huttel. *Generation of Nanoparticles with Adjustable Size and Controlled Stoichiometry : Recent Advances.* Langmuir, **28**, (2012) p. 11241. 10

[11] S. Nelson, K. Johnston, and S. Yee. *High sensitivity surface plasmon resonance sensor based on phase detection.* Sens. Actuator, **35**, (1996) p. 187. 10

[12] J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz. *Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles.* Nano Lett., **3**, (2003) p. 485. 10

[13] Y. H. Lee, H. Chen, Q.-H. Xu, and J. Wang. *Refractive Index Sensitivities of Noble Metal Nanocrystals : The Effects of Multipolar Plasmon Resonances and the Metal Type.* J. Phys. Chem. C, **115**, (2011) p. 7997. 10

[14] S. Bakhti. *Étude théorique des résonances plamon de nanostructure métalliques et leur inscription lithographique par Microscopie à Force Atomique.* Ph.D. thesis, Université Jean Monnet de Saint-Etienne (2014). 11

[15] D. Rioux. *Synthèse et modélisation des propriétés optiques de nanoparticules d'alliage or-argent et leur application en imagerie hyperspectrale.* Ph.D. thesis, École polytechnique de Montréal (2015). 11

[16] A. Lalisse, G. Tessier, J. Plain, and G. Baffou. *Quantifying the Efficiency of Plasmonic Materials for Near-Field Enhancement and Photothermal Conversion.* J. Phys. Chem. C, **119**, (2015) p. 25518. 11, 17, 18

[17] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz. *Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles.* J. Phys. Chem, **116**, (2002) p. 6755. 12

[18] C. Noguez. *Surface Plasmons on Metal Nanoparticles : The Influence of Shape and Physical Environment.* J. Phys. Chem. C, **111**, (2007) p. 3806. 12

[19] S. Link and M. A. El-Sayed. *Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles.* J. Phys. Chem. B, **103**, (1999) p. 4212. 12

[20] S. Viarbitskaya, A. Teulle, A. Cuche, J. Sharma, C. Girard, E. Dujardin, and A. Arbouet. *Morphology-induced redistribution of surface plasmon modes in two-dimensional crystalline gold platelets.* Appl. Phys. Lett., **103**, (2013) p. 131112. 13, 14

[21] M. Lamy De La Chapelle. *Nanoparticules métalliques.* Photoniques, (2013) p. 31. 12, 15

[22] J. Chen, Y. Zeng, X. Xu, X. Chen, Z. Zhou, P. Shi, Z. Yi, X. Ye, S. Xiao, and Y. Yi. *Plasmonic Absorption Enhancement in Elliptical Graphene Arrays.* Nanomaterials, **8**, (2018) p. 175. 14

[23] S. A. Maier. *Plasmonic : Fundamentals and Applications* (Springer US, 2007). 14

[24] 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 Lett., **7**, (2007) p. 2080.

[25] K.-H. Su, Q.-H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz. *Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles.* Nano Lett., **3**, (2003) p. 1087. 14

[26] E. J. Smythe, E. Cubukcu, and F. Capasso. *Optical properties of surface plasmon resonances of coupled metallic nanorods.* Opt. Express, **15**, (2007) p. 7439. 14, 16, 17

[27] X. Zhang, Y. L. Chen, R.-S. Liu, and D. P. Tsai. *Plasmonic photocatalysis.* Rep. Prog. Phys., **76**, (2013) p. 046401. 15

[28] S. A. Maier, P. G. Kik, and H. A. Atwater. *Observation of coupled plasmon-polariton modes in Au nanoparticle chain waveguides of different lengths : Estimation of waveguide loss.* Appl. Phys. Lett., **81**, (2002) p. 1714. 15

[29] J. Zhang and L. Zhang. *Nanostructures for surface plasmons.* Adv. Opt. Photonics, **4**, (2012) p. 157. 17

[30] 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.* Chem. Soc. Rev., **35**, (2006) p. 209. 17

[31] C. Wang, S. Peng, R. Chan, and S. Sun. *Synthesis of AuAg Alloy Nanoparticles from Core/Shell Structure Ag/Au.* Small, **5**, (2009) p. 567. 18

[32] S. Adichtchev, S. Sirotkin, G. Bachelier, L. Saviot, S. Etienne, B. Stephanidis, E. Duval, and A. Mermet. *High-order vibration modes of bimetallic Ag-Au nanoparticles embedded in glass.* Phys. Rev. B, **79**, (2009) p. 201402. 18

[33] C. M. Cobley and Y. Xia. *Engineering the Properties of Metal Nanostructures via Galvanic Replacement Reactions.* Mater. Sci. Eng. R, **70**, (2010) p. 44. 18

[34] S. Duan and R. Wang. *Bimetallic nanostructures with magnetic and noble metals and their physicochemical applications.* Prog. Nat. Sci. Mater. Int., **23**, (2013) p. 113. 18

[35] A. Kuzma, M. Weis, M. Daricek, J. Uhrik, F. Horinek, M. Donoval, F. Uherek, and D. Donoval. *Plasmonic properties of Au-Ag nanoparticles : Distinctiveness of metal arrangements by optical study.* J. Appl. Phys., **115**, (2014) p. 053517. 18, 19

[36] J.-H. Liu, A.-Q. Wang, Y.-S. Chi, H.-P. Lin, and C.-Y. Mou. *Synergistic Effect in an Au-Ag Alloy Nanocatalyst : CO Oxidation.* J. Phys. Chem. B, **109**, (2005) p. 40. 18

[37] J. Sancho-Parramon, V. Janicki, M. Lončarić, H. Zorc, P. Dubček, and S. Bernstorff. *Optical and structural properties of Au-Ag islands films for a plasmonic applications.* Appl. Phys. A, **103**, (2011) p. 745.

[38] O. Peña-Rodríguez, M. Caro, A. Rivera, J. Olivares, J. M. Perlado, and A. Caro. *Optical properties of Au-Ag alloys : An ellipsometric study.* Opt. Mater. Express, **4**, (2014) p. 403. 19

[39] M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, J. L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux, and P. Mélinon. *Optical properties of (Au_xAg_{1-x}) clusters embedded in alumina : Evolution with size and stoichiometry.* Phys. Rev. B, **64**, (2001) p. 085407. 18

[40] C. Wang, J. Fang, Y. Jin, and M. Cheng. *Fabrication and surface-enhanced Raman scattering (SERS) of Ag/Au bimetallic films on Si substrates.* Appl. Surf. Sci., (2011) p. 1144. 19, 25

[41] H. Liu, L. Zhang, X. Lang, Y. Yamaguchi, H. Iwasaki, Y. Inouye, Q. Xue, and M. Chen. *Single molecule detection from a large-scale SERS-active $Au_{79}Ag_{21}$ substrate.* Scientific Rep., **1**, (2011) p. 112.

[42] C. Gao, Y. Hu, M. Wang, M. Chi, and Y. Yin. *Fully Alloyed Ag/Au Nanospheres : Combining the Plasmonic Property of Ag with the Stability of Au.* J. Am. Chem. Soc., **136**, (2014) p. 7474. 19

[43] M. Fan, F.-J. Lai, H.-L. Chou, W.-T. Lu, B.-J. Hwang, and A. G. Brolo. *Surface-enhanced Raman scattering (SERS) from Au :Ag bimetallic nanoparticles : the effect of the molecular probe.* Chem. Sci., **4**, (2013) p. 509.

[44] M. Y. Khaywah, S. Jradi, G. Louarn, Y. Lacroute, J. Toufaily, T. Hamieh, and P.-M. Adam. *Ultrastable, Uniform, Reproducible, and Highly Sensitive Bimetallic Nanoparticles as Reliable Large Scale SERS Substrates.* J. Phys. Chem. C, **119**, (2015) p. 26091.

[45] C. Zhang, S. Z. Jiang, C. Yang, C. H. Li, Y. Y. Huo, X. Y. Liu, A. H. Liu, Q. Wei, S. S. Gao, X. G. Gao, and B. Y. Mana. *Gold@silver bimetal nanoparticles/pyramidal silicon 3D substrate with high reproducibility for high-performance SERS.* Scientific Rep., **6**, (2016) p. 25243.

[46] R. P. Zaccaria, F. Bisio, G. Das, G. Maidecchi, M. Caminale, C. D. Vu, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, A. Toma, and M. Canepa. *Plasmonic Color-Graded Nanosystems with Achromatic Subwavelength Architectures for Light Filtering and Advanced SERS Detection.* ACS Appl. Mater. Interfaces, **8**, (2016) p. 8024. 19, 34, 35, 36

[47] A. Smekal. *Zur Quantentheorie der Dispersion.* Sci. Nat., **11**, (1923) p. 873. 20

[48] C. Raman and K. Krishnan. *A New Type of Secondary Radiation.* Nature, **121**, (1928) p. 501. 20

[49] P. L. Pogame. *Analyses de lichens par spectrométrie de masse : déréplication et histo-localisation.* Ph.D. thesis, Université Paris-Sud 11 (2016). 21

[50] H. Ferjani. *Synthèse, études structurales et caractérisations physico-chimiques de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques basés sur les chlorobismuthates(III).* Ph.D. thesis, Université de Tunis El-Manar (2014). 22

[51] E. Abbe. *Archiv für Mikroskopische Anatomie.* Berlin, J. Springer, **9**, (1873) p. 413. 22

[52] L. Rayleigh. *Investigations in optics, with special reference to the spectroscope.* Philos. Mag., **8**, (1879) p. 261. 22

[53] R. Aroca. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy* (John Wiley & Sons, 2007). 23

[54] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. Mcquillan. *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode.* Chem. Phys. Lett., **26**, (1974) p. 163. 23

[55] M. G. Albrecht and J.A.Creighton. *Anomalous intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode.* J. Am. Chem. Soc., **99**, (1977) p. 5212. 23

[56] D. L. Jeanmaire and R. P. V. Duyne. *Surface Raman spectroelectrochemistry : Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode.* J. Electroanal. Chem., **84**, (1977) p. 1. 23

[57] M. Moskovits. *Surface roughness and the Enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbes on metals.* J. Chem. Phys., **69**, (1978) p. 4159. 23

[58] J. Billmann and A. Otto. *Enhanced Raman effect from cyanide adsorbed on a silver electrode.* Surf. Sci., **92**, (1980) p. 153. 23

[59] R. M. Stockle, Y. D. Suh, V. Deckert, and R. Zenobi. *Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy.* Chem. Phys. Lett., **318**, (2000) p. 131. 24

[60] F. J. Garcia-Vidai and J. B. Pendry. *Electromagnetic interactions with rough metal surfaces.* Prog. Surf. Sci., **50**, (1995) p. 55. 24

[61] G. C. Schatz and R. P. V. Duyne. *In Handbook of vibrational Spectroscopy* (J. M. Chalmers and P. R. Griffiths, 2002). 24

[62] T. M. Cotton, R.A.Uphaus, and D. Mobius. *Distance dependence of surface-enhanced resonance Raman enhancement in Langmuir-Blodgett dye multilayers.* J. Phys. Chem, **90**, (1986) p. 6071. 24

[63] H. Xu, J. Aizpurua, M. Kall, and P. Apell. *Electromagnetic contributions to single molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering.* Phys. Rev. E, **62**, (2000) p. 4318. 24, 25

[64] A. Otto. *The "Chemical" electronic contribution to surface-enhanced Raman scattering.* J. Raman Spectrosc., **36**, (2005) p. 497. 24, 25

[65] P. Olk, J. Renger, T. Hartling, M. T. Wenzel, and L. M. Eng. *Two particle enhanced nano raman microscopy and spectroscopy.* Nano Lett., **7**, (2007) p. 1736. 24

[66] C. M. D. Graham and W. E. Smith. *Comparison of resonant and non resonant conditions on the concentration dependence of surface enhanced raman scattering from a dye adsorbed on silver colloid.* J. Phys. Chem. B, **106**, (2002) p. 5408. 25

[67] A. Rupérez, R. Montes, and J. Laserna. *Identification of sitimulant drugs by surface-enhanced Raman spectrometry on colloidal silver.* Vib. Spectrosc., **2**, (1991) p. 145. 25

[68] I. Nabiev, A. Baranov, I. Chourpa, A. Beljebbar, G. D. Sockalingum, and M. Manfait. *Does Adsorption on the Surface of a Silver Colloid Perturb Drug/DNA Interactions ? Comparative SERS, FT-SERS, and Resonance Raman Study of Mitoxantrone and Its Derivatives.* J. Phys. Chem, **99**, (1995) p. 1608. 25

[69] O. Lyandres, N. C. Shah, C. R. Yonzon, J. T. Walsh, M. R. Glucksberg, and R. P. V. Duyne. *Real-Time Glucose Sensing by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy in Bovine Plasma Facilitated by a Mixed Decanethiol/Mercaptohexanol Partition Layer.* Anal. Chem., **77**, (2005) p. 6134. 25

[70] X. Zhang, M. A. Young, O. Lyandres, and R. P. V. Duyne. *Rapid Detection of an Anthrax Biomarker by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy.* J. Am. Chem. Soc., **127**, (2005) p. 4484. 25

[71] B. H. Nguyen, V. H. Nguyen, and H. N. Tran. *Rich variety of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy.* Adv. Nat. Sci. : Nanosci. Nanotechnol., **7**, (2016) p. 033001. 25

[72] Y. Rao, Q. Chen, F. Kong, J. Dong, and W. Qian. *3D ordered gold nanoshell composite array as sensitive SERS nanosensor for detecting l-DOPA and tyrosinase activity.* Anal. Methods. 25

[73] H. Syed, G. K. Podagatlapalli, M. Mohiddon, and V. R. Soma. *SERS studies of explosive molecules with diverse copper nanostructures fabricated using ultrafast laser ablation.* Adv. Mater. Lett, **6**, (2015) p. 1073. 26

[74] Y. Han, X. L. Jiang, T. Wei, H.-L. Tsai, and H. Xiao. *Surface enhanced Raman scattering silica substrate fast fabrication by femtosecond laser pulses.* Appl. Phys. A, **97**, (2009) p. 721.

[75] C.-H. Lin, L. Jiang, Y.-H. Chai, H. Xiao, S.-J. Chen, and H.-L. Tsai. *One-step fabrication of nanostructures by femtosecond laser for surface-enhanced Raman scattering.* Opt. Express, **17**, (2009) p. 21581.

[76] Z. Zhu, Z. Yan, P. Zhan, and Z. Wang. *Large-area surface-enhanced Raman scattering-active substrates fabricated by femtosecond laser ablation.* Science China Physics, Mechanics and Astronomy, **56**, (2013) p. 1806. 26

[77] E. D. Diebold, N. H. Mack, S. K. Doorn, and E. Mazur. *Femtosecond Laser-Nanostructured Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering.* Langmuir, **25**, (2009) p. 1790. 26

[78] J. Yang, J. Li, Z. Du, Q. Gong, J. Teng, and M. Honga. *Laser Hybrid Micro/nano-structuring of Si Surfaces in Air and its Applications for SERS Detection.* Scientific Rep., **4**, (2014) p. 6657. 26

[79] M. Kahl, E. Voges, S. Kostrewa, C. Viets, and W. Hill. *Periodically structured metallic substrates for SERS.* Sens. Actuator B, **51**, (1998) p. 285. 27

[80] M. A. De Jesús, K. S. Giesfeldt, J. M. Oran, N. A. Abu-Hatab, N. V. Lavrik, and M. J. Sepaniak. *Nanofabrication of Densely Packed Metal-Polymer Arrays for Surface-Enhanced Raman Spectrometry.* Appl. Spectrosc., **59**, (2005) p. 1501.

[81] J. M. Oran, R. J. Hinde, N. A. Hatab, S. T. Retterer, and M. J. Sepaniak. *Nanofabricated periodic arrays of silver elliptical discs as SERS substrates.* J. Raman Spectrosc., **39**, (2008) p. 1811.

[82] N. A. Cinel, S. Cakmakyapan, S. Butun, G. Ertas, and E. Ozbay. *E-Beam lithography designed substrates for surface enhanced Raman spectroscopy.* Photonics Nanostructures : Fundam. Appl., **5**, (2015) p. 109. 27

[83] W. Yue, Z. Wang, Y. Yang, L. Chen, A. Syed, K. Wong, and X. Wang. *Electron-beam lithography of gold nanostructures for surface-enhanced Raman scattering.* J. Micromechanics Microengineering, **22**, (2012) p. 125007. 27

[84] L. Petti, R. Capasso, M. Rippa, M. Pannico, P. L. Manna, G. Peluso, A. Calarco, E. Bobeico, and P. Musto. *A plasmonic nanostructure fabricated by electron beam lithography as a sensitive and highly homogeneous SERS substrate for bio-sensing applications.* Vib. Spectrosc., **82**, (2016) p. 22. 28

[85] J. Nedderson, G. Chumanov, and T. Cotton. *Laser Ablation of Metals : A New Method for Preparing SERS Active Colloids.* Appl. Spectrosc., **47**, (1993) p. 1959. 28

[86] M. Vinod and K. Gopchandran. *Au, Ag and Au :Ag colloidal nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation as SERS substrates.* Prog. Nat. Sci., **24**, (2014) p. 569. 28, 30, 31

[87] G. M. Herrera, A. C. Padilla, and S. P. Hernandez-Rivera. *Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Studies of Gold and Silver Nanoparticles Prepared by Laser Ablation.* Nanomaterials, **3**, (2013) p. 158. 29

[88] F. Tian, F. Bonnier, A. Casey, A. E. Shanahan, and H. J. Byrne. *Surface enhanced Raman scattering with gold nanoparticles : effect of particle shape.* Anal. Methods, **6**, (2014) p. 9116. 29, 30

[89] N. D. Israelsen, C. Hanson, and E. Vargis. *Nanoparticle Properties and Synthesis Effects on Surface-Enhanced Raman Scattering Enhancement Factor : An Introduction.* Sci. World J., **2015**, (2015) p. 124582. 29, 30

[90] R. Stiufiuc, C. Lacovita, C. M. Lucaciu, G. Stiufiuc, A. G. Dutu, C. Braescu, and N. Leopold. *SERS-active silver colloids prepared by reduction of silver nitrate with short-chain polyethylene glycol.* Nanoscale Res. Lett., **8**, (2013) p. 47. 29

[91] F. Benz, R. Chikkaraddy, A. Salmon, H. Ohadi, B. de Nijs, J. Mertens, C. Carnegie, R. W. Bowman, and J. J. Baumberg. *SERS of Individual Nanoparticles on a Mirror : Size Does Matter, but so Does Shape.* J. Phys. Chem. Lett., **7**, (2016) p. 2264. 30

[92] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, and Y. Xia. *Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures : The Case of Silver.* Chem. Eur. J., **11**, (2005) p. 454. 30

[93] D. Jimenez de Aberasturi, A. B. Serrano-Montes, J. Langer, M. Henriksen-Lacey, W. J. Parak, and L. M. Liz-Marzán. *Surface Enhanced Raman Scattering Encoded Gold Nanostars for Multiplexed Cell Discrimination.* Chem. Mater., **28**, (2016) p. 6779. 30

[94] J. F. Sànchez-Ramírez, U. Pal, L. Nolasco-Hernández, J. Mendoza-Álvarez, and J. A. Pescador-Rojas. *Synthesis and Optical Properties of Au-Ag Alloy Nanoclusters with Controlled Composition.* J. Nanomater., **2008**, (2008) p. 620412. 30

[95] R. Kuladeep, L. Jyothi, K. S. Alee, K. L. N. Deepak, and D. N. Rao. *Laser-assisted synthesis of Au-Ag alloy nanoparticles with tunable surface plasmon resonance frequency.* Opt. Mater. Express, **2**, (2012) p. 161.

[96] M. Cortie and A. McDonagh. *Synthesis and Optical Properties of Hybrid and Alloy Plasmonic Nanoparticles.* Chem. Rev., **111**, (2011) p. 3713. 30

[97] P. A. Mosier-Boss. *Review of SERS Substrates for Chemical Sensing.* Nanomaterials, **7**, (2017) p. 142. 31

[98] J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, D. Y. Wu, B. Ren, Z. L. Wang, and Z. Q. Tian. *Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy.* Nature, **464**, (2010) p. 392. 31, 32

[99] D. Graham. *The Next Generation of Advanced Spectroscopy : Surface Enhanced Raman Scattering from Metal Nanoparticles.* Angew. Chem. Int. Ed., **49**, (2010) p. 9325. 32

[100] O. Péron, E. Rinnert, M. Lehaitre, P. Crassous, and C. Compére. *Detection of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds in artificial sea-water using surface-enhanced Raman scattering (SERS).* Talanta, **79**, (2009) p. 199. 32, 33

[101] M. Fan, G. F. Andrade, and A. G. Brolo. *A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry.* Anal. Chim. Acta, **693**, (2011) p. 7. 32

[102] M. Gómez and M. Lazzari. *Reliable and cheap SERS active substrates.* Materials Today, **17**, (2014) p. 358. 33

[103] J. Prakash, R. Harris, and H. Swart. *Embedded plasmonic nanostructures : synthesis, fundamental aspects and their surface enhanced Raman scattering applications.* Int. Rev. Phys. Chem., **35**, (2016) p. 353. 33

[104] J. Zhao, J. Lin, W. Zhang, H. Wei, and Y. Chen. *SERS-active Ag nanoparticles embedded in glass prepared by a two-step electric field-assisted diffusion.* Optical Materials, **39**, (2015) p. 97. 34

[105] P. Manikandan, D. Manikandan, E. Manikandan, and A. C. Ferdinand. *Surface enhanced Raman scattering (SERS) of silver ions embedded nanocomposite glass.* Spectroc. Acta A, **124**, (2014) p. 203. 33

[106] J. Prakash, J. Pivin, and H. Swart. *Noble metal nanoparticles embedding into polymeric materials : From fundamentals to applications.* Adv. Colloid Interface Sci., **226**, (2015) p. 187. 33

[107] R. Carles, M. Bayle, and C. Bonafos. *Plasmon-enhanced scattering and charge transfer in few-layer graphene interacting with buried printed 2D-pattern of silver nanoparticles.* Nanotechnology, **29**, (2018) p. 175301. 33

[108] S. J. Henley, M. J. Beliatis, V. Stolojan, and S. R. P. Silva. *Laser implantation of plasmonic nanostructures into glass.* Nanoscale, **5**, (2013) p. 1054. 33

[109] M. T. Yaseen, M. Chen, and Y.-C. Chang. *Partially embedded gold nanoislands in a glass substrate for SERS applications.* RSC Adv., **4**, (2014) p. 55247. 33

[110] M. Ranjan and S. Facsko. *Anisotropic surface enhanced Raman scattering in nanoparticle and nanowire arrays.* Nanotechnology, **23**, (2012) p. 485307. 34, 35

[111] B. Fazio, C. D'Andrea, F. Bonaccorso, A. Irrera, G. Calogero, C. Vasi, P. G. Gucciardi, M. Allegrini, A. Toma, D. Chiappe, C. Martella, and F. B. de Mongeot. *Re-radiation Enhancement in Polarized Surface-Enhanced Resonant Raman Scattering of Randomly Oriented Molecules on Self-Organized Gold Nanowires.* ACS Nano, **5**, (2011) p. 5945. 35

[112] C. D'Andrea, B. Fazio, P. G. Gucciardi, M. C. Giordano, C. Martella, D. Chiappe, A. Toma, F. B. de Mongeot, F. Tantussi, P. Vasanthakumar, F. Fuso, and M. Allegrini. *SERS Enhancement and Field Confinement in Nanosensors Based on Self-Organized Gold Nanowires Produced by Ion-Beam Sputtering.* J. Phys. Chem. C, **118**, (2014) p. 8571.

[113] M. Bhatnagar, M. Ranjan, and S. Mukherjee. *Silver nanoparticles on GaSb nanodots : a LSPR-boosted binary platform for broadband light harvesting and SERS.* J. Nanopart. Res., **17**, (2015) p. 100.

[114] D. Gkogkou, B. Schreiber, T. Shaykhutdinov, H. K. Ly, U. Kuhlmann, U. Gernert, S. Facsko, P. Hildebrandt, N. Esser, K. Hinrichs, I. M. Weidinger, and T. W. H. Oates. *Polarization- and Wavelength-Dependent Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Using Optically Anisotropic Rippled Substrates for Sensing.* ACS Sensors, **1**, (2016) pp. 318–323.

[115] E. Rezvani, O. Ualibek, B. Bulfin, G. Sugurbekova, G. S. Duesberg, and I. Shvets. *Fabrication of self-organized precisely tunable plasmonic SERS substrates via glancing angle deposition.* Phys. Status Solidi (a), **214**, (2017) p. 1700088.

[116] Q. Jia, X. Ou, M. Langer, B. Schreiber, J. Grenzer, P. F. Siles, R. D. Rodriguez, K. Huang, Y. Yuan, A. Heidarian, R. Hübner, T. You, W. Yu, K. Lenz, J. Lindner, X. Wang, and S. Facsko. *Ultra-dense planar metallic nanowire arrays with extremely large anisotropic optical and magnetic properties.* Nano Res., (2017) p. 1. 35

[117] E. Vandenhecke. *Nanostructuration de surface diélectriques par pulvérisation ionique pour guider la croissance de nanoparticules métalliques.* Ph.D. thesis, Université de Poitiers (2014). 35, 37

[118] *Real-Time Analyzers.* http ://rta.biz/products/sers-products/. 37

[119] *Sigma-Aldrich Gold Nanoparticles and Nanorods, 10 nm Diameter, Silica Coated, Dispersion in Water.* http ://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/. 37

[120] *Sigma-Aldrich Gold Nanorods, 10 nm Diameter, Silica Coated, Dispersion in Water.* http ://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/747998 ?lang=en&region=US. 37

[121] *Horiba Scientific.* https ://www.horiba.com/us/en/scientific/products/raman-spectroscopy/accessories/sers-substrates/. 37

[122] *Ocean Optics.* https ://oceanoptics.com/product/sers/. 37, 38

[123] K. Faulds, A. Hernandez-Santana, and W. E. Smith. *The inorganic chemistry of surface enhanced Raman scattering (SERS).* In *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds : Techniques, Materials and Applications*, volume 41 (The Royal Society of Chemistry, 2010), p. 1. 38, 39

[124] E. Smith, G. McNay, A. McInroy, and K. Fitchett. *New Developments in SERS for the Pharmaceutical Industry.* www.iptonline.com/articles/public/RenishawDiagnostics.pdf. 38, 39

[125] *Ato ID.* http ://www.atoid.com/shop/. 37

[126] *Mesophotonics.* http ://www.mesophotonics.com/sers-central/index.html. 39

[127] G. McNay, D. Eustace, W. E. Smith, K. Faulds, and D. Graham. *Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) and Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering (SERRS) : A Review of Applications.* Appl. Spectrosc., **65**, (2011) p. 825. 39

[128] B. Sharma, R. R. Frontiera, A.-I. Henry, E. Ringe, and R. P. V. Duyne. *SERS : Materials, applications, and the future.* Mater. Today, **15**, (2012) p. 16. 39

Chapitre II

Propriétés optiques d'alliages Ag_xAu_{1-x}

Sommaire

1 **Introduction** 53

2 **Choix de la matrice et des métaux** 54

3 **Extraction des indices optiques d'alliages Ag_xAu_{1-x}** 55

4 **Étude des propriétés optiques de nanoparticules d'alliage Ag_xAu_{1-x} par modélisation FDTD** 60

5 **Conclusion** 64

Références bibliographiques 65

1 Introduction

L'interaction d'une nanoparticule de métal noble avec une lumière incidente de longueur d'onde spécifique induit, comme détaillé dans le chapitre précédent, une résonance de plasmon de surface localisé. Une des propriétés relative à cette résonance plasmon est d'amplifier le champ électrique au voisinage de la nanoparticule. La longueur d'onde de la résonance ainsi que l'amplification du champ dépendent de la morphologie (forme et taille) et de la composition de la nanoparticule ainsi que de l'indice de réfraction du milieu environnant [1]. Alors que les propriétés optiques en champ lointain des nanoparticules Ag_xAu_{1-x} préparées par diverses méthodes chimiques [2–4] et physiques [5–10] sont largement documentées, les propriétés en champ proche ont été peu étudiées jusqu'à maintenant [11, 12].

L'objectif de ce chapitre est de comparer numériquement, par la méthode de calcul des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) (cf. Annexe A.7), les propriétés optiques en champ proche et en champ lointain de nanoparticules d'alliage Ag_xAu_{1-x} noyées dans une matrice d'alumine avec celles de nanoparticules de métaux purs (Ag et Au). Une attention

particulière est accordée à l'influence de la composition des nanoparticules sur l'amplification du champ et la position spectrale de la résonance de plasmon de surface. Le choix de la matrice et des métaux est abordé en premier afin de contextualiser la présente étude. L'extraction et l'étude des indices optiques de films minces d'alliage Ag_xAu_{1-x} sont présentées dans une deuxième partie détaillant notamment l'élaboration des échantillons caractérisés par ellipsométrie spectroscopique. Enfin, les propriétés optiques des nanoparticules d'alliage sont étudiées, par FDTD, en utilisant les données extraites par ellipsométrie. Ces calculs ont été effectués en collaboration avec Alexandre Fafin [13].

2 Choix de la matrice et des métaux

Les échantillons étudiés pendant ces travaux sont sous la forme d'une matrice d'alumine dans laquelle sont enterrées des nanoparticules métalliques, le tout déposé sur des substrats de silice. L'alumine a quelques propriétés favorables qui en font un bon candidat en tant que matrice diélectrique telles que sa transparence et sa stabilité chimique et thermique [14]. Sur la figure II.1, on présente les courbes ellipsométriques obtenues sur un film mince d'alumine déposé par pulvérisation ionique sur un substrat de silice à température ambiante, puis recuit successivement à 400°C, 500°C, 600°C et 700°C pendant 1 h sous vide. La figure II.1.c correspond à l'évolution de l'indice de réfraction de ce film en fonction de la température du recuit déduit de ces courbes ellipsométriques (cf. Annexe A.6.1). On observe que les changements d'épaisseur du film mince et d'indice de réfraction de l'alumine sont très légers.

En ce qui concerne les particules métalliques, le choix de l'argent et de l'or tient bien évidemment aux propriétés remarquables de ces deux métaux nobles à l'échelle nanométrique énoncées dans le chapitre I. Dans la littérature, les nanoparticules d'Ag ont été très étudiées parce que l'argent est connu pour son intense résonance plasmon. Cependant, l'argent a une mobilité atomique élevée et une mauvaise stabilité chimique, ce qui oblige souvent l'utilisation d'une couche protectrice. Par rapport à l'argent, l'or est connu pour présenter une amplification du champ moins intense, mais il a une mobilité atomique plus faible et une meilleure stabilité chimique dans des environnements corrosifs. Récemment, il a été proposé d'utiliser des nanoparticules d'alliage Ag_xAu_{1-x} pour combiner les avantages respectifs de l'amplification de l'Ag et de l'inertie chimique de l'Au [15]. En effet, il a été montré que la résistance à l'oxydation des nanoparticules d'alliage Ag_xAu_{1-x} augmente avec la fraction $(1-x)$ [16]. De plus, les nanoparticules d'alliage peuvent contribuer à réduire la libération d'ions Ag^+ lors de l'immersion dans l'eau [17].

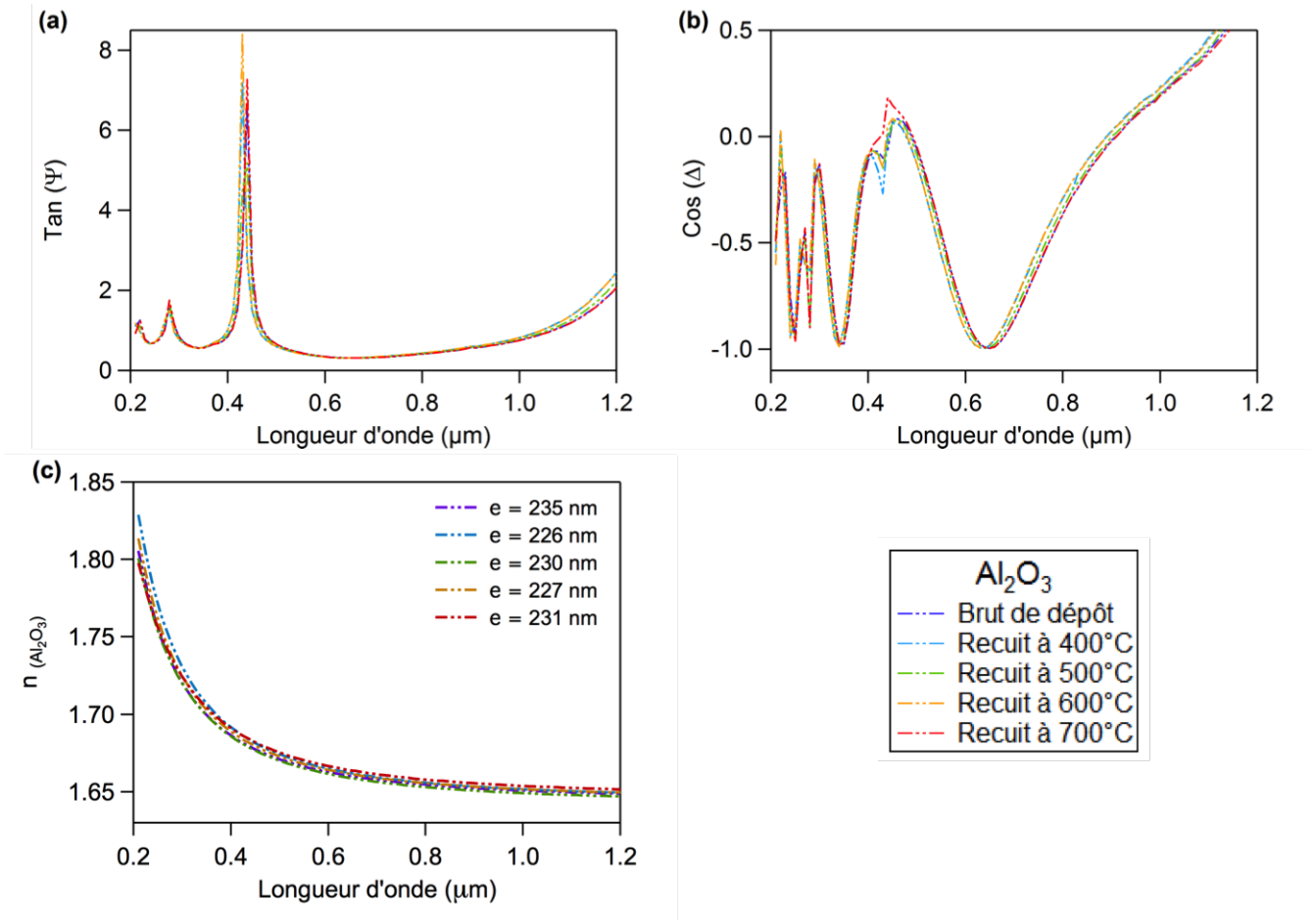

Figure II.1 – Mesures ellipsométriques (a) tan (Ψ), (b) cos (Δ) et (c) l'indice de réfraction n d'un film mince d'alumine amorphe, brut de dépôt et après des recuits successifs à 400°C, 500°C, 600°C et 700°C pendant une 1 h sous vide secondaire ($\approx 10^{-7}$ mbar).

3 Extraction des indices optiques d'alliages Ag_xAu_{1-x}

Afin de déterminer les propriétés optiques de nanoparticules d'alliages Ag_xAu_{1-x} par la méthode FDTD, l'indice de réfraction complexe des alliages doit être connu. Or, une moyenne pondérée en composition des permittivités de l'argent et de l'or avec :

$$\varepsilon_{alliage} = x\varepsilon_{Ag} + (1-x)\,\varepsilon_{Au} \tag{II.1}$$

où x est la fraction volumique d'argent, ne reproduit pas fidèlement la permittivité $\epsilon_{alliage}$ d'un alliage Ag_xAu_{1-x} (en particulier dans la région proche infrarouge), car la structure de bande des alliages Ag_xAu_{1-x} est différente de celle des métaux purs Ag ou Au [11, 12, 18]. Cependant, il existe peu d'études expérimentales qui traitent de la détermination de l'indice de réfraction

complexe des alliages Ag_xAu_{1-x} [11, 12, 19]. En outre, ces travaux soulignent notamment le fait que l'indice de réfraction complexe des métaux et de leurs alliages peut être différent selon les conditions de préparation [20, 21].
Nous avons donc préparé nos propres échantillons d'alliage (dans la même enceinte de dépôt que celle utilisée par la suite pour l'élaboration de nanoparticules, cf. chapitres III et IV), et nous avons déterminé expérimentalement leurs fonctions diélectriques à l'aide de mesures d'ellipsométrie spectroscopique [13]. Pour ce faire, des multicouches $(Au/Ag)_m$ avec diverses compositions moyennes ont d'abord été déposées par pulvérisation ionique sur des substrats de saphir à température ambiante dans l'enceinte sous vide Nordiko 3000 (cf. chapitre III, figure III.1). Les vitesses de dépôt de l'Ag et de l'Au étaient respectivement $v_{Ag} = 0{,}235$ nm.s^{-1} et $v_{Au} = 0{,}207$ nm.s^{-1}. Le nombre m de bicouches Au/Ag a été ajusté pour obtenir une épaisseur totale d'environ 100 nm (figure II.2). Afin de faciliter la formation d'alliage lors d'un recuit ultérieur à 400°C pendant 1 h sous vide ($\approx 2 \times 10^{-7}$ mbar), l'épaisseur des couches métalliques individuelles était inférieure à 3 nm. Les paramètres relatifs aux multicouches sont présentés dans le tableau II.1.

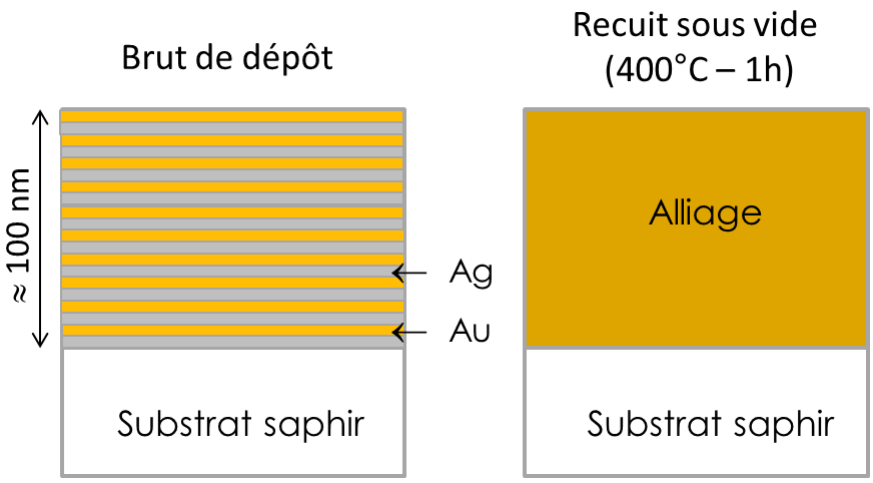

Figure II.2 – Élaboration des multicouches et des alliages obtenus après un recuit sous vide pendant 1 h à 400°C.

La structure des multicouches déposées a été étudiée par réflectométrie des rayons X. Un exemple de courbe de réflectivité spéculaire est présenté sur la figure II.3 correspondant à la multicouche $Ag_{0,62}$ $Au_{0,38}$. Le pic de Bragg situé à $\theta_B \approx 1{,}03°$ est caractéristique de la structure périodique de la multicouche. Après le recuit, nous pouvons constater que le pic de Bragg a disparu et que l'angle critique θ_C n'a pas varié, ce qui prouve la disparition de la structure

périodique et suggère la formation d'un film d'alliage $Ag_{0,62}$ $Au_{0,38}$. Il convient de noter que ce comportement était similaire pour toutes les multicouches $(Au/Ag)_m$.

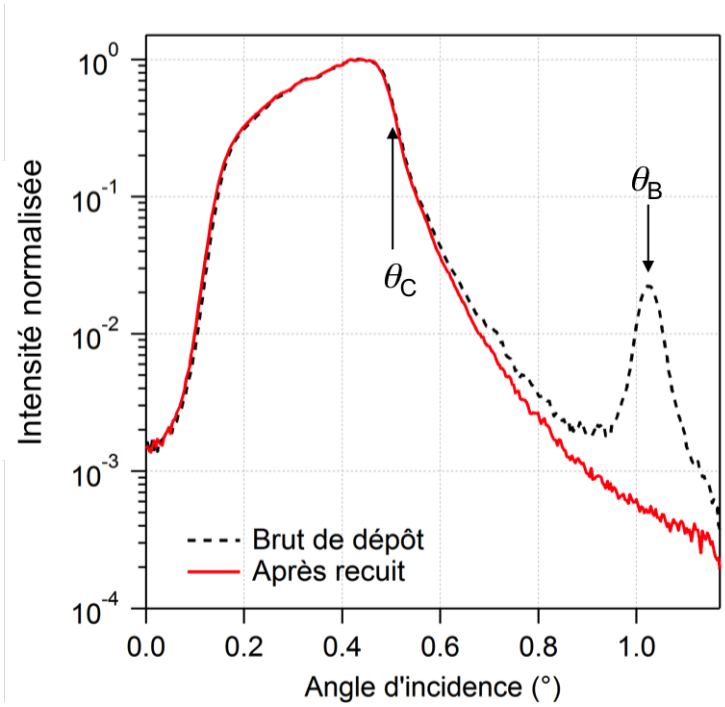

Figure II.3 – Caractérisation par réflectométrie des rayons X de la multicouche $Ag_{0,62}$ $Au_{0,38}$ avant et après recuit sous vide pendant 1 h à 400°C [13].

Composition	Épaisseur (nm)		m
	Ag	Au	
Au	-	103,5	1
$Ag_{0,26}$ $Au_{0,74}$	0,9	2,7	25
$Ag_{0,41}$ $Au_{0,59}$	1,9	2,7	20
$Ag_{0,62}$ $Au_{0,38}$	3,1	1,9	20
$Ag_{0,75}$ $Au_{0,25}$	3,1	1,0	25
Ag	98,7	-	1

Tableau II.1 – Épaisseurs des couches métalliques individuelles et nombre de bicouches m au sein des empilements multicouches $(Au/Ag)_m$ élaborés sur substrat de saphir à température ambiante.

L'indice de réfraction complexe des échantillons après recuit a été déterminé par des mesures d'ellipsométrie spectroscopique. L'épaisseur totale des films métalliques purs ou d'alliage étant d'environ 100 nm, nous avons supposé que le champ incident était nul à l'interface du substrat de saphir et les données ellipsométriques mesurées ont été transformées en indices de réfraction complexe en supposant les matériaux comme des films d'épaisseur infinie (figure II.4). Pour l'Ag et l'Au purs, les transitions interbandes commencent respectivement pour une longueur d'onde supérieure à environ 340 nm et 550 nm. Pour les alliages, la région d'apparition des transitions inter-bandes varie doucement en fonction de la composition du film. Cependant, dans le proche infrarouge, la partie réelle de l'indice de réfraction des alliages est supérieure à celle des deux métaux purs, ce qui est en adéquation avec la littérature [12].

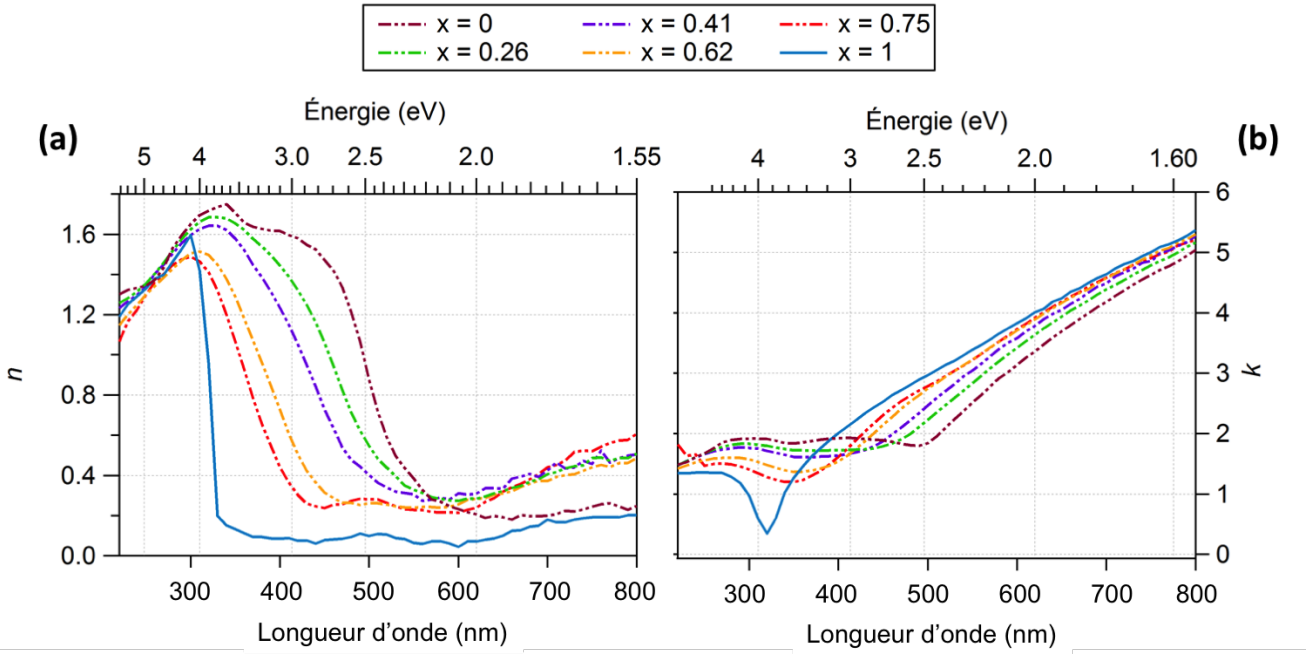

Figure II.4 – (a) Parties réelle n et (b) imaginaire k de l'indice de réfraction des alliages Ag_xAu_{1-x} élaborés [13].

Nous avons donc analysé l'indice de réfraction complexe des alliages Ag_xAu_{1-x} par un modèle de Drude [22], où la permittivité ε peut être écrite comme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma}, \tag{II.2}$$

où ω est la pulsation, ε_∞ est la contribution à haute fréquence des électrons liés, ω_p est la pulsation plasma dans le massif, et Γ est la constante d'amortissement due à la diffusion au niveau des défauts et des joints de grains.

Selon la méthodologie décrite dans la référence [12], des ajustements de l'indice de réfraction ont été effectués dans la gamme d'énergie en dessous des transitions interbandes, c'est-à-dire $\hbar\omega \approx 3{,}1$ eV (400 nm) pour l'Ag et $\hbar\omega \approx 2{,}1$ eV (590 nm) pour l'Au. Pour les alliages Ag_xAu_{1-x}, nous avons supposé que l'énergie des transitions interbandes varie linéairement en fonction de la composition [5]. Les résultats des ajustements pour ω_p et Γ pour tous les alliages Ag_xAu_{1-x} sont représentés sur la figure II.5. Pour la comparaison, les valeurs ω_p et Γ pour les films de métaux purs (bruts de dépôt et après recuit) sont également représentées. Pour les métaux purs, le recuit entraîne une diminution à la fois de la pulsation plasma ω_p et de la constante d'amortissement Γ. Ceci est une indication que, et en particulier en ce qui concerne la valeur de Γ, les films minces après recuit sont plus ordonnés et contiennent moins de défauts qui contribuent à amortir le mouvement des électrons de conduction [23]. En ce qui concerne les alliages, nous observons que les valeurs de ω_p et Γ ne varient pas linéairement avec la fraction d'Ag. Rioux *et al.* [24] ont constaté que la fréquence plasma ω_p suit une loi parabolique en fonction de la composition de l'alliage, ce qui n'est pas incompatible avec nos valeurs. En ce qui concerne la constante d'amortissement, Γ est minimale pour les métaux purs Ag et Au et augmente pour les alliages Ag_xAu_{1-x} montrant que ces derniers peuvent être considérés comme des matériaux plus désordonnés que les métaux purs à l'échelle atomique. Par conséquent, l'intervalle de temps moyen $\tau \propto 1/\Gamma$ entre les événements de diffusion est plus faible pour les alliages que pour les métaux purs [22]. Dans la littérature [12, 24–26], il a été montré que Γ suit une loi parabolique en fonction de la composition de l'alliage, tandis que dans le domaine de fraction volumique examiné dans cette étude ($x = 0,26 - 0,75$), Γ est quasi-constante.

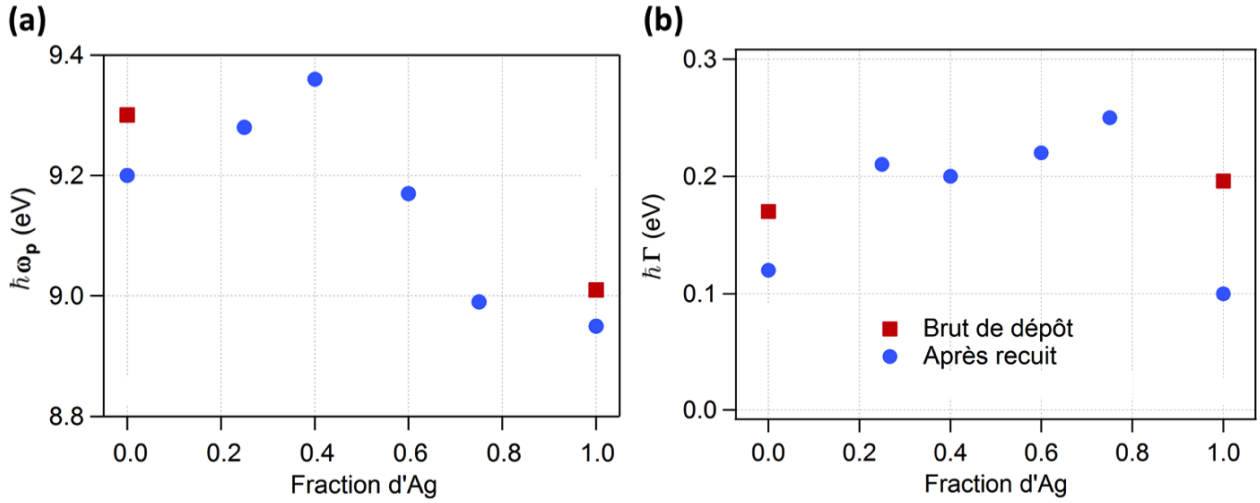

Figure II.5 – (a) Énergie plasma $\hbar\omega_p$ et (b) constante d'amortissement Γ en fonction de la fraction volumique d'Ag dans les alliages Ag_xAu_{1-x}.

4 Étude des propriétés optiques de nanoparticules d'alliage Ag_xAu_{1-x} par modélisation FDTD

Nous avons utilisé le logiciel basé sur la méthode FDTD de Lumerical [27] pour effectuer les calculs avec la configuration présentée sur la figure II.6. Nous avons supposé des nanoparticules ellipsoïdales avec les dimensions $a = 10$ nm, $b = 8$ nm et $H = 5$ nm, ce qui correspond à des dimensions expérimentales moyennes déterminées dans un travail antérieur [28]. Les indices de réfraction des alliages Ag_xAu_{1-x} déterminés précédemment ont été décrits dans le logiciel par un modèle de Drude-Lorentz. Pour toutes les compositions, nous avons négligé les effets non locaux, qui sont connus pour augmenter la contribution de la constante d'amortissement Γ à la permittivité [29]. Pour assurer une bonne stabilité des calculs et des résultats précis, nous avons utilisé un maillage non uniforme avec une maille de 0,1 nm pour modéliser les nanoparticules et leur voisinage. Nous avons utilisé des conditions aux limites périodiques dans les directions x et y avec un espacement entre les particules assez grand afin de s'assurer que les particules n'étaient pas couplées (les espacements entre deux nanoparticules sont respectivement de $L_{\parallel} = 50$ nm et $L_{\perp} = 52$ nm dans les directions x et y).

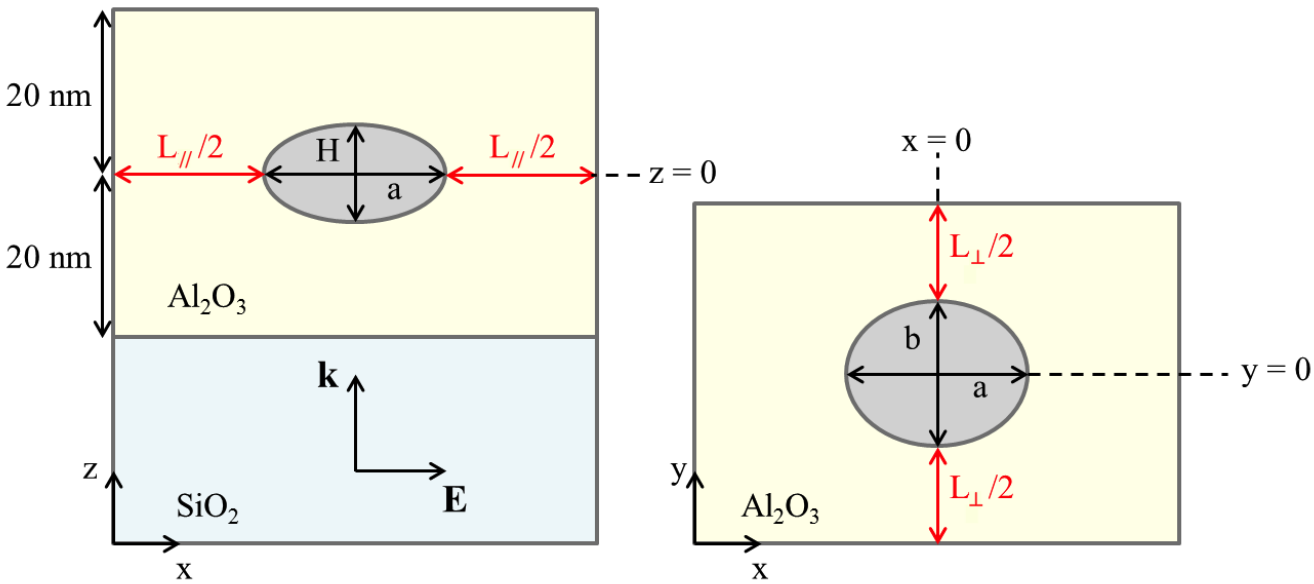

Figure II.6 – Schémas de la configuration utilisée pour effectuer les calculs FDTD pour des nanoparticules Ag_xAu_{1-x} entourées d'une matrice d'alumine déposées sur un substrat de silice dans un plan (xz) (à gauche) et dans un plan (xy) (à droite). Les dimensions de la nanoparticule ellipsoïdale sont : $a = 10$ nm, $b = 8$ nm et $H = 5$ nm. Le sens de propagation et la polarisation du champ électrique incident sont également représentés. L'origine des coordonnées est prise au centre de la particule.

Le choix des conditions de limites périodiques par rapport aux conditions PML (Perfectly Matched Layer) [30] est motivé par la réduction de l'espace mémoire nécessaire aux calculs. Suivant la direction z, nous avons utilisé les conditions aux limites PML. Nous avons supposé une matrice d'alumine d'épaisseur totale 40 nm et d'indice $n_{Al_2O_3} = 1{,}66$ à $\lambda = 600$ nm (2,07 eV) (cf. figure II.1.c). L'épaisseur du substrat de silice a été imposée à 100 nm, ce qui est un compromis entre un substrat infini et une exigence de mémoire acceptable. Toujours pour limiter l'exigence de mémoire, l'indice de réfraction du substrat était supposé être indépendant de la longueur d'onde et égal à 1,45. Enfin, les nanoparticules sont excitées par une onde plane incidente située dans la région du substrat, se propageant le long de l'axe z et polarisée le long de l'axe x.

Champ lointain Les calculs FDTD nous donnent accès aux réponses optiques en champ lointain des particules considérées, sous forme de spectres d'absorbance en fonction de la composition des nanoparticules. Les spectres d'absorbance, enregistrés loin de la nanoparticule (à $z = 40$ nm), sont présentés sur la figure II.7. Il est à noter que la position spectrale λ_r de la résonance se décale vers les petites longueurs d'onde au fur et à mesure que l'on augmente la fraction volumique d'Ag, ce qui concorde avec les résultats de la littérature [12, 19, 24]. Cependant, la variation de la position de la résonance n'est pas linéaire avec la fraction d'Ag contrairement à ce qui est signalé dans plusieurs études [15, 18, 25, 31]. Enfin, on peut noter que l'amplitude de la résonance est plus importante dans le cas des métaux purs que dans le cas des alliages, l'Ag présentant une résonance beaucoup plus marquée que celle de l'Au. Ceci est dû au fait que la constante d'amortissement des alliages est plus grande que celle des métaux purs, comme nous l'avons vu dans la partie précédente (figure II.5).

Champ proche Les cartographies $|E(x, y)|/|E_0|$ calculées dans le plan équatorial ($z = 0$) à la longueur d'onde de résonance pour des nanoparticules d'Ag et d'Au purs dans une matrice d'alumine sont présentées sur la figure II.8. On peut observer que le maximum d'amplification du champ $|\mathrm{E}_{max}|/|\mathrm{E}_0|$ est situé au bord des nanoparticules ($x = \pm a/2$ et $y = 0$). En outre, l'amplification du champ est plus grande pour l'Ag que pour l'Au. Sur la figure II.8, les valeurs de $|\mathrm{E}_{max}|/|\mathrm{E}_0|$ obtenues pour des nanoparticules d'alliage Ag_xAu_{1-x} à la longueur d'onde de résonance sont tracées en fonction de la fraction volumique d'Ag. Nous pouvons constater que l'amplification du champ est toujours plus élevée pour les métaux purs que pour les alliages, principalement en raison de la valeur élevée de la constante d'amortissement Γ (figure II.5.b). Par conséquent, l'utilisation de nanoparticules d'alliage peut être une bonne solution pour piloter la longueur d'onde de résonance, mais au détriment de l'amplification du champ local.

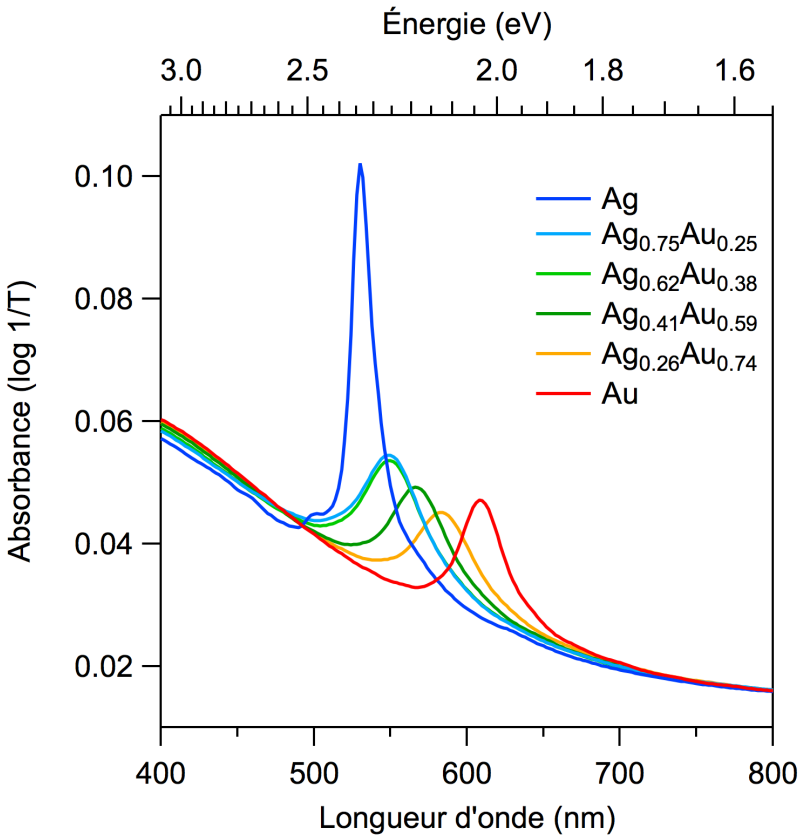

Figure II.7 – Spectres d'absorbance calculés en incidence normale avec une excitation longitudinale pour des particules ellipsoïdales isolées Ag_xAu_{1-x} dans une matrice d'alumine.

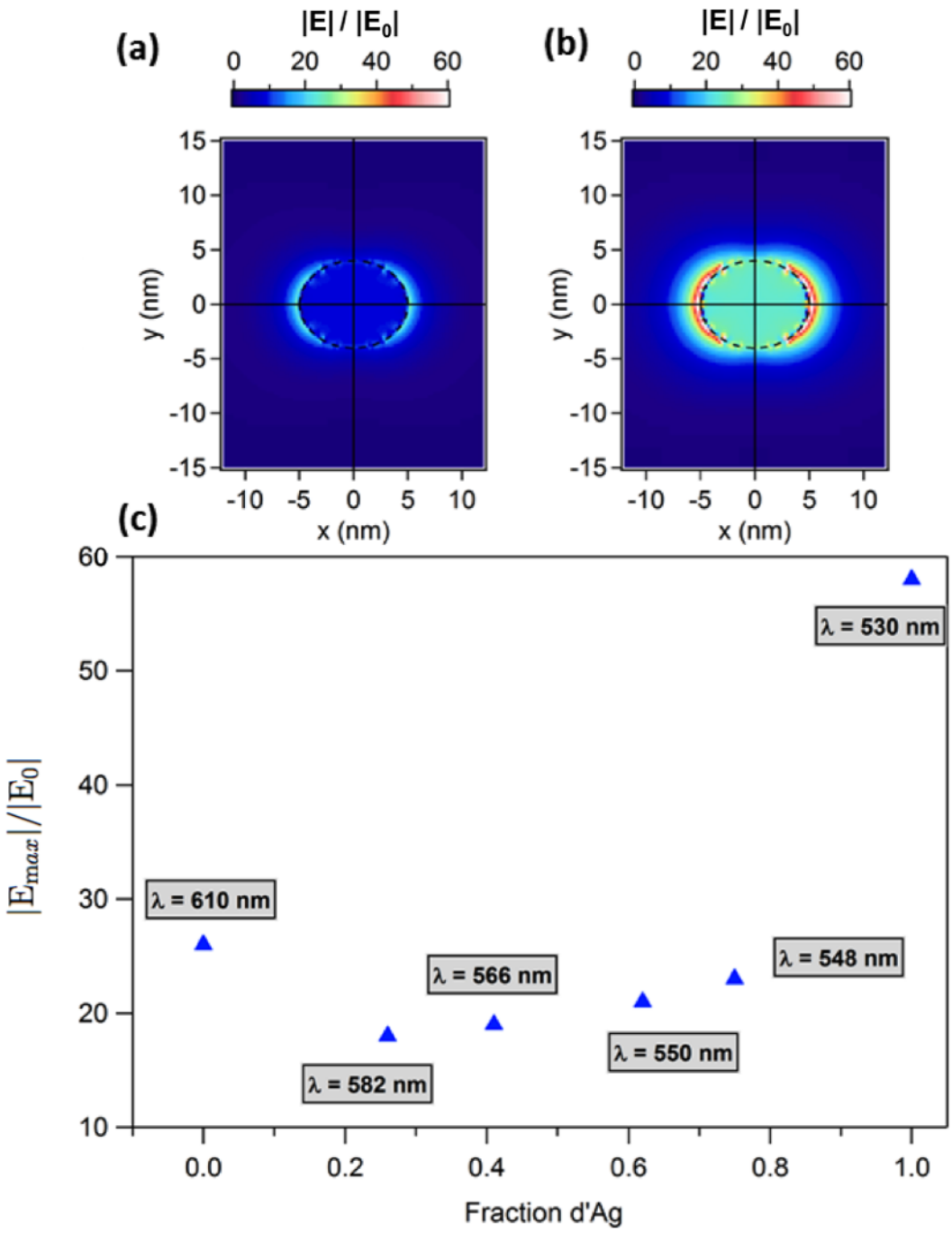

Figure II.8 – Cartographies du champ $|E(x,y)|/|E_0|$ calculées à la longueur d'onde de résonance pour des nanoparticules (a) d'Au et (b) d'Ag purs dans une matrice d'alumine. Les ellipses en pointillés correspondent aux contours de la nanoparticule. (c) Maxima de l'amplification du champ $|E_{max}|/|E_0|$ obtenus à la longueur d'onde de résonance en fonction de la fraction volumique d'Ag pour des nanoparticules isolées dans une matrice d'alumine [13].

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié, selon la méthode de calcul des différences finies dans le domaine temporel, les propriétés optiques en champ lointain et en champ proche de nanoparticules d'alliage Ag_xAu_{1-x}. Étant donné qu'une moyenne pondérée en composition des permittivités de l'argent et de l'or ne reproduit pas fidèlement la permittivité $\epsilon_{alliage}$ d'un alliage Ag_xAu_{1-x}, et que les indices de réfraction complexe des alliages Ag_xAu_{1-x} sont peu discutés dans la littérature et dépendent de la méthode d'élaboration, cette étude a commencé par l'extraction des indices des alliages nécessaires aux calculs. Nous avons pour cela élaboré des multicouches d'or et d'argent en utilisant l'enceinte de dépôt par pulvérisation ionique qui servira par la suite à la croissance des nanoparticules (cf. chapitres III et IV). L'obtention d'alliages Ag_xAu_{1-x} a été possible après un traitement thermique (recuit sous vide à 400°C pendant une heure), et l'indice de réfraction complexe des échantillons après recuit a pu être déterminé par des mesures d'ellipsométrie spectroscopique. Nos résultats montrent notamment que la constante d'amortissement des alliages est plus grande que celle des métaux purs.
Les résultats des simulations en champ lointain ont démontré la possibilité de piloter la position de la résonance plasmon des nanoparticules d'alliage Ag_xAu_{1-x} en faisant varier la fraction x et donc les concentrations des deux métaux en présence. Néanmoins, les résultats des calculs en champ proche indiquent que l'amplification du champ pour les nanoparticules de métal pur (Ag ou Au) est plus élevée que pour les nanoparticules d'alliage Ag_xAu_{1-x}, ce qui contredit certaines affirmations de la littérature [32, 33].

Références bibliographiques

[1] R. B. M. Schasfoort. *Chapter 2 History and Physics of Surface Plasmon Resonance.* In *Handbook of Surface Plasmon Resonance (2)* (The Royal Society of Chemistry, 2017), p. 27. 53

[2] J. F. Sànchez-Ramírez, U. Pal, L. Nolasco-Hernández, J. Mendoza-Álvarez, and J. A. Pescador-Rojas. *Synthesis and Optical Properties of Au-Ag Alloy Nanoclusters with Controlled Composition.* J. Nanomater., **2008**, (2008) p. 620412. 53

[3] R. Kuladeep, L. Jyothi, K. S. Alee, K. L. N. Deepak, and D. N. Rao. *Laser-assisted synthesis of Au-Ag alloy nanoparticles with tunable surface plasmon resonance frequency.* Opt. Mater. Express, **2**, (2012) p. 161.

[4] M. Cortie and A. McDonagh. *Synthesis and Optical Properties of Hybrid and Alloy Plasmonic Nanoparticles.* Chem. Rev., **111**, (2011) p. 3713. 53

[5] M. Gaudry, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, J. L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux, and P. Mélinon. *Optical properties of (Au_xAg_{1-x}) clusters embedded in alumina : Evolution with size and stoichiometry.* Phys. Rev. B, **64**, (2001) p. 085407. 53, 59

[6] W. Benten, N. Nilius, N. Ernst, and H.-J. Freund. *Photon Emission Spectroscopy of Single Oxide-Supported Ag-Au Alloy Clusters.* Phys. Rev. B, **72**, (2005) p. 045403.

[7] F. Gonella, E. Cattaruzza, G. Battaglin, F. D'Acapito, C. Sada, P. Mazzoldi, C. Maurizio, G. Mattei, A. Martorana, A. Longo, and F. Zontone. *Double implantation in silica glass for metal cluster composite formation : a study by synchrotron radiation techniques.* J. Non-Cryst. Solids, **280**, (2001) p. 241.

[8] R. Roy, S. Mandal, and A. Pal. *Effect of interfacial alloying on the surface plasmon resonance of nanocrystalline Au-Ag multilayer thin films.* Eur. Phys. J. B, **33**, (2003) p. 109.

[9] J. Sancho-Parramon, V. Janicki, M. Lončarić, H. Zorc, P. Dubček, and S. Bernstorff. *Optical and structural properties of Au-Ag islands films for a plasmonic applications.* Appl. Phys. A, **103**, (2011) p. 745.

[10] H. T. Beyene, V. S. K. Chakravadhanula, C. Hanisch, M. Elbahri, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, L. Kienle, and F. Faupel. *Preparation and plasmonic properties of polymer-based composites containing Ag–Au alloy nanoparticles produced by vapor phase co-deposition.* J. Mater. Sci., **45**, (2010) p. 5865. 53

[11] Y. Nishijima and S. Akiyama. *Unusual optical properties of the Au/Ag alloy at the matching mole fraction.* Opt. Mater. Express, **2**, (2012) p. 1226. 53, 55, 56

[12] O. P. na Rodríguez, M. Caro, A. Rivera, J. Olivares, J. M. Perlado, and A. Caro. *Optical properties of Au-Ag alloys : An ellipsometric study.* Opt. Mater. Express, **4**, (2014) p. 403. 53, 55, 56, 58, 59, 61

[13] A. Fafin, S. Yazidi, S. Camelio, and D. Babonneau. *Near-field optical properties of Ag_xAu_{1-x} nanoparticle chains embedded in a dielectric matrix.* Plasmonics, **11**, (2016) p. 1407. 54, 56, 57, 58, 63

[14] G. Baraldi, M. Carrada, J. Toudert, F. J. Ferrer, A. Arbouet, V. Paillard, and J. Gonzalo. *Preventing the Degradation of Ag Nanoparticles Using an Ultrathin a-Al_2O_3 Layer as Protective Barrier.* J. Phys. Chem. C, **117**, (2013) p. 9431. 54

[15] C. Gao, Y. Hu, M. Wang, M. Chi, and Y. Yin. *Fully Alloyed Ag/Au Nanospheres : Combining the Plasmonic Property of Ag with the Stability of Au.* J. Am. Chem. Soc., **136**, (2014) p. 7474. 54, 61

[16] S. Besner and M. Meunier. *Femtosecond Laser Synthesis of AuAg Nanoalloys : Photoinduced Oxidation and Ions Release.* J. Phys. Chem. C, **114**, (2010) p. 10403. 54

[17] N. Alissawi, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, I. Kocabas, V. S. K. Chakravadhanula, L. Kienle, D. Garbe-Schönberg, and F. Faupel. *Effect of gold alloying on stability of silver nanoparticles and control of silver ion release from vapor-deposited Ag–Au/polytetrafluoroethylene nanocomposites.* Gold Bull., **46**, (2013) p. 3. 54

[18] S. Link, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed. *Alloy Formation of Gold-Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition.* J. Phys. Chem. B, **103**, (1999) p. 3529. 55, 61

[19] J. Rivory. *Comparative study of the electronic structure of noble-metal-noble-metal alloys by optical spectroscopy.* Phys. Rev. B, **15**, (1977) p. 3119. 56, 61

[20] H. U. Yang, J. D'Archangel, M. L. Sundheimer, E. Tucker, G. D. Boreman, and M. B. Raschke. *Optical dielectric function of silver.* Phys. Rev. B, **91**, (2015) p. 235137. 56

[21] Y.Jiang, S. Pillai, and M. Green. *Re-evaluation of literature values of silver optical constants.* Opt. Express, **23**, (2015) p. 2133. 56

[22] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, 1998), p. 82. 58, 59

[23] J.-C. Tinguely, I. Sow, C. Leiner, J. Grand, A. Hohenau, N. Felidj, J. Aubard, and J. Krenn. *Gold Nanoparticles for Plasmonic Biosensing : The Role of Metal Crystallinity and Nanoscale Roughness.* BioNanoScience, **1**, (2011) p. 128. 59

[24] D. Rioux, S. Vallières, S. Besner, P. Muñoz, E. Mazur, and M. Meunier. *An Analytic Model for the Dielectric Function of Au, Ag, and their Alloys.* Adv. Opt. Mater., **2**, (2014) p. 176. 59, 61

[25] J. Banhart. *Optical Conductivity of Disordered Alloys Calculated from First Principles.* Phys. Rev. Lett., **82**, (1999) p. 2139. 61

[26] R. Rajendra, P. Bhatia, A. Justin, S. Sharma, and N. Ballav. *Homogeneously-Alloyed Gold and Silver Nanoparticles as per Feeding Moles.* J. Phys. Chem. C, **119**, (2015) p. 5604. 59

[27] *Lumerical Solutions, Inc.* http ://www.lumerical.com/tcad-products/fdtd/. 60

[28] S. Camelio, E. Vandenhecke, S. Rousselet, and D. Babonneau. *Optimization of growth and ordering of Ag nanoparticle arrays on ripple patterned alumina surfaces for strong plasmonic coupling.* Nanotechnology, **25**, (2014) p. 035706. 60

[29] V. Myroshnychenko, J. Rodriguez-Fernandez, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, and F. G. de Abajo. *Modelling the optical response of gold nanoparticles.* Chem. Soc. Rev., **37**, (2008) p. 1792. 60

[30] J.-P. Berenger. *A Perfectly Matched Layer for the Absorption of Electromagnetic Waves.* J. Comput. Phys., **114**, (1994) p. 185. 61

[31] B. Rodriguez-Gonzalez, A. Sanchez-Iglesias, M. Giersig, and L. M. Liz-Marzan. *AuAg bimetallic nanoparticles : formation, silica-coating and selective etching.* Faraday Discuss., **125**, (2004) p. 133. 61

[32] C. Gong and M. S. Leite. *Noble Metal Alloys for Plasmonics.* ACS Photonics, **3**, (2016) p. 507. 64

[33] Y. Nishijima and S. Akiyama. *Unusual optical properties of the Au/Ag alloy at the matching mole fraction.* Opt. Mater. Express, **2**, (2012) p. 1226. 64

Chapitre III

Structure et propriétés optiques de nanoparticules métalliques auto-organisées dans une matrice diélectrique nanostructurée

Sommaire

1 Introduction **70**

2 Conditions d'élaboration **70**

2.1 Dépôt d'une couche mince d'alumine amorphe 72

2.2 Nanostructuration de la couche d'alumine amorphe 73

2.3 Dépôt métallique 74

2.4 Recouvrement des particules 74

3 Nanoparticules monométalliques d'Ag et d'Au **75**

3.1 Étude d'une tricouche $Al_2O_3/Ag/Al_2O_3$ 75

3.2 Effet de la quantité de métal déposée et de la nature du métal 81

4 Nanoparticules bimétalliques Ag_xAu_{1-x} **93**

4.1 Conditions d'élaboration 93

4.2 Influence de la séquence de dépôt 94

4.3 Effet des traitements thermiques 100

5 Conclusion **107**

Références bibliographiques **109**

1 Introduction

Dans le chapitre II, des calculs ont été réalisés en supposant des particules isolées. Pour les applications SERS, basées sur l'exaltation du champ électromagnétique générée par les points chauds, elles supposent l'utilisation d'assemblées denses de nanoparticules métalliques couplées. L'objectif de ce chapitre est d'utiliser des surfaces nanostructurées pour guider la croissance et optimiser l'organisation bidimentionnelle de particules monométalliques et bimétalliques, et d'étudier leurs propriétés structurales et optiques. Tous nos échantillons ont été élaborés selon la méthode décrite dans la première partie de ce chapitre. Dans une deuxième partie, nous présenterons les paramètres structuraux d'échantillons monométalliques d'argent et d'or, en détaillant l'influence de la nature et de la quantité de métal déposée. Ces paramètres seront utilisés par la suite dans la compréhension des réponses optiques, et notamment comme données d'entrée pour des calculs FDTD effectués dans le but de corréler les données structurales aux propriétés optiques. La troisième partie de ce chapitre portera sur la croissance de particules bimétalliques Ag_xAu_{1-x} et sur l'évolution de leurs propriétés structurales et optiques sous traitement thermique.

2 Conditions d'élaboration

L'élaboration de nos échantillons se fait en quatre étapes au sein d'une même enceinte sous vide, de type Nordiko 3000, équipée d'un système de pulvérisation ionique à double faisceaux d'ions, présentée sur la figure III.1.a. Le dispositif est constitué de deux canons à ions radio-fréquence 13,56 MHz dont les ions, extraits d'un plasma confiné, sont accélérés au moyen de grilles en molybdène de tension modulable permettant de régler l'énergie cinétique des ions. Le porte-échantillon est inclinable afin de réaliser des dépôts ou des gravures en incidence variable. Les échantillons ont été élaborés, à température ambiante, simultanément sur trois substrats différents (figure III.1.b) :

- SiO_2 pour les caractérisations optiques par spectrophotométrie et les mesures SERS ;
- NaCl pour les caractérisations structurales par microscopie électronique en transmission ;
- Si pour les caractérisations morphologiques par microscopie à force atomique (AFM) ainsi que pour l'extraction des indices de réfraction complexe par ellipsométrie spectroscopique.

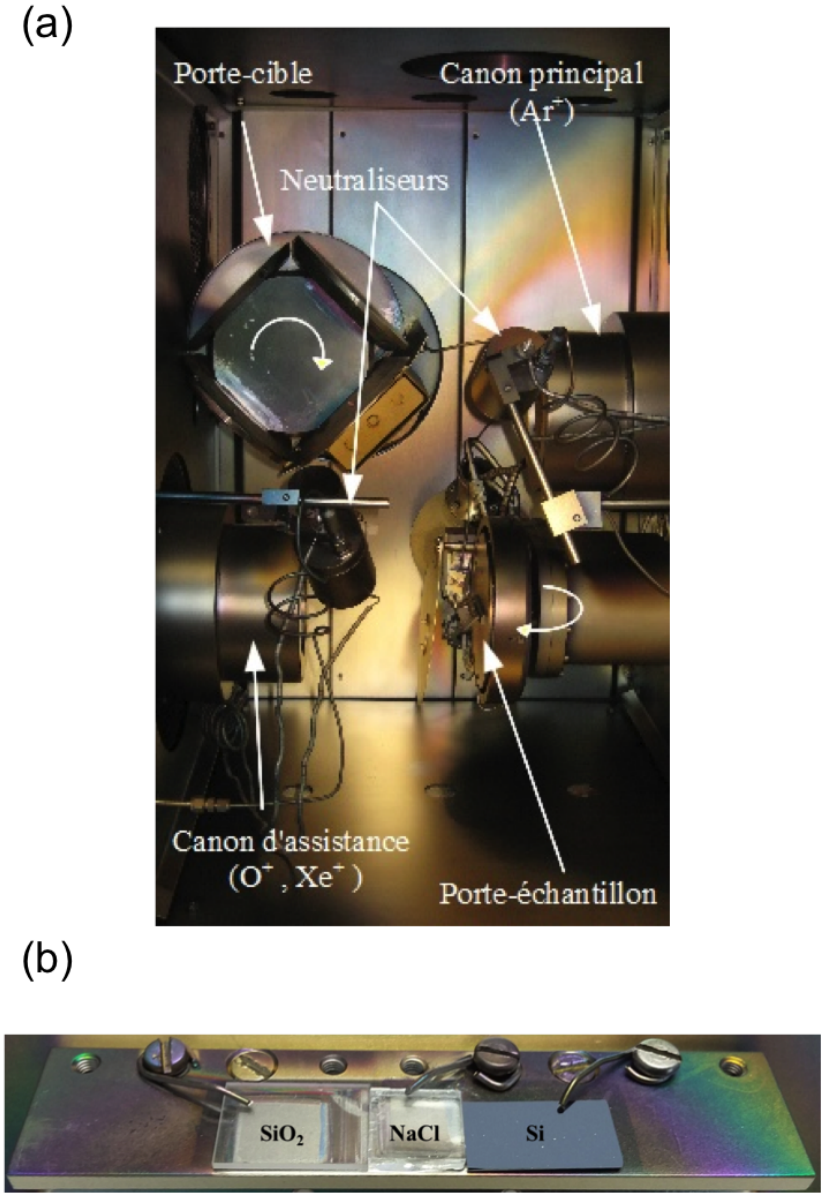

Figure III.1 – (a) L'enceinte de dépôt sous vide Nordiko 3000, (b) les différents substrats utilisés.

2.1 Dépôt d'une couche mince d'alumine amorphe

La première étape consiste à réaliser, en incidence normale, la croissance d'un film mince d'alumine amorphe par dépôt physique en phase vapeur (figure III.2.a). Le canon principal est utilisé pour pulvériser une cible d'aluminium pur à l'aide d'ions Ar^+ (inertes) avec une tension d'accélération de 1,2 keV et un courant de 80 mA. Le canon d'assistance permet d'ajuster la stœchiométrie des films grâce à un faisceau d'ions réactifs O^+, d'énergie 50 eV et de courant 40 mA, dirigé vers le film mince en cours de croissance. La pression avant le dépôt est de l'ordre de 10^{-8} mbar et de 10^{-4} mbar au cours du dépôt. L'épaisseur des films minces, de l'ordre de 200-300 nm, est contrôlée par le temps de pulvérisation de la cible, la vitesse de dépôt pour l'alumine étant de $v \approx 0{,}144$ nm.s^{-1}.

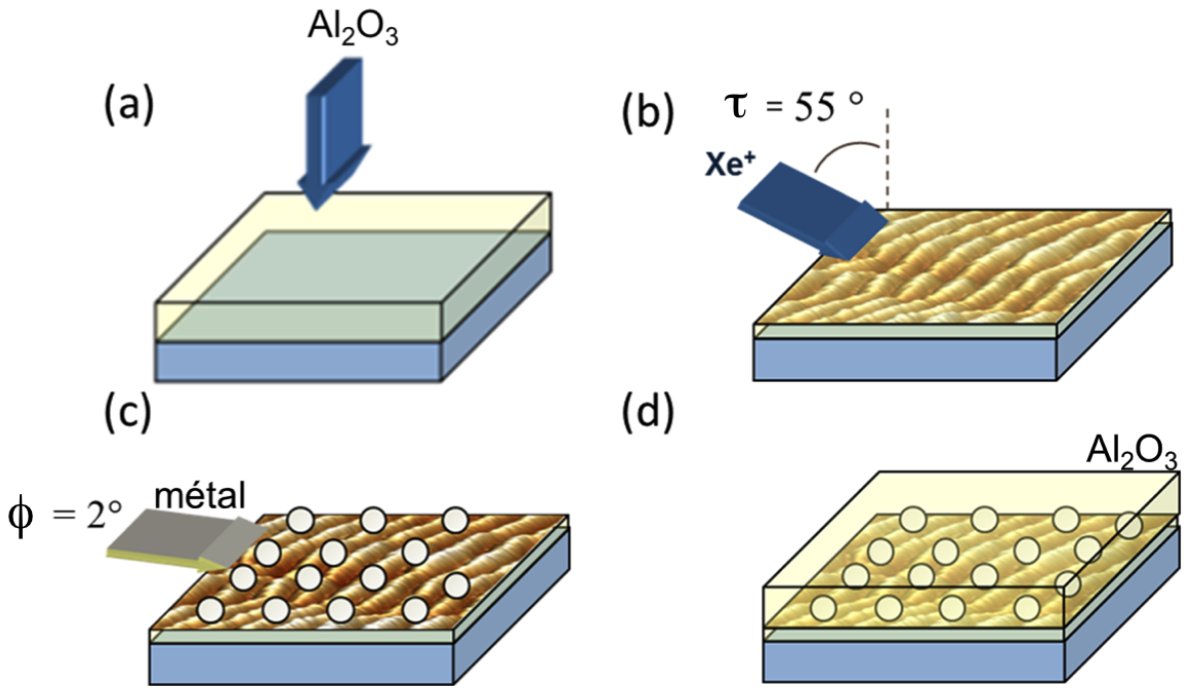

Figure III.2 – Les différentes étapes d'élaboration des tricouches étudiées.

2.2 Nanostructuration de la couche d'alumine amorphe

Dans une deuxième étape, le canon d'assistance est utilisé pour pulvériser les films minces d'alumine avec des ions Xe^+ d'énergie 1 keV ou 600 eV selon les échantillons, un courant de 40 mA et un angle d'incidence de $\tau = 55°$ par rapport à la normale (figure III.2.b). Cela conduit à la formation de rides périodiques unidirectionnelles, orientées perpendiculairement au faisceau d'ions [1], comme on peut le voir sur l'image AFM et la fonction d'auto-corrélation de la figure III.3. L'analyse topographique des surfaces ainsi obtenues permet de déterminer les distances caractéristiques : la période des rides $\Lambda_{\text{rides}} \approx$ 20-40 nm et leur amplitude $h \approx$ 3-4 nm. L'épaisseur finale d'alumine visée est d'une vingtaine de nanomètres, avec une vitesse de gravure de $v \approx 0{,}321$ nm.s^{-1} pour une gravure à 600 eV et de $v \approx 0{,}344$ nm.s^{-1} pour une gravure à 1 keV. Notons que lors de récentes études [2], il a été montré que la période des rides augmente avec l'énergie des ions Xe^+ utilisée, et l'organisation des rides s'améliore avec le temps de gravure (figure III.4).

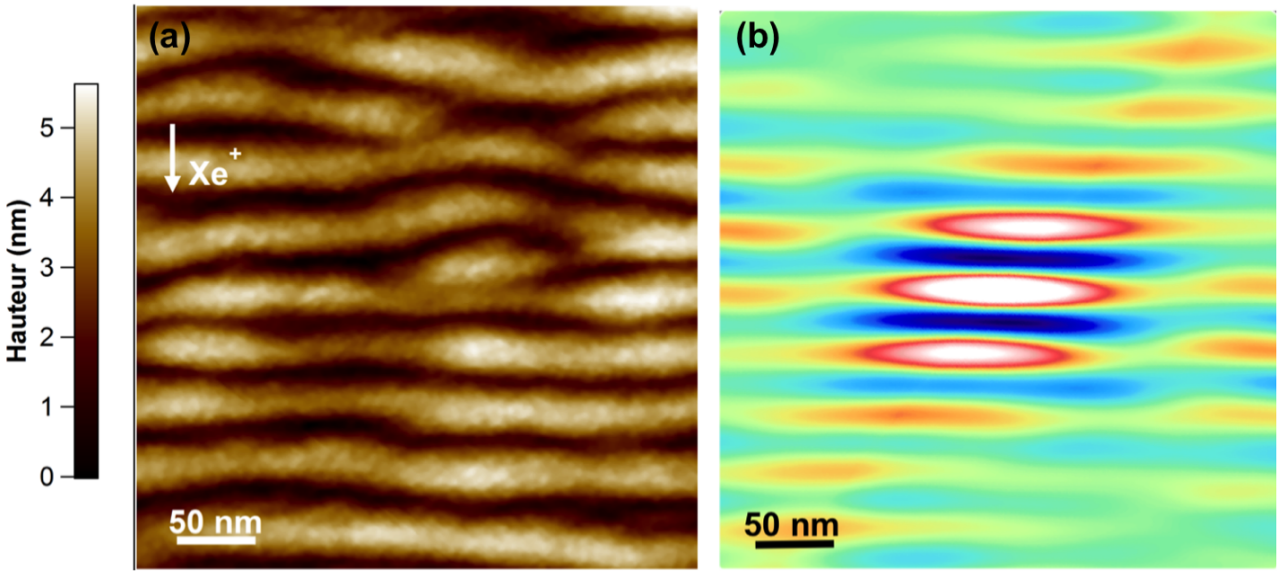

Figure III.3 – (a) Image AFM d'une surface d'alumine nanostructurée et (b) la fonction d'auto-corrélation correspondante. La flèche indique la direction du faisceau d'ions Xe^+.

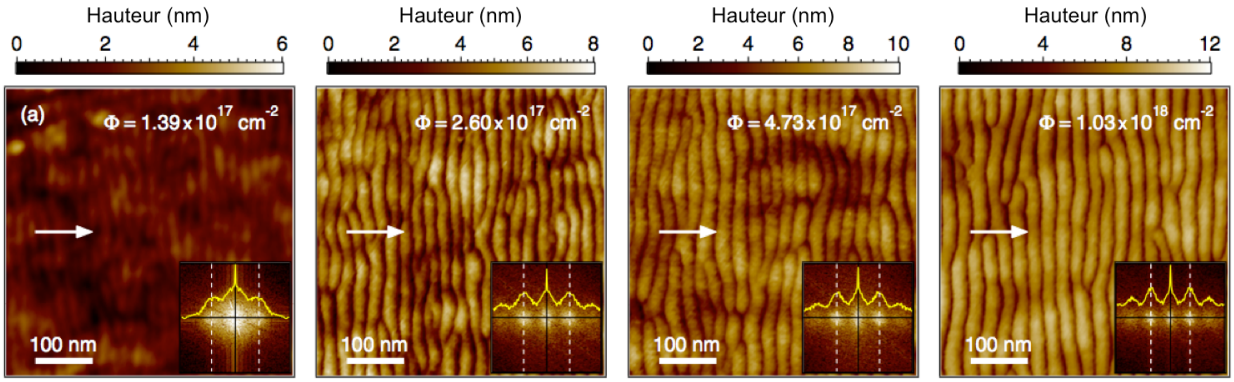

Figure III.4 – Images AFM d'une surface d'alumine nanostructurée en fonction de la fluence (extraites de [2]).

2.3 Dépôt métallique

La troisième étape d'élaboration diffère selon les échantillons. Elle consiste en la croissance à température ambiante de nanoparticules monométalliques (Ag ou Au) ou de la croissance alternée d'une couche d'argent et d'une couche d'or (figure III.2.c). Ces couches sont obtenues par pulvérisation d'une cible d'argent (et/ou d'or) avec des ions Ar^+ d'énergie 1,2 keV et un courant de 80 mA. Le dépôt est réalisé en incidence rasante ($\phi = 2°$ par rapport à la surface moyenne) et perpendiculairement aux rides, pour bénéficier d'effets d'ombrage, et ainsi favoriser la formation de chaînes de nanoparticules reproduisant la période des rides [1, 3–5]. La vapeur métallique se condense sur la surface du film mince d'alumine et les nanoparticules se forment selon un mécanisme de type Volmer-Weber (croissance 3D) avec des vitesses de dépôt pour l'argent et l'or respectivement de l'ordre de 0,05 nm.s^{-1} et 0,036 nm.s^{-1}.

2.4 Recouvrement des particules

La quatrième étape est le recouvrement des nanoparticules par un film mince d'alumine amorphe déposé en incidence normale (figure III.2.d). Cette étape a pour but d'assurer la stabilité (chimique) des particules et de garantir le caractère réutilisable des échantillons. Cependant, cette couche de protection éloigne les particules, et donc les "points chauds", de la surface de l'échantillon où se trouvera la molécule ou autre matériau à détecter en SERS. Ce paramètre est donc critique pour notre étude, et son influence sur l'amplification du signal sera étudiée pour être optimisée (cf. chapitre IV).

3 Nanoparticules monométalliques d'Ag et d'Au

3.1 Étude d'une tricouche $Al_2O_3/Ag/Al_2O_3$

Analyse structurale Le dépôt d'une tricouche $Al_2O_3/Ag/Al_2O_3$ a été réalisé suivant la méthode décrite dans la partie 2. Pour cet échantillon, la première couche d'alumine a été gravée avec des ions Xe^+ d'énergie 1 keV pendant 600 s. La surface d'alumine nanostructurée résultante a servi de guide de croissance aux particules d'argent, l'épaisseur effective d'argent étant de 2 nm, et l'épaisseur de recouvrement d'alumine de 6 nm.

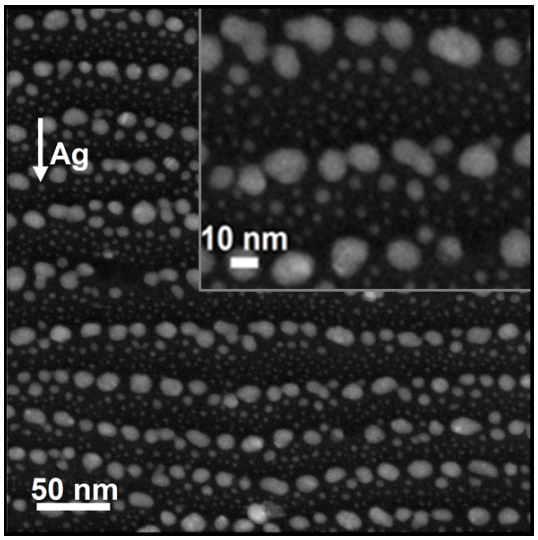

Figure III.5 – Micrographie HAADF-STEM en vue plane de la tricouche Al_2O_3/Ag (2 nm)/Al_2O_3. La flèche indique la direction du flux métallique.

La figure III.5 est une micrographie HAADF-STEM (High-Angle Annular Dark-Field - Scanning Transmission Electron Microscopy, cf. Annexe A.6.3) en vue plane de la tricouche réalisée, où l'on voit des nanoparticules d'argent (contraste clair) organisées sous forme de chaînes linéaires reproduisant le motif des rides sous-jascentes avec une période $\Lambda = 31{,}6$ nm, période obtenue grâce à la fonction d'auto-correlation de la micrographie. Le contraste sombre correspond à la matrice d'alumine seule. Pour une quantité d'argent déposée proche de 2 nm, les nanoparticules ont une forme dans le plan plus ou moins elliptique, définie par un grand axe a, un petit axe b et une orientation par rapport à la direction des rides décrite par un angle θ, comme illustré sur la figure III.6.

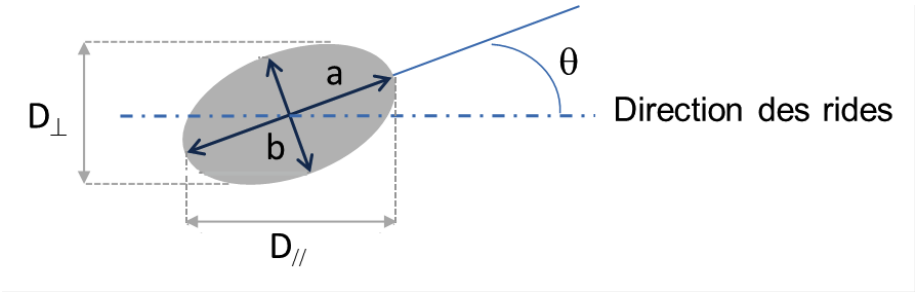

Figure III.6 – Représentation schématique des nanoparticules.

Le diamètre effectif est défini par $D_{\text{eff}} = \sqrt{ab}$ [6], et les tailles projetées dans les directions longitudinale et transverse sont données par :

$$D_{\parallel} = \left| a\cos\theta\cos\left[\arctan\left(-\frac{b}{a}\tan\theta\right)\right] - b\sin\theta\sin\left[\arctan\left(-\frac{b}{a}\tan\theta\right)\right]\right|$$

$$D_{\perp} = \left| a\sin\theta\cos\left[\arctan\left(\frac{b}{a}\frac{1}{\tan\theta}\right)\right] + b\cos\theta\sin\left[\arctan\left(\frac{b}{a}\frac{1}{\tan\theta}\right)\right]\right|$$

Sur le zoom présenté en encart de la figure III.5, on remarque la présence de deux populations de particules. Cette distribution de taille bimodale s'explique par les conditions de dépôt [1, 3–5]. En effet, les particules nucléent de façon homogène sur toute la surface d'alumine, en raison de la forte mobilité atomique de l'Ag. Au fur et à mesure que l'on dépose de l'argent, les particules vont croître préférentiellement sur les flancs des rides exposés au flux métallique, à cause de l'effet d'ombrage induit par la surface nanostructurée et en raison de l'incidence rasante du dépôt métallique (figure III.7). Il en résulte donc des petites particules circulaires dans le plan et isolées sur la face des rides opposée au flux de métal, et des particules plus grandes et allongées sur la face des rides exposée au flux.

L'analyse statistique des nanoparticules est réalisée en ne prenant en compte que les nanoparticules de diamètre effectif deux fois plus grand que la taille de sonde, c'est-à-dire supérieur à 1,5 nm. Elle débute par un seuillage de l'image HAADF-STEM qui permet de créer une image binaire (figure III.8.a) à partir de l'image d'origine comme détaillé dans l'annexe A.6.3. Les histogrammes de distribution de tailles projetées sont présentés sur la figure III.9.a. Le premier pic est représentatif de la distribution en taille des petites particules entre les chaînes, le deuxième traduit la distribution en taille des particules plus grandes au sein des chaînes.

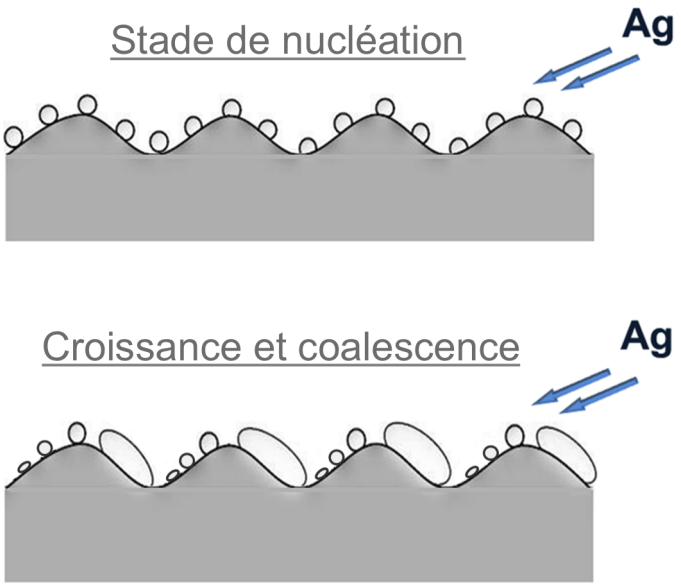

Figure III.7 – Schémas des stades de croissance de nanoparticules métalliques par dépôt en incidence rasante sur une surface d'alumine nanostructurée.

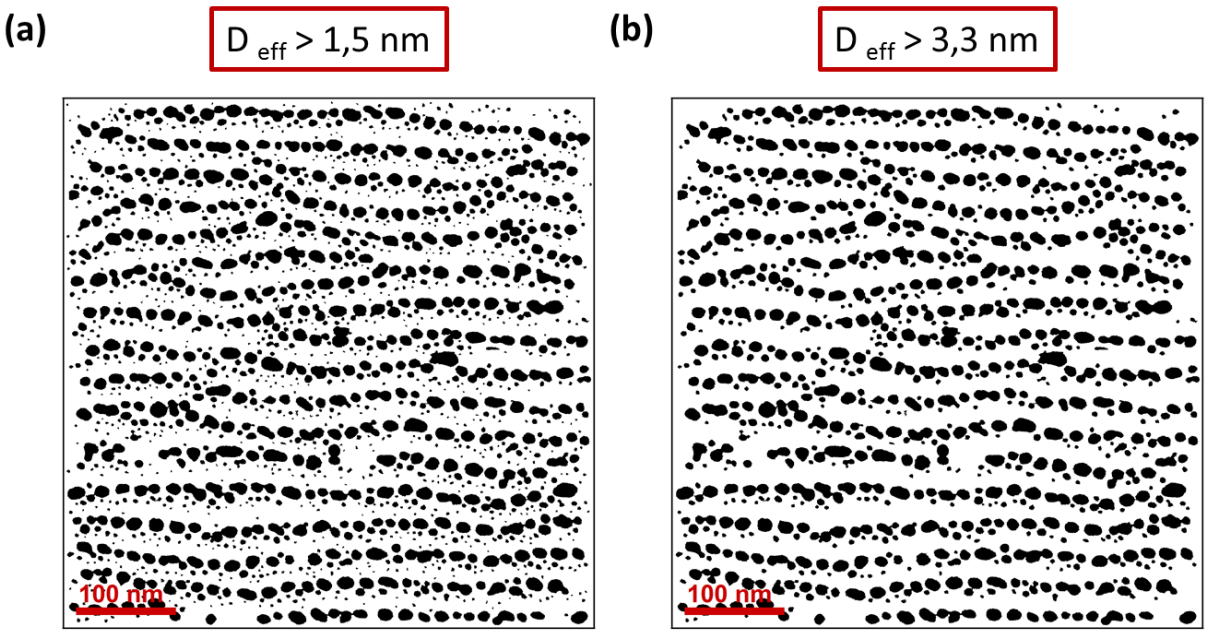

Figure III.8 – Binarisation de la micrographie donnée sur la figure III.5 en ne prenant en compte que les particules de taille effective supérieure à (a) 1,5 nm et (b) 3,3 nm.

Concernant le premier pic, on voit clairement que les deux histogrammes de tailles projetées ($D_{\parallel}$ et $D_{\perp}$), se superposent avec un maximum aux alentours de 2,5 nm. Cela suggère que les petites particules, se situant sur la face des rides opposée au flux de métal, sont plutôt circulaires dans le plan. Si l'on s'intéresse maintenant au deuxième pic, on peut noter que la position du maximum est décalée vers 11 nm dans la direction transverse ($D_{\perp}$), avec une distribution relativement étroite. La distribution de taille dans la direction longitudinale ($D_{\parallel}$) est beaucoup plus large et s'étend jusqu'à $\approx$ 25 nm.
Si l'on prend en compte la totalité des particules pour l'analyse statistique, on obtient une taille moyenne sous-estimée du fait de la contribution des petites particules entre les chaînes. Afin de minimiser cet effet, nous avons décidé d'appliquer le critère de sélection suivant : nous utilisons un ajustement suivant une distribution log-normale du premier pic et nous déterminons la taille pour laquelle la densité maximale de ces particules est divisée par deux. Ainsi, en ne prenant en compte que les nanoparticules de diamètre effectif supérieur à cette taille seuil (trait pointillé sur la figure III.9.a), nous éliminons la plupart des particules situées entre les chaînes (figure III.8.b).
Le tableau III.1 résume les paramètres structuraux moyens relatifs aux particules de diamètre effectif supérieur à cette taille seuil. Ces particules présentent une taille moyenne dans la direction perpendiculaire aux rides de $\langle D_{\perp}\rangle = 7{,}7$ nm et $\langle D_{\parallel}\rangle = 10{,}2$ nm dans la direction parallèle aux rides. La distribution en taille présente une dispersion plus large dans la direction parallèle aux rides ($\frac{\sigma_{D_{\parallel}}}{D_{\parallel}} > \frac{\sigma_{D_{\perp}}}{D_{\perp}}$). La distribution d'espacement bord-à-bord des particules $\langle L_{\parallel}\rangle$, présentée sur la figure III.9.b, est relativement large ($\frac{\sigma_{L_{\parallel}}}{L_{\parallel}} = 0{,}66$), avec une valeur moyenne se situant vers 5,3 nm. On note cependant que de nombreuses particules sont séparées par un espacement inférieur à 5 nm, ce qui est susceptible de générer une grande densité de "points chauds" ($\approx 10^3 - 10^4$ µm^{-2}). La représentation du rapport d'aspect a/b en fonction de D_{eff} (figure III.9.c) donne une information sur l'allongement des nanoparticules en fonction de leur taille. Les nanoparticules de taille inférieure à 10 nm ont majoritairement un rapport compris entre 1 et 1,5 (ce qui confirme qu'elles sont plutôt circulaires dans le plan), tandis que les particules de taille supérieure à 10 nm ont un rapport d'aspect dans le plan compris entre 1 et 5, et qui varie de manière linéaire en fonction de leur taille. La représentation du rapport d'aspect a/b en fonction de θ (figure III.9.d) donne une information sur l'orientation des nanoparticules vis-à-vis de la direction des rides. On note que les nanoparticules les plus allongées (et par conséquent les plus grosses) sont majoritairement orientées parallèlement aux rides ($\theta = 0°$).
Les paramètres structuraux de la tricouche étant extraits, nous allons, dans la partie qui suit, les relier aux propriétés optiques de cet échantillon.

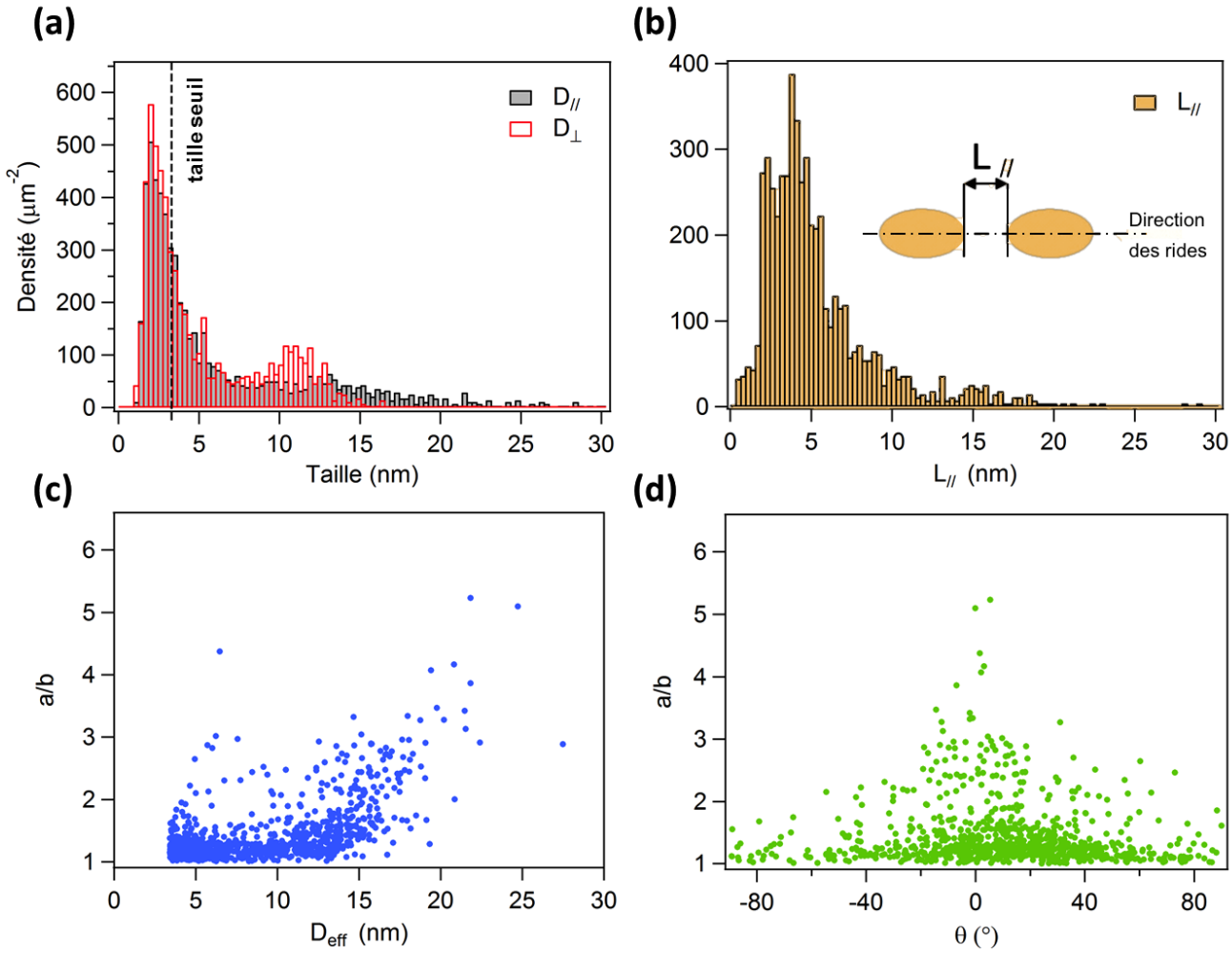

Figure III.9 – (a) Distributions en taille dans la direction parallèle ($D_{\|}$) et perpendiculaire ($D_{\perp}$) aux chaînes et (b) en espacement bord-à-bord ($L_{\|}$) de la tricouche Al_2O_3/Ag (2 nm)/Al_2O_3. (c) Rapport d'aspect dans le plan a/b en fonction de la taille des particules D_{eff} et (d) en fonction de l'écart angulaire θ par rapport à la direction des rides.

Λ (nm)	$\langle L_{\|}\rangle$ (nm)	$\sigma_{L_{\|}}$ (nm)	$\langle D_{\|}\rangle$ (nm)	$\sigma_{D_{\|}}$ (nm)	$\langle D_{\perp}\rangle$ (nm)	$\sigma_{D_{\perp}}$ (nm)	H (nm)
31,6	5,3	3,5	10,2	6,7	7,7	3,5	3,6

Tableau III.1 – Paramètres structuraux des particules de la tricouche Al_2O_3/Ag (2 nm)/Al_2O_3 : la période des chaînes Λ, l'espacement moyen bord-à-bord $\langle L_{\|}\rangle$ et l'écart-type $\sigma_{L_{\|}}$, le diamètre moyen des particules $\langle D_{\|}\rangle$ dans la direction parallèle aux chaînes et l'écart-type $\sigma_{D_{\|}}$, le diamètre moyen des particules $\langle D_{\perp}\rangle$ dans la direction perpendiculaire aux chaînes et l'écart-type $\sigma_{D_{\perp}}$, et la hauteur des particules H estimée par analyse optique.

Réponse optique Les courbes d'absorbance optique en incidence normale pour deux polarisations du champ incident, longitudinale ($\|$) et transverse ($\perp$), sont présentées sur la figure III.10.a. L'anisotropie structurale des particules d'argent se traduit par un dichroïsme optique. En effet, les deux courbes présentent un maximum d'absorbance caractéristique du phénomène de résonance de plasmons de surface localisés, mais nous avons deux résonances distinctes selon la polarisation du champ incident. Pour une polarisation transverse, la bande de résonance est relativement fine et positionnée à $\lambda_\perp = 497$ nm (2,49 eV). Les particules dans cette direction ne sont pas couplées en raison de la distance qui les sépare ($\Lambda = 31{,}6$ nm et $\langle D_\perp \rangle = 7{,}7$ nm) et présentent une distribution en taille relativement étroite. Ceci explique la faible largeur à mi-hauteur de cette bande comparée à celle de la résonance longitudinale. Cette dernière traduit la réponse des particules dans la direction parallèle aux chaînes et présente un maximum d'absorbance à $\lambda_\| = 615$ nm (2,02 eV). La position du maximum d'absorbance dans la direction longitudinale est donc décalée vers les grandes longueurs d'onde (faibles énergies) comparée à celle du maximum dans la direction transverse. Ce décalage spectral provient des effets de forme et de couplage entre nanoparticules au sein des chaînes [4, 5]. La distribution d'espacement bord-à-bord des particules contribue à l'élargissement de cette bande de résonance, de même que la distribution en forme. Enfin, on note la présence d'un épaulement vers $\lambda_\| = 500$ nm (2,47 eV) qui correspond vraisemblablement à la réponse de particules quasi-sphéroïdales isolées, donc non couplées le long des chaînes, et qui répondent de manière analogue indépendamment de la polarisation du champ incident. Afin d'estimer la hauteur H des particules correspondantes, des simulations FDTD ont été réalisées, suivant le modèle décrit dans la partie II.4, en prenant en compte les données moyennes résultant de l'analyse microstructurale de la micrographie HAADF-STEM présentée sur la figure III.5. La figure III.10.b montre les courbes d'absorbance obtenues à l'issue de ces calculs, en considérant les deux polarisations du champ incident et des particules de hauteur $H = 3{,}6$ nm. Les résonances calculées sont plus fines que celles obtenues expérimentalement en raison du modèle utilisé qui suppose un réseau idéal de particules monodisperses en taille et forme, avec un pas régulier entre nanoparticules (espacement bord-à-bord et période des chaînes constants). Cependant, les positions des maxima sont bien reproduites tant dans la direction transverse que dans la direction longitudinale. On peut aussi noter l'absence de l'épaulement vers 500 nm suivant la polarisation longitudinale, car la réponse des particules sphéroïdales non couplées n'est pas prise en compte dans ce modèle optique.

Après avoir caractérisé structuralement et optiquement une tricouche Al_2O_3/Ag (2 nm)/Al_2O_3, nous allons maintenant étudier l'influence de la nature et de la quantité de métal déposée sur la morphologie des nanoparticules ainsi que sur leur réponse optique.

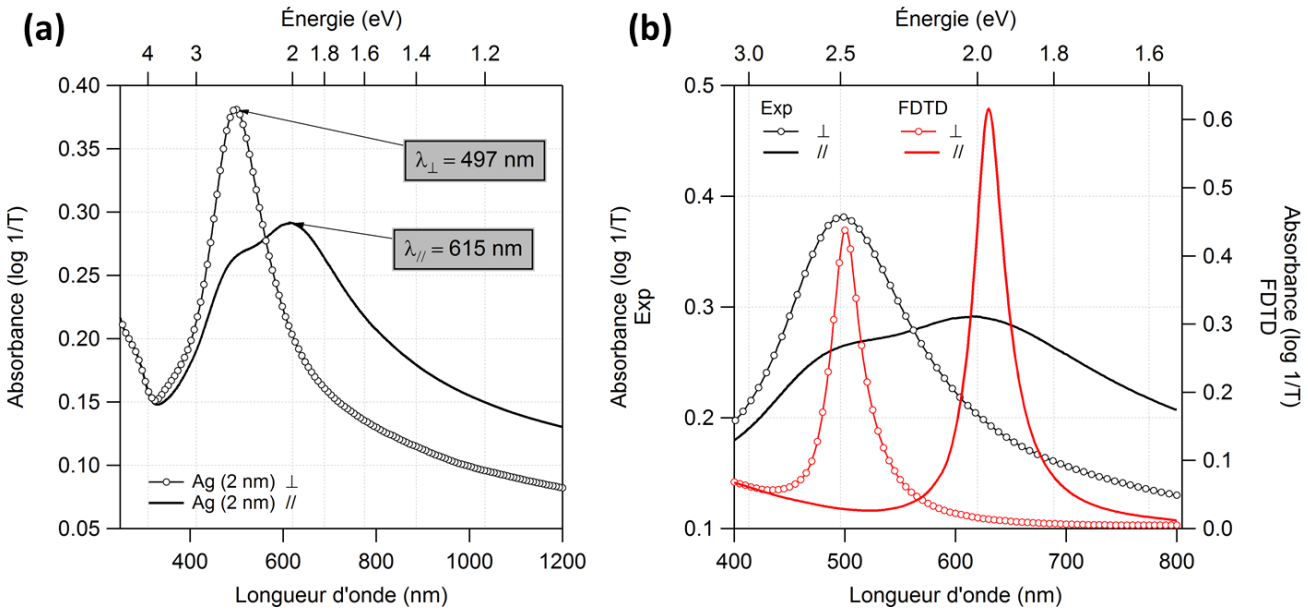

Figure III.10 – Spectres d'absorbance en incidence normale de l'échantillon Al_2O_3/Ag (2 nm)/Al_2O_3 obtenus (a) expérimentalement et (b) par les calculs FDTD.

3.2 Effet de la quantité de métal déposée et de la nature du métal

Dans cette partie, nous allons discuter de l'influence de la quantité de métal sur les paramètres structuraux ainsi que les propriétés optiques de différents échantillons à base de nanoparticules d'argent et d'or. Dans ce qui suit, les tricouches étudiées seront désignées par le symbole du métal des particules concernées ainsi que par l'épaisseur effective. Par exemple, la tricouche Al_2O_3/Ag (2 nm)/Al_2O_3 sera appelée Ag (2 nm).

Cas de l'argent Des échantillons Ag (X nm), avec X = 0,95 nm et 2,1 nm, ont été élaborés sur des surfaces d'alumine pulvérisées pendant 500 s avec des ions Xe^+ d'énergie 600 eV. Les rides obtenues ont une période $\Lambda_{\text{rides}} \approx 25$ nm. Cette période diffère de celle de l'échantillon présenté dans la partie précédente principalement en raison de l'énergie plus faible des ions Xe^+ utillisée lors de la gravure de la matrice d'alumine. Les nanoparticules ont été recouvertes par 10 nm d'alumine amorphe.

Caractérisation structurale La figure III.11 présente les micrographies HAADF-STEM en vue plane des deux échantillons Ag (0,95 nm) et Ag (2,1 nm). Les histogrammes de taille ainsi que les distributions d'espacement bord-à-bord correspondants sont donnés sur les figures III.12.a-d, de même que les rapports d'aspect des particules dans le plan en fonction de la taille des particules et de l'écart angulaire par rapport à la direction des rides (figure III.12.e-h). Les paramètres morphologiques issus de l'analyse de ces données (en ne prenant en compte que les particules au sein des chaînes) sont regroupés dans le tableau III.2. Dans le cas de ces échantillons, cette analyse a été faites sur les particules dont la taille effective est supérieure à 4,4 nm, selon le critère discuté dans le cas de l'échantillon Ag (2 nm).

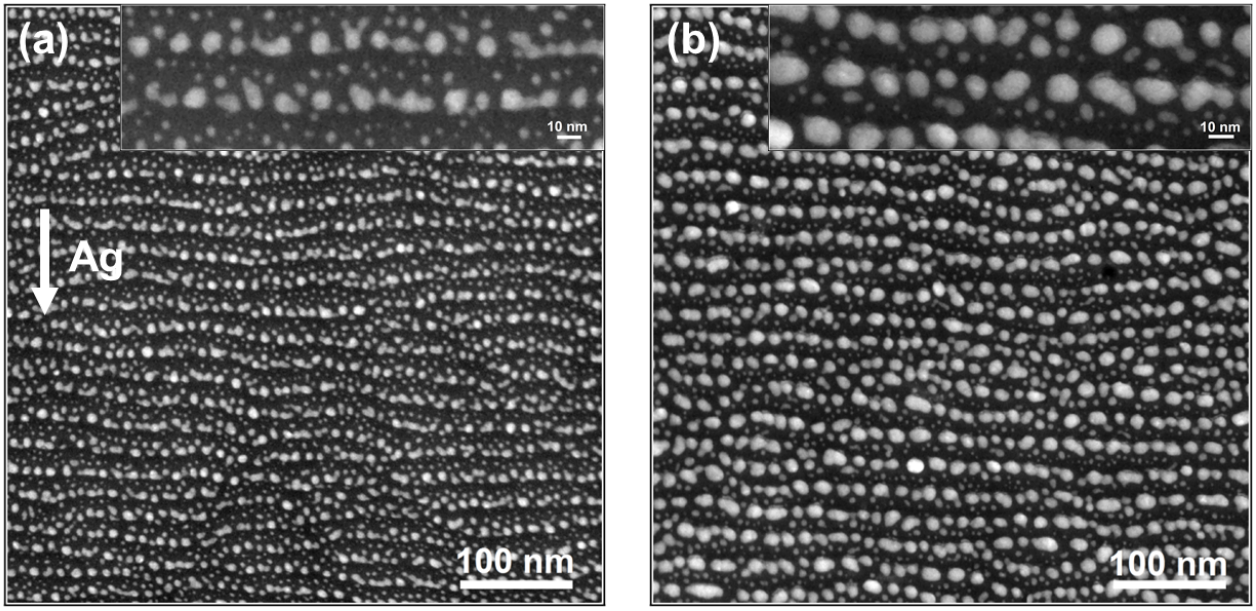

Figure III.11 – Micrographies HAADF-STEM en vue plane des échantillons (a) Ag (0,95 nm) et (b) Ag (2,1 nm). La flèche indique la direction du flux métallique.

Une première observation des micrographies HAADF-STEM (figure III.11) montre que quelle que soit la quantité de métal, on obtient un réseau de chaînes de nanoparticules. En outre, plus la quantité de métal est importante, plus la taille des particules est grande. On peut aussi relever, notamment sur les zooms en encart, une densité importante de petites particules pour l'échantillon avec la plus petite quantité de métal Ag (0,95 nm). En effet, durant les premiers stades de croissance, de petites particules circulaires nucléent de façon homogène sur toute la surface. Elles finissent par coalescer avec des particules voisines, et ce de manière préférentielle sur la face des rides exposée au flux d'Ag. L'échantillon Ag (2,1 nm) présente un stade de croissance plus avancé, et ainsi une partie des petites particules a coalescé pour former des particules plus grosses le long des rides, sous l'influence de l'effet d'ombrage. L'augmentation

de l'épaisseur effective d'argent (de 0,95 nm à 2,1 nm) induit donc une augmentation de la taille moyenne $\langle D_{\text{eff}} \rangle$ des particules ainsi qu'un élargissement de la distribution de taille, ce qui est en accord avec de précédentes études concernant des dépôts réalisés en incidence normale sur des surfaces planes [6, 7].

Les histogrammes de taille présentés sur les figures III.12.a-b montrent, comme pour l'échantillon Ag (2 nm) traité dans la partie précédente, deux distributions relatives aux deux populations de particules. Le décalage entre les deux pics, plus important dans le cas de l'échantillon Ag (2,1 nm), renseigne sur le stade précoce de croissance des particules de l'échantillon Ag (0,95 nm). La taille des petites particules entre les chaînes est comparable pour les deux échantillons, contrairement à celle des particules au sein des chaînes. De plus, la distribution en taille est d'autant plus large que la quantité de métal déposée est importante, même si la dispersion de taille suivant la direction perpendiculaire aux chaînes est plus étroite que dans la direction parallèle aux rides. L'espacement bord-à-bord des particules d'intérêt (figure III.12.c-d), présente une distribution plus étroite dans le cas de l'échantillon Ag (0,95 nm). La dispersion de cet espacement suit celle de la distribution de taille. Si l'on s'intéresse au rapport $\frac{\langle L_{\parallel} \rangle}{\langle D_{\parallel} \rangle}$, on peut remarquer que l'échantillon Ag (0,95 nm) présente des particules moins couplées par rapport à l'échantillon Ag (2,1 nm). En effet, plus ce rapport est grand, moins les particules sont couplées. On note également que le rapport d'aspect moyen a/b dans le plan pour les particules de taille inférieure à 10 nm, est compris entre 1 et 3. Ce rapport augmente de façon prononcée pour les particules de taille supérieure à 10 nm (figures III.12.e-f). Les figures III.12.g-h présentent le rapport d'aspect moyen dans le plan en fonction de l'écart angulaire θ et montrent que plus ce rapport augmente, plus les particules tendent à s'orienter parallèlement aux rides. Cette tendance est d'autant plus vraie que la quantité de métal est grande. Par conséquent, $\frac{\langle D_{\parallel} \rangle}{\langle D_{\perp} \rangle}$ augmente avec l'augmentation de la quantité de métal déposée, traduisant une anisotropie de forme dans le plan (particules ellipsoïdales) et une orientation préférentielle parallèlement aux rides d'alumine sous-jascentes plus prononcées. Il est ainsi possible de modifier la forme des particules et l'espacement bord-à-bord au sein des chaînes en jouant sur la quantité de métal déposée.

	Λ (nm)	$\langle L_{\parallel} \rangle$ (nm)	$\sigma_{L_{\parallel}}$ (nm)	$\langle D_{\parallel} \rangle$ (nm)	$\sigma_{D_{\parallel}}$ (nm)	$\langle D_{\perp} \rangle$ (nm)	$\sigma_{D_{\perp}}$ (nm)	$\frac{\langle D_{\parallel} \rangle}{\langle D_{\perp} \rangle}$	$\frac{\langle L_{\parallel} \rangle}{\langle D_{\parallel} \rangle}$	H (nm)
Ag (0,95 nm)	22,9	4,6	2,6	8,8	4,7	7,3	1,7	1,20	0,52	3,0
Ag (2,1 nm)	23,7	4,9	3,3	13,9	8,8	9,7	3,1	1,43	0,35	4,0

Tableau III.2 – Paramètres structuraux des particules pour les échantillons Ag (0,95 nm) et Ag (2,1 nm).

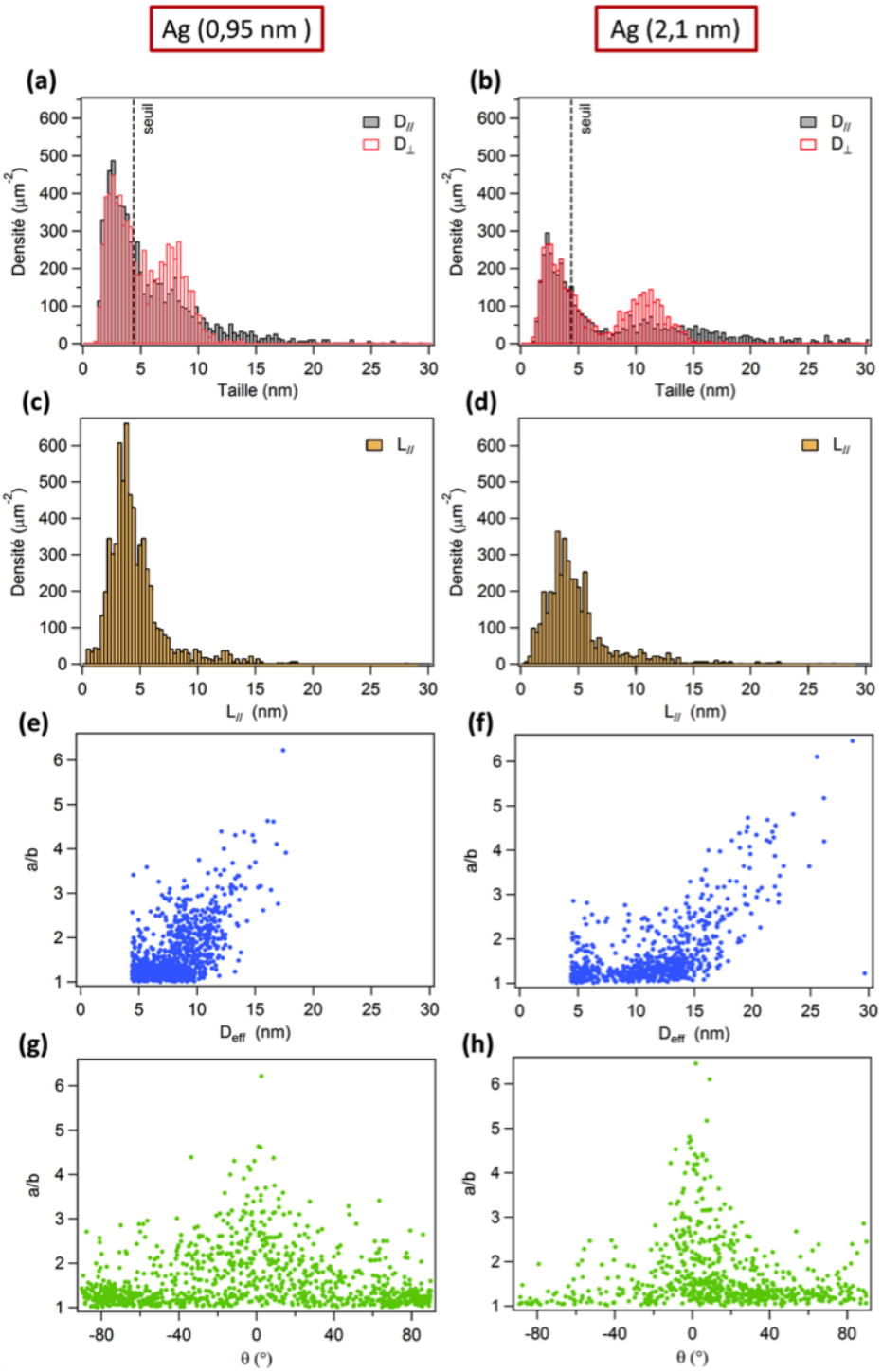

Figure III.12 – (a,b) Distributions en taille et (c,d) en espacement bord-à-bord des particules, (e,f) le rapport d'aspect dans le plan en fonction de la taille des particules et (g,h) en fonction de l'écart angulaire θ pour les deux échantillons Ag (0,95 nm) et Ag (2,1 nm).

Caractérisation optique La figure III.13 présente les spectres d'absorbance en incidence normale des échantillons Ag (0,95 nm) et Ag (2,1 nm), lorsque la lumière incidente est polarisée parallèlement ($\|$) et perpendiculairement ($\perp$) aux chaînes de particules. L'anisotropie structurale des deux échantillons se traduit par un dichroïsme optique avec deux résonances plasmon et des maxima distincts suivant la polarisation du champ incident. Les résonances transverses sont proches pour les deux tricouches ($\lambda_\perp$(Ag 0,95 nm) = 512 nm (2,42 eV) et $\lambda_\perp$(Ag 2,1 nm) = 524 nm (2,37 eV)). Avec des distances inter-particules similaires ($\approx$ 23 nm) dans la direction perpendiculaire aux chaînes caractéristiques de nanoparticules non couplées, cela signifie que le rapport d'aspect hors plan $H/\langle D_\perp \rangle$ est similaire pour ces deux échantillons. Lorsque la quantité d'argent augmente, on distingue un déplacement de la position spectrale de la résonance longitudinale vers les grandes longueurs d'onde associé à un élargissement, ce qui traduit une augmentation du rapport d'aspect dans le plan ($\frac{\langle D_\| \rangle}{\langle D_\perp \rangle}$) des particules et une diminution du rapport ($\frac{\langle L_\| \rangle}{\langle D_\| \rangle}$). On retrouve de même l'épaulement qui est bien visible sur la réponse optique de l'échantillon Ag (2,1 nm) suivant la polarisation longitudinale. En ce qui concerne l'échantillon Ag (0,95 nm), il est vraisemblable que la contribution des particules sphéroïdales et non couplées au sein des chaînes domine la réponse optique. En effet, la position du maximum d'absorption pour cette polarisation (507 nm, 2,44 eV) est proche de celle de la polarisation transverse (512 nm, 2,42 eV), ce qui est en contradiction avec la réponse de nanoparticules de forme ellipsoïdale ($\frac{\langle D_\| \rangle}{\langle D_\perp \rangle} = 1{,}20$).
La figure III.14 présente les spectres d'absorbance en incidence normale donnés par le calcul, en supposant un réseau de chaînes de particules ellipsoïdales orientées parallèlement aux rides d'alumine, dont les paramètres morphologiques dans le plan sont ceux obtenus par l'analyse microstructurale et dont la hauteur a été ajustée : $H_{\mathrm{Ag(0,95nm)}} = 3{,}0$ nm et $H_{\mathrm{Ag(2,1nm)}} = 4{,}0$ nm. Si l'on s'intéresse au cas de l'échantillon Ag (0,95 nm), les calculs confirment l'hypothèse présentée précédemment. En effet, on voit apparaître un maximum d'absorbance dans la direction longitudinale vers 611 nm (2,03 eV), et non aux alentours de 510 nm. Cela signifie que la réponse optique est dominée par les petites particules non couplées qui ne sont pas prises en compte dans le calcul. Les particules de l'échantillon Ag (2,1 nm) étant plus allongées et couplées, on retrouve par le calcul un décalage spectral plus important que celui relatif à l'échantillon Ag (0,95 nm).

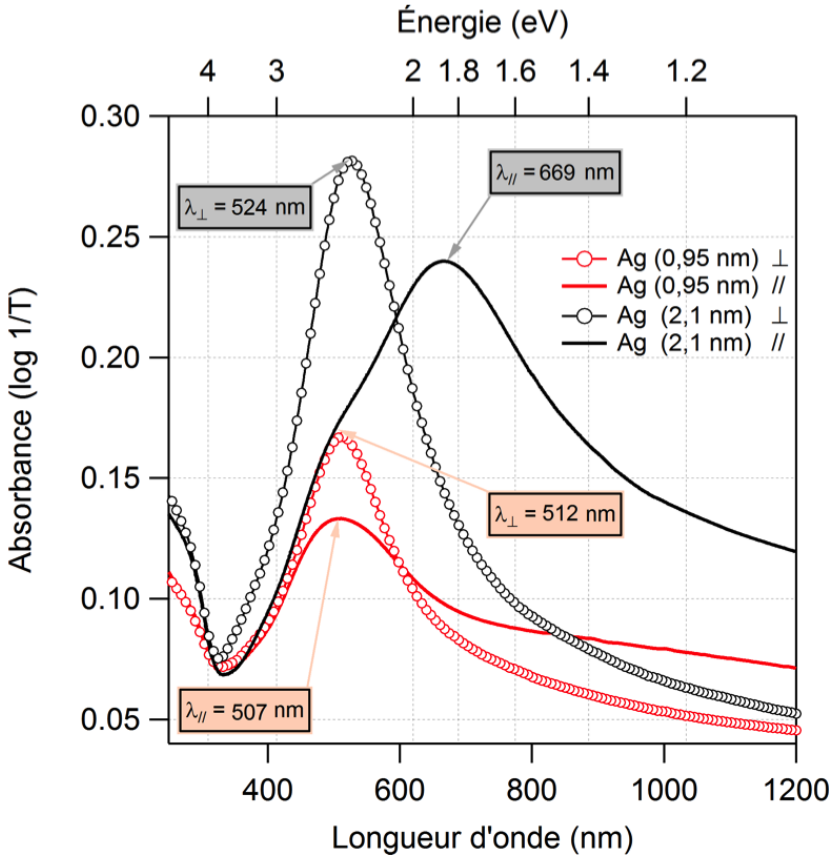

Figure III.13 – Spectres d'absorbance en incidence normale des échantillons Ag (0,95 nm) et Ag (2,1 nm).

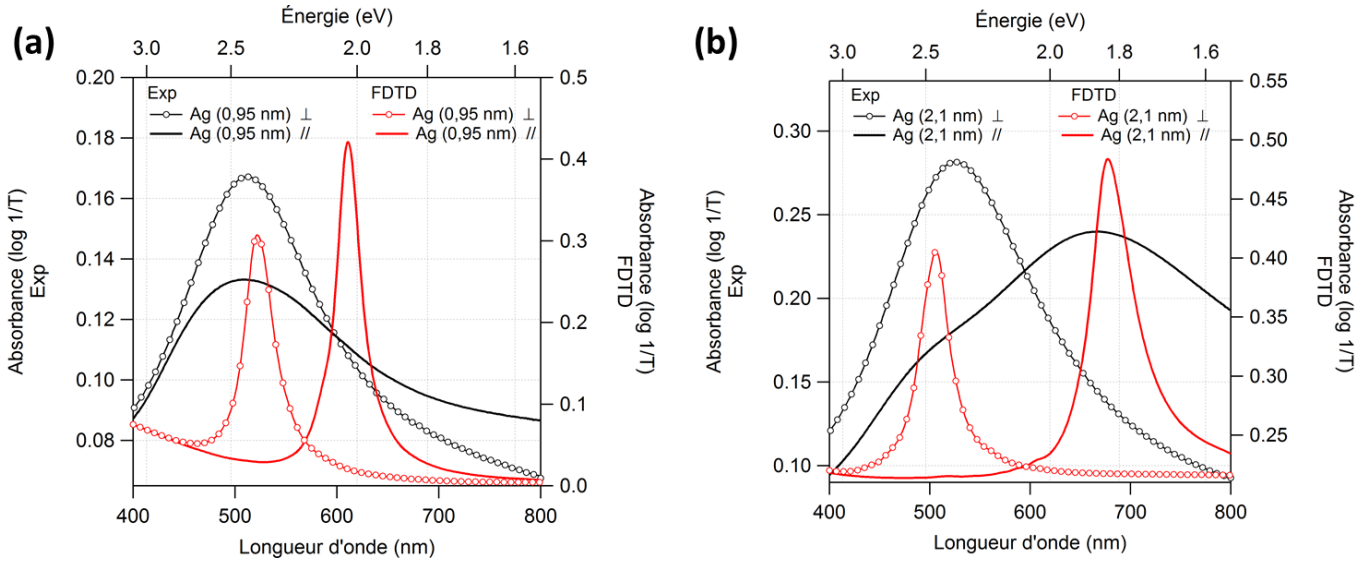

Figure III.14 – Spectres d'absorbance en incidence normale obtenus expérimentalement et par le calcul, des échantillons (a) Ag (0,95 nm) et (b) Ag (2,1 nm).

Cas de l'or On se propose de présenter dans ce paragraphe, les caractéristiques d'échantillons à base de nanoparticules d'or et de les comparer à ceux à base de nanoparticules d'argent avant d'étudier des échantillons bimétalliques dans la partie suivante.
Les tricouches discutées dans cette section ont une épaisseur effective d'Au de 0,9 nm et 1,5 nm. Les matrices d'alumine ont été gravées pendant 800 s avec des ions Xe^+ d'énergie 1 keV. Il en résulte des surfaces d'alumine nanostructurées sous forme de rides avec une période $\Lambda_{\text{rides}} \approx 38$ nm. Les nanoparticules d'or obtenues dans le cas de ces deux échantillons ont été recouvertes par 15 nm d'alumine. Afin d'avoir un point de comparaison, nous allons aussi considérer l'échantillon Ag (1,25 nm) élaboré dans des conditions identiques et qui présente une quantité de métal intermédiaire à celle des échantillons d'or.

Caractérisation structurale La figure III.15 présente les micrographies HAADF-STEM en vue plane des deux échantillons Au (0,9 nm) et Au (1,5 nm). Les histogrammes de taille ainsi que les distributions d'espacement bord-à-bord correspondants sont donnés sur les figures III.16.a-d. Les paramètres morphologiques issus de l'analyse de ces images, en prenant en compte le critère de sélection défini précédemment, sont regroupés dans le tableau III.3. Ces paramètres correspondent aux particules dont la taille est supérieure à 3,6 nm pour l'échantillon Au (0,9 nm) et supérieure à 3,7 nm dans le cas de l'échantillon Au (1,5 nm).

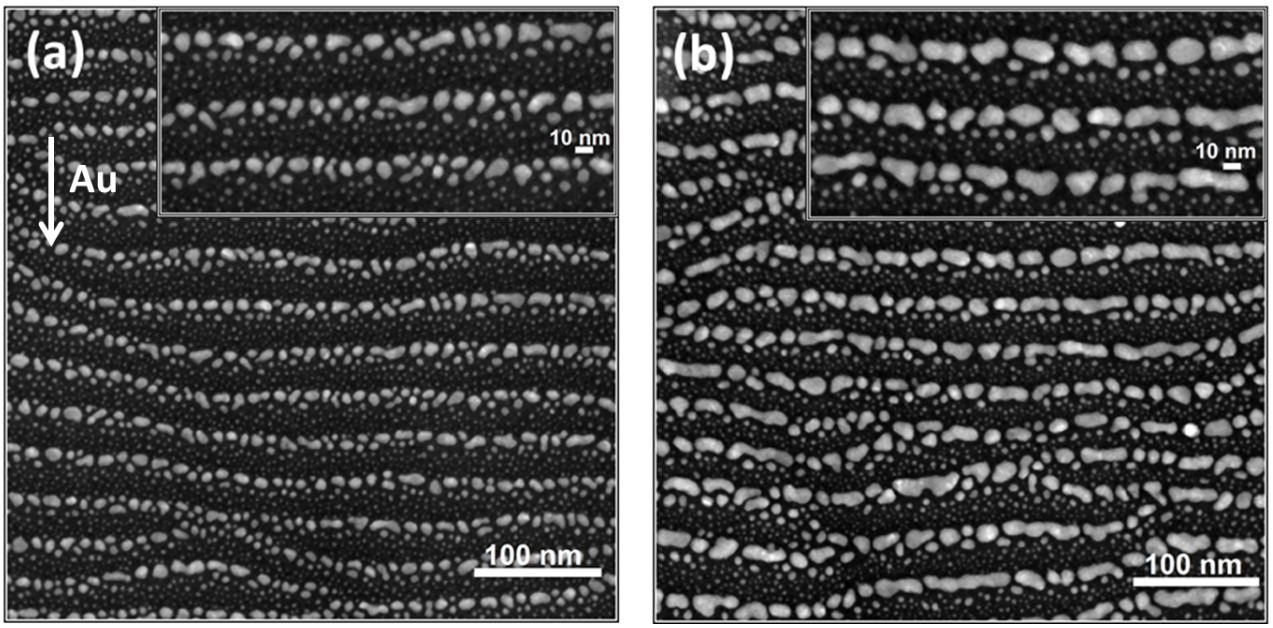

Figure III.15 – Micrographies HAADF-STEM en vue plane des échantillons : (a) Au (0,9 nm) et (b) Au (1,5 nm). La flèche indique la direction du flux métallique.

Les micrographies HAADF-STEM montrent, comme dans le cas de l'argent, des chaînes de particules reproduisant les périodes des rides sous-jascentes en contraste clair et une matrice d'alumine en contraste plus sombre. Les histogrammes de distribution de taille présentés sur la figure III.16.a-b confirment la tendance observée pour les échantillons d'argent, à savoir une distribution bimodale avec des petites particules isolées et circulaires dans le plan (les distributions en taille suivant les deux directions $\parallel$ et $\perp$ se superposent) situées entre des chaînes périodiques, elles-mêmes constituées de particules plus ou moins allongées et orientées préférentiellement le long des rides. La figure III.17 montre, contrairement à l'argent, que le critère mis en place pour la sélection des particules d'intérêt le long des chaînes ne permet toutefois pas d'enlever toutes les petites particules. Cela peut induire une sous-estimation de la taille moyenne des particules au sein des chaînes ainsi qu'à une sur-estimation de l'espacement bord-à-bord moyen dans la direction parallèle aux chaînes (tableau III.3). Ceci dit, comme dans le cas de l'argent, le rapport d'aspect moyen dans le plan $\frac{\langle D_\parallel \rangle}{\langle D_\perp \rangle}$ augmente avec la quantité de métal.
La micrographie HAADF-STEM de l'échantillon Ag (1,25 nm) élaboré dans les mêmes conditions que les échantillons d'or est présentée sur la figure III.18. On observe que les paramètres structuraux de cet échantillon Ag (1,25 nm) sont intermédiaires à ceux des échantillons Au (0,9 nm) et Au (1,5 nm) (cf. tableau III.3).

	Λ (nm)	$\langle L_\parallel \rangle$ (nm)	$\sigma_{L_\parallel}$ (nm)	$\langle D_\parallel \rangle$ (nm)	$\sigma_{D_\parallel}$ (nm)	$\langle D_\perp \rangle$ (nm)	$\sigma_{D_\perp}$ (nm)	$\frac{\langle D_\parallel \rangle}{\langle D_\perp \rangle}$	H (nm)
Au (0,9 nm)	34,0	4,7	3,4	7,6	5,5	6,8	3,0	1,12	3,0
Au (1,5 nm)	35,5	6,1	4,6	11,4	10,2	8,2	3,7	1,39	4,0
Ag (1,25 nm)	36,0	5,6	3,6	9,6	6,0	7,8	3,1	1,23	3,75

Tableau III.3 – Paramètres structuraux des particules pour les échantillons Au (0,9 nm), Au (1,5 nm) et Ag (1,25 nm).

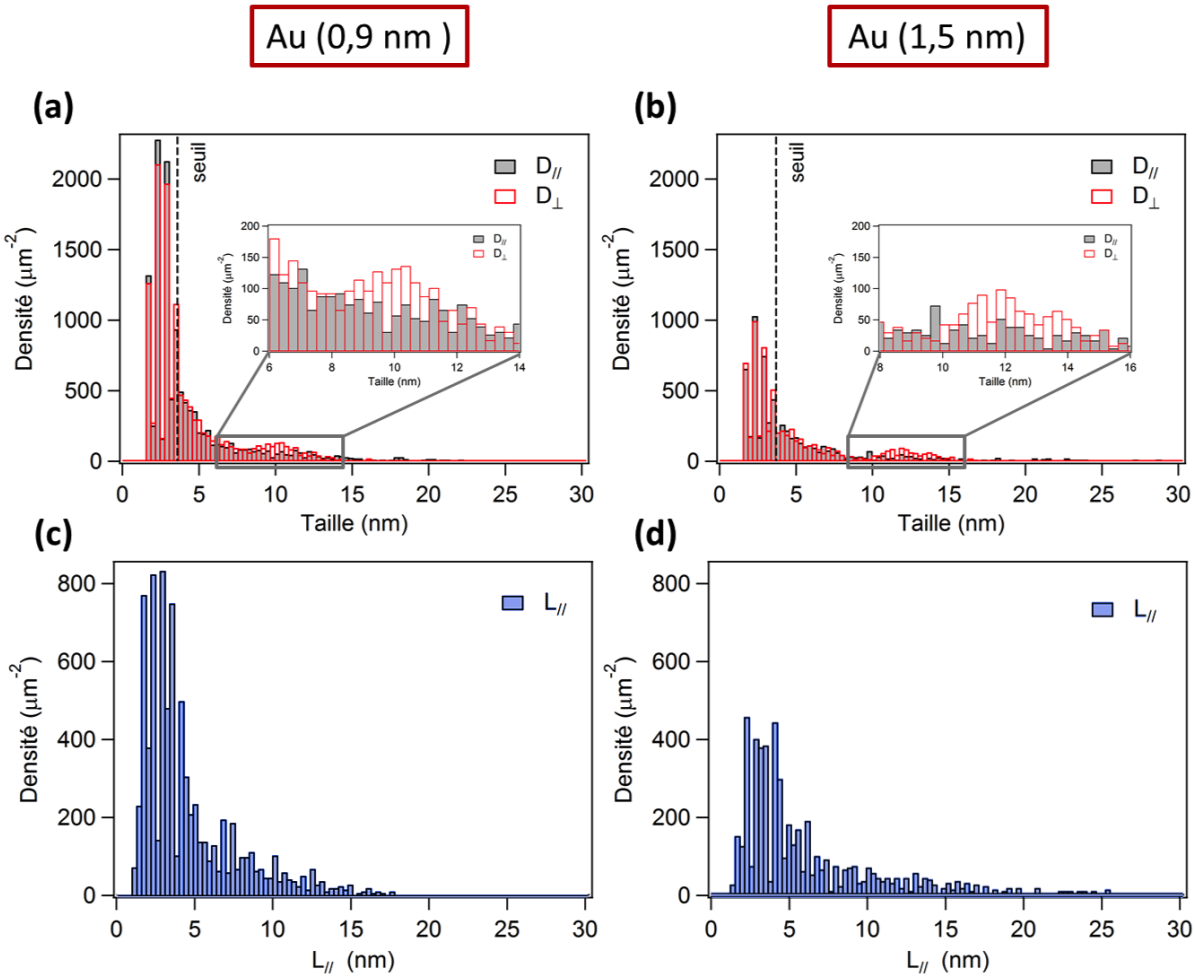

Figure III.16 – (a,b) Distributions en taille et (c,d) en espacement bord-à-bord des particules pour les deux échantillons Au (0,9 nm) et Au (1,5 nm).

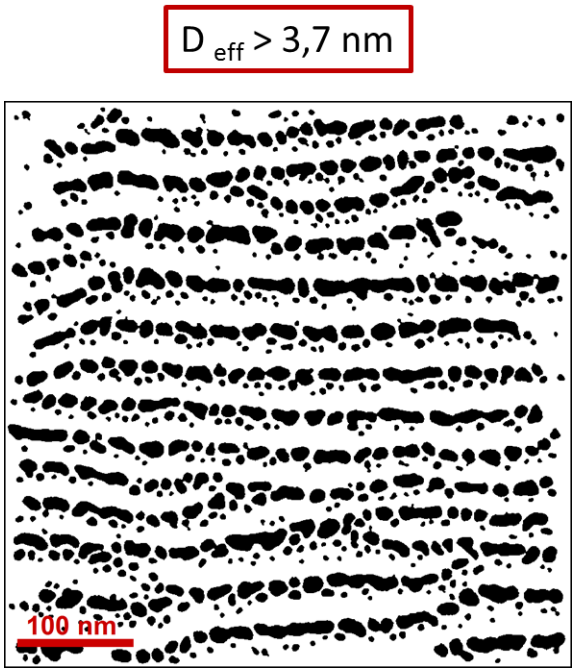

Figure III.17 – Image binarisée de la micrographie HAADF-STEM de l'échantillon Au (1,5 nm) présentée sur la figure III.15.b, après l'application du critère de sélection des particules (taille effective plus grande que 3,7 nm).

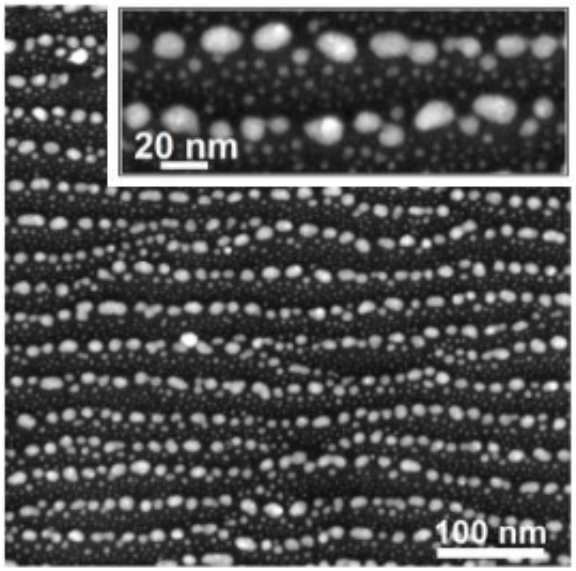

Figure III.18 – Micrographie HAADF-STEM en vue plane de l'échantillon Ag (1,25 nm).

Caractérisation optique La figure III.19 présente les spectres d'absorbance en incidence normale des échantillons Au (0,9 nm), Au (1,5 nm) et Ag (1,25 nm), pour une polarisation de la lumière incidente parallèle (‖) et perpendiculaire (⊥) aux chaînes de particules. Comme dans le cas des particules d'argent étudiées dans la partie III.3.1, le dichroïsme est systématiquement présent, avec deux résonances distinctes selon la polarisation du champ incident. De même, on observe des différences d'amplitude, de largeur à mi-hauteur et de position suivant la nature et la quantité de métal déposée. En comparaison avec celles de l'échantillon Ag (1,25 nm), les résonances des échantillons d'or sont décalées vers les grandes longueurs d'onde (petites énergies), et présentent une amplitude moins importante. Cela provient des propriétés intrinsèques des deux métaux, notamment la fonction diélectrique comme nous l'avons vu dans le chapitre II. De plus, le dichroïsme est plus important dans le cas des échantillons d'or que dans le cas de l'échantillon d'argent Ag (1,25 nm). Ceci suggère que, pour une même quantité de métal, les nanoparticules d'or sont plus allongées et plus couplées que les nanoparticules d'argent. Cela est en accord avec des résultats précédents qui montrent qu'à quantité de métal équivalente, les nanoparticules d'or s'étalent davantage du fait d'une mobilité moins élevée que celle de l'argent [6].

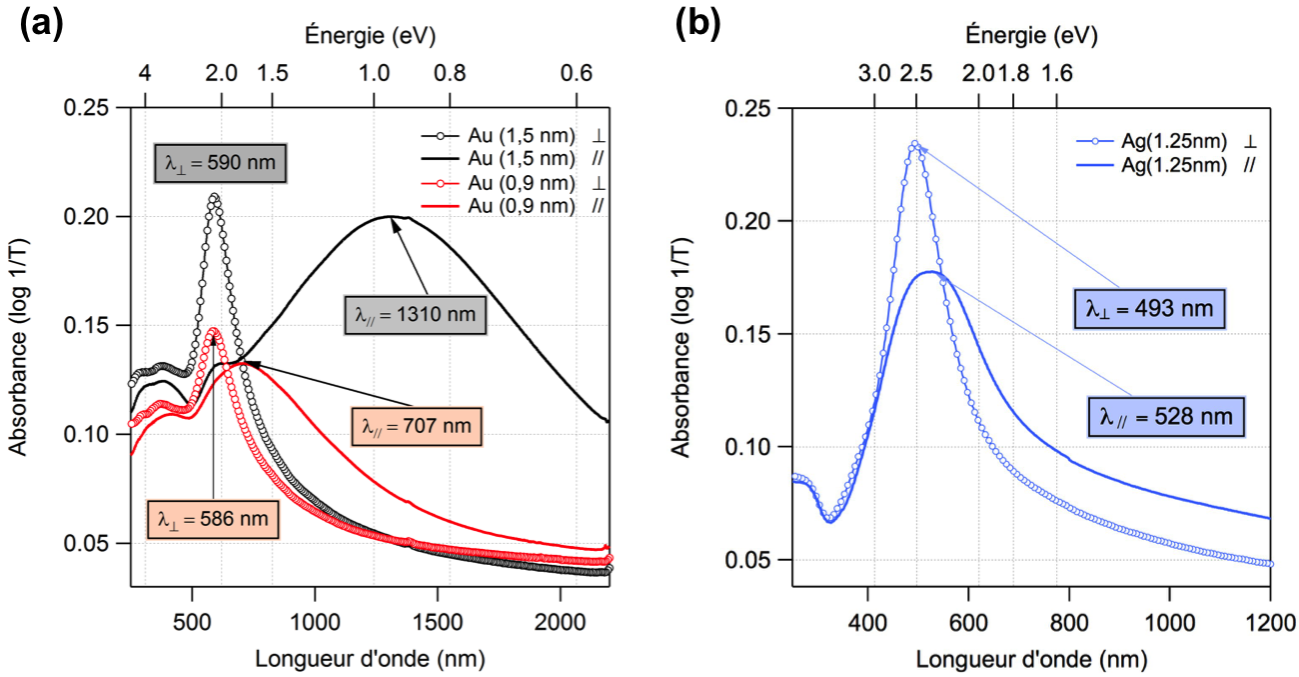

Figure III.19 – Spectres d'absorbance en incidence normale des échantillons (a) Au (0,9 nm) et Au (1,5 nm) et (b) Ag (1,25 nm)

Notons que les résonances transverses des deux échantillons d'or ont quasiment la même position ($\approx$ 590 nm, 2,10 eV) et ne diffèrent que par l'amplitude qui est plus importante dans le cas de l'échantillon Au (1,5 nm). Cela montre que les distances inter-particules dans la direction perpendiculaire aux chaînes sont suffisamment grandes pour éviter le couplage entre particules dans cette direction et que les rapports d'aspect hors plan $H/\langle D_{\perp}\rangle$ sont similaires. D'autre part, la résonance longitudinale est plus large dans le cas de l'échantillon Au (1,5 nm) qui présente des particules dont la dispersion en taille et en espacement bord-à-bord dans cette direction est plus importante, avec un maximum d'absorbance situé dans le proche infrarouge ($\lambda_{\parallel}$ = 1310 nm, 0,95 eV).

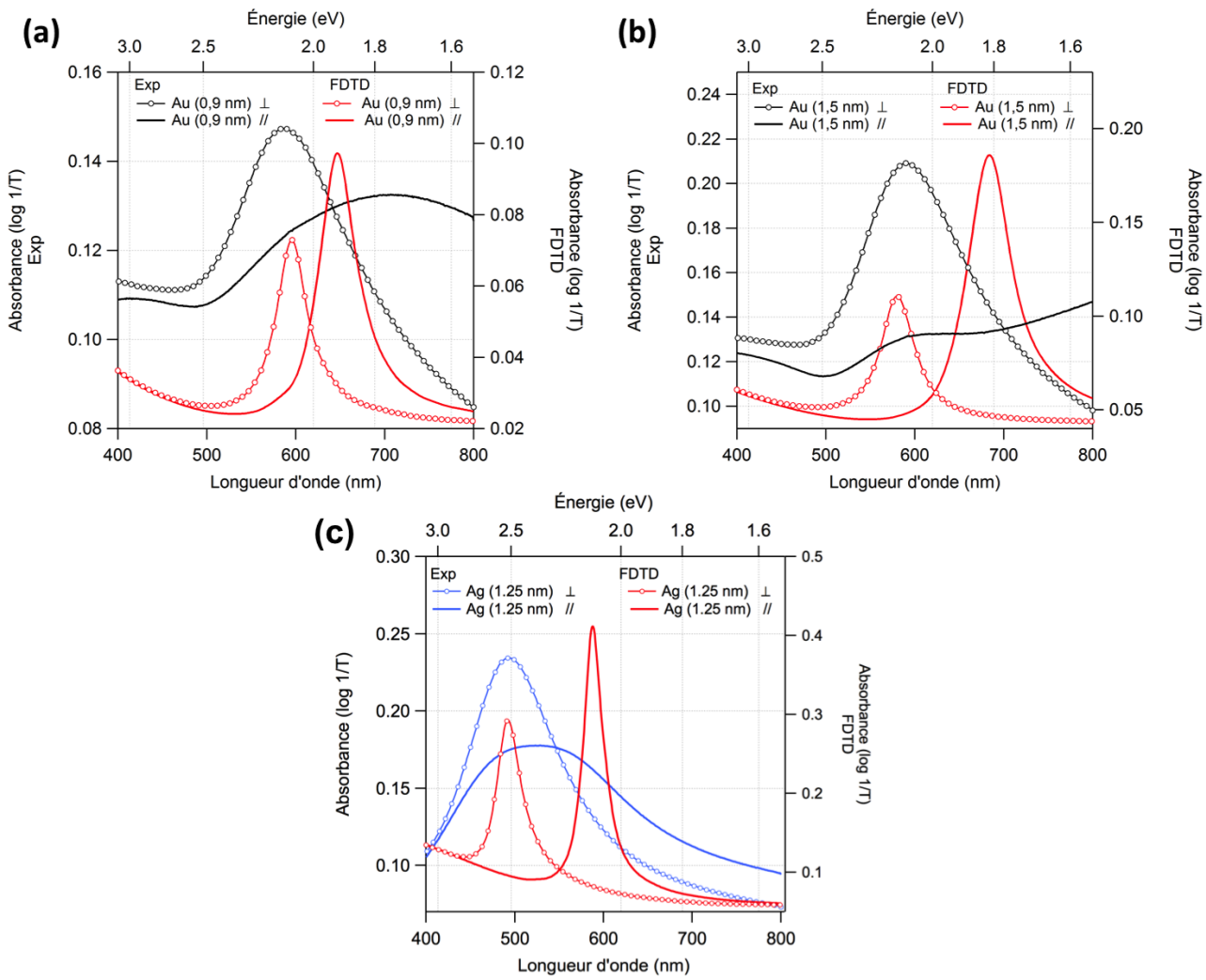

Figure III.20 – Spectres d'absorbance en incidence normale obtenus expérimentalement et par le calcul des échantillons (a) Au (0,9 nm), (b) Au (1,5 nm) et (c) Ag (1,25 nm).

La figure III.20 présente les spectres d'absorbance simulés en supposant un réseau de chaînes de particules ellipsoïdales orientées parallèlement aux rides d'alumine, en prenant les paramètres morphologiques moyens résumés dans le tableau III.3. Les hauteurs des particules ajustées sont $H_{\text{Au(0,9 nm)}} = 3{,}0$ nm, $H_{\text{Au(1,5 nm)}} = 4{,}0$ nm et $H_{\text{Ag(1,25 nm)}} = 3{,}75$ nm. Contrairement aux calculs obtenus pour l'échantillon d'argent Ag (1,25 nm) (figure III.20.c), la correspondance entre les spectres expérimentaux et calculés par FDTD suivant la polarisation longitudinale n'est pas tout à fait concluante dans le cas de l'or. Cela provient vraisemblablement d'une sous-estimation des tailles moyennes dans la direction parallèle aux rides et d'une sur-estimation de l'espacement bord-à-bord, comme indiqué dans le paragraphe précédent.

4 Nanoparticules bimétalliques Ag_xAu_{1-x}

L'intérêt de l'étude concernant les échantillons bimétalliques réside dans la possibilité de combiner les caractéristiques des deux métaux. L'or et l'argent étant parfaitement miscibles et en se basant sur le diagramme de phase Au-Ag, on s'attend à former un alliage homogène si le dépôt est réalisé par co-pulvérisation des deux espèces [8]. Cependant, nous avons réalisé des dépôts alternés des deux métaux selon deux séquences différentes. Dans ce cas, on peut éventuellement s'attendre à des arrangements cœur-coquille car on n'obtient pas d'alliage quand le dépôt est réalisé à température ambiante (cf. chapitre II) et qu'un recuit est nécessaire. On se propose dans cette partie, de présenter les caractéristiques morphologiques d'échantillons bimétalliques ainsi que leurs propriétés optiques.

4.1 Conditions d'élaboration

Des échantillons bimétalliques ont été réalisés en utilisant deux séquences de dépôt différentes selon la méthode décrite dans la partie III.2. Pour l'échantillon Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm), l'or a été déposé en premier et a servi de base de croissance pour les nanoparticules d'argent. L'échantillon Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm) a lui été réalisé en déposant l'argent suivi de l'or. Notons que les conditions de gravure de la matrice d'alumine sont ici les mêmes que celles utilisées dans le cas des échantillons monométalliques présentés et caractérisés dans la partie précédente. Enfin, un échantillon élaboré suivant la séquence Ag (1,5 nm)/Au (0,5 nm) a servi pour une caractérisation par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (ou EDXS pour Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Dans ce cas, la matrice d'alumine a été gravée pendant 600 s avec des ions Xe^+ d'énergie 1 keV et présente une période de rides après gravure de $\Lambda_{\text{rides}} \approx 34$ nm.

4.2 Influence de la séquence de dépôt

Caractérisation structurale Les micrographies HAADF-STEM (figures III.21) montrent des chaînes de nanoparticules qui reproduisent la période des rides sous-jascentes pour les deux échantillons. Sur les zooms en encart, on peut clairement voir des différences morphologiques entre les deux séquences de dépôt. Cependant, une distribution bimodale est présente pour les deux échantillons et tend à confirmer que la croissance des particules est dominée par un effet d'ombrage et par un phénomène de coalescence anisotrope dans les zones exposées aux flux métalliques pendant le dépôt [9].

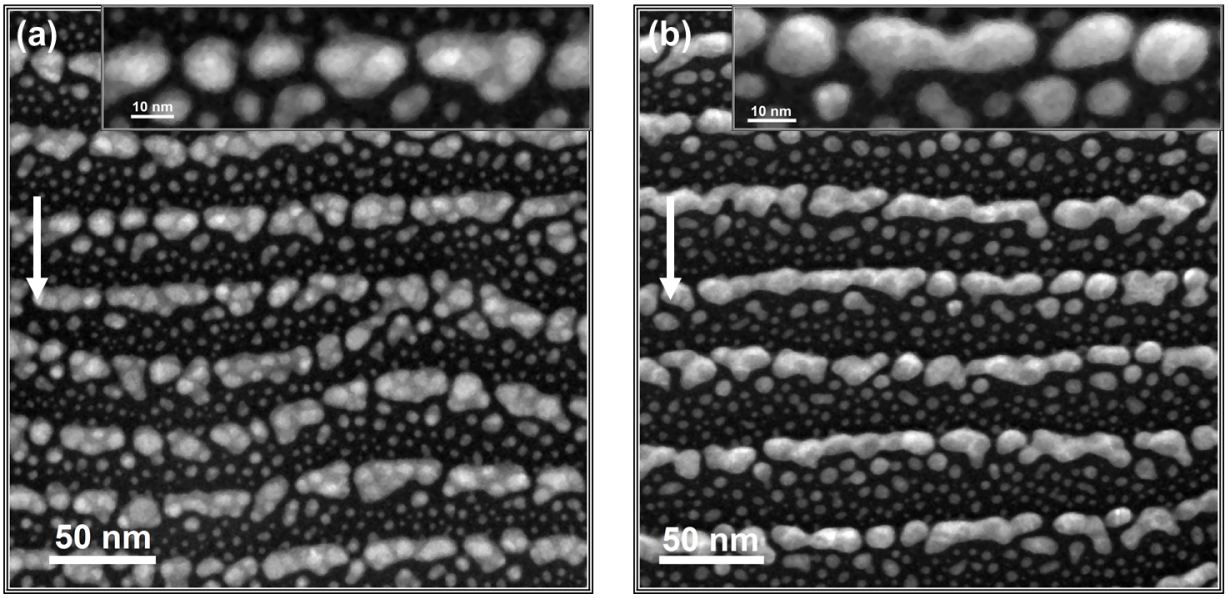

Figure III.21 – Micrographies HAADF-STEM en vue plane des échantillons (a) Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm) et (b) Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm). Les flèches indiquent la direction du flux métallique.

Contrairement aux échantillons à base de particules monométalliques, il convient de noter que les micrographies HAADF-STEM des échantillons bimétalliques montrent un contraste inhomogène en échelle de gris qui diffère selon la séquence de dépôt. Rappelons ici que l'intensité obtenue en imagerie HAADF-STEM est proportionnelle à l'épaisseur traversée et à $Z^{\approx 1,7}$, où Z est le numéro atomique. Les deux niveaux de gris restent donc difficiles à interpréter car le signal est lié à la fois aux variations d'épaisseur et aux variations de numéro atomique ($Z_{\mathrm{Au}} = 79$ et $Z_{\mathrm{Ag}} = 47$). Des clichés de diffraction en sélection d'aire filtrée en énergie (EF-SAED) des deux échantillons ainsi que les profils radiaux correspondants sont présentés sur la figure III.22. Les figures III.22.b et d montrent que les contributions attendues de l'or et de l'argent purs (représentées par des barres verticales) sont quasi-confondues, l'or et l'argent présentant une structure cubique à faces centrées et des paramètres de maille très proches (respectivement

a_{Au} = 0,4078 nm et a_{Ag} = 0,4085 nm). Par conséquent, l'analyse de ces clichés ne nous permet pas de déterminer la nature des dépôts réalisés (alliage, cœur/coquille ou particules côte-à-côte).

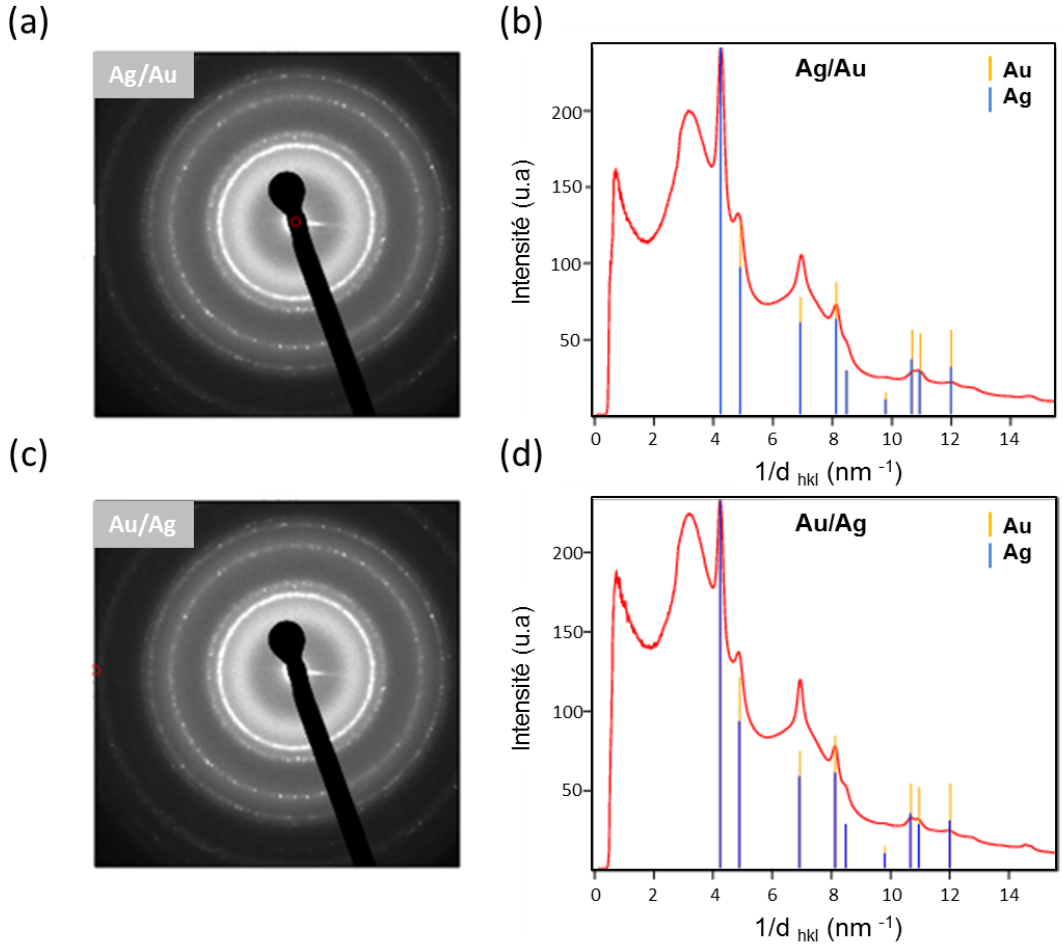

Figure III.22 – (a,c) Clichés de diffraction électronique (EF-SAED) et (b,d) profils radiaux des échantillons Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm) et Au (0,9 nm)/ Ag (1,25 nm).

Pour identifier avec certitude la nature des particules selon le contraste observé sur les micrographies HAADF-STEM, des cartographies chimiques ont été réalisées par EDXS, à l'aide d'un microscope JEOL JEM-2100F Bruker (INRS-Nancy) sur un échantillon Ag (1,5 nm)/Au (0,5 nm) [1]. Pour cette séquence, l'argent a été déposé en premier, suivi du dépôt d'or. La figure III.23.a est une micrographie HAADF-STEM de cet l'échantillon. Sur la figure III.23.b qui correspond à une cartographie chimique, les atomes d'or apparaissent en vert alors que les atomes d'argent

1. Expériences réalisées avec un détecteur SDD (60 mm^2) par Frédéric Pailloux en collaboration avec Philippe Lasson (société Synergie[4]).

sont représentés en bleu. On peut noter la présence des deux métaux non seulement sur les grosses particules le long des chaînes mais aussi sur les petites entre les chaînes. On peut également identifier l'aluminium présent dans la matrice d'alumine en rouge sur la cartographie présentée sur la figure III.23.c.

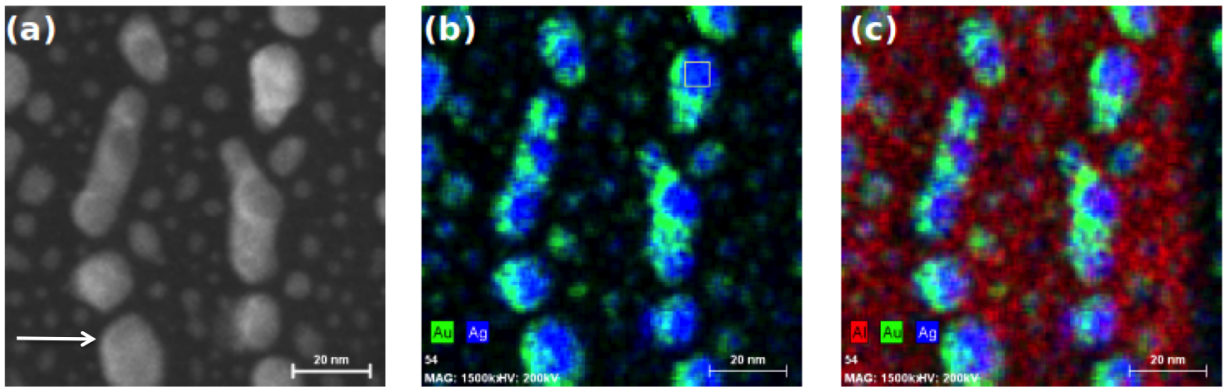

Figure III.23 – (a) Micrographie HAADF-STEM en vue plane de l'échantillon Ag (1,5 nm)/Au (0,5 nm) et (b-c) cartographies chimiques EDXS. La flèche indique la direction du flux métallique.

Une analyse a été faite sur deux nanoparticules, l'une au sein des chaînes l'autre entre les chaînes, notées P_1 et P_2 sur la micrographie HAADF-STEM présentée sur la figure III.24.a. La figure III.24.b présente trois profils obtenus le long de la flèche verte : le profil vert correspond à l'aluminium présent dans la matrice d'alumine, le profil bleu correspond à l'argent et le profil rouge à l'or.

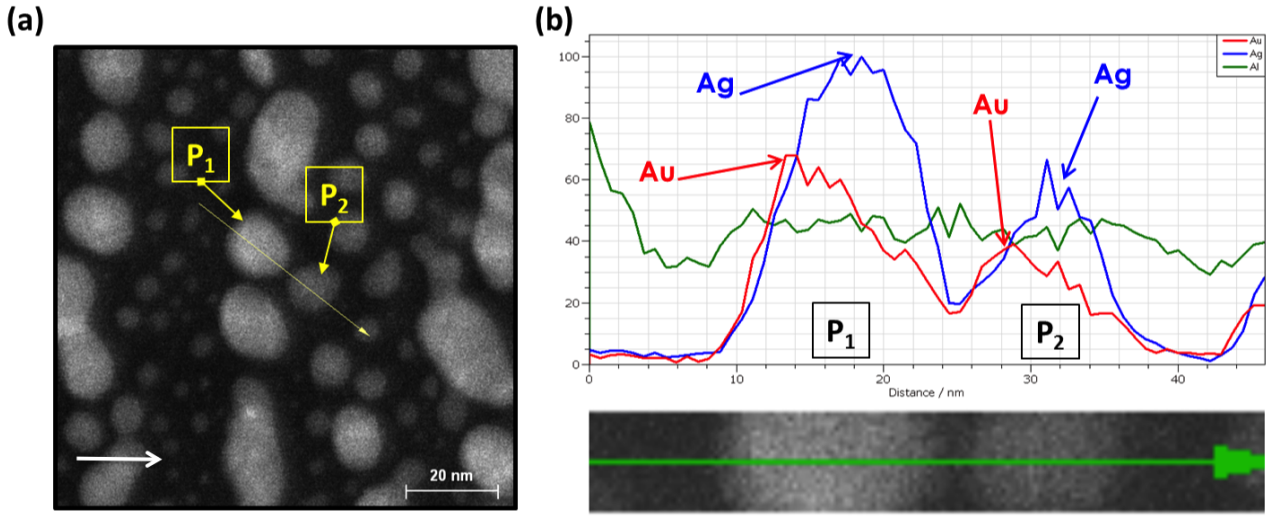

Figure III.24 – (a) Micrographie HAADF-STEM en vue plane de l'échantillon Ag (1,5 nm)/Au (0,5 nm) et (b) profils chimiques sur deux particules P_1 et P_2. La flèche blanche indique la direction du flux métallique.

On peut noter que l'or se trouve sur le côté de la particule P_1 exposé au flux métallique. L'argent se trouve derrière puisqu'il a été déposé en premier. On peut aussi noter la même tendance sur la particule P_2 qui se trouve entre les chaînes, avec une moindre quantité d'or et d'argent du fait de l'effet d'ombrage. Ainsi, les contrastes de gris plus ou moins clairs dans les images HAADF-STEM sont vraisemblablement des contrastes liés à la nature du métal.
Sur les figures III.25.a-b, un double seuillage a permis de délimiter les zones *a priori* riches en or, (contours jaunes) et celles correspondant à l'ensemble de la particule (les contours rouges). Quand l'or est déposé en premier (III.25.a), des zones claires apparaissent comme entourées par des zones grises plus foncées. En ce qui concerne la séquence Ag/Au (III.25.b), les particules allongées au sein des chaînes sont plus brillantes du côté exposé au flux de métal. Deux hypothèses de croissance différentes peuvent donc être schématisées comme présenté sur les figures III.25.c et d. Ainsi, en raison de sa mobilité atomique plus élevée, l'argent va avoir tendance à "envelopper" les particules d'or formées au préalable (III.25.c), alors que l'or tend à s'accumuler devant les nanoparticules d'argent initialement déposées (III.25.d).

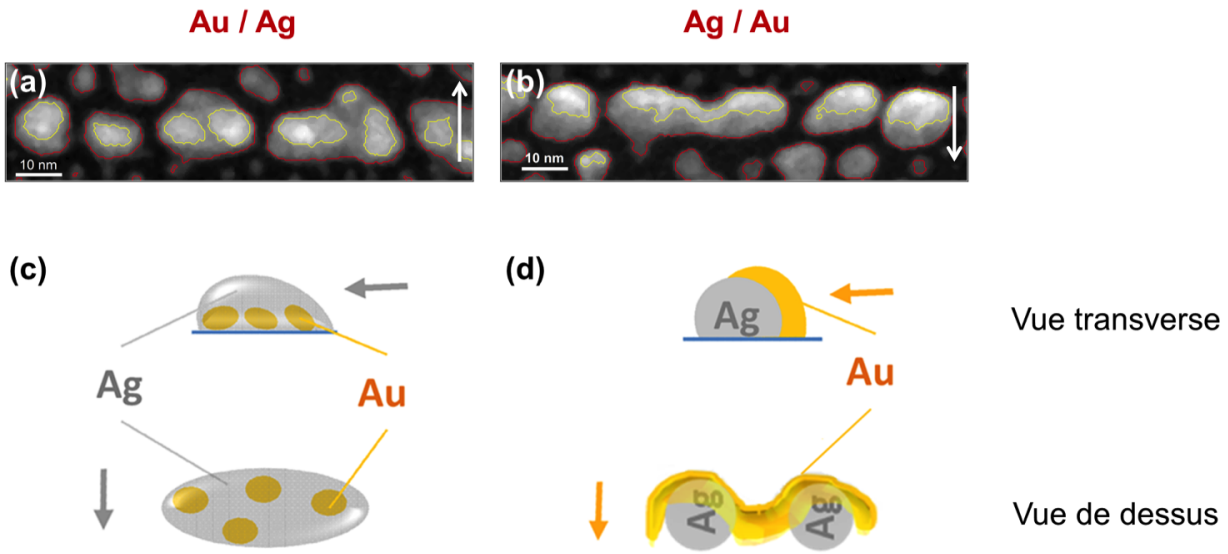

Figure III.25 – (a) et (b) Zooms des micrographies présentées sur la figure III.21 avec un double seuillage basé sur les contrastes supposés de l'or et de l'argent. (c) et (d) Schémas de croissance des particules selon les séquences de dépôt Au/Ag et Ag/Au [10]. Les flèches blanches indiquent la direction du flux métallique.

À partir des images HAADF-STEM de la figure III.21, il est alors possible de déterminer les paramètres structuraux de ces deux échantillons en considérant les contours rouges (tableau III.4). La période des chaînes dans le cas des échantillons bimétalliques est comparable à celle des échantillons monométalliques présentés dans la partie précédente (tableau III.3). Cependant, la taille des particules dans le cas des bimétalliques est beaucoup plus grande, $\langle D_{\parallel} \rangle$ ayant

augmenté de manière plus importante que $\langle D_\perp \rangle$ (croissance limitée dans la direction transverse). On obtient donc un rapport $\frac{\langle D_\parallel \rangle}{\langle D_\perp \rangle}$ beaucoup plus grand avec un rapport $\frac{\langle L_\parallel \rangle}{\langle D_\parallel \rangle}$ qui a fortement diminué. Il est plus difficile d'analyser ces images en considérant les contours jaunes. Nous l'avons fait uniquement sur l'échantillon Au/Ag en considérant que le contraste lié à l'épaisseur traversée est faible devant le contraste de masse. Dans ce cas, les paramètres structuraux des nanoparticules d'or sélectionnées par le contraste jaune sont analogues à celles de l'échantillon monométallique Au (0,9 nm) (tableau III.3). Ceci tend à confirmer l'hypothèse de croissance schématisée sur la figure III.25.c.

	Λ (nm)	$\langle L_\parallel \rangle$ (nm)	$\sigma_{L_\parallel}$ (nm)	$\langle D_\parallel \rangle$ (nm)	$\sigma_{D_\parallel}$ (nm)	$\langle D_\perp \rangle$ (nm)	$\sigma_{D_\perp}$ (nm)	$\frac{\langle D_\parallel \rangle}{\langle D_\perp \rangle}$	$\frac{\langle L_\parallel \rangle}{\langle D_\parallel \rangle}$
Contours rouges									
Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm)	35,6	8,1	8,4	25,0	25,5	10,4	3,2	2,4	0,32
Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm)	38,7	6,7	6,7	19,4	16,4	11,3	4,4	1,7	0,35
Contours jaunes									
Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm)	35,7	5,7	5,7	7,8	5,7	5,9	2,9	1,3	0,73

Tableau III.4 – Paramètres structuraux des échantillons Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm) et Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm) bruts de dépôt obtenus à partir des micrographies HAADF-STEM des figures III.21.a-b en utilisant un double seuillage basé sur les contrastes supposés de l'or (contours jaunes) et de l'argent (contours rouges).

Caractérisation optique La figure III.26 représente les spectres d'absorbance en incidence normale des échantillons Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm) et Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm). On observe sur la figure III.26.a que les résonances transverses de ces échantillons sont intermédiaires à celles des échantillons Ag (1,25 nm) ($\lambda_\perp = 493$ nm) et Au (0,9 nm) ($\lambda_\perp = 586$ nm). Cependant, la position spectrale de la résonance relative à l'échantillon Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm) est décalée d'environ 40 nm vers les grandes longueurs d'onde ($\lambda_\perp = 578$ nm) et son amplitude est plus importante que dans le cas de l'échantillon Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm). En ce qui concerne les résonances suivant la direction longitudinale (figure III.26.b), qui correspondent à la réponse des particules le long des chaînes, on voit qu'elles sont décalées au-delà de 1500 nm et considérablement élargies en raison de la forme très allongée des nanoparticules et des effets de couplage. En outre, la présence d'un pic de faible amplitude situé à une position

spectrale proche de $\lambda_\perp$ peut être remarquée, ce qui résulte probablement de la contribution de nanoparticules sphéroïdales isolées (et donc non couplées). Dans la littérature, le spectre d'absorbance plasmonique est très souvent présenté comme un des critères qui permet de distinguer si des particules obtenues à partir de deux composés ont une structure cœur-coquille ou une structure d'alliage [11]. Peu (voire pas) d'articles montrent à la fois des analyses microstructurales poussées de nanoparticules Au/Ag couplées à des mesures de spectres d'absorbance. Sancho-Parramon *et al.* ont étudié la croissance d'îlots bimétalliques Au/Ag par évaporation par faisceau d'électrons sur des substrats de verre par diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS), spectrophotométrie et ellipsométrie [12]. Ils ont expliqué la largeur de la bande d'absorption obtenue par la présence de deux pics très proches l'un de l'autre, liés à l'arrangement cœur-coquille. Cependant, leur caractérisation structurale par GISAXS ne permet pas de donner une réelle information sur l'éventuelle présence d'un cœur d'or et d'une coquille d'argent. Cette absence de corrélation structure/propriétés ne permet pas de lever les ambiguïtés. De même, la plupart des études sur des composés cœur-coquille Au/Ag ont été réalisées sur des nanoparticules en solution colloïdale élaborées par voie chimique. Il est par conséquent difficile de s'appuyer sur les données de la littérature pour expliquer les arrangements que nous avons dans cette étude.

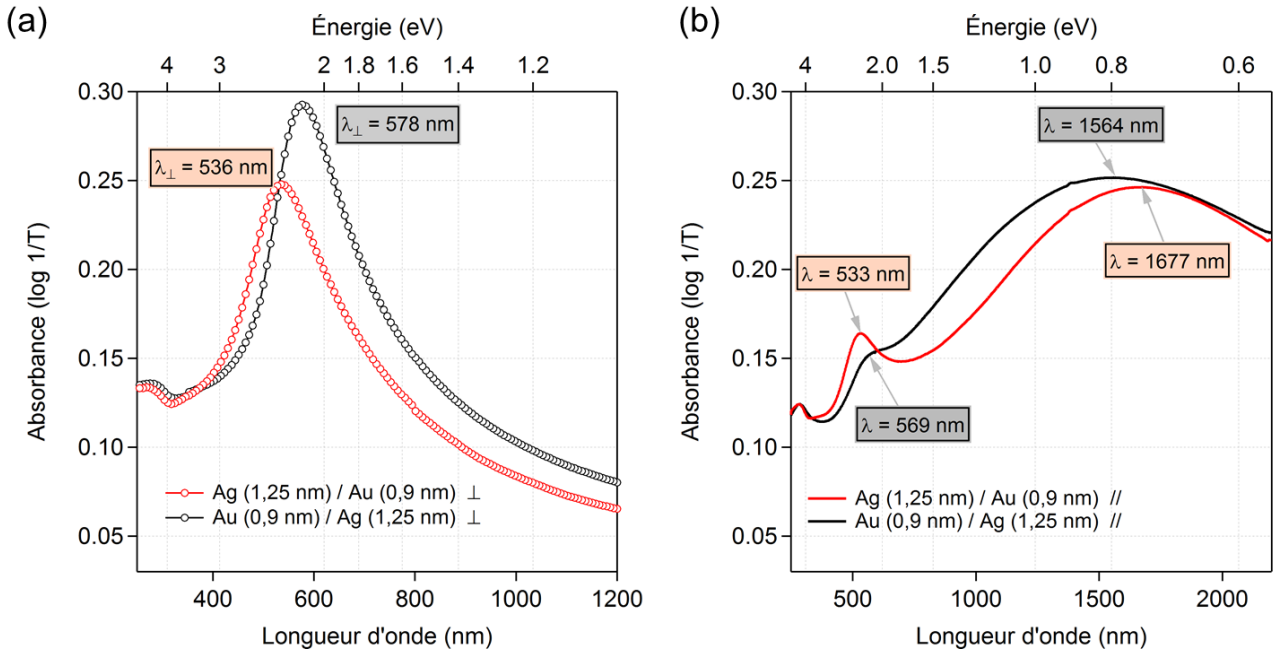

Figure III.26 – Spectres d'absorbance en incidence normale des échantillons Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm) en noir et Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm) en rouge suivant (a) la polarisation transverse et (b) la polarisation longitudinale du champ incident.

Concernant la réponse optique d'assemblées de particules bimétalliques, il est communément admis que dans le cas d'un alliage, la présence d'une seule résonance (provenant de la fonction diélectrique de l'alliage) est observée alors qu'une réponse spectrale avec une structure beaucoup plus complexe est attendue dans le cas des nanoparticules cœur-coquille. En effet, l'arrangement cœur-coquille induit des résonances propres à chacun des composés, mélangées à celle obtenue *via* le couplage entre les deux structures (le cœur et la coquille). Récemment, Kuzma *et al.* [13] ont montré par des simulations FDTD pour différents arrangements Au/Ag que non seulement l'arrangement cœur-coquille pouvait conduire à la présence de deux bandes de résonance plus ou moins rapprochées selon les concentrations respectives d'Au et d'Ag, c'est-à-dire selon l'épaisseur de la coquille, mais aussi que les arrangements bimétalliques côte-à-côte ou la dispersion aléatoire de deux types de nanoparticules monométalliques pouvaient aussi conduire à des comportements analogues (cf. chapitre I, figure I.16). Dans le cas de nos échantillons bimétalliques, il est clair que les résonances obtenues ne correspondent pas à la contribution des résonances des échantillons monométalliques que l'on n'arriverait pas à séparer (figure III.19). Au vu des résultats d'optique seuls, on pourrait donc avoir tendance à penser que nous sommes en présence d'alliage. Pourtant, l'analyse structurale montre que dans le cas de l'échantillon Au/Ag, nous sommes en présence de nanoparticules d'argent avec des cœurs d'or plus ou moins nombreux, et dans le cas de l'échantillon Ag/Au, il s'agirait de cœurs d'argent plus ou moins recouverts. Ainsi, nos résultats montrent que la présence d'une résonance unique n'est pas la signature univoque d'un alliage.

4.3 Effet des traitements thermiques

Comme dans le cas des films minces Ag_xAu_{1-x} (chapitre II) et afin d'obtenir des nanoparticules d'alliage, nous avons effectué des recuits successifs à 400°C puis 500°C, 600°C et 700°C sous vide (10^{-7} mbar) pendant une heure (à chaque recuit). Ces recuits sont donc cumulatifs. Les propriétés optiques de chaque échantillon ont été mesurées à la fin de chaque palier de température, tandis qu'une caractérisation par HAADF-STEM a été réalisée après les recuits *ex situ* à 400°C et 700°C. Notons qu'un recuit *in situ* dans le microscope JEOL JEM-2200FS, qui a permis le suivi en temps réel de l'évolution microstructurale de l'échantillon Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm), a également été réalisé.

Caractérisation structurale La figure III.27 est un schéma de l'expérience de recuit *in situ* de l'échantillon Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm). Elle présente certaines des micrographies HAADF-STEM réalisées au cours du recuit et montre l'évolution de la morphologie des particules. De

façon à faire un parallèle avec les recuits effectués *ex situ* dans un four à canne, ne sont présentés en général que les clichés obtenus en fin de palier de température (*i.e.* au bout d'une heure de recuit).

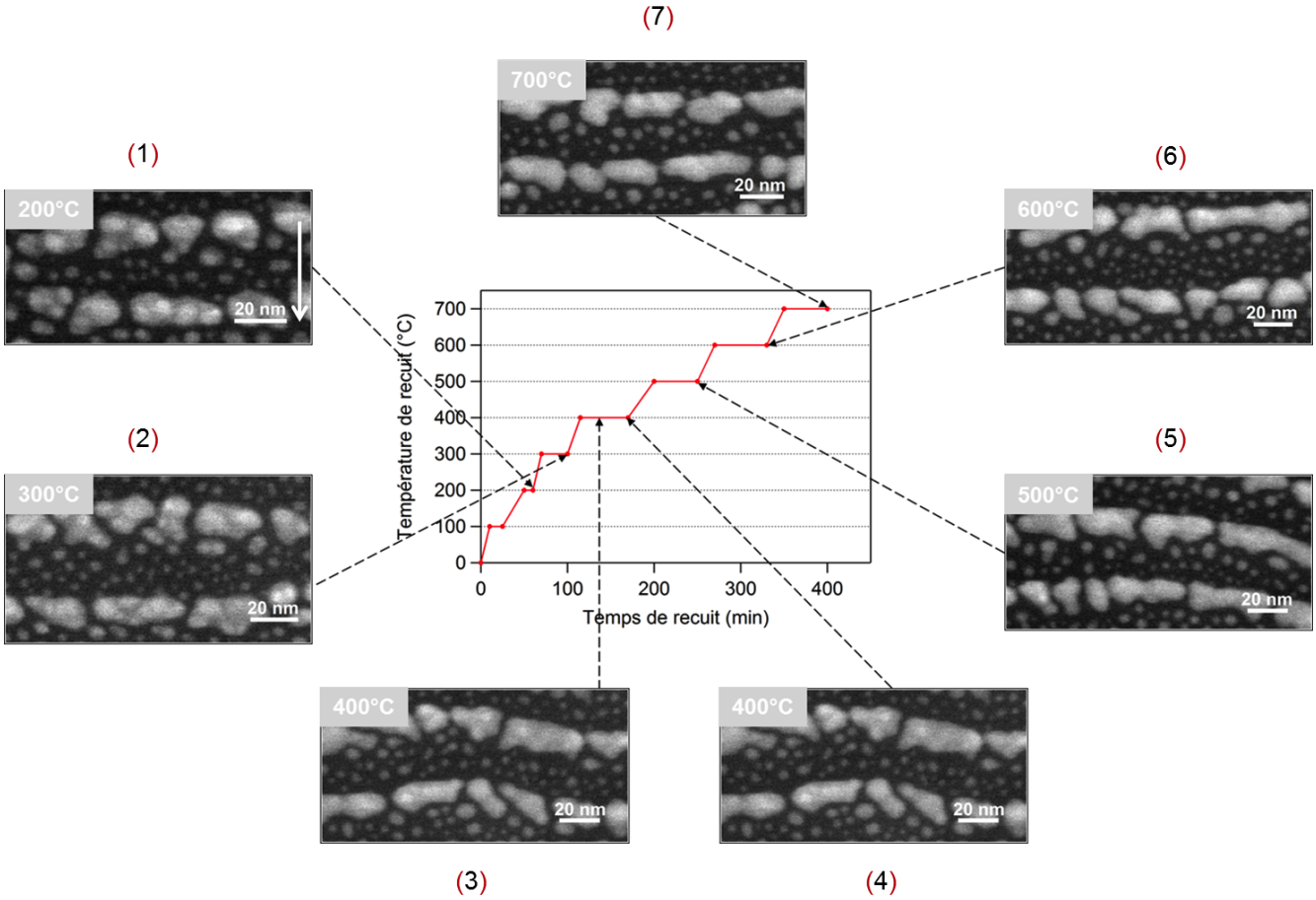

Figure III.27 – Évolution de la morphologie des particules de l'échantillon Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm) sous traitement thermique réalisé en *in situ* dans l'enceinte du microscope (JEOL JEM-2200FS) avec des paliers d'une heure à chaque température de recuit. La flèche indique la direction du flux métallique.

Les zones présentées sur les micrographies ne sont pas toutes les mêmes. En effet, la dérive thermique induite par le recuit *in situ* ne nous a pas permis de suivre l'évolution des mêmes particules, mais nous sommes bien restés dans la même zone de l'échantillon. On peut noter, sur l'image (1) obtenue à la fin du palier à 200°C, et l'image (2) obtenue à la fin du palier à 300°C, la présence de contrastes plus clairs que l'on remarquait déjà sur l'échantillon brut de dépôt. En revanche, à partir de 400°C (images (3) - (6)), on peut observer une disparition progressive de ces contrastes. Ces changements de contraste sont difficilement quantifiables

même s'ils sont vraisemblablement dus à la formation d'un alliage après le recuit à 400°C. Cette température correspond en effet à la température pour laquelle nous avons obtenu des alliages à partir des multicouches $(Au/Ag)_m$ (cf. chapitre II). L'observation des micrographies obtenues après le recuit à 700°C (image (7)), suggère que les particules au sein des chaînes sont devenues plus homogènes en nature et en épaisseur (même contraste sur toute la particule) et se sont allongées. De plus, les différents recuits consécutifs ont certainement eu une influence sur les petites particules présentes entre les chaînes (grossissement et coalescence).

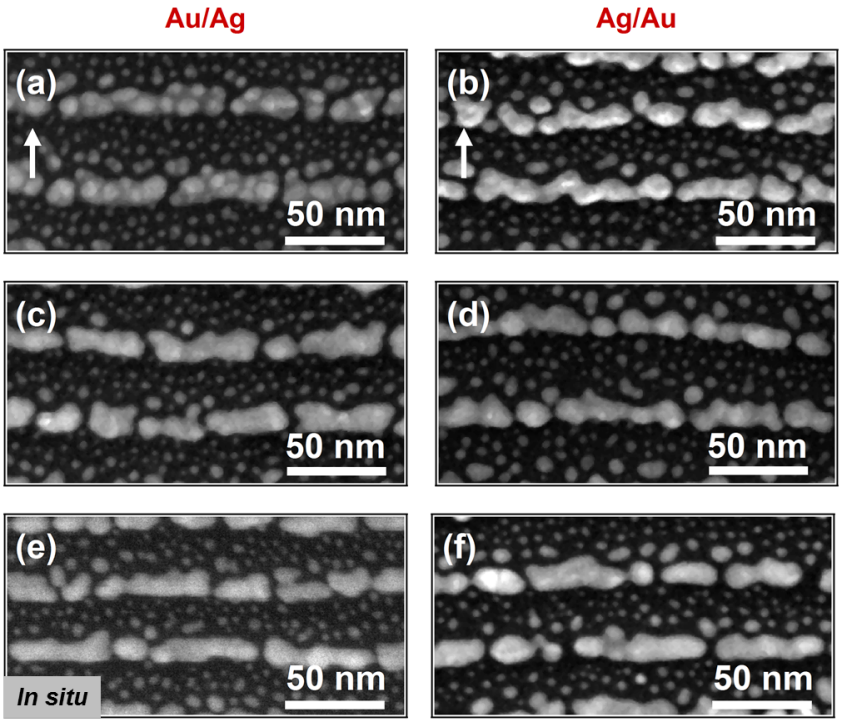

Figure III.28 – Micrographies HAADF-STEM en vue plane des échantillons (a) Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm) et (b) Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm) bruts de dépôt, (c,d) après le recuit à 400°C sous vide (10^{-7} mbar) pendant 1 h, et (e,f) à l'issue des recuits successifs et cumulatifs (à 500°C, 600°C et 700°C). La flèche indique la direction du flux métallique.

La figure III.28 représente des micrographies HAADF-STEM des échantillons Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm) et Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm) bruts de dépôt ainsi que des micrographies relatives à ces échantillons après les recuits *ex situ* à 400°C et à 700°C. Les particules que l'on peut voir sur les différentes micrographies ne sont pas les mêmes, mais sont toutes situées dans la même zone des échantillons respectifs. Si les particules avant recuit se différencient par leur morphologie, on peut observer une similitude entre les deux échantillons après le dernier recuit à 700°C. En effet, on peut noter la disparition des différents contrastes liés à la nature du métal à l'issue des traitements thermiques comme évoqué précédemment dans le cas du recuit *in situ*. Cela

suggère la formation d'un alliage Ag_xAu_{1-x} pour les deux séquences de dépôt. Les paramètres structuraux relatifs aux deux échantillons après les recuit à 400°C et à 700°C sont reportés dans le tableau III.5. Si l'on compare ces paramètres à ceux obtenus avant recuit (cf. tableau III.4), on peut noter l'augmentation, dès le recuit à 400°C, du rapport $\langle \frac{D_\parallel}{D_\perp} \rangle$ pour les deux échantillons. Cette augmentation montre que le recuit provoque un allongement des particules dans la direction parallèle aux chaînes (la croissance dans la direction transverse étant limitée). Si l'on s'intéresse au rapport $\langle \frac{L_\parallel}{D_\parallel} \rangle$ suite au recuit à 700°C, la tendance est confirmée avec un espacement bord-à-bord qui diminue au profit du $\langle D_\parallel \rangle$ qui augmente considérablement.

	Λ (nm)	$\langle L_\parallel \rangle$ (nm)	$\sigma_{L_\parallel}$ (nm)	$\langle D_\parallel \rangle$ (nm)	$\sigma_{D_\parallel}$ (nm)	$\langle D_\perp \rangle$ (nm)	$\sigma_{D_\perp}$ (nm)	$\langle \frac{D_\parallel}{D_\perp} \rangle$	$\langle \frac{L_\parallel}{D_\parallel} \rangle$
Recuit à 400°C									
Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm)	39,8	9,8	10,0	26,9	25,7	10,9	3,4	2,5	0,36
Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm)	35,2	7,5	7,7	24,4	21,4	11,7	4,0	2,1	0,31
Recuit à 700°C									
Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm)	36,7	6,7	6,9	34,7	22,4	13,2	2,9	2,6	0,19
Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm)	34,4	6,1	11,8	42,1	31,4	12,5	1,9	3,4	0,14

Tableau III.5 – Paramètres structuraux des échantillons Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm) et Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm) après les recuits à 400°C et 700°C.

Caractérisation optique La figure III.29 représente les spectres d'absorbance en incidence normale et leur évolution suite aux recuits successifs, pour les échantillons Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm) et Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm). L'évolution de la position de la résonance transverse $\lambda_\perp$ et de sa largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda_\perp$ en fonction de la température de recuit, pour les échantillons bimétalliques mais aussi monométalliques (Au (0,9 nm) et Ag (1,25 nm)), y est également présentée. Les recuits des échantillons monométalliques à 400°C pendant 1 h ont engendré de légères variations des propriétés optiques (figures III.29.e et f). La résonance transverse ne bouge quasiment pas, mais elle s'affine (diminution de la largeur à mi-hauteur). En revanche, à partir de 500°C, les résonances se décalent nettement vers les courtes longueurs d'onde. Ce décalage, d'autant plus prononcé que la température de recuit est importante, peut être interprété par un changement morphologique des nanoparticules qui deviennent plus sphéroïdales. De plus, la résonance devient plus fine, ce qui indique vraisemblablement que les distributions en taille s'affinent. Ces variations peuvent également provenir d'une modification des propriétés optiques

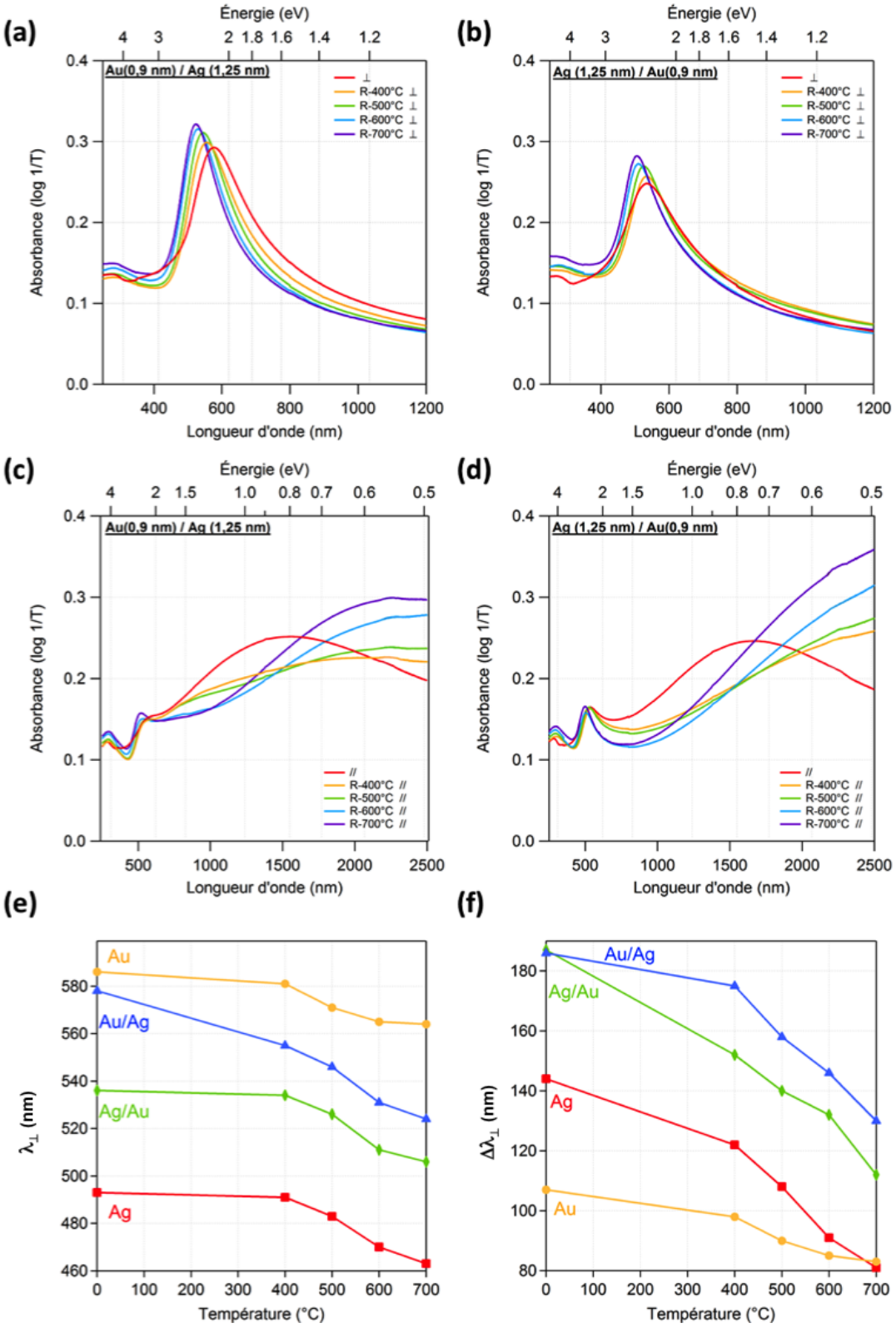

Figure III.29 – Spectres d'absorbance en incidence normale des échantillons (a,c) Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm) et (b,d) Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm) bruts de dépôt et après les recuits successifs pendant 1 h, respectivement suivant les polarisations transverse et longitudinale du champ incident. Évolution de (e) la position et de (f) la largeur à mi-hauteur de la résonance transverse des échantillons Ag (1,25 nm), Au (0,9 nm), Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm) et Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm) en fonction de la température des recuits successifs.

du métal avec la température, en particulier une modification de la constante d'amortissement Γ (guérison des défauts) comme nous l'avons montré dans le chapitre II. Comme pour les monométalliques, on voit pour l'échantillon Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm) que le recuit pendant 1 h à 400°C ne change pas trop la position de la résonance transverse (figure III.29.b et e), mais il y a un effet important sur la résonance longitudinale (figure III.29.d). En revanche, pour l'échantillon Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm), le changement de la position spectrale de la résonance transverse est visible dès 400°C (figures III.29.a et e). Il y a donc vraisemblablement un effet de recuit sur la nature et la forme des nanoparticules. Cependant, alors que les épaisseurs effectives donneraient une même composition $Ag_{0,58}Au_{0,42}$, il semblerait que les deux séquences Au/Ag et Ag/Au ne conduisent pas au même alliage ou à la même morphologie (c'est-à-dire des rapports d'aspect hors plan $H/D_\perp$ différents). En effet, les résonances transverses après les recuits n'ont pas lieu à la même longueur d'onde, et n'ont pas la même amplitude. On constate le même comportement sur les maxima d'absorbance situés vers 500 nm dans la direction longitudinale, qui se décalent et deviennent plus prononcés après recuit à 700°C. Le grossissement des petites particules entre les chaînes contribue certainement à cette amplification. Pour la polarisation longitudinale, compte-tenu de la quantité importante de métal déposée (Ag + Au) et de l'allongement des nanoparticules avec le recuit, la réponse optique dans cette direction s'élargit et s'apparente à celle d'un milieu continu (figures III.29.c et d). Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des calculs FDTD en prenant une taille moyenne projetée suivant la direction perpendiculaire aux chaînes de $D_\perp = 13$ nm, un espacement bord-à-bord $L_\parallel = 5$ nm et une hauteur $H = 6$ nm, en faisant varier la taille moyenne projetée suivant la direction parallèle aux chaînes ($D_\parallel = 34$, 40, 60, 80 et 100 nm). Les indices utilisés pour ces calculs sont ceux déterminés dans la partie II.3 en considérant les alliages $Ag_{0,41}Au_{0,59}$ et $Ag_{0,62}Au_{0,38}$. La figure III.30 représente les spectres d'absorbance en incidence normale des alliages $Ag_{0,62}Au_{0,38}$ (figure III.30.a) et $Ag_{0,41}Au_{0,59}$ (figure III.30.b) issus des calculs FDTD, de même que la réponse expérimentale des deux séquences de dépôt (Au/Ag et Ag/Au) à la suite des recuits à 700°C (figure III.30.c). Les calculs montrent que la position de la résonance longitudinale se décale vers les grandes longueurs d'onde au fur et à mesure que $D_\parallel$ augmente. De même, la bande de résonance a tendance à s'élargir avec l'allongement des particules dans la direction parallèle aux chaînes. Ceci pourrait aussi expliquer le décalage spectral observé pour les échantillons monométalliques et surtout bimétalliques. La position de la résonance transverse n'est pas influencée par l'augmentation de $D_\parallel$ puisqu'elle ne dépend que de $H/D_\perp$. Néanmoins, pour un même rapport $H/D_\perp$, des particules d'alliage $Ag_{0,41}Au_{0,59}$ présentent une résonance décalée (d'environ 20 nm) vers les grandes longueurs d'onde comparée aux particules d'alliage $Ag_{0,62}Au_{0,38}$, et légèrement plus intense comme nous l'avons vu dans le chapitre II.

Cependant, différents rapports $H/\ D_{\perp}$ pourraient conduire à ce même résultat. Il nous est par conséquent impossible de conclure de manière certaine.

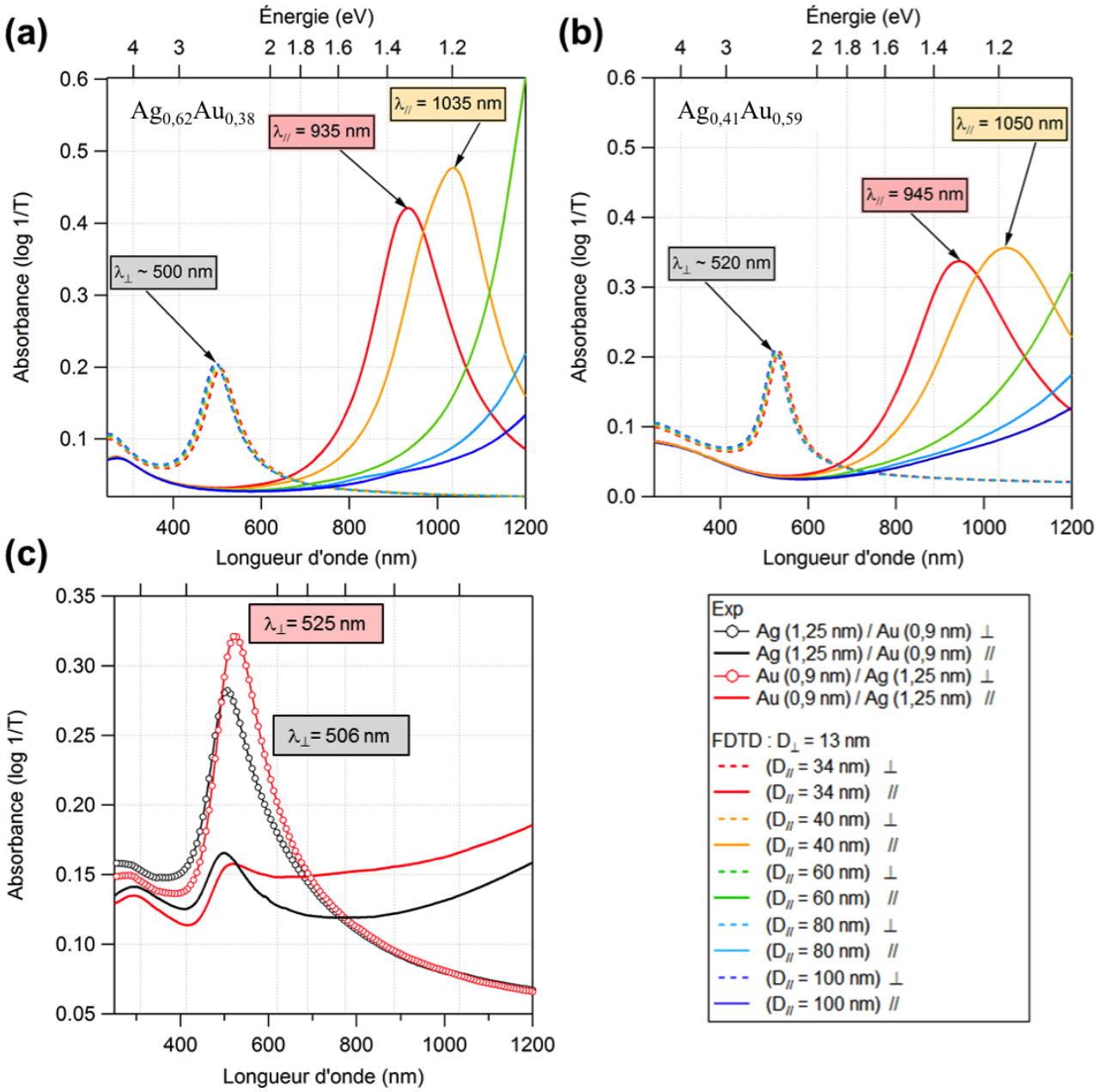

Figure III.30 – Spectres d'absorbance en incidence normale des alliages (a) $Ag_{0,62}Au_{0,38}$ et (b) $Ag_{0,41}Au_{0,59}$ issus de calculs FDTD, avec $D_{\perp} = 13$ nm, $H = 6$ nm, $L_{\parallel} = 5$ nm et pour lesquels on a fait varier $D_{\parallel}$. (c) Réponse optique des deux séquences Au (0,9 nm)/Ag (1,25 nm) et Ag (1,25 nm)/Au (0,9 nm) après le recuit à 700°C.

5 Conclusion

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre était d'élaborer des assemblées de nanoparticules sous forme de chaînes linéaires par auto-organisation sur des surfaces de films minces diélectriques amorphes nanostructurées sous forme de rides. Une première étape a consisté en l'élaboration et la caractérisation structurale de tricouches à base de nanoparticules monométalliques afin de comprendre les modes de croissance de telles assemblées de particules et d'étudier leurs propriétés optiques basées sur le phénomène de résonance de plasmons de surface. Nous avons étudié l'influence de la quantité de métal déposée ainsi que la nature du métal (Ag, Au). La caractérisation optique des échantillons par spectrophotométrie couplée avec la microscopie électronique en transmission nous a permis d'obtenir des données quantitatives caractérisant la morphologie et l'organisation des nanoparticules (taille, forme, espacement bord-à-bord). Les chaînes de nanoparticules qui reproduisent les périodes des rides sous-jascentes sont communes à tous les échantillons. Les dispersions en espacement bord-à-bord des particules suivent la même tendance que les dispersions en taille, et ce indépendamment de la nature et de la quantité de métal déposées. De plus, ces dispersions en taille sont d'autant plus larges que la quantité de métal est importante, avec des particules qui s'orientent parallèlement aux rides au fur et à mesure qu'elles s'allongent. Ces effets peuvent être associés aux différentes énergies de surface ainsi qu'aux mobilités atomiques de l'or et de l'argent. Pour ce qui est des propriétés optiques, nous avons montré que les résonances suivant la polarisation transverse du champ incident avaient des positions proches pour les échantillons de même nature de métal indépendamment des quantités déposées. Cela montre que les rides d'alumine qui servent de guide pour la croissance aux nanoparticules imposent une taille limite dans la direction perpendiculaire aux chaînes [4, 14]. Néanmoins, les réponses des particules d'or sont décalées vers les grandes longueurs d'onde (petites énergies) en comparaison avec les particules d'argent, et présentent un dichroïsme plus prononcé. Ces effets ne sont pas seulement dus à la nature du métal (c'est-à-dire à différentes fonctions diélectriques), mais il existe également une contribution de la forme des nanoparticules et de l'espacement bord-à-bord, les nanoparticules d'or étant plus allongées et plus proches les unes des autres. En conclusion, malgré quelques différences entre les particules d'or et d'argent, nous avons montré qu'elles présentent des croissances similaires mais des réponses optiques dans des domaines spectraux différents.
Dans un second temps, nous avons procédé à l'élaboration d'échantillons à base de nanoparticules bimétalliques, par un ensemble d'étapes réalisées à partir d'un unique dispositif expérimental de pulvérisation ionique. L'évolution des propriétés structurales et optiques a été étudiée en fonction de la séquence réalisée : Au/Ag et Ag/Au. Bien qu'on s'attende à la formation d'un

alliage homogène au vu de la miscibilité totale des deux métaux, les échantillons bruts de dépôt présentent des nanoparticules inhomogènes. De plus, un effet de séquence a été observé, les micrographies HAADF-STEM des deux échantillons mettant en évidence des contrastes différents selon l'échantillon. Les cartographies chimiques obtenues par EDXS sur un échantillon élaboré suivant la séquence Ag/Au nous a permis d'identifier le contraste correspondant aux particules des deux métaux utilisés. Optiquement, les spectres d'absorbance des deux séquences présentent des différences notables. Néanmoins, la résonance longitudinale est systématiquement marquée par un élargissement provenant du couplage des nanoparticules comme observé pour les échantillons monométalliques. Pour ce qui est de la résonance transverse, il n'y a pas d'évidence de la présence de deux bandes de résonances, malgré l'absence d'alliage pour les échantillons bruts de dépôt contrairement à ce que prédit l'étude menée par Kuzma *et al.* [13]. Afin d'obtenir des alliages, différents recuits successifs (400°C, 500°C, 600°C et 700°C) ont été effectués, dont un recuit *in situ* dans l'enceinte du microscope et qui nous a permis le suivi en temps réel de l'évolution microstructurale d'un échantillon Au/Ag. La disparition des contrastes (provenant de la nature du métal) semble indiquer qu'un alliage a été formé et que les nanoparticules se sont allongées. Ces traitements thermiques ont aussi contribué à l'évolution des propriétés optiques des échantillons bimétalliques qui restent cependant différents selon la séquence considérée.
Nous avons donc montré à travers cette étude que l'on pouvait piloter l'espacement bord-à-bord et l'anisotropie des particules dont la croissance dans la direction transverse est limitée. Il est ainsi possible d'élaborer des assemblées de nanoparticules avec une grande densité de points chauds ($\approx 10^3 - 10^4$ µm^{-2}). Cette propriété fait de nos assemblées de particules des candidats privilégiés pour des applications de type substrats "SERS-actifs".

Références bibliographiques

[1] E. Vandenhecke. *Nanostructuration de surface diélectriques par pulvérisation ionique pour guider la croissance de nanoparticules métalliques.* Ph.D. thesis, Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées de Poitiers (2014). 73, 74, 76

[2] D. Babonneau, E. Vandenhecke, and S. Camelio. *Formation of nanoripples on amorphous alumina thin films during low-energy ion-beam sputtering : Experiments and simulations.* Phys. Rev. B, **95**, (2017) p. 085412. 73, 74

[3] D. Babonneau, S. Camelio, L. Simonot, F. Pailloux, P. Guérin, B. Lamongie, and O. Lyon. *Tunable plasmonic dichroism of Au nanoparticles self-aligned on rippled Al_2O_3 thin films.* EPL, **93**, (2011) p. 26005. 74, 76

[4] S. Camelio, D. Babonneau, D. Lantiat, L. Simonot, and F. Pailloux. *Anisotropic optical properties of silver nanoparticle arrays on rippled dielectric surfaces produced by low energy ion erosion.* Phys. Rev. B, **80**, (2009) p. 155434. 80, 107

[5] S. Camelio, E. Vandenhecke, S. Rousselet, and D. Babonneau. *Optimization of growth and ordering of Ag nanoparticle arrays on ripple patterned alumina surfaces for strong plasmonic coupling.* Nanotechnology, **25**, (2014) p. 035706. 74, 76, 80

[6] D. Babonneau, D. Lantiat, S. Camelio, J. Toudert, L. Simonot, F. Pailloux, M.-F. Denanot, and T. Girardeau. *Gold and silver nanoparticles embedded in dielectric-capping layers studied by HAADF-STEM.* Eur. Phys. J. Appl. Phys, **44**, (2008) p. 3. 76, 83, 91

[7] J. Toudert, S. Camelio, D. Babonneau, M.-F. Denanot, and T. Girardeau. *Morphology and surface-plasmon resonance of silver nanoparticles sandwiched between Si_3N_4 and BN layers.* J. Appl. Phys., **98**, (2005) p. 114316. 83

[8] J. Eccles, M. Bromfield, U. Bangert, P. Christian, and A. Harvey. *Do nanomaterials form truly homogeneous alloys ?* J. Appl. Phys., **107**, (2010) p. 104325. 93

[9] M. Garel, D. Babonneau, A. Boulle, F. Pailloux, A. Coati, Y. Garreau, A. Y. Ramose, and H. C. N. Tolentino. *Self-organized ultrathin FePt nanowires produced by glancing-angle ion-beam codeposition on rippled alumina surfaces.* Nanoscale, **7**, (2015) p. 1437. 94

[10] S. Yazidi, A. Fafin, S. Rousselet, F. Pailloux, S. Camelio, and D. Babonneau. *Structure and far-field optical properties of self-organized bimetallic Au_x-Ag_{1-x} nanoparticles embedded in alumina thin films.* Phys. Status Solidi C, **12**, (2015) p. 1344. 97

[11] R. Brahma and M. G. Krishna. *Interface controlled growth of nanostructures in discontinuous Ag and Au thin films fabricated by ion beam sputter deposition for plasmon applications.* Bull. Master. Sci., **35**, (2012) p. 551. 99

[12] J. Sancho-Parramon, V. Janicki, M. Lončarić, H. Zorc, P. Dubček, and S. Bernstorff. *Optical and structural properties of Au-Ag islands films for a plasmonic applications.* Appl. Phys. A, **103**, (2011) p. 745. 99

[13] A. Kuzma, M. Weis, M. Daricek, J. Uhrik, F. Horinek, M. Donoval, F. Uherek, and D. Donoval. *Plasmonic properties of Au-Ag nanoparticles : Distinctiveness of metal arrangements by optical study.* J. Appl. Phys., **115**, (2014) p. 053517. 100, 108

[14] T. W. Oates, A. Keller, S. Facsko, and A. Mücklich. *Aligned silver nanoparticles on rippled silicon templates exhibiting anisotropic plasmon absorption.* Plasmonics, **2**, (2007) p. 47. 107

Chapitre IV

Diffusion Raman exaltée de surface sur réseau de nanoparticules enterrées

Sommaire

1 Introduction 112

2 Influence de l'environnement sur la stabilité de nanoparticules enterrées 112

2.1 Évolution dans l'air 113

2.2 Évolution dans l'eau désionisée 114

2.3 Évolution dans le peroxyde d'hydrogène 116

3 Expériences SERS sur des nanoparticules d'argent enterrées . . . 118

3.1 Protocole expérimental 118

3.2 Résultats 123

4 Modélisation numérique de la réponse SERS par FDTD 128

4.1 Méthodologie 128

4.2 Amplification du champ incident 130

4.3 Facteur d'amplification G_{SERS} 135

4.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux 139

5 Conclusion 140

Références bibliographiques 142

1 Introduction

L'étude présentée dans le chapitre III a montré qu'il était possible d'élaborer des systèmes avec une forte densité de particules et des espacements bord-à-bord très faibles dans la direction parallèle aux chaînes qui favorisent la présence d'une grande densité de points chauds. Contrairement à la plupart des études sur les substrats SERS présentées dans la littérature [1, 2], nos systèmes sont recouverts par une couche d'alumine amorphe, ce qui éloigne les particules des molécules à détecter, mais qui permettrait d'avoir des systèmes SERS robustes et réutilisables. L'objectif de ce chapitre est de tester les systèmes de chaînes de nanoparticules métalliques recouvertes d'alumine étudiés précédemment en tant que substrats "SERS-actifs". Une étude de la stabilité des nanoparticules enterrées dans différents environnements sera présentée dans une première partie avant de détailler les résultats des expériences SERS obtenus sur ces particules. Afin de comprendre les résultats obtenus expérimentalement, nous modéliserons la réponse SERS par la méthode FDTD. Une corrélation entre les résultats expérimentaux et numériques conclura ce chapitre.

2 Influence de l'environnement sur la stabilité de nanoparticules enterrées

La stabilité des systèmes étudiés dans les chapitres précédents est un des garants de leur bon fonctionnement en tant que substrats "SERS-actifs" réutilisables. Dans cette optique, la réponse optique en champ lointain a été utilisée pour évaluer la stabilité de nanoparticules d'argent ou d'or recouvertes d'alumine dans différents environnements, et ce en faisant varier l'épaisseur de la couche de recouvrement de 3 à 6 nm. Le vieillissement à l'air représente la première étape qui permet de vérifier le degré de stabilité de nos échantillons avant de leur faire subir des immersions successives dans de l'eau désionisée puis dans une solution de peroxyde d'hydrogène. Dans la présente partie, l'étude portera sur des échantillons élaborés suivant les mêmes conditions de dépôt que l'échantillon Al_2O_3/Ag (2 nm)/Al_2O_3 présenté et caractérisé dans le chapitre III. Les surfaces d'alumine ont ainsi été gravées pendant 600 s avec des ions Xe^+ d'énergie 1 keV et présentent une période de rides de l'ordre de 32 nm. L'épaisseur effective d'argent est de 2 nm et celle de l'or est de 1,3 nm. L'évolution dans l'air de la réponse optique des échantillons au bout de 6 mois sera d'abord présentée. Par la suite, les résultats d'immersions successives dans de l'eau désionisée puis dans du peroxyde d'hydrogène seront discutés.

2.1 Évolution dans l'air

La figure IV.1 présente l'évolution des propriétés optiques en champ lointain des échantillons Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm), Ag (2 nm)/Al_2O_3 (4 nm), Au (1,3 nm)/Al_2O_3 (5 nm) et Au (1,3 nm)/Al_2O_3 (3 nm), stockés à l'air ambiant pendant 6 mois. Considérons l'échantillon Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm) dont les courbes d'absorbance optique en incidence normale sont présentées sur la figure IV.1.a.

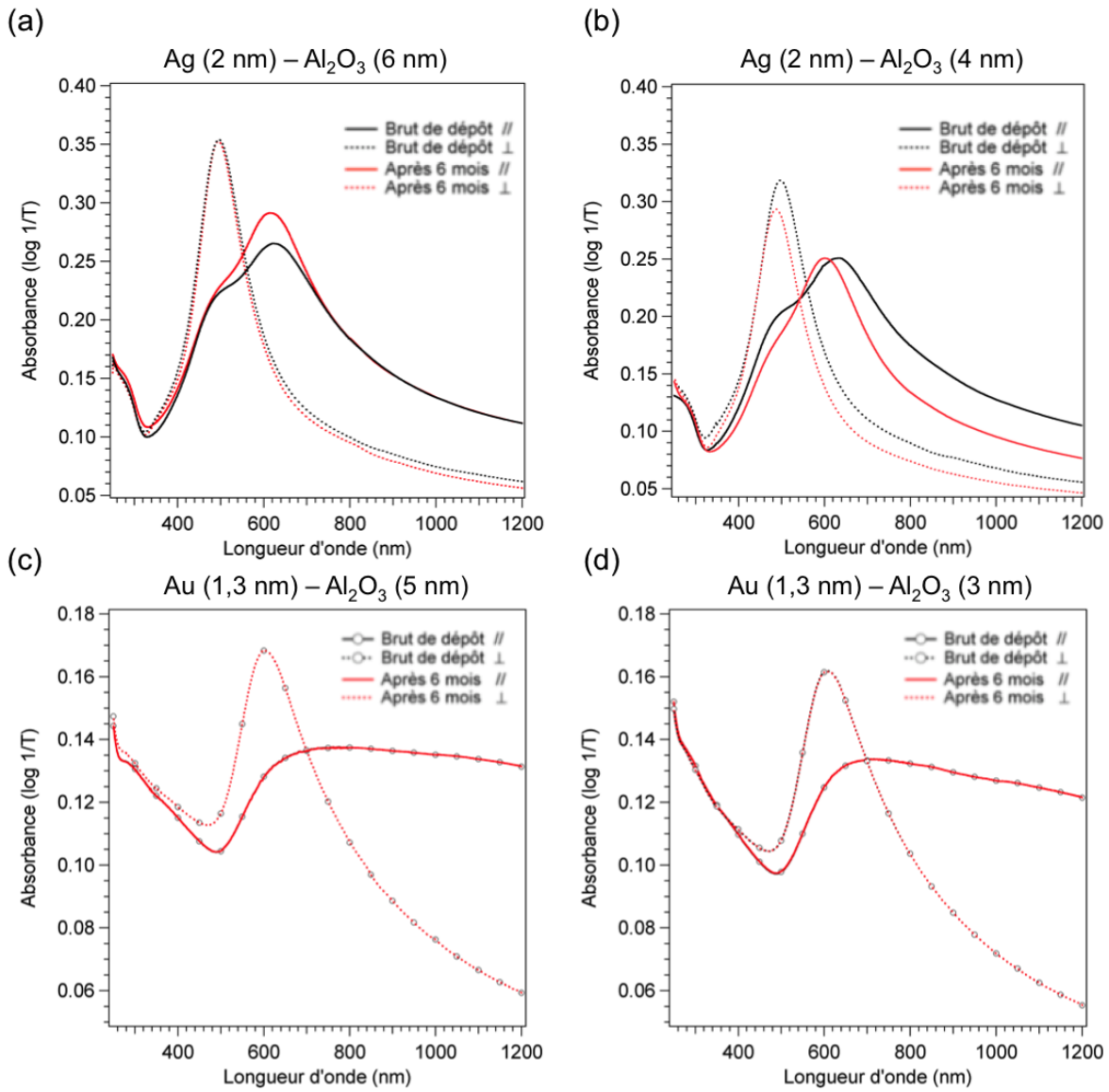

Figure IV.1 – Évolution dans l'air de la réponse optique en champ lointain des échantillons : (a) Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm), (b) Ag (2 nm)/Al_2O_3 (4 nm), (c) Au (1,3 nm)/Al_2O_3 (5 nm) et (d) Au (1,3 nm)/Al_2O_3 (3 nm).

Nous pouvons noter que la position et l'amplitude de la résonance transverse restent inchangées, alors que la résonance longitudinale montre un léger décalage vers le bleu ainsi qu'une augmentation de l'amplitude. Les courbes d'absorbance de l'échantillon Ag (2 nm)/Al_2O_3 (4 nm) montrent, sur la figure IV.1.b, un décalage des résonances longitudinale ($\approx$ 30 nm) et transverse ($\approx$ 10 nm) vers les petites longueurs d'onde. Contrairement à l'échantillon Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm), nous pouvons noter que l'épaulement suivant la polarisation longitudinale a quasiment disparu, et que la résonance principale s'est affinée. Une diminution de l'amplitude de l'ordre de 7% peut aussi être observée suivant la polarisation transverse du champ incident. Ces variations tendent à suggérer que la contribution des petites particules non couplées diminue avec le temps lorsque l'épaisseur de recouvrement est moins importante. Les échantillons d'or sont quant à eux parfaitement stables, à l'image de leurs réponses optiques (figures IV.1.c et d) qui ne présentent aucune variation. Cette étude suggère donc une bonne stabilité des systèmes présentés, après 6 mois de stockage à l'air libre, avec une meilleure tenue dans le temps des échantillons d'or. Notons que les mesures SERS présentées dans la suite de ce chapitre ont été réalisées un mois après l'élaboration des échantillons.

2.2 Évolution dans l'eau désionisée

Des immersions successives pendant 5 min, 1 h, 6 h et 24 h dans de l'eau désionisée ont été effectuées afin d'étudier l'effet de l'eau en contact direct avec la surface des échantillons. Une caractérisation par spectrophotométrie a été réalisée à l'issue de chaque immersion. Notons qu'un film mince d'alumine déposé sur un substrat de silicium a subi des immersions selon le même protocole, et a été caractérisé par ellipsométrie spectroscopique. Les résultats n'ont montré aucune évolution significative de l'indice optique de l'alumine et de l'épaisseur du film au bout d'une trentaine d'heures d'immersion. La figure IV.2 montre des courbes d'absorbance optique en incidence normale pour deux polarisations du champ incident ($\parallel$ et $\perp$) des échantillons précédents à l'issue des immersions successives dans l'eau désionisée. Globalement, on observe que les échantillons sont stables avec un décalage spectral des deux résonances inférieur à 10 nm et une diminution de l'amplitude inférieure à 10 %.
Ces immersions dans l'eau désionisée montrent que, malgré la faible épaisseur d'alumine, les systèmes élaborés sont stables pendant un temps plus important que celui requis pour effectuer une expérience SERS.

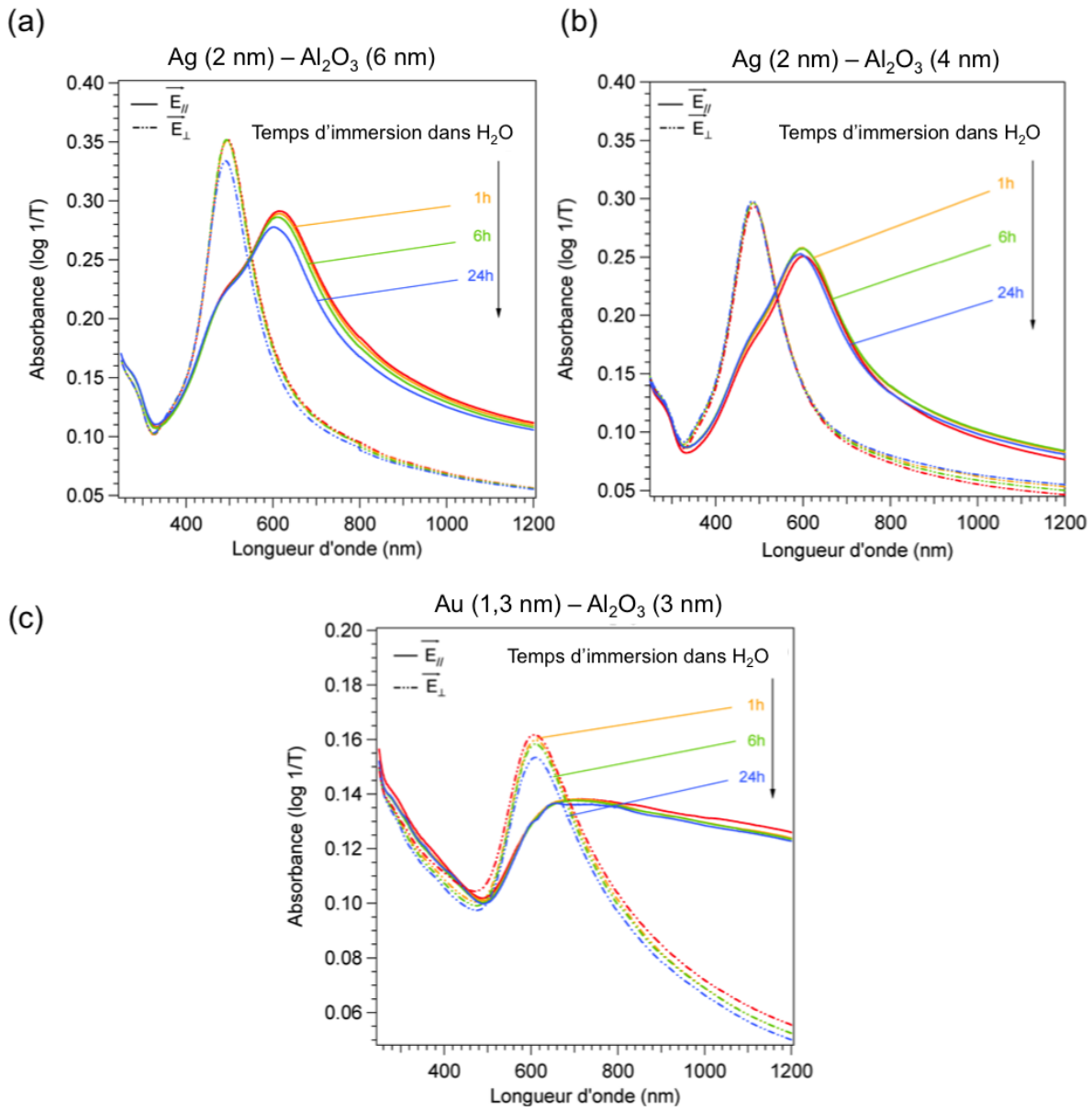

Figure IV.2 – Évolution dans l'eau désionisée de la réponse optique en champ lointain des échantillons : (a) Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm), (b) Ag (2 nm)/Al_2O_3 (4 nm) et (c) Au (1,3 nm)/Al_2O_3 (3 nm)

2.3 Évolution dans le peroxyde d'hydrogène

Afin de vérifier la tenue de nos échantillons dans un environnement plus corrosif, nous avons réalisé des immersions dans une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) diluée à 30% selon le même protocole que celui décrit dans la partie précédente, à l'exception de l'ajout d'une étape de rinçage à l'eau désionisée à la suite de l'immersion dans la solution de peroxyde d'hydrogène. Les échantillons ont été caractérisés par spectrophotométrie à l'issue de chaque immersion. Le peroxyde d'hydrogène a été choisi pour son fort potentiel oxydant.
À l'instar du protocole suivi lors des immersions dans l'eau désionisée, un film mince d'alumine d'épaisseur 48 nm a également été immergé dans une solution d'eau oxygénée. Si après 6 minutes d'immersion, les mesures ellipsométriques montrent que l'épaisseur et l'indice du film sont stables, il n'en est pas de même après 1 h d'immersion. En effet, on note une diminution de quelques nanomètres de l'épaisseur, diminution suffisante alors pour découvrir les nanoparticules métalliques enterrées. Si l'on s'intéresse à l'échantillon Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm) présenté sur la figure IV.3.a, on remarque que l'effet du peroxyde d'hydrogène est aussi visible dès une heure immersion, et ce pour les résonances transverses et longitudinales. Cependant, la variation d'amplitude des deux résonances semble s'atténuer au fur et à mesure des immersions. Concernant la résonance transverse, nous pouvons noter une diminution de l'amplitude de l'ordre de 50 %, 40 % et 15 % respectivement après 1 h, 7 h et 31 h d'immersion (les temps d'immersions étant cumulatifs), sa position spectrale ne variant que de $\approx$ 20 nm vers les petites longueurs d'onde à l'issue des immersions. Si l'on considère la résonance longitudinale, la tendance est la même avec la diminution de l'amplitude. Toutefois, nous pouvons noter l'atténuation du pic de résonance principal ($\lambda_{\parallel} \approx 615$ nm) aux dépens de l'épaulement ($\lambda_{\parallel} \approx 500$ nm) qui devient prépondérant au fil des immersions. Cela suggère une modification de la forme et de l'organisation des nanoparticules qui répondent désormais à la même position indépendamment de la polarisation du champ. Nous pouvons supposer que les particules d'argent tendent à devenir plus sphériques sous l'influence du peroxyde d'hydrogène. En effet, une possible diffusion du peroxyde d'hydrogène et donc de l'oxygène à travers la couche d'alumine de recouvrement, pourrait favoriser une oxydation de l'argent sous-jacent, modifiant ainsi les propriétés optiques des nanoparticules. Comme dans le cas de l'argent, la réponse optique de l'échantillon Au (1,3 nm)/Al_2O_3 (5 nm) évolue aussi. Toutefois, les variations de la résonance transverse sont beaucoup moins prononcées comme on peut l'observer sur la figure IV.3.c. En effet, la diminution est de l'ordre de 1 %, 4 % et 12 % respectivement après 1 h, 7 h et 31 h d'immersion, tandis que sa position spectrale se décale vers les petites longueurs d'onde d'environ 20 nm. Les mêmes tendances sont observées pour la polarisation longitudinale. Contrairement

à l'échantillon Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm), on conserve donc un dichroïsme optique prononcé. Même s'il existe des différences importantes de comportement entre les échantillons d'or et d'argent, les évolutions des propriétés optiques en champ lointain, à l'issue des immersions successives dans la solution de peroxyde d'hydrogène, laissent donc présager une altération de la matrice d'alumine et par conséquent des particules.

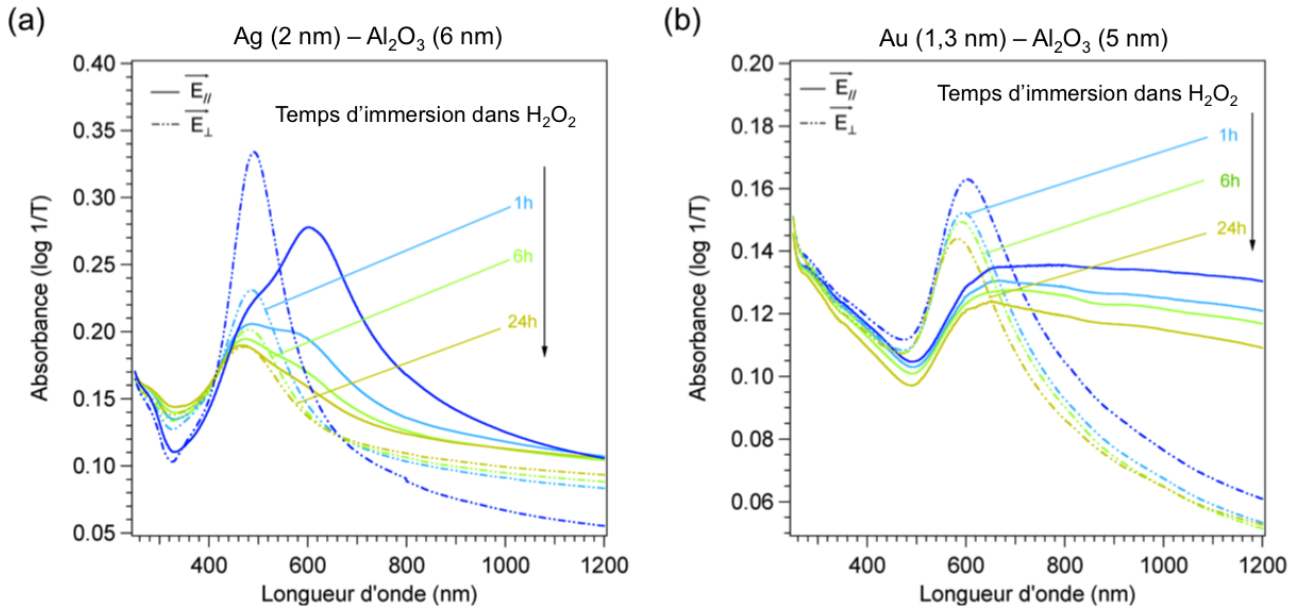

Figure IV.3 – Évolution dans le peroxyde d'hydrogène de la réponse optique en champ lointain des échantillons : (a) Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm) et (b) Au (1,3 nm)/Al_2O_3 (5 nm)

Conclusion L'étude présentée dans cette partie avait pour but d'évaluer la stabilité de nos systèmes dans les différents milieux avant de les tester en tant que substrats "SERS-actifs". Ces systèmes montrent une bonne stabilité dans l'air et dans l'eau désionisée indépendamment de la nature du métal. Cependant, les réponses optiques de ces échantillons évoluent grandement lors des immersions dans une solution de peroxyde d'hydrogène, évolution synonyme d'une modification structurale due au milieu corrosif qui interagit non seulement avec l'alumine mais aussi avec les nanoparticules métalliques. En effet, on peut supposer que le film d'alumine de recouvrement se dégrade en présence du peroxyde d'hydrogène ce qui met les particules sous-jacentes en contact direct avec la solution. Pour d'éventuelles applications dans un environnement corrosif, le choix se portera donc sur les échantillons à base de nanoparticules d'or qui restent relativement stables malgré les faibles épaisseurs de recouvrement. Néanmoins, au regard des temps nécessaires pour réaliser les expériences SERS (moins d'une heure), et puisqu'elles sont effectuées en utilisant des molécules diluées dans une solution aqueuse, les échantillons à base de nanoparticules d'argent restent de bons candidats pour ces applications.

3 Expériences SERS sur des nanoparticules d'argent enterrées

Les expériences SERS présentées dans cette étude, réalisées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) en collaboration avec Bernard Humbert, Jean-Yves Mevellec et Guy Louarn, ont été effectuées à l'aide d'une molécule sonde simple déposée sur des nanoparticules d'argent enterrées. Dans cette section, nous présentons le protocole expérimental utilisé ainsi que les précautions à respecter avant de détailler les résultats obtenus sur les systèmes présentés précédemment.

3.1 Protocole expérimental

Présentation de la molécule sonde La molécule sonde utilisée est la 2,2'-bipyridine, de formule NC_5H_4-C_5H_4N. C'est une molécule plane composée de deux cycles aromatiques contenant un atome d'azote (figure IV.4). De nombreuses expériences utilisent cette molécule [3, 4] dont les modes les plus intenses sont situés dans la région spectrale entre 800 cm^{-1} et 1700 cm^{-1}. Une caractéristique importante de la bipyridine est qu'elle présente une section efficace de diffusion Raman importante et n'a pas de transition électronique dans le visible, évitant ainsi l'effet de résonance dans le processus. Une fois les molécules adsorbées sur la surface d'intérêt, on obtient un signal caractéristique de la molécule.

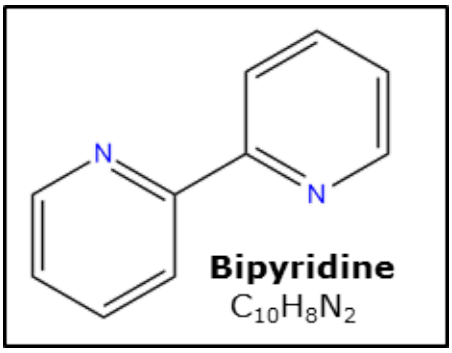

Figure IV.4 – Formule structurale de la bipyridine : $(C_5H_4N)_2$.

La figure IV.5 présente un spectre Raman de la bipyridine en solution en noir et celui de cette même molécule en présence de colloïdes d'argent en rouge (spectre SERS) [5]. L'observation de ces spectres révèle des différences concernant la position et l'intensité des bandes. En effet, nous pouvons noter une augmentation générale de l'intensité des bandes Raman avec les colloïdes

d'argent. Cette augmentation est d'autant plus remarquable que le spectre de la bipyridine en présence de l'argent a été obtenu avec une concentration de la molécule 1000 fois inférieure à la concentration utilisée pour obtenir le spectre de la bipyridine seule. L'amplification du signal Raman est due à l'excitation des plasmons de surface des nanoparticules d'argent couplées (diamètre 20 nm) dont le facteur d'exaltation est maximal à 506 nm. La longueur d'onde laser utilisée (514,5 nm) permet donc d'être dans des conditions de résonance. Notons la disparition de certaines bandes de diffusion (vers 1450 cm^{-1}) et l'apparition d'autres (vers 678 cm^{-1}) avec une augmentation plus significative des bandes indexées 1171 cm^{-1}, 1322 cm^{-1}, 1486 cm^{-1}, 1561 cm^{-1} et 1606 cm^{-1}. Pour les résultats présentés dans la suite de cette étude, une attention particulière sera accordée à l'intensité de ces bandes. Le zoom en encart de la figure IV.5 montre une bande peu intense dans le spectre SERS à 256 cm^{-1}. Dans la littérature [6, 7], cette bande est attribuée à la formation de la liaison Ag-N et met donc en évidence l'adsorption de la bipyridine à la surface des nanoparticules d'argent.

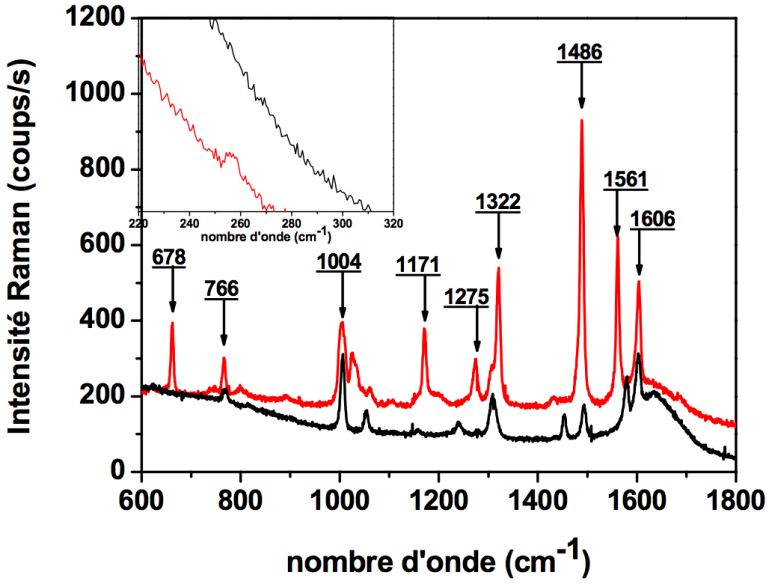

Figure IV.5 – Spectre Raman d'une solution à 10^{-2} mol/L de bipyridine en noir et spectre SERS de bipyridine (environ 3×10^{-5} mol/L) adsorbée sur des colloïdes d'argent en rouge. Le zoom en encart autour de 256 cm^{-1} correspond à une bande peu intense caractéristique de l'interaction Ag-N qui apparaît dans le spectre SERS (longueur d'onde excitatrice : 514,5 nm ; temps d'acquisition : 10 s ; puissance : 50 mW). Image extraite de [5].

Principe de la mesure Durant cette étude, un spectromètre Renishaw InVia^{TM} (figure IV.6) a été utilisé et son principe de mesure est brièvement décrit dans ce qui suit.

Un faisceau de lumière monochromatique, produit par un laser continu de fréquence υ_0, est

focalisé sur l'échantillon à analyser. Le spectromètre dispose de différents lasers allant de l'ultraviolet au proche infrarouge. Pour notre étude, nous avons utilisé trois lasers aux longueurs d'onde suivantes : 457 nm (Ar^+, bleu), 514 nm (Ar^+, vert) et 633 nm (HeNe, rouge). Un pré-monochromateur ou filtre interférentiel situé juste après le laser élimine les raies parasites plasma se trouvant au voisinage de la raie laser excitatrice. Le faisceau passe ensuite par un polariseur placé à l'entrée du microscope, fixant la polarisation incidente. Pour chaque mesure effectuée lors de cette étude, nous avons enregistré les spectres suivant les polarisations longitudinale et transverse du champ incident. Le microscope focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié, puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre. Un analyseur permet de fixer la polarisation de l'onde diffusée. Le processus Raman étant peu intense, un filtre holographique est utilisé pour séparer le signal d'intérêt du signal Rayleigh beaucoup plus intense. Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente (ou trou confocal) permettant de localiser spacialement la lumière. Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un réseau holographique dispersant les photons selon leur longueur d'onde. Chaque radiation est ensuite focalisée par une lentille sur le détecteur (caméra CCD). Les spectres Raman, qui représentent le décalage en énergie des modes de vibration par rapport à la source d'excitation, seront présentés en cm^{-1} (unité de nombre d'onde) avec : $\Delta\sigma = 10^7 \left(\frac{1}{\lambda_{\text{exc}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{Raman}}}\right)$, où $\Delta\sigma$ est le décalage Raman en cm^{-1}, λ_{exc} la longueur d'onde excitatrice (en nm) et λ_{Raman} la longueur d'onde Raman (en nm). Le détecteur CCD n'ayant pas la même réponse dans toute la gamme optique et les conditions de puissance sur l'échantillon pouvant varier significativement d'une longueur d'onde à une autre, il n'est pas possible de comparer directement les intensités des bandes. Les spectres présentés ont donc été normalisés par rapport à la puissance de laser et au temps d'exposition, et corrigés par rapport à la réponse du spectromètre suivant chaque longueur d'onde. Les maxima de puissance ainsi que les domaines spectraux accessibles pour chacune des longueurs d'onde laser sont présentés dans le tableau IV.1.

Longueur d'onde laser (nm)	Maximum de puissance (mW)	Fenêtre d'observation (cm^{-1})	Fenêtre d'observation (nm)
457	3	116,22 – 1890	459,4 – 500,2
514	15	301,14 – 1633,27	522,1 – 561,1
633	10	-13,69 – 1884,03	632,5 – 718,7

Tableau IV.1 – Maxima de puissance et domaines spectraux accessibles pour les longueurs d'onde laser et le spectromètre utilisés.

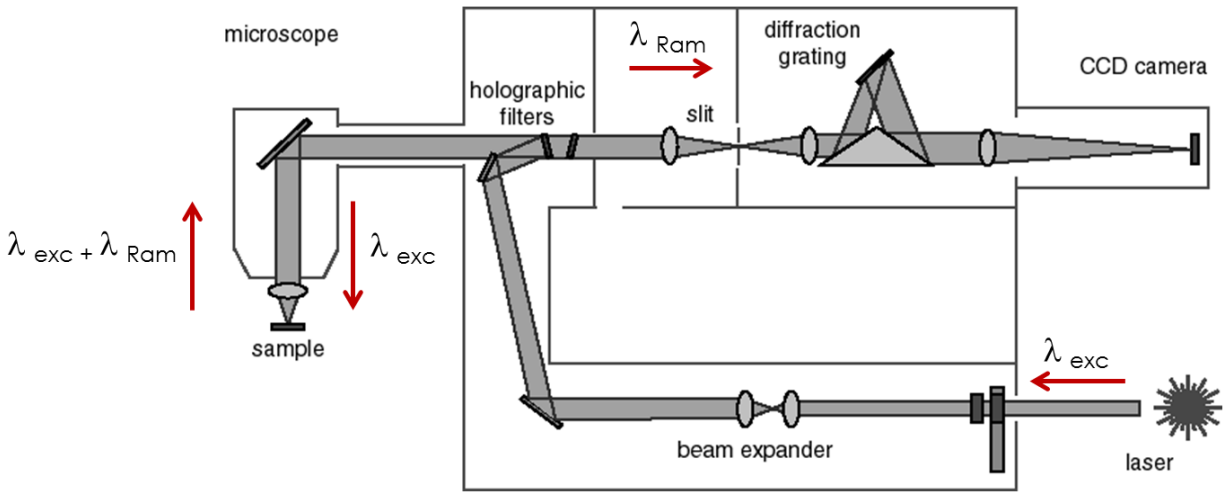

Figure IV.6 – Représentation schématique d'un spectromètre Raman (Renishaw InVia^{TM}).

Protocole et précautions expérimentales Le protocole utilisé lors des expériences SERS consistait à déposer, sur la surface de l'échantillon considéré, une goutte de la solution à base de bipyridine et de le mettre dans l'enceinte du spectromètre pour l'acquisition des spectres. Dans cette étude, nous avons utilisé une solution à $9{,}08\times10^{-5}$ mol/L de bipyridine.
Si les structures plasmoniques permettent l'exaltation de plusieurs ordres de grandeurs de la diffusion Raman, elles amplifient également les signaux se trouvant à proximité, et notamment ce qui se trouve sur la surface (impuretés) et dans l'air environnant. Les sources de pollution sont diverses et il importe de porter une attention particulière au processus de préparation des échantillons mais aussi au protocole utilisé lors des expériences SERS. Les échantillons élaborés en vue d'être testés en SERS doivent être soumis à un protocole de préparation adapté afin d'avoir des surfaces propres. Cela commence par le nettoyage des substrats de silice, qui passent dans un bain d'acétone et à ultrasons suivi d'un bain d'éthanol et à ultrasons pendant 10 minutes chacun. Ce protocole de nettoyage suffit à avoir des surfaces d'échantillons "propres" avant le dépôt de la goutte de solution à base de bipyridine, comme le montrent les micrographies optiques présentées sur les figures IV.7.a et b. La préparation des substrats au préalable s'est révélée être une étape indispensable. En effet, comme le montrent les figures IV.7.c et d, un substrat non nettoyé donne lieu à une surface d'échantillon sur laquelle les impuretés, visibles au microscope optique, sont susceptibles d'interagir avec les molécules contenues dans la solution qui sera en contact avec la surface. Enfin, la pureté de la solution utilisée peut être altérée (par une exposition à la lumière ou une contamination de substances volatiles qui peuvent être présentes dans la pièce) et doit donc être vérifiée avant chaque mesure. Tous ces paramètres sont donc à prendre en compte afin d'assurer la reproductibilité des expériences.

Les premiers tests ont été effectués sur la goutte en cours de séchage. Nous nous sommes rendu compte que le processus de séchage de goutte posait un problème puisque les spectres obtenus après séchage présentent un signal SERS différent de celui présent sur les spectres obtenus sur la goutte. De plus, la puissance de laser utilisée influe sur la rapidité de séchage de la goutte et peut éventuellement faire cristalliser les molécules qui s'évaporent avec la goutte. Enfin, le temps d'exposition peut être critique. En effet, on obtient un signal au bout d'un temps donné, au-delà duquel la zone de l'échantillon exposée peut être altérée et subir des transformations dues à la puissance du laser combinée avec le temps d'exposition et l'objectif utilisé. La puissance du laser d'excitation doit donc être maîtrisée afin de ne pas dégrader l'échantillon, d'autant plus en condition d'exaltation. Notre choix s'est finalement porté sur les mesures faites sur la goutte avec une puissance de laser n'excédant pas 1,5 mW et un temps d'exposition de 20 s.

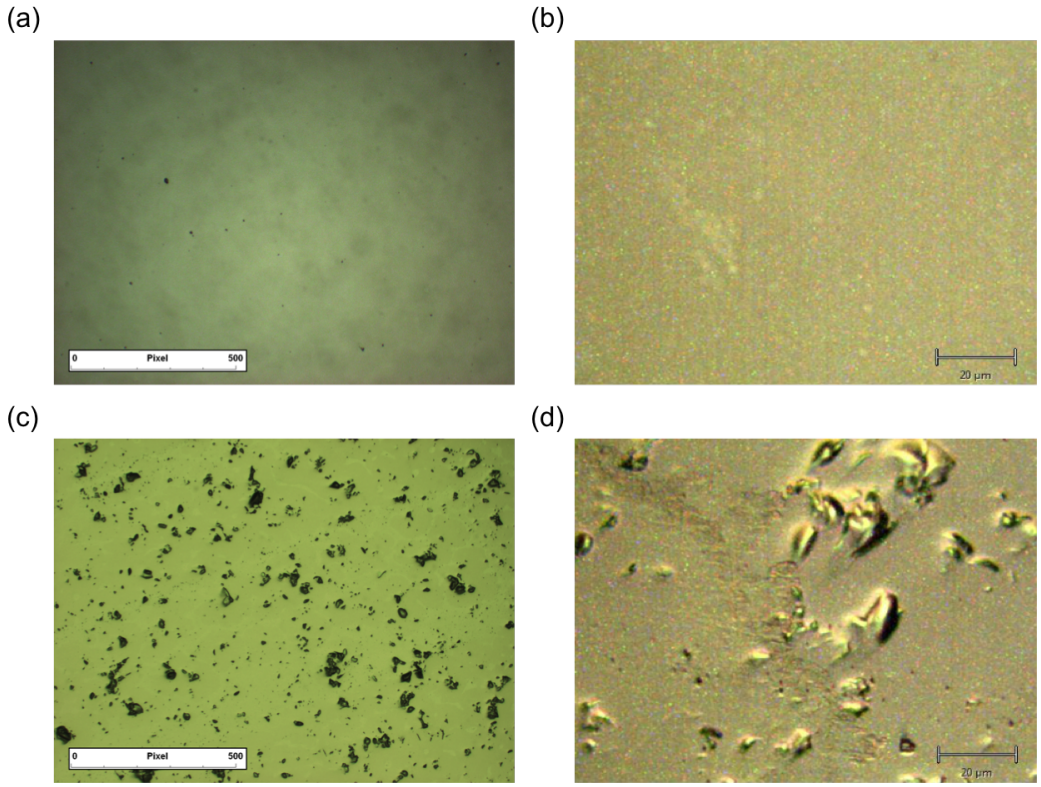

Figure IV.7 – Micrographies optiques après nettoyage (a) d'une surface de substrat de silice et (b) de la surface de l'échantillon correspondant avant le dépôt de la goutte de solution contenant la bipyridine. Micrographies optiques sans nettoyage (c) d'une surface de substrat de silice et (d) de la surface de l'échantillon correspondant.

3.2 Résultats

La diffusion Raman exaltée de surface est un phénomène intimement lié à l'excitation des plasmons localisés de surface (cf. chapitre I), et donc à la densité de points chauds. L'échantillon Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm), caractérisé dans la partie III.3.1, présente une densité élevée de points chauds ($\approx 10^3 - 10^4$ µm^{-2}) et a montré une bonne stabilité dans l'eau désionisée pendant un temps plus long que le temps requis pour effectuer une expérience SERS (cf. partie 2.2). Pour ces raisons, nous avons choisi de tester cet échantillon en tant que substrat "SERS-actif", et nous présentons dans cette partie les résultats obtenus en explorant l'influence de la longueur d'onde excitatrice et de la polarisation sur l'intensité de la diffusion Raman.

3.2.1 Bipyridine sur film mince d'alumine

La figure IV.8 expose le signal obtenu pour une solution à 8×10^{-3} mol/L de bipyridine adsorbée sur la surface d'un film mince d'alumine seule. Contrairement au spectre Raman (en noir) présenté sur la figure IV.5, le spectre obtenu sur la surface d'alumine ne montre pas de réponse caractéristique de la bipyridine. De plus, la concentration de la solution que nous testerons sur nos nanostructures sera 100 fois inférieure. Par conséquent, nous ne pourrons pas déterminer expérimentalement l'amplification du signal des molécules (G_{SERS}) par les nanostructures métalliques. Par ailleurs, nous avons vu que la réponse en champ lointain de nos échantillons dépendait fortement de la polarisation du champ incident. Pour cette raison, nous avons décidé de réaliser des mesures SERS en lumière polarisée. Nous pourrons ainsi comparer les spectres Raman obtenus à différentes longueurs d'onde excitatrices et pour deux polarisations (parallèle et perpendiculaire aux chaînes de particules), résultats que nous pourrons interpréter grâce à des calculs FDTD.

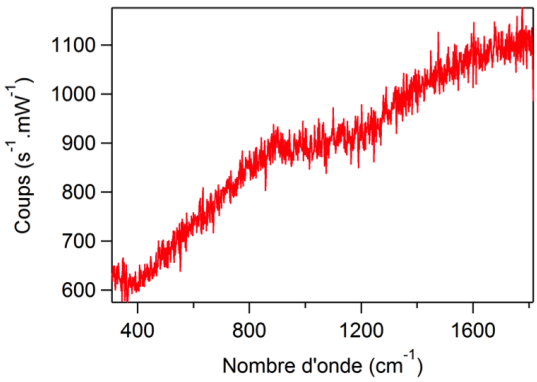

Figure IV.8 – Signal obtenu au spectromètre Raman pour une solution à 8×10^{-3} mol/L de bipyridine adsorbée sur la surface d'un film mince d'alumine. Longueur d'onde excitatrice : 488 nm ; temps d'acquisition : 10 s ; puissance : 0,15 mW ; objectif : ×20.

3.2.2 Bipyridine sur nanoparticules enterrées

La figure IV.9 présente les spectres expérimentaux obtenus pour une solution de bipyridine ($9{,}08\times10^{-5}$ mol/L) après adsorption sur la surface de l'échantillon Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm) pour les longueurs d'onde excitatrices λ_{exc} = 457 nm, 514 nm et 633 nm, avec un objectif ×50, un temps d'exposition de 20 s et pour deux polarisations du champ incident.
Pour les trois longueurs d'onde excitatrices, la réponse caractéristique de la bipyridine est présente même si les particules d'argent sont enterrées. En effet, les modes de vibrations de la molécule présentés sur la figure IV.5 se retrouvent dans les spectres SERS de l'échantillon Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm) (figure IV.9) et la position des bandes ne varie pas de plus de 10 cm^{-1}.

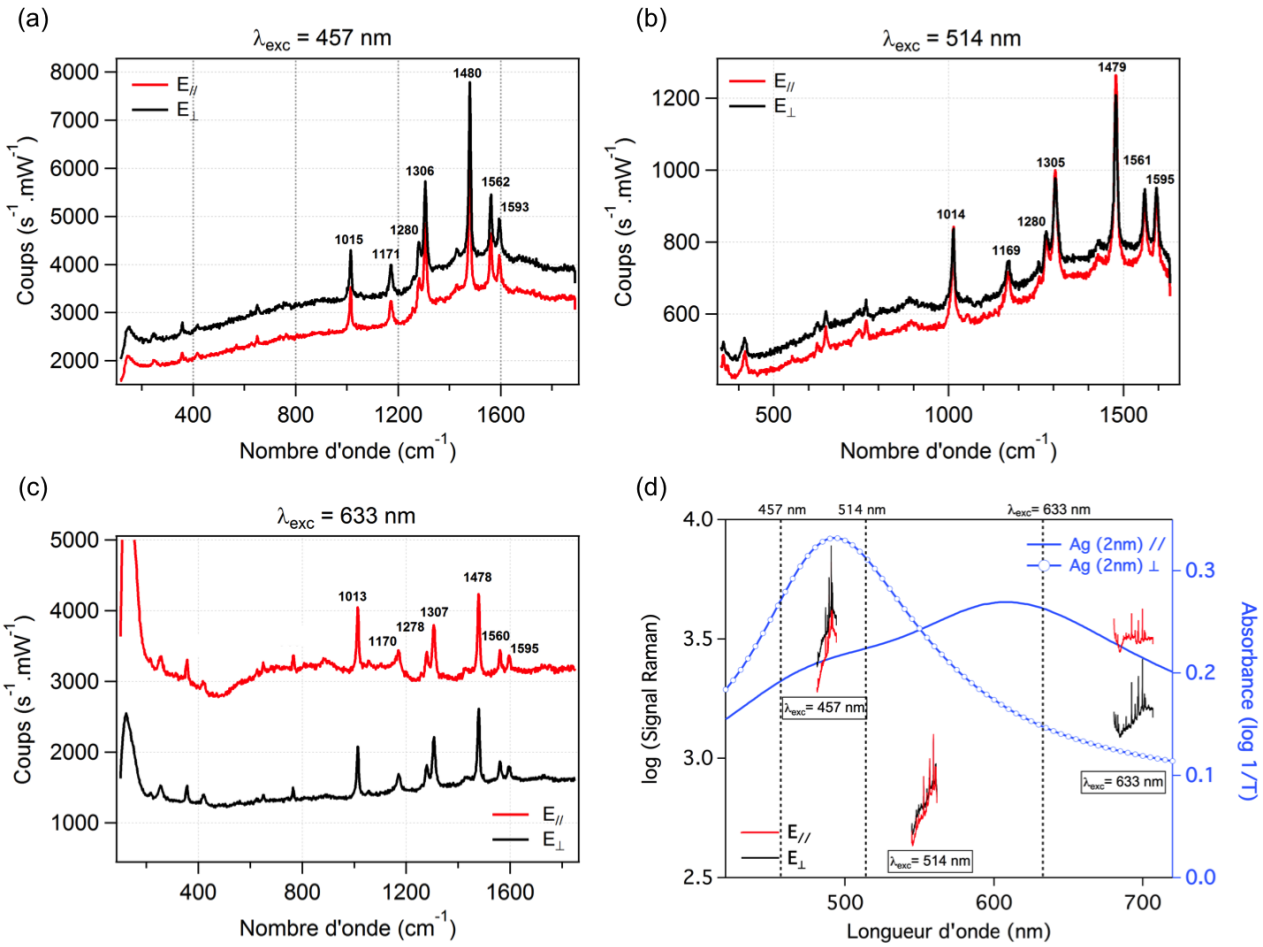

Figure IV.9 – Spectre SERS de bipyridine ($9{,}08\times10^{-5}$ mol/L) adsorbée sur la surface de l'échantillon Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm), pour les longueurs d'onde excitatrices suivantes : (a) λ_{exc} = 457 nm (puissance : 0,3 mW), (b) λ_{exc} = 514 nm (puissance : 1,5 mW) et (c) λ_{exc} = 633 nm (puissance : 1 mW), temps d'acquisition : 10 s, objectif : ×50. (d) Spectres SERS exprimés en fonction de la longueur d'onde superposés aux courbes d'absorbance obtenues en champ lointain.

Ainsi, bien qu'éloignées des nanoparticules d'argent, les molécules subissent l'influence des plasmons de surface localisés des nanoparticules. Néanmoins, ces spectres présentent des signaux qui diffèrent selon la longueur d'onde excitatrice et la polarisation du champ incident. Notons que chaque spectre se compose en fait d'un fond continu et d'un ensemble de raies d'émission, signatures de la molécule de bipyridine.

L'intensité de chacune des raies (figure IV.10.a) a été obtenue par intégration en ayant pris soin de soustraire la valeur du fond continu, comme schématisé sur les figures IV.10.b et c. On voit sur les figures IV.9 et IV.10.a que les raies du spectre SERS de la bipyridine sont systématiquement plus intenses pour $\lambda_{\text{exc}} = 457$ nm comparées aux deux autres longueurs d'onde excitatrices. De plus, si l'intensité des raies en polarisation transverse est plus importante qu'en polarisation longitudinale pour $\lambda_{\text{exc}} = 457$ nm, il n'en est pas de même pour $\lambda_{\text{exc}} = 514$ nm et $\lambda_{\text{exc}} = 633$ nm où nous avons l'effet inverse. Rappelons ici que les propriétés optiques en champ lointain de cet échantillon montrent deux bandes d'absorption : l'une relativement étroite positionnée à 497 nm pour la polarisation transverse et une autre en polarisation longitudinale, beaucoup plus large, positionnée à 615 nm avec la présence d'un épaulement vers 500 nm (figure IV.9.d). Ces deux bandes sont les signatures d'un réseau (période $\Lambda = 31{,}6$ nm) de chaînes de nanoparticules ellipsoïdales ($\langle D_{\parallel} \rangle = 7{,}7$ nm et $\langle D_{\perp} \rangle = 10{,}2$ nm) plus ou moins proches les unes des autres au sein des chaînes (voir chapitre III).

Le gain SERS maximum se produit lorsque le faisceau incident et la diffusion Raman sont tous deux fortement amplifiés : Lamy de la Chapelle [8], Felidj [9] et Van Duyne [10] ont montré par exemple, sur des particules non recouvertes, que l'amplification du signal Raman est maximale lorsque la longueur d'onde de résonance des particules (λ_r) se situe entre la longueur d'onde excitatrice (λ_{exc}) et les longueurs d'onde de diffusion Raman de la molécules (λ_{Raman}). Dans notre cas, cette condition n'est jamais remplie puisque l'ensemble du spectre Raman se situe, pour les deux polarisations, entièrement avant λ_{r} pour $\lambda_{\text{exc}} = 457$ nm ou entièrement après λ_{r} pour $\lambda_{\text{exc}} = 633$ nm ; tandis que pour $\lambda_{\text{exc}} = 514$ nm cela diffère selon la polarisation (figure IV.9.b). Toutefois, d'un point de vue qualitatif, on s'attend à une amplification du champ proche plus importante en polarisation transverse pour $\lambda_{\text{exc}} = 457$ nm et en polarisation longitudinale pour $\lambda_{\text{exc}} = 633$ nm. C'est en effet ce que nous observons. En outre, nous voyons sur les figures IV.9 et IV.10.a que l'intensité des raies obtenues pour $\lambda_{\text{exc}} = 514$ nm sont plus faibles que celles obtenues pour les deux autres longueurs d'onde excitatrices et ce pour les deux polarisations. Dans le cas de la polarisation transverse, la longueur d'onde du laser ($\lambda_{\text{exc}} = 514$ nm) est peut-être trop proche du maximum d'absorbance ($\lambda_{r\perp} = 497$ nm) ce qui pourrait conduire à une trop grande absorption de la lumière excitatrice. Pour la polarisation longitudinale, λ_{exc} et λ_{Raman} sont éloignées de la résonance ($\lambda_{r\parallel} = 615$ nm) et bénéficient assez peu de l'amplification.

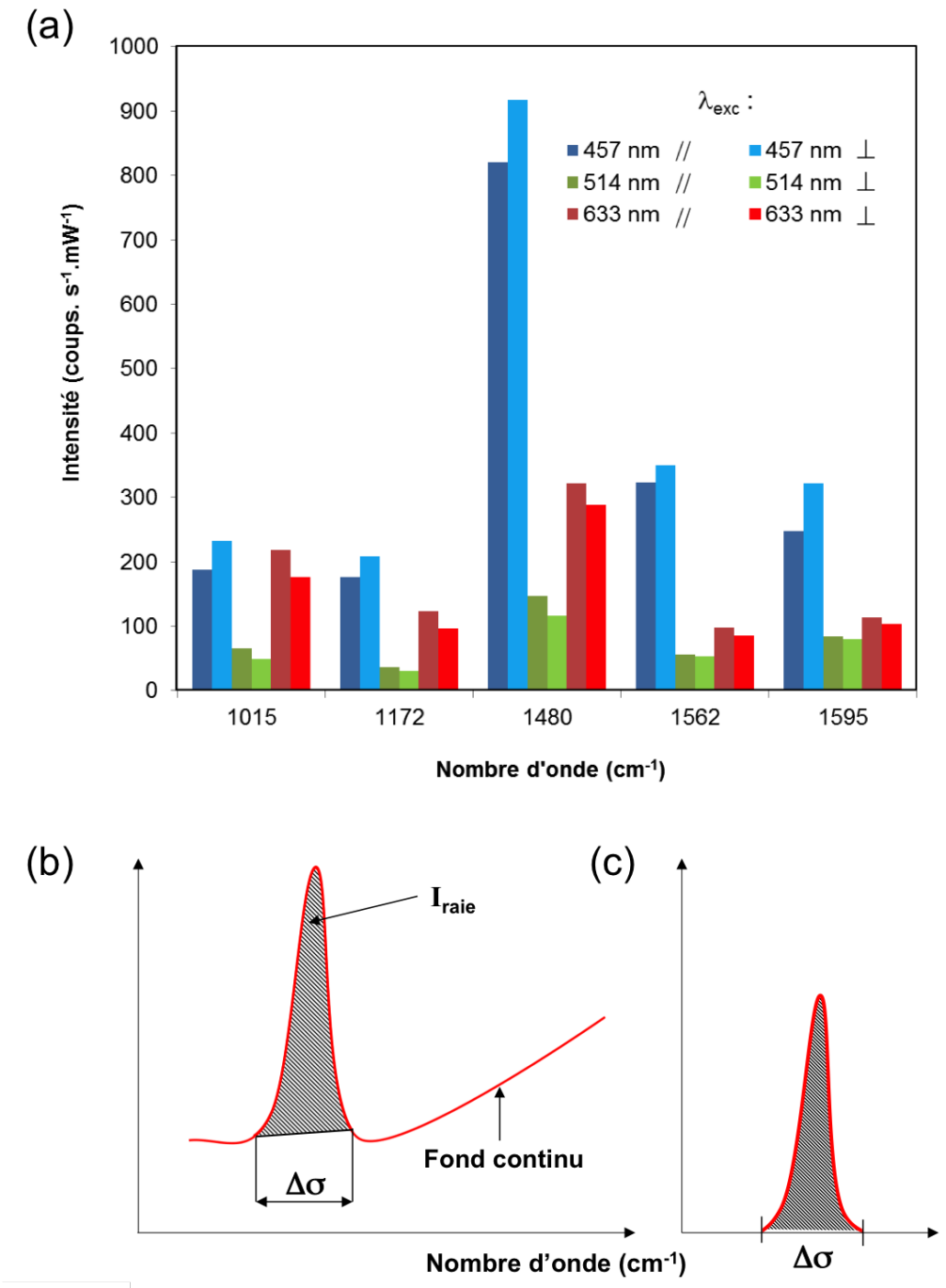

Figure IV.10 – (a) Intensité des raies d'émission à 1015 cm^{-1}, 1172 cm^{-1}, 1480 cm^{-1}, 1562 cm^{-1} et 1595 cm^{-1}, présentées sur la figure IV.9, pour les deux polarisations du champ incident. Schémas d'une raie d'émission (b) avant et (c) après soustraction du fond continu. $\Delta\sigma = 50$ cm^{-1} pour les raies à 1015 cm^{-1}, 1172 cm^{-1}, 1480 cm^{-1}, $\Delta\sigma = 42$ cm^{-1} pour la raie à 1562 cm^{-1} et 32 cm^{-1} pour la raie à 1595 cm^{-1}.

Nous avons vu qu'il nous est impossible expérimentalement de déterminer la valeur du gain SERS obtenu grâce aux nanoparticules (voir partie IV.3.2.1). C'est pour cette raison que nous essaierons de comprendre nos résultats à partir des rapports des intensités des différentes raies obtenues pour les deux polarisations $I_{\perp}/I_{\parallel}$ et pour chaque longueur d'onde excitatrice (figure IV.11).
Enfin, en ce qui concerne le fond continu, nous pouvons voir clairement sur la figure IV.9 que son amplitude dépend fortement de la longueur d'onde excitatrice ainsi que de la polarisation du faisceau incident. On peut noter de plus sur la figure IV.11 que le rapport des fonds continus obtenus pour les deux polarisations diffère de celui obtenu pour les raies des molécules de bipyridine et à ce jour il nous est impossible d'expliquer l'origine de cette différence.

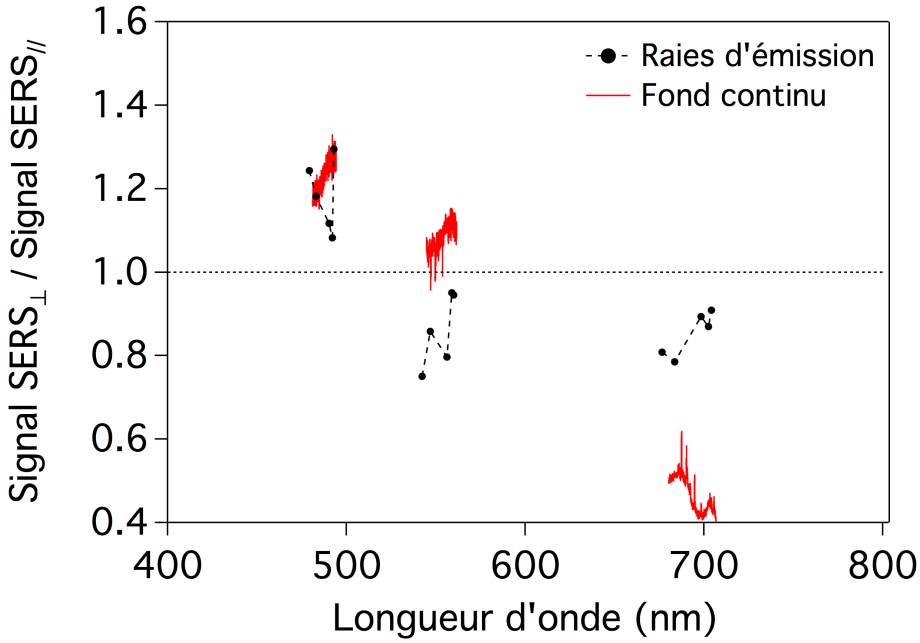

Figure IV.11 – Rapports des intensités des raies d'émission en fonction de la longueur d'onde suivant les polarisations transverse et longitudinale superposés aux rapports des fonds continus pour les trois longueurs d'onde excitatrices (457 nm, 514 nm et 633 nm) des spectres SERS présentés sur la figure IV.9.

Conclusion Nous retiendrons de cette partie expérimentale qu'il a été possible de mesurer le signal SERS de molécules de bipyridine ($9{,}08\times10^{-5}$ mol/L) déposées à la surface d'un échantillon composé de nanoparticules d'argent enterrées, alors qu'une concentration 100 fois plus grande d'une solution déposée sur une surface d'alumine ne donne pas de signal.

4 Modélisation numérique de la réponse SERS par FDTD

Nous souhaitons dans cette partie modéliser, par la méthode FDTD, les résultats des expériences SERS menées précédemment. Il s'agit donc de pouvoir déterminer un facteur d'amplification du signal Raman de la bipyridine G_{SERS}. Ce facteur est considéré comme proportionnel au produit de deux facteurs d'amplification : celui du carré du champ incident à la longueur d'onde excitatrice, $g(\lambda_{\text{exc}})$, et celui du carré du champ diffusé par la molécule à la longueur d'onde Raman, $g(\lambda_{\text{Raman}})$ [8, 11–13] :

$$G_{\text{SERS}} \propto \left| \frac{E_{\text{loc}}(\lambda_{\text{exc}})\ E_{\text{loc}}(\lambda_{\text{Raman}})}{E_{\ \text{inc}}(\lambda_{\text{exc}})\ E_{inc}(\lambda_{\text{Raman}})} \right|^2 = g(\lambda_{\text{exc}})\ g(\lambda_{\text{Raman}}) \tag{IV.1}$$

avec $E_{\text{loc}}(\lambda_{\text{exc}})$, $E_{\text{loc}}(\lambda_{\text{Raman}})$, $E_{\text{inc}}(\lambda_{\text{exc}})$ et $E_{\text{inc}}(\lambda_{\text{Raman}})$ les champs locaux et incidents correspondant respectivement aux longueurs d'onde excitatrices λ_{exc} et aux longueurs d'onde Raman λ_{Raman}.

4.1 Méthodologie

Nous avons considéré dans un premier temps un réseau régulier de nanoparticules d'argent ellipsoïdales, noyées dans une matrice d'alumine sur un substrat de silice. La figure IV.12 présente un schéma de la cellule de calcul utilisée définie par ses dimensions latérales ($D_{\|}$ + $L_{\|}$ et Λ), où l'on a considéré les dimensions expérimentales obtenues lors des caractérisations structurales de l'échantillon Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm) (cf. tableau III.1) avec $D_{\|} = 10{,}2$ nm, $D_{\perp} = 7{,}7$ nm, $L_{\|} = 5{,}3$ nm, $H = 3{,}6$ nm et $\Lambda = 31{,}6$ nm. La figure IV.13 présente une micrographie TEM en coupe transverse (fond clair) de ce même échantillon, qui montre des variations de l'épaisseur de la couche de recouvrement e_{cap}. Aussi, pour comprendre au mieux l'influence de ce paramètre, nous avons réalisé des calculs en faisant varier e_{cap} (4, 5 et 6 nm). De même, afin de comprendre l'influence de la distribution d'espacement bord-à-bord $L_{\|}$, nous avons réalisé des calculs en supposant $L_{\|} = 3$ nm, $L_{\|} = 5{,}3$ nm et $L_{\|} = 10$ nm.
Dans toutes les expériences numériques, le système est éclairé à partir du substrat par une onde plane, en incidence normale, et la surface de la couche d'alumine de recouvrement est considérée comme plane (figure IV.12). Des conditions périodiques ont été appliquées suivant les axes x et y afin de simuler le réseau de chaînes de particules ainsi que l'espacement bord-à-bord, et des conditions PML (Perfectly Matched Layer) ont été utilisées en z afin d'éviter la réflexion de l'onde plane en bord de cellule de simulation. Les indices optiques de la matrice et des métaux utilisés sont ceux déterminés par ellipsométrie spectroscopique dans le chapitre II. Pour prendre

en compte le fait que les molécules de bipyridine utilisées expérimentalement sont en solution, nous avons considéré un milieu d'indice $n = 1,33$ au niveau de l'interface entre la surface de l'échantillon et le milieu extérieur. À l'issue de chaque calcul, le champ obtenu est relevé au niveau de deux plans différents. Les lignes en rouge sur la figure IV.12 indiquent (1) l'interface entre la surface d'alumine de recouvrement et le milieu environnant et (2) le plan équatorial de la particule. Le moniteur plan (2) permet d'avoir l'exaltation du champ au niveau de la particule, ce qui nous permet de comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature (cf. chapitre I), alors que le moniteur plan (1) donne accès à l'exaltation du champ à la surface de la couche d'alumine de recouvrement, ce qui modélise les conditions des expériences SERS présentées dans cette étude.

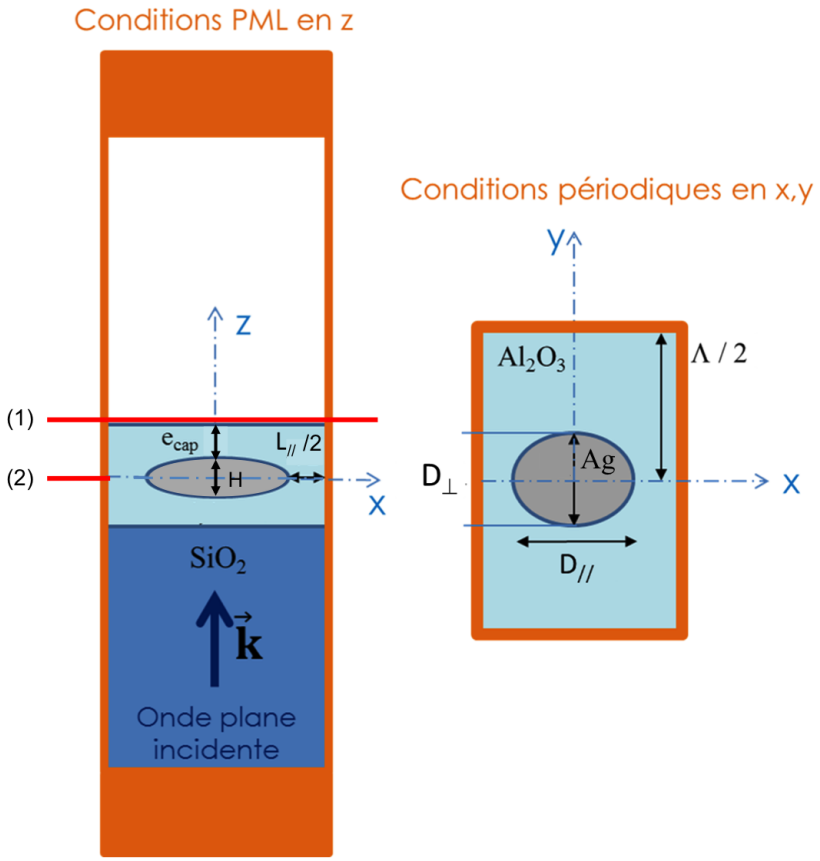

Figure IV.12 – Modèle utilisé lors des calculs FDTD.

Nous avons choisi de prendre un maillage non uniforme de notre cellule. Ainsi, la taille des mailles peut varier en fonction de la position dans toute la zone de simulation : une taille de maille large (0,25 × 0,25 × 0,25 nm^3) dans les régions où l'indice ne varie pas (loin des particules, dans la couche d'alumine) et un maillage plus fin (0,1 × 0,1 × 0,1 nm^3) autour des

particules afin de bien prendre en compte les interfaces et les changements d'indices. Le maillage non uniforme permet de rendre les calculs FDTD plus précis sans augmenter de manière trop importante le temps de calcul.

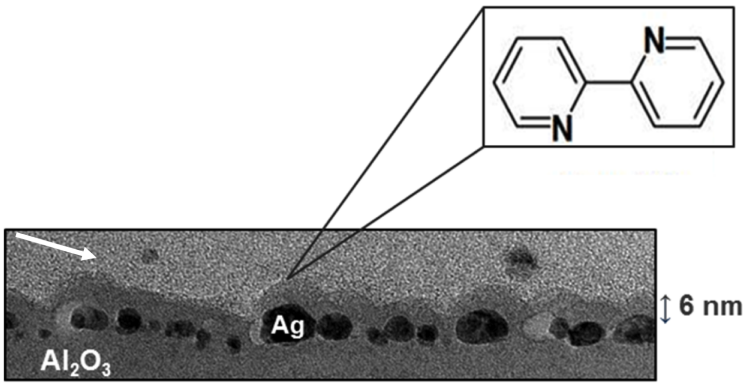

Figure IV.13 – Micrographie TEM (fond clair) de l'échantillon Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm) en coupe transverse. La flèche indique la direction du flux métallique.

4.2 Amplification du champ incident

Dans la littérature, la quasi-totalité des calculs d'amplification du champ électrique incident par des particules métalliques est effectuée au niveau du plan équatorial des particules [14]. On y trouve alors de fortes amplifications, dues aux résonances de plasmons de surface de l'assemblée de nanoparticules, et à l'origine de l'effet SERS pour des molécules se trouvant à proximité des particules. Ce qui nous intéresse, dans cette étude, est d'estimer l'amplification du champ au niveau de l'interface entre l'alumine et la solution de bipyridine. Nous présentons sur la figure IV.14 des cartographies obtenues pour un réseau régulier de nanoparticules d'argent ellipsoïdales avec un espacement bord-à-bord dans la direction longitudinale $L_{\parallel}$ égal à 5,3 nm.
Les cartographies sont données dans le plan équatorial ($z = 0$) et à l'interface alumine/eau ($z = e_{\text{cap}} + H/2 = 7{,}8$ nm) pour les trois longueurs d'onde excitatrices que nous avons utilisées expérimentalement et les deux polarisations transverse et longitudinale. Sont également indiquées les valeurs maximale (max) et minimale (min) dans le plan considéré ; ainsi qu'à l'interface alumine/eau, le rapport valeur minimale sur valeur moyenne (min/moy) représentatif de l'uniformité de l'amplification : une valeur très proche de 1 indiquera que la position de la molécule sur la surface importe peu, elle subit la même amplification quelle que soit sa position. On retrouve bien évidemment dans le plan équatorial (figures IV.14.a-f) des valeurs d'amplification maximale très fortes et très localisées lorsque la longueur d'onde est proche des longueurs d'onde

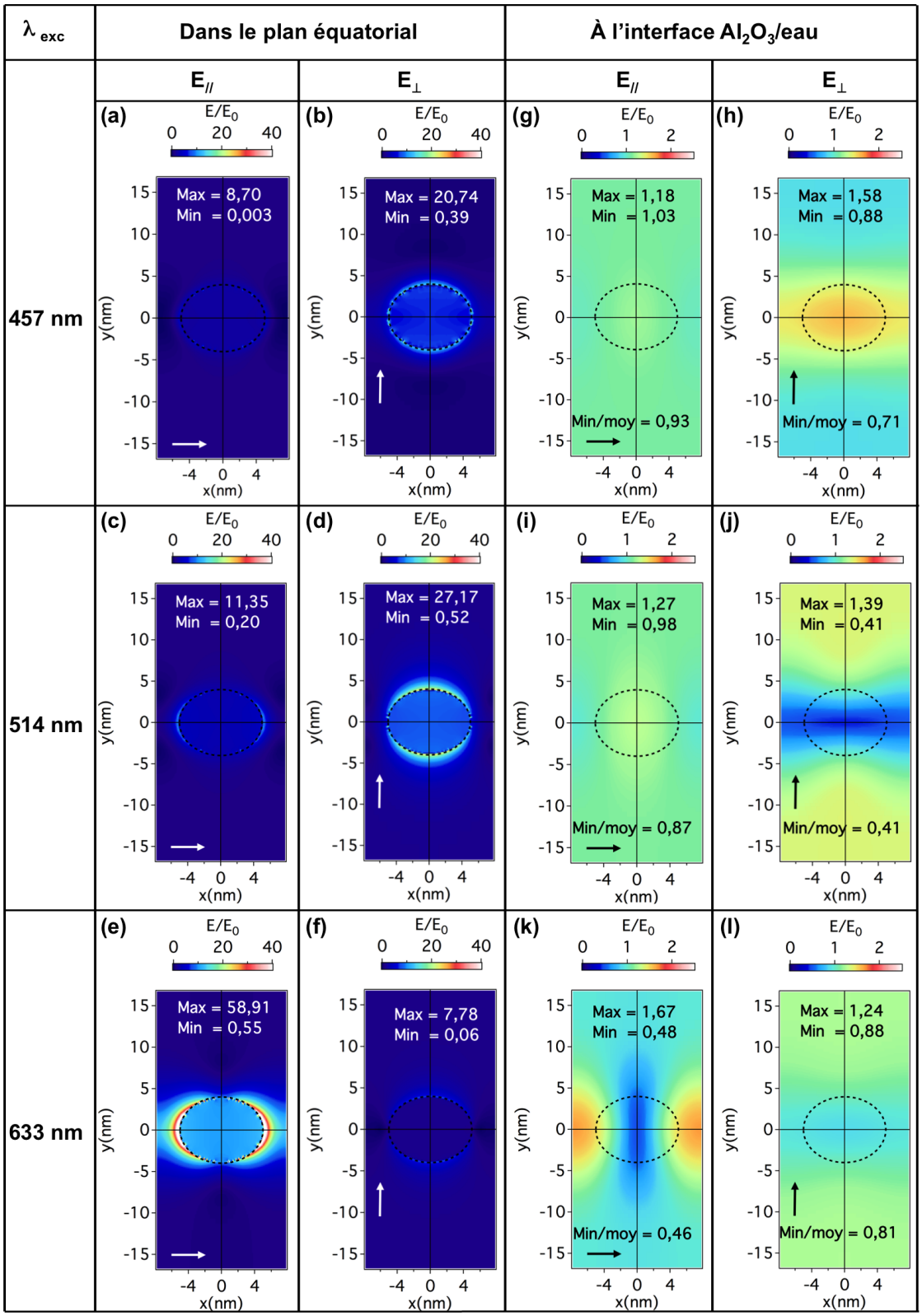

Figure IV.14 – Cartographies de l'amplification du champ incident par un réseau régulier de nanoparticules d'argent ellipsoïdales recouvertes d'alumine avec $L_{\parallel} = 5{,}3$ nm et $e_{cap} = 6$ nm suivant les polarisations longitudinale ($\parallel$) et transverse ($\perp$) et pour trois longueurs d'onde excitatrices au niveau du plan équatorial des nanoparticules et à l'interface entre la couche d'alumine de recouvrement et l'eau. L'ellipse en pointillés indique la position de la particule sous la couche d'alumine et la flèche indique la direction du champ incident.

de résonance du réseau, $\lambda_{r\perp} = 492$ nm pour la polarisation transverse et $\lambda_{r\parallel} = 615$ nm pour la polarisation longitudinale (voir figure IV.15). On voit également en polarisation longitudinale que le couplage des nanoparticules au sein des chaînes permet d'augmenter fortement le champ jusqu'à un facteur proche de 60 pour une excitation à 633 nm (figure IV.14.e) et de réaliser ainsi des "points chauds". Cette amplification est bien évidemment très atténuée à l'interface alumine/eau (figures IV.14.g-l). Par exemple, en polarisation longitudinale, la valeur maximale de l'amplification passe à 1,67 pour $\lambda_{exc} = 633$ nm (figure IV.14.k), soit une diminution de 97 % par rapport à la valeur maximale obtenue dans le plan équatorial. On peut toutefois remarquer d'une part, que la différence du maximum d'amplification entre les deux polarisations est bien moins marquée à l'interface alumine/eau que dans le plan équatorial et d'autre part, que les cartographies présentent des répartitions de champ plus uniformes, les valeurs min/moy étant plus ou moins proches de 1.

Sur la figure IV.16, nous avons choisi de représenter les cartographies d'amplification du champ uniquement à l'interface alumine/eau en polarisation longitudinale et à la longueur d'onde excitatrice 633 nm. Sur cette figure, nous avons fait varier d'une part l'espacement bord-à-bord $L_\parallel$ ainsi que l'épaisseur de la couche de recouvrement e_{cap}. La variation de $L_\parallel$ a comme conséquence de modifier les longueurs d'onde de résonance : pour la polarisation longitudinale considérée ici, elle passe de 639 nm pour $L_\parallel = 3$ nm à 597 nm pour $L_\parallel = 10$ nm (figure IV.15). La longueur d'onde excitatrice se trouve donc entre ces deux longueurs d'onde. Clairement, pour une valeur de $L_\parallel$ donnée, la valeur maximale d'amplification du champ est plus importante pour une épaisseur $e_{cap} = 4$ nm que celle obtenue avec une épaisseur de 6 nm puisque dans ce dernier cas la molécule est plus éloignée des particules. De plus, pour une épaisseur de recouvrement de 4 nm, la valeur maximale d'amplification est plus grande avec $L_\parallel = 3$ nm (2,43) qu'avec $L_\parallel = 10$ nm (2,21). Cependant il est intéressant de noter qu'au contraire, pour une épaisseur de recouvrement de 6 nm, la valeur maximale avec $L_\parallel = 10$ nm (1,66) est supérieure à celle obtenue avec $L_\parallel = 3$ nm (1,17). Pourtant la longueur d'onde de résonance est dans ce dernier cas plus proche de la longueur d'onde excitatrice. Autrement dit, lorsque l'épaisseur de la couche de recouvrement est fine, nous avons tout intérêt à avoir des particules couplées au sein des chaînes de façon à avoir une amplification de champ la plus forte possible à l'interface alumine/eau mais lorsque la couche de recouvrement devient légèrement plus épaisse, des particules moins couplées peuvent produire une amplification plus forte à cette interface [15].

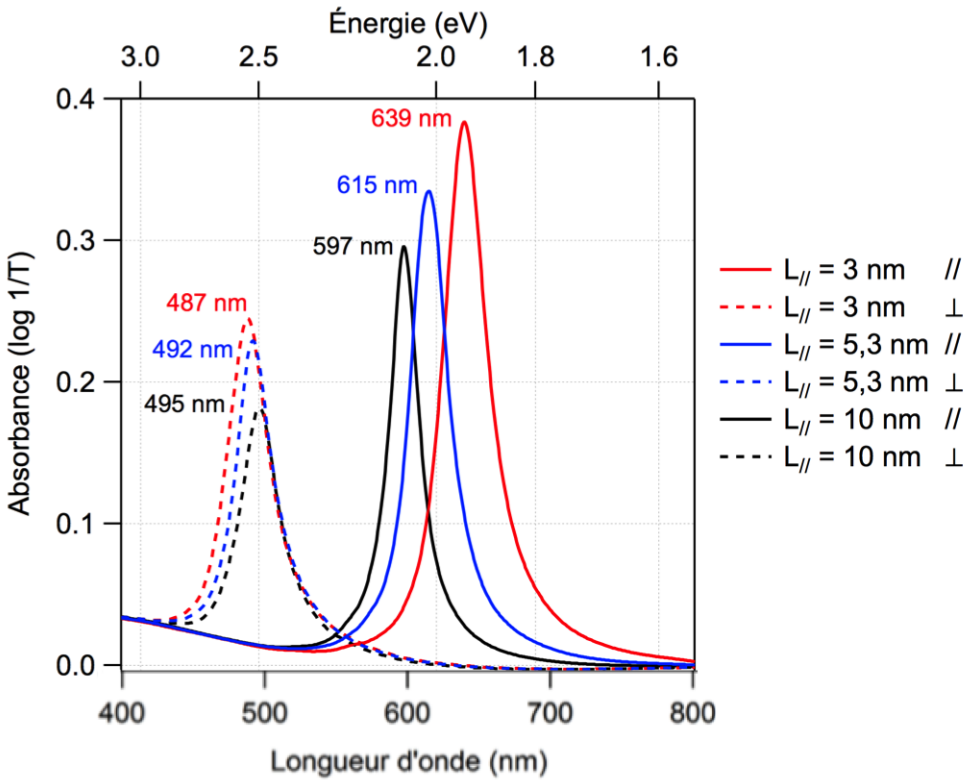

Figure IV.15 – Spectres d'absorbance obtenus à l'issue de calculs FDTD pour un réseau régulier de nanoparticules d'argent ellipsoïdales recouvertes de $e_{\text{cap}} = 6$ nm d'alumine, suivant la longueur d'onde excitatrice $\lambda_{\text{exc}} = 633$ nm, pour une polarisation parallèle et transverse du champ incident et en faisant varier l'espacement bord-à-bord des particules : $L_{\parallel} = 3$ nm en rouge et $L_{\parallel} = 10$ nm en noir.

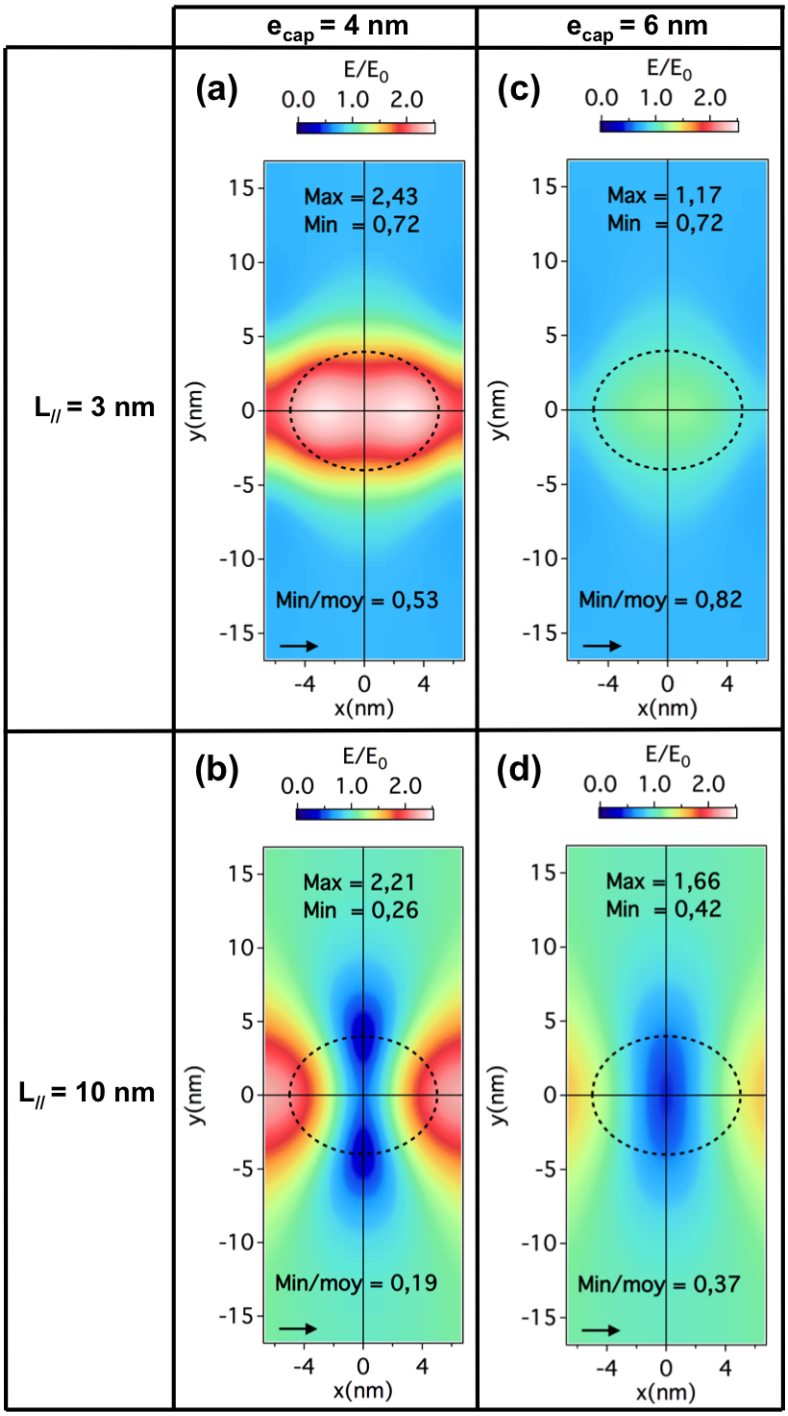

Figure IV.16 – Cartographies de l'amplification du champ incident par un réseau régulier de nanoparticules d'argent ellipsoïdales recouvertes d'alumine suivant la longueur d'onde excitatrice $\lambda_{\text{exc}} = 633$ nm pour une polarisation parallèle du champ incident en faisant varier l'espacement bord-à-bord des particules ($L_{\parallel} = 3$ nm et 10 nm) ainsi que l'épaisseur de la couche d'alumine de recouvrement ($e_{\text{cap}} = 4$ nm et 6 nm). L'ellipse en pointillés indique la position de la particule sous la couche d'alumine et la flèche indique la direction du champ incident.

4.3 Facteur d'amplification G_{SERS}

La concentration de la solution de bipyridine que nous avons utilisée, 9,08×10^{-5} mol/L (correspondant à environ 4 molécules/nm^2), nous permet d'émettre l'hypothèse que les molécules sont uniformément réparties sur la surface sondée expérimentalement. Dans ce cas, l'amplification du signal Raman de l'ensemble des molécules peut être considérée comme étant égale au gain SERS moyen $\overline{G_{\text{SERS}}}$ défini comme suit [11] :

$$\begin{aligned}\overline{G_{\text{SERS}}} &= \frac{1}{N}\sum_{x_i}\sum_{y_i} G_{\text{SERS}}(x_i, y_i) \\ &= \frac{1}{N}\sum_{x_i}\sum_{y_i} g_{x_i y_i}(\lambda_{\text{exc}})\ g_{x_i y_i}(\lambda_{\text{Raman}})\end{aligned} \tag{IV.2}$$

avec N le nombre total de mailles au sein d'une cellule de calcul et (x_i, y_i) les coordonnées de chaque maille.

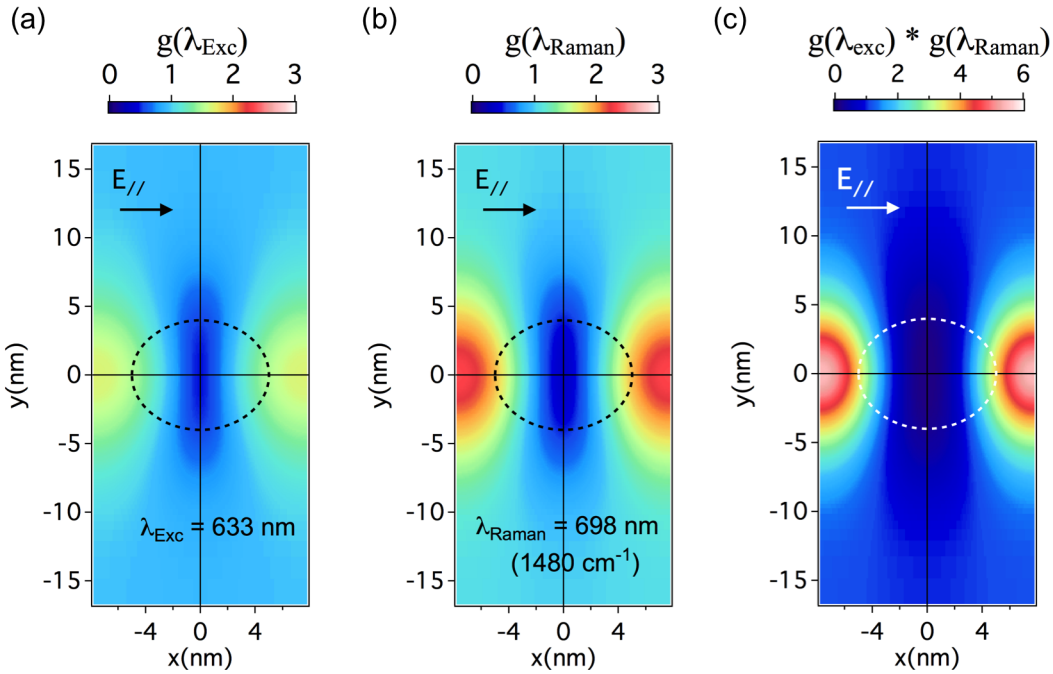

Figure IV.17 – Cartographies de l'amplification du champ à l'interface alumine/eau par un réseau régulier de nanoparticules d'argent ellipsoïdales recouvertes d'alumine (a) à la longueur d'onde excitatrice $\lambda_{\text{exc}} = 633$ nm, (b) à la longueur d'onde Raman $\lambda_{\text{Raman}} = 698$ nm. (c) Cartographie de gain SERS G_{SERS} obtenue en multipliant les cartographies présentées en (a) et (b). L'ellipse en pointillés indique la position de la particule sous la couche d'alumine et la flèche indique la direction du champ incident.

Ainsi, les cartographies d'amplification du carré du champ incident $g(\lambda_{\text{exc}})$ (figure IV.17.a) ont été calculées à l'interface alumine/eau pour chaque longueur d'onde excitatrice et pour chaque polarisation transverse et longitudinale, comme expliqué précédemment. De plus, des cartographies d'amplification du carré du champ diffusé, $g(\lambda_{\text{Raman}})$ (figure IV.17.b), ont été déterminées pour des déplacements Raman variant dans la gamme de longueur d'onde équivalente à celle sondée expérimentalement (c'est-à-dire, nombre d'onde entre 10 cm^{-1} et 1800 cm^{-1}). Les cartographies du gain SERS $G_{\text{SERS}}(x_i, y_i)$ ont ensuite été obtenues en calculant le produit g(λ_{exc}) $\times g(\lambda_{\text{Raman}})$, comme illustré sur la figure IV.17 en considérant une polarisation longitudinale, une longueur d'onde excitatrice λ_{exc} = 633 nm, et le nombre d'onde de 1480 cm^{-1} (λ_{Raman} = 698 nm) correspondant à une des raies principales du spectre de la bipyridine. Nous avons supposé qu'il n'y a pas de changement de l'état de polarisation du champ par la molécule. En moyennant cette cartographie $G_{\text{SERS}}(x_i, y_i)$ sur l'ensemble de la cellule de calcul, nous obtenons ainsi le gain SERS moyen $\overline{G_{SERS}}(\lambda_{exc}, \lambda_{Raman})$.

Nous avons choisi de présenter sur la figure IV.18 les cartographies de $\overline{G_{\text{SERS}}}$ obtenues pour le nombre d'onde 1480 cm^{-1}, en considérant un réseau régulier de nanoparticules d'argent dont les paramètres structuraux correspondent à ceux obtenus pour l'échantillon Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm) avec $L_{\parallel}$ = 5,3 nm et e_{cap} = 6 nm. Les résultats obtenus en considérant les deux polarisations et les trois longueurs d'onde excitatrices sont représentés. Comme nous pouvions nous y attendre, compte tenu de l'épaisseur de la couche de recouvrement, les valeurs de $\overline{G_{\text{SERS}}}$ sont faibles par rapport à ce que l'on pourrait obtenir si la molécule était directement à proximité d'une particule d'argent. La valeur du $\overline{G_{\text{SERS}}}$ est maximale à λ_{exc} = 457 nm pour une polarisation transverse et à λ_{exc} = 633 nm pour une polarisation longitudinale, c'est-à-dire lorsque λ_{exc} et λ_{Raman} sont proches des longueurs d'onde de résonance de l'assemblée de particules. Dans les deux cas, l'uniformité est assez faible traduisant le fait que chaque molécule de bipyridine présente sur la surface n'aura pas une exaltation de sa diffusion Raman amplifiée par le même facteur. Un maximum d'amplification du signal Raman a lieu à l'aplomb de la particule pour la polarisation transverse à λ_{exc} = 457 nm alors qu'il est localisé à l'aplomb des points chauds pour la polarisation longitudinale à λ_{exc} = 633 nm. On trouve des résultats intermédiaires pour λ_{exc} = 514 nm. Les valeurs moyennes des gains SERS obtenues sur toute la cellule sont quant à elles assez peu différentes pour la polarisation longitudinale (10 % de variation selon la longueur d'onde excitatrice), et meilleures (d'un facteur 2) en polarisation transverse pour la longueur d'onde excitatrice de 457 nm que pour λ_{exc} = 514 nm et λ_{exc} = 633 nm.

Enfin, sur la figure IV.19, nous avons tracé les variations de $\overline{G_{\text{SERS}}}$ dans la gamme spectrale allant de 10 à 1800 cm^{-1}, pour les trois longueurs d'onde excitatrices et pour les deux polarisations. Sur cette figure, nous avons également fait varier la distance bord-à-bord entre les

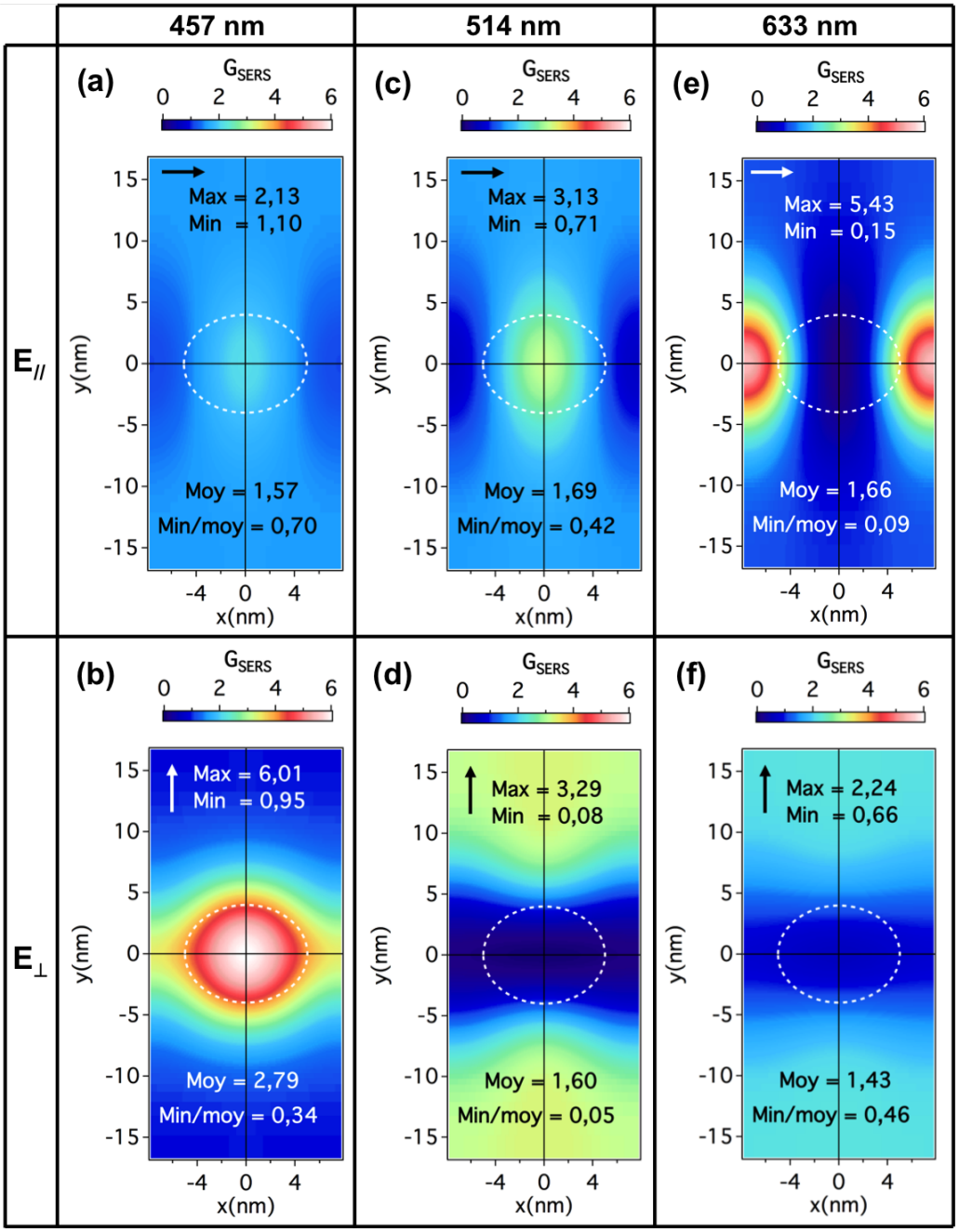

Figure IV.18 – Cartographies de l'amplification du champ à l'interface alumine/eau par un réseau régulier de nanoparticules d'argent ellipsoïdales recouvertes d'alumines avec $L_{\parallel} = 5{,}3$ nm et $e_{cap} = 6$ nm suivant les polarisations longitudinale ($\parallel$) et transverse ($\perp$) et pour trois longueurs d'onde excitatrices (a,b) $\lambda_{\text{exc}} = 457$ nm, (c,d) $\lambda_{\text{exc}} = 514$ nm et (e,f) $\lambda_{\text{exc}} = 633$ nm. L'ellipse en pointillés indique la position de la particule sous la couche d'alumine et la flèche indique la direction du champ incident.

particules ainsi que l'épaisseur de la couche de recouvrement e_{cap}. C'est évidemment lorsque la couche de recouvrement est la plus faible ($e_{\text{cap}} = 4$ nm) que les gains SERS moyens sont les plus importants. Ces calculs confirment aussi que, pour la polarisation transverse, il faut favoriser l'usage de la longueur d'onde excitatrice de 457 nm puisqu'elle permet d'obtenir les gains SERS moyens les plus grands. On note également pour $\lambda_{\text{exc}} = 457$ nm en polarisation transverse que les variations de $\overline{G_{\text{SERS}}}$ avec la longueur d'onde (*i.e.* avec λ_{Raman}) passent par un maximum qui dépend de la valeur de $L_{\parallel}$ puisqu'en effet la longueur d'onde de résonance du réseau se décale légèrement vers les courtes longueurs d'onde lorsque $L_{\parallel}$ diminue (figure IV.15). Pour la polarisation longitudinale, il est clair d'une part que c'est pour la longueur d'onde excitatrice de 633 nm que le gain SERS moyen est le plus important et d'autre part que la valeur de $L_{\parallel}$ influe ici aussi sur les variations de $\overline{G_{\text{SERS}}}$ à l'interface alumine/eau. Il semble en effet que les particules fortement couplées ($L_{\parallel} = 3$ nm) ne permettent pas d'obtenir des valeurs de $\overline{G_{\text{SERS}}}$ maximales, y compris pour une épaisseur de la couche de recouvrement de 4 nm. Le gain moyen devient même inférieur à 1 pour $e_{cap} = 6$ nm. Enfin, quelle que soit l'épaisseur de cette couche, la longueur d'onde excitatrice de 514 nm s'avère moins efficace que les deux autres, comme observé expérimentalement (figure IV.9 et IV.10.a).

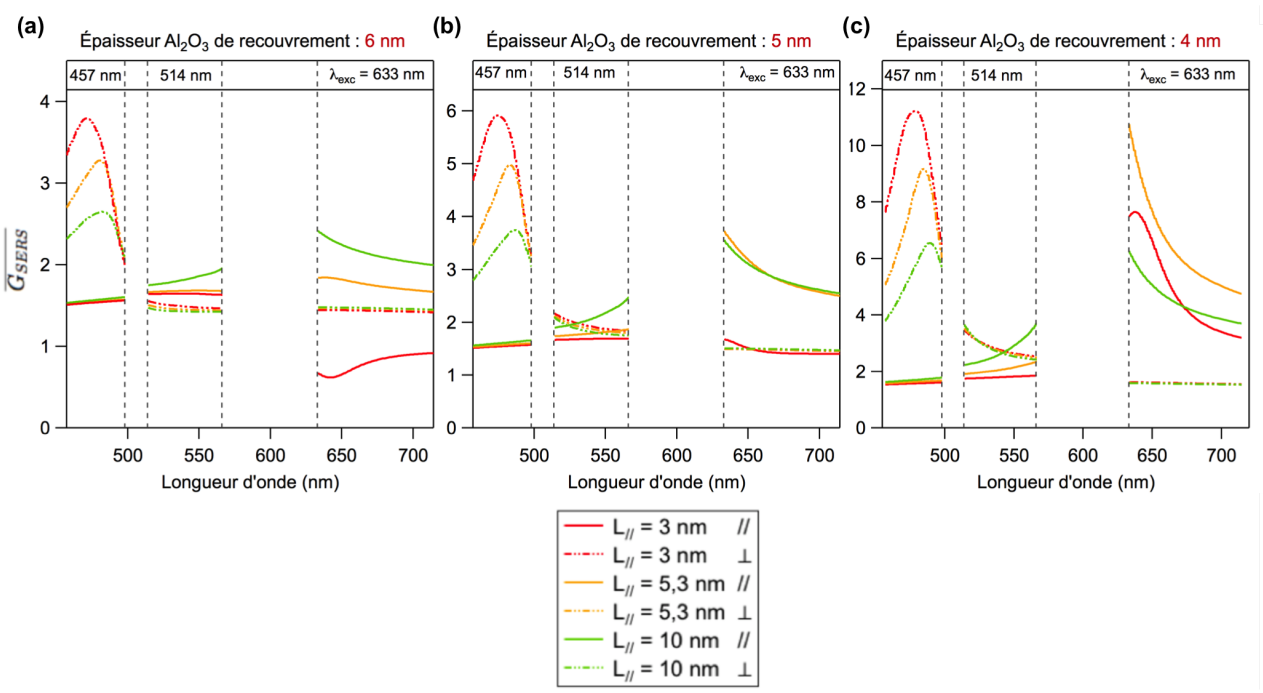

Figure IV.19 – Spectres d'absorbance obtenus à l'issue de calculs FDTD pour un réseau régulier de nanoparticules d'argent ellipsoïdales en faisant varier l'espacement bord-à-bord ($L_{\parallel} = 3$ nm, 5,3 nm et 10 nm) et en fixant l'épaisseur de recouvrement des particules à (a) $e_{\text{cap}} = 4$ nm et (b) $e_{\text{cap}} = 5$ nm et (c) $e_{\text{cap}} = 6$ nm.

4.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Cette partie a pour objectif de comparer d'une part les résultats SERS expérimentaux obtenus sur l'échantillon Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm) et d'autre part, les résultats des calculs FDTD réalisés en considérant les paramètres structuraux de cet échantillon. La contribution du signal du fond continu observé sur la figure IV.9 n'étant pas encore bien définie, nous nous concentrerons sur l'intensité des raies d'émission. Et puisque nous n'avons pas accès expérimentalement à l'amplification du champ par les particules d'argent du fait de l'absence de signal lors du test avec l'alumine seule, nous discuterons dans cette partie des rapports des champs suivant les polarisations transverse et longitudinale.

Nous avons choisi de présenter sur la figure IV.20 les rapports des intensités des raies d'émission du signal SERS obtenu expérimentalement pour l'échantillon Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm) (cf. figure IV.9 et IV.10.a) suivant les deux polarisations du champ incident ($\perp$ / $\|$) et pour les trois longueurs d'onde excitatrices (457 nm, 514 nm et 633 nm). Sont aussi représentés les rapports des gains SERS moyens obtenus par les calculs FDTD, en faisant varier l'espacement bord-à-bord ($L_\|$ = 3 nm, 5,3 nm et 10 nm) et en fixant l'épaisseur de recouvrement des particules à e_{cap} = 6 nm (figure IV.20.a), e_{cap} = 5 nm (figure IV.20.b) et e_{cap} = 4 nm (figure IV.20.c).

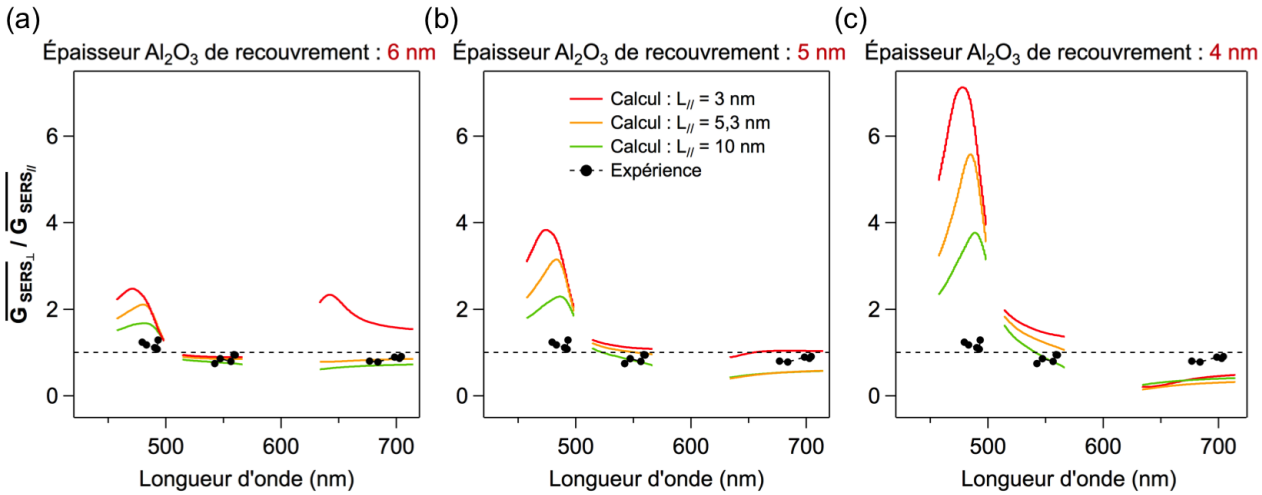

Figure IV.20 – Rapports des intensités des raies d'émission SERS expérimentales, obtenues pour l'échantillon Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm), en fonction de la longueur d'onde suivant les polarisations transverse et longitudinale pour les trois longueurs d'onde excitatrices (457 nm, 514 nm et 633 nm), superposés aux rapports des gains SERS moyens obtenus par calculs FDTD en faisant varier l'espacement bord-à-bord ($L_\|$ = 3 nm, 5,3 nm et 10 nm) et en fixant l'épaisseur de recouvrement des particules à (a) e_{cap} = 6 nm, (b) e_{cap} = 5 nm et (c) e_{cap} = 4 nm.

Si l'on considére la figure IV.20.a, les calculs obtenus pour $L_{\parallel} = 5{,}3$ nm et $L_{\parallel} = 10$ nm à $\lambda_{\text{exc}} = 633$ nm et à $\lambda_{\text{exc}} = 514$ nm montrent une bonne concordance avec les points expérimentaux, les rapports $G_{\text{SERS}\perp}/G_{\text{SERS}\parallel}$ étant légèrement inférieurs à 1. Pour la longueur d'onde excitatrice $\lambda_{\text{exc}} = 457$ nm, d'un point de vue qualitatif, les calculs sont bien en accord avec les résultats expérimentaux (rapports supérieurs à 1). Néanmoins, quantitativement, pour les trois espacements $L_{\parallel}$ considérés, les calculs donnent des rapports bien plus grands que ceux obtenus expérimentalement, les calculs obtenus pour $L_{\parallel} = 10$ nm étant les plus proches des points expérimentaux. De plus, pour $L_{\parallel} = 3$ nm et $\lambda_{\text{exc}} = 633$ nm, on note une différence importante entre l'expérience et le calcul, tant quantitativement que qualitativement. Ces résultats suggèrent une contribution importante des particules isolées au sein des chaînes. Notons que nos hypothèses de calculs ne reproduisent pas complètement la réalité de l'échantillon. Nous avons considéré, en effet, le cas d'un réseau idéal de particules ellipsoïdales sans distribution de taille et avec un espacement bord-à-bord $L_{\parallel}$ constant. Nous avons également supposé que l'interface alumine/solution était plane, alors que la surface d'alumine de recouvrement ne l'est pas tout à fait puisqu'elle tend à épouser la forme des nanoparticules d'argent sous-jacentes (cf. figure IV.13). En conséquence, dans les calculs contrairement à la réalité, les molécules sont toutes à égale distance du plan équatorial des nanoparticules mais à des distances différentes de la surface des particules. Toutefois, malgré ces différences de configuration, la comparaison des figures IV.20.a, b et c suggère qu'il est peu vraisemblable que la couche de recouvrement soit aussi fine que 4 nm puisque les rapports des gains SERS moyens calculés sont nettement distincts des points expérimentaux, et ce quel que soit le couplage entre les particules, *i.e.* quelle que soit la valeur de $L_{\parallel}$.
Les calculs réalisés montrent ainsi que les variations de l'espacement bord-à-bord ne permettent pas à elles seules d'expliquer la différence observée entre les points expérimentaux et les calculs mais que les variations d'épaisseur de recouvrement sont aussi à prendre en compte.

5 Conclusion

Les échantillons à base de nanoparticules d'or et d'argent présentés dans cette partie ont montré une bonne stabilité à l'air ainsi qu'après des immersions successives dans l'eau désionisée à travers l'étude de l'évolution de leurs propriétés optiques réalisée au préalable des expériences SERS. Cependant, une grande évolution des réponses optiques a été observée à l'issue d'immersions dans du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) notamment pour les échantillons à base d'argent. Néanmoins, les expériences SERS étant réalisées avec une solution aqueuse

contenant la molécule à détecter, l'échantillon Ag (2 nm)/Al_2O_3 (6 nm) a été choisi. Un signal SERS de molécules de bipyridine (9,08×10^{-5} mol/L) déposées à la surface de cet échantillon a été systématiquement détecté pour les trois longueurs d'onde excitatrices (λ_{exc} = 457 nm, 514 nm et 633 nm) avec une intensité plus marquée pour λ_{exc} = 457 nm. Nous avons aussi montré que le gain SERS maximum est obtenu lorsque le faisceau incident et la diffusion Raman sont fortement amplifiés, résultat en accord avec la littérature. Afin de comprendre ces résultats expérimentaux, des calculs ont été réalisés suivant la méthode FDTD. Ces simulations nous ont permis de mettre en évidence l'influence de la longueur d'onde excitatrice et de la polarisation du champ incident sur l'amplification du champ d'une part, et de l'espacement bord-à-bord des particules ainsi que de l'épaisseur de recouvrement d'autre part. Nous avons également montré que lorsque la couche de recouvrement est fine, il valait mieux avoir des particules couplées au sein des chaînes afin d'obtenir une amplification de champ plus forte à l'interface alumine/solution mais que lorsque cette couche devient plus épaisse, des particules moins couplées ($L_{\|}$ plus grand) génèrent une amplification plus forte.

Références bibliographiques

[1] M. Kahraman, A. Ozbay, H. Yuksel, R. Solmaz, B. Demir, and H. Caglayan. *Tunable Plasmonic Silver Nanodomes for Surface-Enhanced Raman Scattering.* Plasmonics, **12**, (2017) p. 11. 112

[2] N. Guillot, H. Shen, B. Frémaux, O. Péron, E. Rinnert, T. Toury, and M. L. de la Chapelle. *Surface enhanced Raman scattering optimization of gold nanocylinder arrays : Influence of the localized surface plasmon resonance and excitation wavelength.* Appl. Phys. Lett., **97**, (2010) p. 023113. 112

[3] T. C. Strekas and P. S. Diamandopoulos. *Surface-enhanced raman spectroscopy of bipyridines and phenylpyridines.* J. Phys. Chem., **94**, (1990) p. 1986. 118

[4] A. L. Kamyshny, V. N. Zakharov, Y. V. Fedorov, A. E. Galashin, and L. A. Aslanov. *Surface-Enhanced Raman Scattering of 2,2'-Bipyridine Adsorbed on Colloidal Silver and Stabilized AgBr Sol.* J. Colloid Interface Sci., **158**, (1993) p. 171. 118

[5] V. L. Nader. *Approche expérimentale et théorique de la diffusion Raman exaltée : résonance des plasmons de surface et effet de pointe.* Ph.D. thesis, Université de Nantes (2010). 118, 119

[6] M. Kim and K. Itoh. *Surface-enhanced raman scattering study on the structure of 2,2'-bipyridine adsorbed on an Ag electrode.* J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., **188**, (1985) p. 137. 119

[7] J. Strukl and J. Walter. *Infrared and Raman spectra of heterocyelic compound-IV : The infrared studies and normal vibrations of some 1 :1 transition metal complexes of 2,2'-bipyridine.* Spectrochim. Acta A, **27**, (1971) p. 223. 119

[8] A.-S. Grimault, A. Vial, and M. L. de la Chapelle. *Modeling of regular gold nanostructures arrays for SERS applications using a 3D FDTD method.* Appl. Phys. B, **84**, (2006) p. 111. 125, 128

[9] N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, A. Hohenau, G. Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. *Optimized surface-enhanced Raman scattering on gold nanoparticle arrays.* Appl. Phys. Lett., **82**, (2003) p. 3095. 125

[10] A. D. McFarland, M. A. Young, J. A. Dieringer, and R. P. V. Duyne. *Wavelength-Scanned Surface-Enhanced Raman Excitation Spectroscopy.* J. Phys. Chem. B, **109**, (2005) p. 11279. 125

[11] N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, M. Salerno, G. Schider, B. Lamprecht, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. *Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for surface-enhanced Raman scattering.* Phys. Rev. B, **65**, (2002) p. 075419. 128, 135

[12] P. F. Liao and M. B. Stern. *Surface-enhanced Raman scattering on gold and aluminum particle arrays.* Opt. Lett., **7**, (1982) p. 483.

[13] L. K. Ausman and G. C. Schatz. *On the importance of incorporating dipole reradiation in the modeling of surface enhanced Raman scattering from spheres.* J. Chem. Phys., **131**, (2009) p. 084708. 128

[14] Z. Zhang, F. Liao, S. Ma, S. Gao, and M. Shao. *SERS and FDTD simulation of gold nanoparticles grafted on germanium wafer via galvanic displacement.* Surf. Interface Anal., **47**, p. 398. 130

[15] A. Fafin, S. Yazidi, S. Camelio, and D. Babonneau. *Near-field optical properties of Ag_xAu_{1-x} nanoparticle chains embedded in a dielectric matrix.* Plasmonics, **11**, (2016) p. 1407. 132

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était d'élaborer des substrats SERS-actifs efficaces et réutilisables à base de chaînes de nanoparticules métalliques auto-organisées sur une surface d'alumine nanostructurée et recouvertes d'une couche d'alumine protectrice. Le but était d'optimiser la densité de points chauds et l'épaisseur de la couche de recouvrement afin d'obtenir un signal SERS intense tout en ayant des nanoparticules recouvertes. Dans un premier temps, nous avons réalisé des calculs FDTD afin d'étudier la réponse optique en champ lointain et en champ proche de nanoparticules d'alliage Ag_xAu_{1-x}. Ensuite, nous avons élaboré et caractérisé des assemblées de nanoparticules monométalliques et bimétalliques. Nous avons étudié l'influence de la nature et de la quantité de métal sur leur réponse optique en champ lointain. L'étude a été réalisée en combinant des expériences de spectrophotométrie et de microscopie électronique en transmission pour les caractérisations optique et structurale, et des simulations basées sur la méthode FDTD afin de comprendre leurs propriétés optiques basées sur le phénomène de résonance de plasmons de surface. Enfin, nous avons testé un échantillon en tant que système SERS-actif et nous avons estimé l'amplification du signal Raman par FDTD afin de pouvoir interpréter les réponses obtenues. Tous les échantillons étudiés au cours de cette thèse ont été élaborés dans une enceinte sous vide équipée d'un système de pulvérisation ionique à double faisceau d'ions. Les mesures SERS ont été effectuées par spectroscopie Raman en collaboration avec Bernard Humbert de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel.

Nos systèmes se présentent sous la forme d'une tricouche : une matrice d'alumine nanostructurée par pulvérisation ionique en incidence oblique avec des ions Xe^+, des nanoparticules obtenues par dépôt métallique en incidence rasante par pulvérisation ionique d'une cible (Ag ou Au) avec des ions Ar^+ et une couche de recouvrement d'alumine amorphe déposée en incidence

normale. Dans tous les cas, les échantillons ainsi élaborés consistent en un réseau de chaînes de nanoparticules qui reproduisent la période des rides d'alumine sous-jacentes. La caractérisation structurale a montré que les dispersions en taille des particules sont d'autant plus larges que la quantité de métal est importante, avec des particules qui s'allongent préférentiellement dans la direction parallèle aux rides. Les caractérisations optiques ont permis de mettre en évidence l'influence de la nature et de la quantité de métal déposée sur la bande de résonance de plasmons de surface. Nous avons montré d'une part que les résonances suivant la polarisation transverse du champ incident avaient des positions proches pour les échantillons de même nature de métal indépendamment des quantités déposées. Cela montre que les rides d'alumine qui servent de guide de croissance aux nanoparticules imposent une taille limite dans la direction perpendiculaire aux chaînes. D'autre part, les bandes de résonance suivant la polarisation longitudinale se décalent vers les grandes longueurs d'onde (petites énergies) et s'élargissent quand la quantité de métal déposée augmente. De plus, nous avons montré que les réponses des particules d'or sont décalées vers les grandes longueurs d'onde en comparaison avec les particules d'argent, et présentent un dichroïsme plus prononcé. Ces effets sont dus non seulement à la nature du métal, mais proviennent également d'une contribution de la forme des nanoparticules et de l'espacement bord-à-bord, les nanoparticules d'or étant plus allongées et plus proches les unes des autres.

Les nanoparticules bimétalliques ont été obtenues par un dépôt alterné d'or et d'argent. Malgré la miscibilité totale des deux métaux, l'alliage Ag_xAu_{1-x} n'a été formé qu'à l'issue d'un traitement thermique. De plus, un effet de séquence a été observé autant sur les micrographies HAADF-STEM qui mettent en évidence deux contrastes différents, que sur les spectres d'absorbance qui montrent une réponse optique spécifique à chacune des séquences étudiées (Ag/Au et Au/Ag). Dans les deux cas, la résonance longitudinale est marquée par un élargissement provenant du couplage des particules, et concernant la résonance transverse il n'y a pas d'évidence de la présence de deux bandes de résonances contrairement à certaines affirmations de la littérature. En parallèle, des calculs FDTD ont été réalisés afin de comparer les propriétés optiques en champ proche et en champ lointain de nanoparticules d'alliage Ag_xAu_{1-x} noyées dans une matrice d'alumine avec celles de nanoparticules de métaux purs (Ag et Au). Étant donné que les indices de réfraction complexes des alliages Ag_xAu_{1-x} sont peu discutés dans la littérature et dépendent fortement de la méthode d'élaboration, nous avons élaboré des multicouches d'or et d'argent qui ont permis leur l'extraction. Les alliages ont été obtenus à l'issue d'un traitement thermique sous vide à 400°C pendant une heure. Les résultats des simulations ont démontré qu'il était possible de piloter la position de la résonance de plasmons de surface des nanoparticules d'alliage Ag_xAu_{1-x} en faisant varier la fraction x, mais aussi que la résonance est plus intense

dans le cas des nanoparticules de métaux purs. Dans l'optique d'optimiser le signal SERS, les échantillons à base de nanoparticules monométalliques ont donc été préférés pour les tests en tant que systèmes SERS-actifs. Les échantillons ont montré une bonne stabilité dans l'air (au bout de 6 mois) et après des immersions successives dans l'eau désionisée à travers une très faible évolution de leurs réponses optiques. Cependant, ces réponses optiques évoluent grandement à l'issue des immersions successives dans une solution de peroxyde d'hydrogène dans le cas des nanoparticules d'argent, en comparaison avec les échantillons à base de nanoparticules d'or qui restent assez stables malgré une évolution visible dès une heure d'immersion. Néanmoins, au regard des temps nécessaires pour réaliser les expériences SERS (moins d'une heure), et puisqu'elles sont effectuées en utilisant des molécules diluées dans une solution aqueuse, un échantillon à base de nanoparticules d'argent d'épaisseur effective d'argent 2 nm et recouvertes par une couche d'alumine de 6 nm a été choisi pour les expériences SERS. Un signal SERS de molécules de bipyridine dans une solution de concentration $9{,}08\times10^{-5}$ mol/L déposées à la surface de cet échantillon a été systématiquement détecté pour les trois longueurs d'onde excitatrices ($\lambda_{\text{exc}} = 457$ nm, 514 nm et 633 nm). Malgré les 6 nm de la couche de recouvrement, nous avons montré que ce signal était intense notamment pour la longueur d'onde excitatrice $\lambda_{\text{exc}} = 457$ nm. Les simulations FDTD réalisées nous ont permis de confirmer l'influence de la longueur d'onde excitatrice et de la polarisation du champ incident sur l'amplification du signal. Nous avons surtout montré l'influence des variations de l'espacement bord-à-bord des particules ainsi que celle de l'épaisseur de la couche d'alumine de recouvrement sur cette amplification : lorsque la couche est fine, l'amplification la plus forte à l'interface alumine/solution est obtenue lorsque les particules sont couplées mais lorsque cette couche devient plus épaisse, des particules moins couplées, et donc un espacement bord-à-bord plus grand, engendrent une amplification plus élevée. Un système SERS-actif à base d'une assemblée de chaînes de nanoparticules métalliques recouvertes par une couche amorphe protectrice peut donc être efficace et réutilisable.

En guise de perspectives immédiates à ce travail, il nous semble d'abord important d'étudier le caractère réutilisable des systèmes SERS-actifs élaborés et testés. Des résultats préliminaires, qui restent à confirmer, ont permis récemment de montrer que les systèmes de tricouches à base de nanoparticules d'argent recouvertes d'alumine présentent un signal SERS intense et persistant après des nettoyages successifs. Ensuite, des expériences SERS ont été entamées sur des échantillons à base de nanoparticules d'Ag et d'Au avec différentes épaisseurs de couche de recouvrement. Cependant, nous avons été confronté à des problèmes expérimentaux notamment liés à la reproductibilité de ces expériences de par la multitude de paramètres à prendre

en compte (la puissance du laser utilisée, le temps d'exposition, l'objectif choisi ...). La mise en place d'un protocole standard et rigoureux serait donc nécessaire pour dépasser ces problèmes. Concernant les calculs FDTD réalisés, les hypothèses du modèle utilisé n'ont pas permis un accord parfait avec les résultats expérimentaux. Ce modèle suppose un réseau idéal de particules ellipsoïdales sans distribution de taille, avec un espacement bord-à-bord constant et une interface alumine/solution plane. Il serait donc intéressant d'utiliser des hypothèses de calculs qui reproduiraient plus fidèlement la réalité des échantillons considérés. Par exemple, une cellule de calcul qui contiendrait non pas une particule ellipsoïdale seule, mais un dimère de particules ellipsoïdales intercalées par une particule sphéroïdale permettrait de tenir compte de la présence de particules non couplées au sein des chaînes. Il serait de même nécessaire de prendre en compte le fait que les molécules ne sont pas toutes à égale distance du plan équatorial des particules avec un modèle de calcul plus complexe et qui prend en compte ce genre de considérations.

Annexe : Méthodes expérimentales et numériques

6 Techniques de caractérisation

Dans la présente étude, les indices optiques des échantillons considérés ont été déterminés par ellipsométrie spectroscopique, la réponse optique en champ lointain a été caractérisée par spectrophotométrie et les caractéristiques structurales et morphologiques des nanoparticules ont été étudiées par microscopie électronique en transmission.

6.1 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode d'analyse optique de surface très sensible qui permet la détermination de grandeurs physiques caractéristiques dont l'analyse permet de remonter aux paramètres utiles tels que les indices optiques (indice de réfraction n et coefficient d'absorption k) et les épaisseurs des matériaux sondés.
Pour cette étude, les mesures d'ellipsométrie ont été réalisées afin de vérifier l'épaisseur des échantillons après le dépôt de la matrice d'alumine et la pulvérisation au Xe^+ ainsi que pour s'assurer de la stabilité de la matrice pendant les recuits effectués et suite aux immersions successives dans de l'eau désionisée et dans une solution de peroxyde d'hydrogène.

6.1.1 Principe de la mesure

Cette méthode d'analyse optique se base sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Elle repose sur la mesure des coefficients

ellipsométriques $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$ à différents angles d'incidence et pour différentes longueurs d'onde. La technique présente l'avantage d'être simple et rapide à mettre en oeuvre et surtout non destructive. Elle est présentée de manière détaillée dans l'ouvrage de R.M.A Azzam et N.M. Bashara [1].

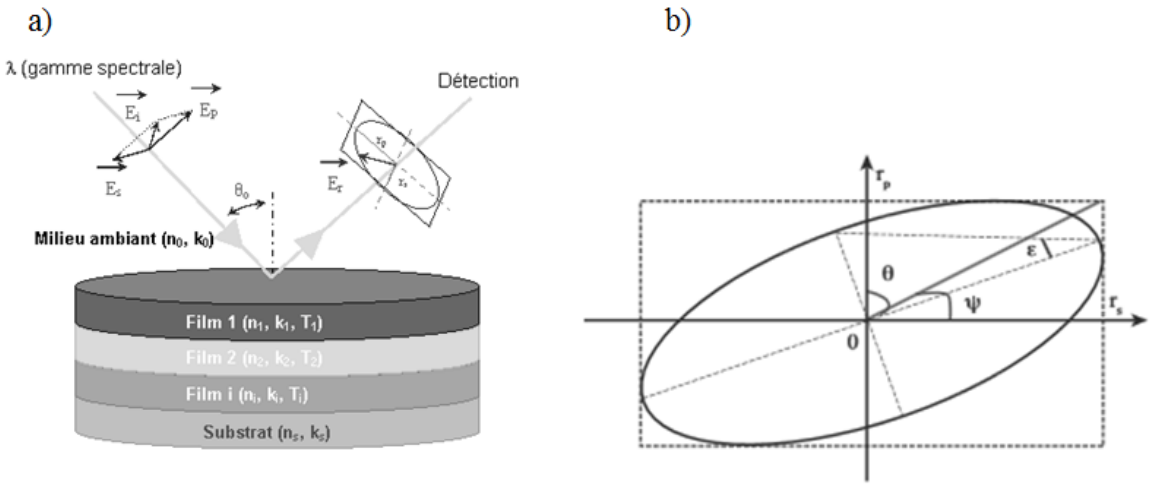

Figure 6.1 – (a) Principe de l'ellipsométrie spectroscopique [2]. (b) Polarisation elliptique de la lumière réfléchie.

Considérons une onde plane arrivant sur un échantillon plan. Une partie de l'onde est transmise ou absorbée, une autre partie est réfléchie (Figure 6.1-a). Le champ électrique $\mathbf{E}_i$ de l'onde incidente possède deux composantes : l'une $\mathbf{E}_{pi}$ parallèle au plan d'incidence, l'autre $\mathbf{E}_{si}$ perpendiculaire au plan d'incidence. La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ [3] :

- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \tag{A.3}$$

- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \tag{A.4}$$

Les deux coefficients r_p et r_s sont complexes. Leurs modules $|r_p|$, $|r_s|$ représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ. Leurs phases, δ_p et δ_s, traduisent le retard introduit par la réflexion. En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients,

et s'exprime sous la forme :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)\exp(j\Delta) = \rho \tag{A.5}$$

avec $\tan(\Psi)= \left|\frac{r_p}{r_s}\right|$ le rapport des modules et $\Delta = \delta_p - \delta_s$ la différence de phase introduite par la réflexion (Figure 6.1-b). La mesure de ρ conduit à l'identification de deux quantités (Ψ et Δ). Une mesure effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnés permettra le calcul de deux paramètres de l'échantillon : les indices n et k d'un substrat ou d'une couche d'épaisseur connue, ou l'indice n et l'épaisseur e d'une couche connaissant son coefficient d'extinction k.

6.1.2 Méthode expérimentale et analyse

Les spectres ont été collectés sur une gamme spectrale de 210 nm à 1200 nm avec un pas de 10 nm, à des angles d'incidence de 65 ° , 70 ° et 75 ° . Ces mesures ont été effectuées sur une station optique SOPRA GESP5 à polariseur tournant, dont un schéma de principe est présenté sur la figure 6.2, comprenant :
- une lampe Xe (75 W) non polarisée dont le spectre s'étend du proche ultraviolet au proche infrarouge ;
- un polariseur d'axe de polarisation orientable ;
- un analyseur d'axe de polarisation orientable ;
- un double monochromateur à prisme et réseau permettant de sélectionner la longueur d'onde, suivi de deux détecteurs (UV-visible et infrarouge).

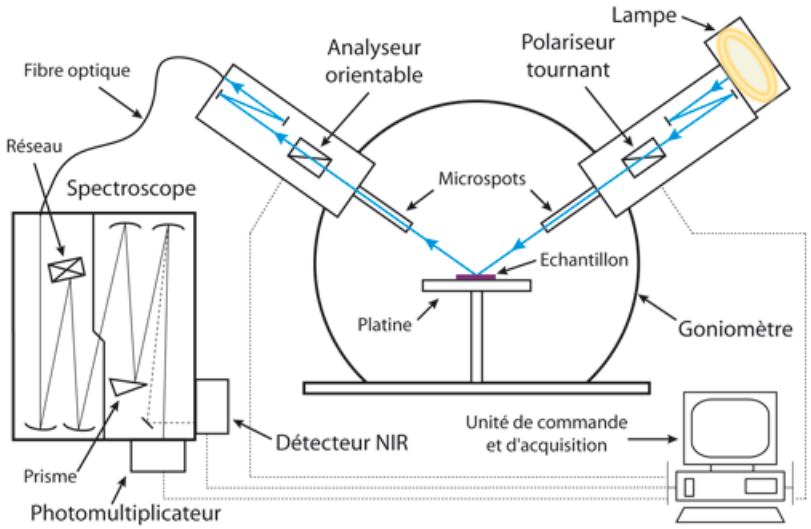

Figure 6.2 – Représentation schématique de l'ellipsomètre SOPRA utilisé pour l'étude des échantillons élaborés.

La lumière émise par la source est focalisée via deux miroirs avant de traverser le polariseur tournant. Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau traverse l'analyseur et est focalisé vers une fibre optique qui le conduit jusqu'au spectroscope. Celui-ci sélectionne la longueur d'onde à mesurer et transmet le faisceau au détecteur. L'ajustement des paramètres $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$ en fonction de la longueur d'onde a été réalisé en modélisant les films minces d'alumine comme une couche homogène et isotrope d'épaisseur e, transparente ($k = 0$), déposée sur un substrat connu et dont l'indice de réfraction obéit à une loi de Cauchy. Les dépôts métalliques (or, argent, alliages) ont été considérés comme des milieux semi-infinis.

6.2 Spectrophotométrie

Afin d'étudier la réponse optique en champ lointain de nos échantillons, des mesures spectrales du facteur de transmission en incidence normale ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 5000 (Agilent Technologies) dont le schéma de principe est représenté sur la figure 6.3.

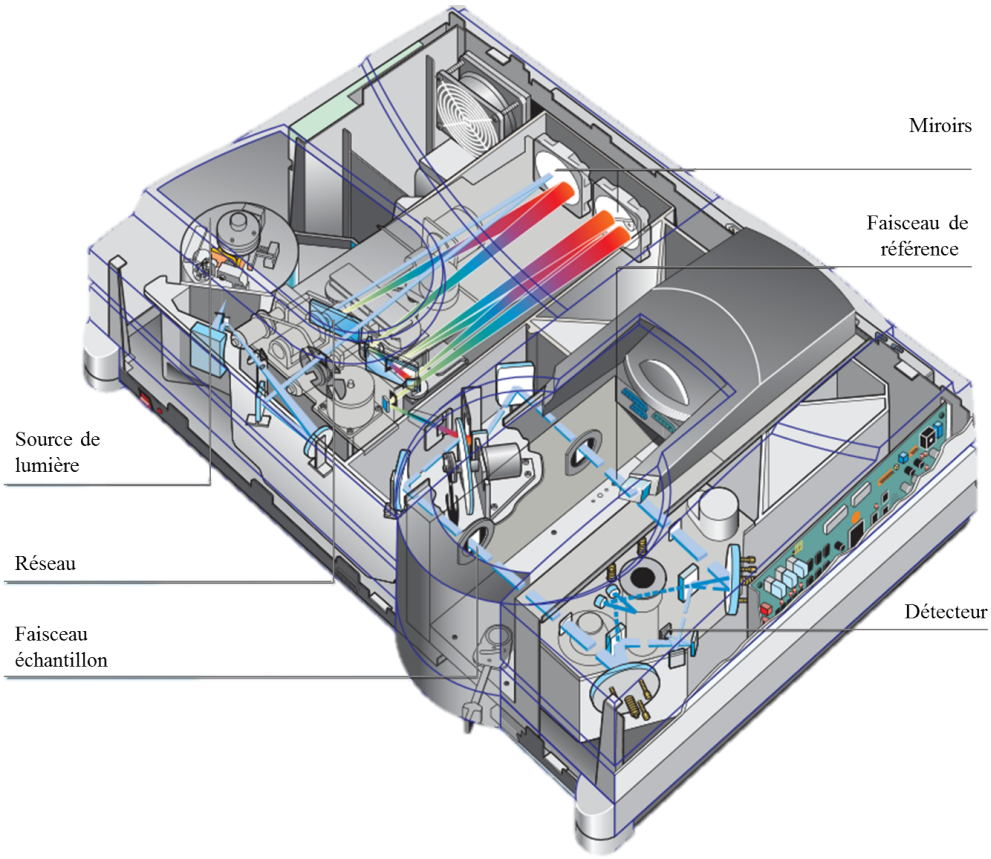

Figure 6.3 – Schéma de principe d'un spectrophotomètre Cary 5000.

La spectrophotométrie est une technique d'analyse basée sur l'absorption de la lumière par la matière. La source optique du spectrophotomètre utilisée lors des mesures, produit une onde électromagnétique dans le domaine de l'UV-visible. Après le passage de cette onde à travers un monochromateur, le faisceau incident est séparé en deux grâce à une lame séparatrice. Une partie est envoyée vers l'échantillon, l'autre partie constitue le faisceau de référence. Le facteur de transmission T correspond au rapport de l'intensité de la lumière transmise à travers l'échantillon $I(\lambda)$ par l'échantillon sur l'intensité de la lumière incidente $I_0(\lambda)$ et s'écrit : $T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$. Cependant, il est d'usage de parler d'absorbance qui prend la forme :

$$A = -log_{10}T = -log_{10}\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \tag{A.6}$$

Les spectres ont été enregistrés entre 250 nm et 2000 nm avec un pas de 1 nm en fonction de la polarisation du champ électrique incident. Les mesures de spectrophotométrie ont été utilisées pour le suivi de l'évolution des réponses optiques des échantillons en fonction de la nature du métal (Ag ou Au), de la quantité de matière déposée, de l'épaisseur de la couche d'alumine de recouvrement ainsi que pour les études de stabilité.

6.3 Microscopie électronique en transmission : HAADF-STEM

L'analyse microstructurale des films minces en vue plane par microscopie électronique en transmission a été réalisée à l'aide d'un microscope JEOL JEM-2200FS. Un faisceau d'électrons est émis par un canon à émission de champ Schottky et les électrons sont accélérés dans la colonne avec une tension de 200 kV. Le vide est alors de 2×10^{-7} mbar dans la colonne et de 3×10^{-10} au niveau du canon afin que les électrons puissent se propager librement.
Lorsque l'observation est effectuée en mode balayage STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), le faisceau est focalisé sur l'échantillon avec un système de lentilles magnétiques de telle manière que la taille de la sonde électronique sur l'échantillon est de 0,7 nm. Le mode d'imagerie utilisé est le champ sombre annulaire à grand angle HAADF (High Angle Annular Dark Field) : pour chaque point balayé par la sonde, le signal correspondant aux électrons diffusés élastiquement de manière incohérente est recueilli par un détecteur annulaire avec un angle de collecte β de 50 mrad. Un schéma de principe est présenté sur la figure 6.4. Un système d'acquisition permet ensuite la reconstruction de l'image point par point. L'intensité est proportionnelle à $Z^{\approx 1.7}$ avec Z le numéro atomique, et à l'épaisseur traversée ce qui permet d'acquérir une cartographie chimique de l'échantillon lorsque l'épaisseur est constante [4].

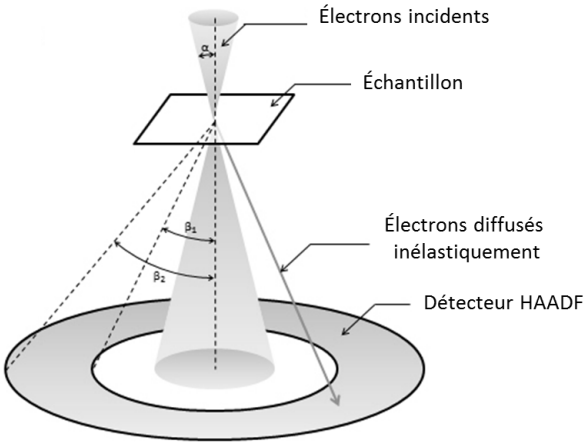

Figure 6.4 – Schéma de principe du HAADF-STEM. Image adaptée de la référence [5].

Ce mode permet donc de visualiser des objets très petits pourvu que ceux-ci possèdent un numéro atomique Z très différent de celui du support. Le mode d'imagerie HAADF-STEM donne des micrographies présentant deux contrastes différents. Les nanoparticules apparaissent en contraste clair alors que le contraste sombre correspond à la matrice d'alumine. L'analyse statistique des nanoparticules est réalisée en ne prenant en compte que les particules de taille D_{eff} deux fois plus grande que la taille de la sonde électronique ($D_{\text{eff}} \geq$1,4 nm). Elle débute par un seuillage qui permet d'isoler les pixels dont la valeur est supérieure à un certain seuil (figure 6.5.b). L'image binarisée ainsi obtenue (figure 6.5.c) permet ensuite d'obtenir l'histogramme de taille des particules, la distribution du rapport d'aspect en fonction de la taille D, l'orientation des nanoparticules par rapport à la direction des rides et la distribution de l'espacement bord-à-bord.

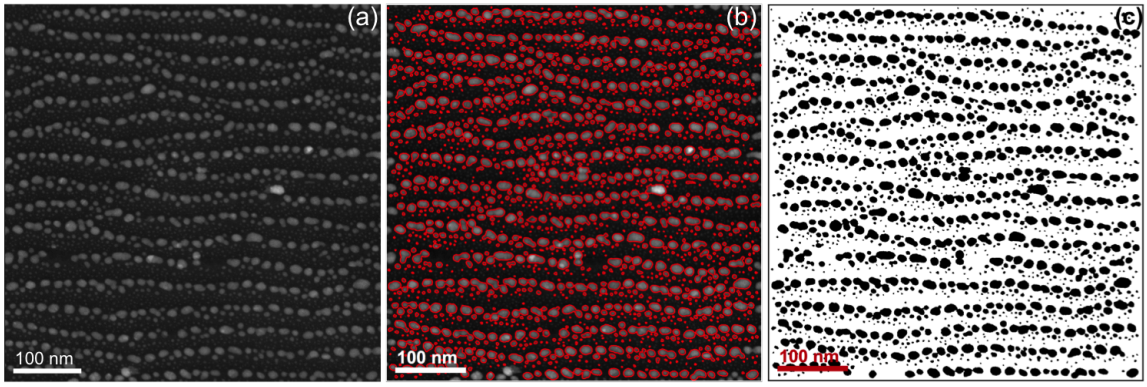

Figure 6.5 – Étapes de l'analyse structurale des nanoparticules : (a) Micrographie d'une tricouche $Al_2O_3/Ag/Al_2O_3$. (b) Seuillage de la micrographie, les contours rouges correspondent aux nanoparticules dont la taille $D_{\text{eff}} \geq$1,4 nm. (c) Binarisation de l'image après le seuillage.

7 Modélisation numérique : Méthode des différences finies - FDTD (Finite Difference Time Domain)

Afin de modéliser les réponses optiques en champ proche de nos systèmes et de comprendre les résultats expérimentaux obtenus en SERS, nous avons réalisé des calculs FDTD (Finite Difference Time Domain). Les données structurales sont utilisées comme paramètres d'entrée. Des conditions périodiques ont été appliquées suivant les axes x et y afin de simuler le réseau de chaînes de particules ainsi que la distance inter-particule, et des conditions PML (Perfectly Matched Layer) en z afin d'éviter la réflexion de l'onde plane en bord de cellule de simulation, dont la source se trouve au niveau du substrat de silice.
La méthode FDTD se base sur la résolution des équations de Maxwell dans un escpace entièrement "discrétisé". Le principal obstacle réside dans la taille du maillage de l'espace et le temps de calcul qui en résulte. Cette méthode se fonde sur la formulation standard des équations de Maxwell dans la matière (équations A.7 - A.10) :

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r},t) + \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{B}(\mathbf{r},t) = 0 \tag{A.7}$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r},t) - \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{D}(\mathbf{r},t) = 0 \tag{A.8}$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r},t) = \mu(\mathbf{r},t) * \mathbf{B}(\mathbf{r},t) \tag{A.9}$$

$$\mathbf{D}(\mathbf{r},t) = \varepsilon(\mathbf{r},t) * \mathbf{E}(\mathbf{r},t) \tag{A.10}$$

avec * l'opérateur de convolution temporelle. La double discrétisation spatiale et temporelle par les différences finies, appliquée aux équations de Maxwell, a été décrite par Yee en 1966 [6]. La discrétisation des opérateurs de dérivation utilise un schéma centré des différences finies, avec une formulation dont l'erreur est du second ordre pour chaque pas de discrétisation :

$$\frac{df}{du}_{u=u_0} = \frac{f(u_0 + \Delta u/2) - f(u_0 - \Delta u/2)}{\Delta u} + O(\Delta u^2) \tag{A.11}$$

avec $u = x$, y, z pour les dérivées spatiales et $u =$ t pour la dérivée temporelle. La résolution du système d'équations A.7 - A.10 repose donc sur une discrétisation spatiale et temporelle des dérivées des champs. Le volume de calcul, représenté sur la figure 7.1, est un parallélépipède

rectangle décomposé en $(N_x \times N_y \times N_z)$ cellules élémentaires de volume $(\Delta x \times \Delta y \times \Delta z)$, produit des pas de discrétisation spatiale dans les directions Ox, Oy et Oz respectivement [7]. Ces pas sont choisis égaux dans la majorité des cas $(\Delta x = \Delta y = \Delta z = \Delta)$. A chaque nœud du maillage ainsi défini est associé un triplet d'entiers (i, j, k) tel que les coordonnées $(x_i,\ y_j,\ z_k)$ du nœud vérifient les relations suivantes :

$$x_i = i \cdot \Delta x \qquad , \qquad y_j = j \cdot \Delta y \qquad \text{et} \qquad z_k = k \cdot \Delta z \tag{A.12}$$

L'espace des temps est aussi discrétisé avec un pas temporel Δt. À chaque instant de calcul t est associé l'entier n vérifiant la relation :

$$t = n \cdot \Delta t \tag{A.13}$$

Dans le schéma de Yee, les composantes du champ électromagnétique sont situées en des points différents dans une maille élémentaire (figure 7.1). Les composantes du champ électrique **E** sont calculées suivant les arêtes de la maille tandis que les composantes du champ magnétique **H** le sont perpendiculairement aux faces de la maille. Chaque composante de **H** est entourées par quatre composantes de **E** et vice-versa. Les champs **E** et **H** sont calculés dans tout l'espace avec un décalage d'un demi pas de temps. Ainsi, les nouvelles valeurs du champ électromagnétique sont calculées à partir des valeurs précédentes.

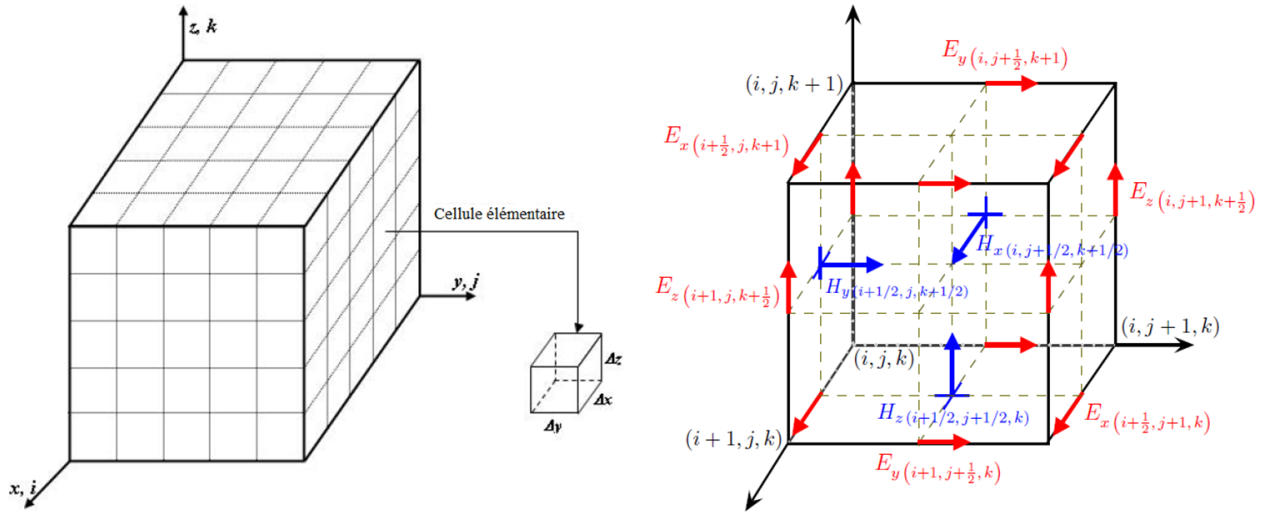

Figure 7.1 – Maillage spatial 3D en différences finies d'après le modèle de Yee - Peterson *et al.* Images extraites de la référence [7].

Conditions aux limites absorbantes : PML La méthode des couches absorbantes parfaitement adaptées dites PML (pour Perfectly Matched Layers) développée dans les années 90 par Bérenger [8] est considérée aujourd'hui comme la condition absorbante la plus performante. Cette méthode permet de modéliser un système entouré par des couches composées d'un matériau fictif afin d'éviter la réflexion parasite aux bords de la structure modélisée et de modéliser un milieu semi infini dans la direction z (*i.e.* dans le substrat et le superstrat). Les niveaux d'atténuation de la réflexion sont liés à l'épaisseur de ces couches et les conductivités électriques et magnétiques équivalentes de la zone PML. L'amplitude du champ électromagnétique après un aller-retour dans cette zone doit être négligeable.

Conditions aux limites périodiques La modélisation d'un réseau infini et périodique est réalisée en imposant des conditions aux limites périodiques selon les directions x et y (*i.e.* dans le plan). Ces conditions sont directement issues du théorème de Floquet-Bloch [9]. Appliqué aux composantes du champ $\mathbf{U}$ dans une structure de période p_r dans chaque direction de périodicité, ce théorème se traduit par la relation suivante :

$$\mathbf{U}(\mathbf{r} + p_r, t) = \mathbf{U}(\mathbf{r}, t) \cdot e^{i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \tag{A.14}$$

$$\mathbf{U}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{U}(\mathbf{r} + p_r, t) \cdot e^{-i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \tag{A.15}$$

Le théorème de Floquet-Bloch permet donc de calculer les champs dans un nœud du réseau à partir des champs existant dans une période spatiale plus loin à un déphasage près. La dépendance en fréquence ne permet pas son implémentation directe dans la FDTD qui est une méthode purement temporelle. Ce déphasage doit être transformé en un décalage temporel pour permettre d'implémenter de telles conditions dans un code FDTD. Les conditions de périodicité A.14 et A.15 s'écrivent alors comme suit :

$$\mathbf{U}(\mathbf{r} + p_r, t) = \mathbf{U}(\mathbf{r}, t - \Delta t) \tag{A.16}$$

$$\mathbf{U}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{U}(\mathbf{r} + p_r, t + \Delta t) \tag{A.17}$$

Dans le logiciel *Lumerical*, de simples conditions aux limites périodiques ont été utilisées lors de nos calculs afin de réduire le temps de calcul et réduire la taille de mémoire utilisée. Ces conditions copient simplement les champs électromagnétiques calculés d'un côté de la boîte de

simulation et les injectent de l'autre côté. En effet, nous avons considéré un réseau rectangulaire de nanoparticules ellipsoïdales éclairé en incidence normale par une source plane. Tout le système est périodique : non seulement la nanostructure physique mais aussi les champs électromagnétiques. Toutefois, si l'on souhaite simuler la réponse d'une telle structure périodique éclairée par une onde plane en incidence oblique ou bien excitée par une source unique dipolaire, les conditions aux limites de Bloch (Bloch Boundary Conditions) devront être requises.

Références bibliographiques

[1] R. Azzam and N. Bashara. *Ellipsometry and polarized light* (North-Holland Pub. Co., 1977). 150

[2] F. BERNOUX, J.-P. PIEL, B. CASTELLON, C. DEFRANOUX, J.-H. LECAT, P. BOHER, and J.-L. STEHLÉÂĽ. *Ellipsométrie Théorie.* Techniques de l'ingénieur Métrologie optique et photonique, **base documentaire : TIB143DUO.** 150

[3] R. H. Muller. *Definitions and conventions in ellipsometry.* Surf. Sci., **16**, (1969) p. 14. 150

[4] S. Pennycook. *Z-contrast stem for materials science.* Ultramicroscopy, **30**, (1989) p. 58. 153

[5] *High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy.* https ://www.jeol.co.jp/en/. 154

[6] K. S. Yee. *Numerical solution if initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media.* IEEE J.AP., **14**, (1966) p. 302. 155

[7] M. Hamidi. *Modélisation par la méthode FDTD des plasmons de surface localisés.* Ph.D. thesis, Université Mouloud Memmeri (2012). 156

[8] J.-P. Berenger. *A Perfectly Matched Layer for the Absorption of Electromagnetic Waves.* J. Comput. Phys., **114**, (1994) p. 185. 157

[9] N. Ashcroft and N. D. Mermin. *Physique des Solides* (EDP Sciences - Les Ulis, 2002). 157

Ce travail vise à utiliser des surfaces d'alumine nanostructurées pour guider la croissance et l'organisation de particules métalliques (Ag, Au et Ag_xAu_{1-x}), et à les tester en tant que substrats SERS-actifs robustes et réutilisables. Nous avons utilisé la spectrophotométrie pour la caractérisation des propriétés optiques résultantes, l'ellipsométrie spectroscopique pour l'extraction des indices optiques et la microscopie électronique en transmission pour les caractérisations structurales. La diffusion Raman exaltée de surface (SERS) a été utilisée pour la détection de molécules de bipyridine adsorbées sur la surface des échantillons, en collaboration avec l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Nous étudions d'abord des systèmes de nanoparticules monométalliques et bimétalliques afin de comprendre les modes de croissance de telles assemblées. Nous montrons que des arrangements différents de nanoparticules bimétalliques sont obtenus selon la séquence de dépôt utilisée et qu'un alliage est obtenu à l'issue de recuits *ex situ* sous vide. Les propriétés optiques en champ proche et lointain de nanoparticules d'alliage Ag_xAu_{1-x} noyées dans une matrice d'Al_2O_3 sont comparées numériquement à celles des métaux purs, par la méthode de calcul des différences finies dans le domaine temporel. Les résultats indiquent que l'amplification du champ pour les nanoparticules de métal pur est plus élevée que pour les nanoparticules d'alliage. Enfin, les expériences SERS menées sur un système dichroïque de nanoparticules d'Ag plus ou moins couplées montrent que l'on peut obtenir un signal SERS intense avec des nanoparticules recouvertes.

Mots clés : Nanoparticules métalliques, pulvérisation ionique, incidence rasante, résonance de plasmons de surface localisés, ellipsométrie spectroscopique, spectrophotométrie, HAADF-STEM, SERS, FDTD.

The aim of this work is to use nanostructured alumina surfaces to guide the growth and to optimize the organization of metallic particles (Ag, Au and Ag_xAu_{1-x}), and to test those systems as reusable SERS-active substrates. We used spectrophotometry to characterize the resulting optical properties, spectroscopic ellipsometry for the determination of the optical index and transmission electron microscopy for the structural characterizations. Surfaced-enhanced Raman spectroscopy (SERS) was used for the detection of adsorbed bipyridine molecules on the sample surface, in collaboration with the Institut des Matériaux Jean Rouxel at Nantes. We first study systems consisting of monometallic and bimetallic nanoparticles in order to understand the growth modes of such particle assemblies. A particular attention is paid to the influence of the sequential deposition of Au and Ag on the structural and optical properties. We show that different arrangements of bimetallic nanoparticles are obtained according to the deposition sequence used and that an alloy is obtained after *ex situ* annealing under vacuum. The near-field and far-field optical properties of Ag_xAu_{1-x} nanoparticle alloys embedded in an alumina matrix are compared numerically by the finite difference time domain method, with those of pure metal nanoparticles. Our results indicate that pure metal nanoparticles exhibit a greater field enhancement than alloy nanoparticles. Finally, SERS experiments conducted with a dichroic system made of coupled Ag nanoparticles show that an intense SERS signal can be obtained with coated nanoparticles.

Keywords : Metallic nanoparticles, ion sputtering, grazing incidence, localized surface plasmon resonance, spectroscopic ellipsometry, spectrophotometry, HAADF-STEM, SERS, FDTD.