



HAL
open science

Etude, caractérisation et optimisation expérimentales de nano-capteurs plasmoniques

Julien Proust

► **To cite this version:**

Julien Proust. Etude, caractérisation et optimisation expérimentales de nano-capteurs plasmoniques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Technologie de Troyes, 2014. Français. NNT : 2014TROY0001 . tel-03355963

HAL Id: tel-03355963

<https://theses.hal.science/tel-03355963v1>

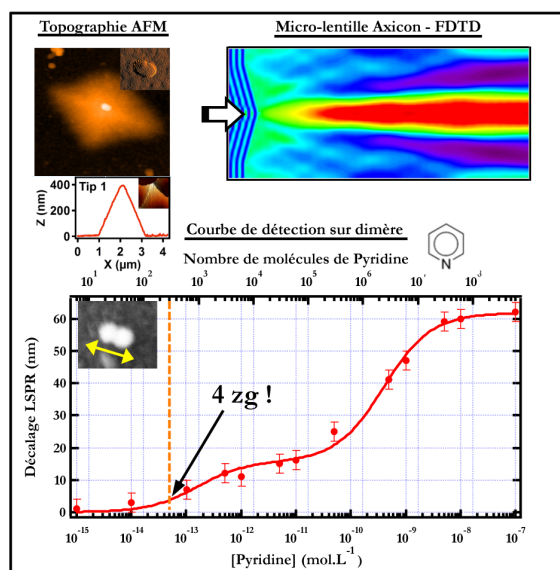
Submitted on 27 Sep 2021

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.

Julien PROUST

Etude, caractérisation et optimisation expérimentales de nano-capteurs plasmoniques



Spécialité :
Optique et Nanotechnologies

2014TROY0001

Année 2014

THESE

pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITE
DE TECHNOLOGIE DE TROYES
Spécialité : OPTIQUE ET NANOTECHNOLOGIES**

présentée et soutenue par

Julien PROUST

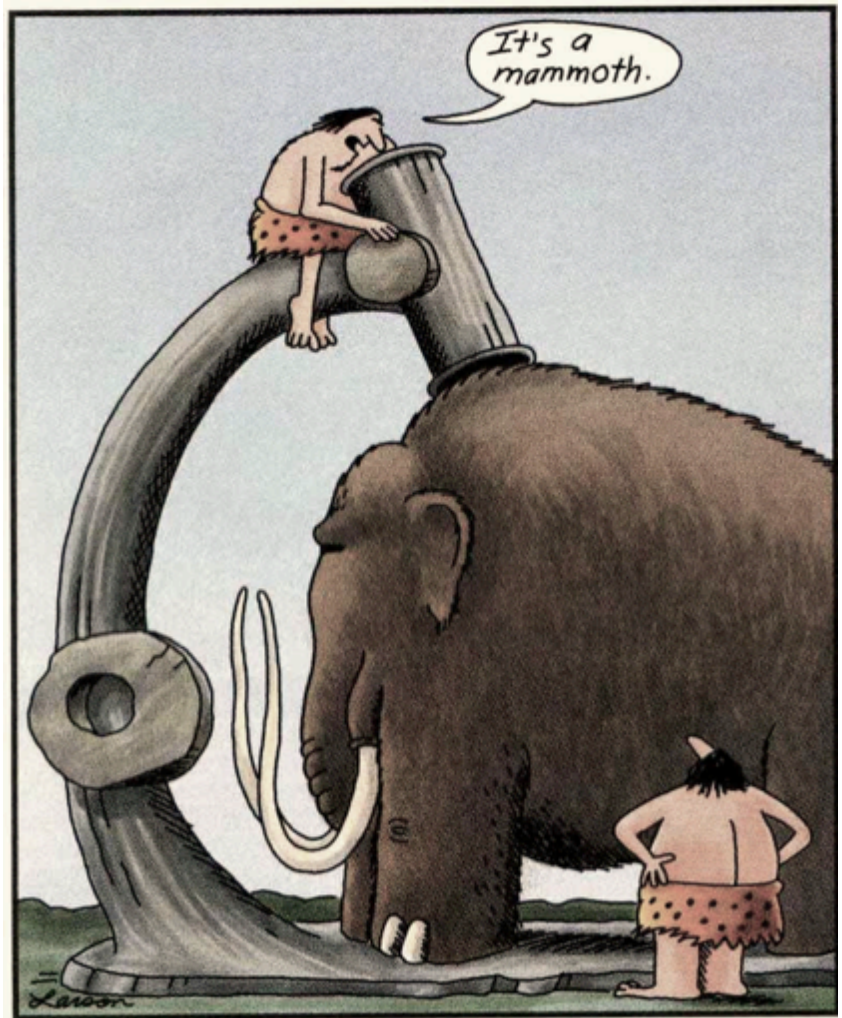
le 22 janvier 2014

**Études, caractérisation et optimisation expérimentales
de nano-capteurs plasmoniques**

JURY

M. A. JONAS	PROFESSEUR	Président
M. S. BIDAULT	CHARGE DE RECHERCHE CNRS	Examineur
M. J.-L. BIJEON	PROFESSEUR UTT	Directeur de thèse
M. M. CANVA	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS	Rapporteur
M. E. DUJARDIN	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS	Rapporteur
M. J. PLAIN	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Directeur de thèse
M. G. WURTZ	LECTURER	Examineur

*À Céline, pour sa force, son
courage et sa détermination
durant ces longs mois.*



« Animalcules optical characterization of the mammoths size range by
caveman microscope using solar spectroscopy. »
American Stone Photonics, (10000 av. JC)

*La connaissance scientifique possède en quelque sorte des propriétés fractales : nous
aurons beau accroître notre savoir, le reste - si infime soit-il - sera toujours aussi
infiniment complexe que l'ensemble de départ.*

Isaac Asimov, "Moi, Asimov" (1986).

Remerciements

Me voici devant la lourde tâche qu'est l'exercice des remerciements. Non pas que cela me soit difficile, mais que l'oubli de certaines personnes puisse créer des tensions involontaires. D'avance je remercie tous ceux que j'oublierai et qui le méritent, ce dont, je suis sûr, ils en sont conscients.

*Je remercie tout d'abord **Renaud BACHELOT**, Monsieur le directeur actuel de l'équipe d'accueil, ainsi que **Pascal ROYER**, son prédécesseur, pour m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein du laboratoire. J'inclus à ces remerciements le **CNRS** et la **Région Champagne-Ardenne** pour leur financement.*

*Je remercie grandement mes deux directeurs, **Jérôme PLAIN** et **Jean-Louis BIJEON** pour m'avoir soutenu et accompagné durant cette thèse et pour avoir mouillé leur chemise afin que celle-ci se réalise.*

*Je remercie également **Michael CANVA** de l'institut d'optique ParisTech, et **Erik DUJARDIN** du CEMES, pour avoir accepté d'être mes rapporteurs, ainsi que les autres membres du jury, **Sébastien BIDAULT** de l'ESPCI, **Alain JONAS** de l'université catholique de Louvain et **Grégory WURTZ** du king's college.*

*Je remercie ensuite tous mes collègues de travail qui m'ont apporté chacun leur savoir faire et permis d'aboutir cette thèse. **Thomas MAURER**, **Hélène YOCKELL-LELIEVRE** et **Arthur GONTIER**, merci pour les simulations DDA. Merci **Cyrille VEZY** pour m'avoir fait découvrir la microfluidique et **Safi JRADI** le recuit laser. Merci **Claire DEEB** pour tes nombreux conseils et pour m'avoir fait découvrir la spectroscopie Raman et **Anne-Laure BAUDRION** pour m'avoir initié à la nanofabrication. Un grand merci à **Rodolphe JAFFIOL** pour avoir alimenté ma manip en matériel et m'avoir tout appris sur la microscopie.*

*Un grand merci aux deux magiciens du laboratoire, **Régis DETURCHE** pour savoir réaliser une interface électronique avec une boîte de conserve et un couteau suisse, et **Serguei KOCHTCHEEV** le MacGyver à la faucille qui a toujours une idée farfelue mais fonctionnelle en nanofabrication.*

*Je souhaite remercier également **Julie**, **Silvère**, **Davy** et **Jérôme** pour les nombreuses discussions, idées et soutien que vous m'avez apportés durant toutes ces années (et si je ne mets pas vos noms de famille, ce n'est pas par mépris mais à cause de l'Ent flamant).*

*A titre plus personnel, je remercie bien sûr énormément **Céline** et **Marie** pour les nombreuses relectures et leur soutien pendant ces quelques mois.*

Enfin à tous ceux que j'ai un jour croisé, ces inconnus qui ont fait naître de nouvelles idées dans ma petite tête, merci à vous.

Table des matières

1	Capteurs plasmoniques	13
1.1	Définition des plasmons	14
1.1.1	Ondes de plasma dans un métal	14
1.1.2	Plasmons de surface	18
1.1.3	Plasmons de surface localisés	21
1.1.4	Conclusion	22
1.2	Mesure des résonances plasmon	22
1.3	Biocapteurs optiques d'espèces chimiques	25
1.4	La diffusion Raman au service de l'identification moléculaire	33
1.5	Amplification du signal	36
1.6	Conclusion	37
2	Micro-lentilles : fabrication et caractérisations	39
2.1	Micro-lentilles axicon : définition	40
2.1.1	Modélisation d'une structure simple	42
2.1.2	Étude de la largeur du faisceau	44
2.1.3	Étude de l'angle d'ouverture des structures	44
2.1.4	Étude des conditions limites ; effet de réseau	46
2.2	Fabrication	46
2.2.1	Préparation du substrat	48
2.2.2	Fonctionnalisation du substrat	49
2.2.3	Greffage des nano-objets sur le substrat fonctionnalisé	51
2.2.4	Dépôt de la résine photosensible	52
2.2.5	Insolation par interférométrie	52
2.2.6	Développement et recuit	54
2.2.7	Attaque RIE	54
2.2.8	Gravure à l'acide fluorhydrique	55
2.2.9	Nettoyage de la résine	55
2.3	Caractérisations des pointes nues	57

2.3.1	Caractérisations morphologiques	57
2.3.2	Mesure de l'exaltation provenant de la focalisation de la pointe	57
2.3.3	Redistribution de l'intensité du champ électromagnétique en champ lointain	60
2.3.4	Imagerie 3D de la génération de faisceau de Bessel	62
2.4	Caractérisations optiques des nanoparticules en sommet de pointes	64
2.4.1	Spectroscopie d'extinction d'objets uniques	65
2.4.2	Synthèse de la fabrication et des caractérisations	68
3	Micro-lentilles axicon : détection	71
3.1	Choix de la molécule d'étude	72
3.2	Capteurs ultra-sensibles	74
3.2.1	Calcul des concentrations de pyridine	76
3.2.2	Spectroscopie d'extinction d'objets uniques et modélisations DDA	80
3.2.3	Détection de pyridine sur des nano-objets uniques	82
3.2.4	Différence d'affinité avant et après le dépôt d'une monocouche de pyridine	85
3.2.5	Spécifications des capteurs plasmoniques	88
3.2.6	Estimation de nombre de molécules par des calculs de FDTD	97
3.3	Conclusion générale sur la détection	101
4	Cavités Optiques	103
4.1	Voies d'exaltation de l'excitation des nano-structures	105
4.1.1	Exaltation plasmonique de l'excitation	105
4.1.2	Exaltation photonique	105
4.2	Structure proposée	105
4.3	Méthode de caractérisation des structures	107
4.4	Fabrication des structures	109
4.5	Caractérisation des structures	110
4.5.1	Caractérisation de la cavité optique : "structure A"	110
4.5.2	Caractérisation des nanoparticules avec la cavité optique : "structure B"	114
4.5.3	Caractérisation des nanoparticules couplées au film d'or avec la cavité optique : "structure C"	116
4.5.4	Conclusion	119
4.6	capteurs	120
4.7	Conclusion	123
5	Perspectives	127
5.1	Synthèse in-situ de nanoparticules d'argent en extrémité d'une fibre optique	128
5.1.1	Synthèse des nanoparticules	128
5.1.2	Mesures de la sensibilité optique	130
5.1.3	Conclusion	130
5.2	Capteur intégré	131

5.2.1	Sélectivité du capteur	131
5.2.2	Sensibilité du capteur	133
5.2.3	Mesures en temps réel des capteurs	135
5.2.4	Conclusion	137
Bibliographie		141
A Annexe : microfluidique		153
B Annexe : nombre de molécules		157
Liste des figures		159
Liste des tableaux		165

La plasmonique appliquée à la détection



évelopper des capteurs ultra-sensibles est aujourd’hui une priorité si nous voulons pouvoir agir sur ces maladies qui résistent aux traitements, comme les maladies neuro-dégénératives ou les intoxications chimiques par exemple. Différentes technologies de capteurs existent, utilisant des transducteurs électroacoustique, électromécanique, magnétoélectrique, opto-électronique ou thermoélectrique.

Un transducteur est l’élément de base d’un capteur. Il sert à transformer une grandeur physique en une autre. Un capteur, lui, est composé d’au-moins un transducteur, mais peut être plus complexe selon la grandeur physique finale désirée. Les nanotechnologies ont permis l’émergence d’un nouveau type de capteur : les capteurs plasmoniques. Le transducteur dans ce cas est une nano-structure métallique supportant un plasmon de surface. Il transforme alors l’indice optique environnant au capteur (le changement d’indice indique la présence de molécules), en modulation de la fréquence d’oscillation du nuage électronique, la résonance plasmon. Il faut ensuite venir sonder ce transducteur avec de la lumière afin d’en extraire l’information sur le changement d’indice. L’intérêt majeur des capteurs plasmoniques est leur extrême sensibilité. Nous avons vu qu’aujourd’hui il était important de détecter des traces infimes de marqueurs de maladie, et il a été démontré que les capteurs plasmoniques sont de très bons candidats pour cela [Nylander et al., 1983].

Sommaire

1.1	Définition des plasmons	14
1.1.1	Ondes de plasma dans un métal	14
1.1.2	Plasmons de surface	18
1.1.3	Plasmons de surface localisés	21
1.1.4	Conclusion	22
1.2	Mesure des résonances plasmon	22
1.3	Biocapteurs optiques d’espèces chimiques	25
1.4	La diffusion Raman au service de l’identification moléculaire	33
1.5	Amplification du signal	36
1.6	Conclusion	37

1.1 Définition des plasmons

Identiques à leurs cousins macroscopiques, au niveau des structures atomiques et cristallographiques, les objets nanométriques métalliques offrent de surprenantes propriétés optiques découlant de leurs petites tailles et de leur forme. Le principal mécanisme que nous décrivons ici est l'interaction de nano-objets métalliques avec la lumière. Lors de l'éclairement des nanoparticules, nous remarquons qu'elles absorbent une partie du rayonnement lumineux incident. Cette lumière engendre l'oscillation collective des électrons libres du métal. Le métal peut ainsi être considéré comme un plasma dans lequel les électrons se déplacent librement dans une matrice d'ions positifs [Tonks and Langmuir, 1929].

1.1.1 Ondes de plasma dans un métal

Lorsqu'une onde électromagnétique interagit avec un métal, les électrons de la bande de conduction se mettent à osciller. Ils sont soumis à la force de Lorentz et se déplacent dans la matrice d'ions positifs. En supposant ces ions fixes car infiniment plus gros que les électrons, le décalage du centre de masse des charges électriques négatives (électrons de conduction) suite à l'excitation lumineuse, entraîne une force de rappel vers son point d'origine. Sans dissipation, l'oscillation est harmonique et de fréquence " ω_p " dite pulsation plasma.

Approche de Drude

Afin d'appréhender cette oscillation et ses conséquences, nous allons rapidement décrire le modèle de Drude [Drude, 1900]. La charge "q" des électrons est $q=-e$. La force de Lorentz exercée sur eux par le champ électrique \vec{E} s'écrit donc :

$$\vec{F} = -e \cdot \vec{E} \quad (1.1)$$

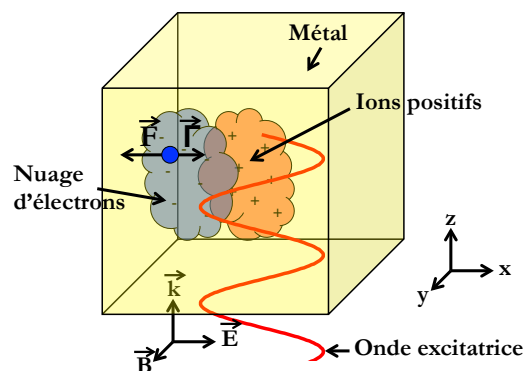


FIGURE 1.1 – Schéma de l'oscillation du nuage électronique dans un métal sous une excitation électromagnétique. Les électrons sont soumis à deux forces : la force de Lorentz \vec{F} et une force d'amortissement $\vec{\Gamma}$

La force de Lorentz induit un déplacement du nuage d'électrons. Lors de son déplacement, les électrons peuvent entrer en collision les uns les autres, créant un amortissement visqueux. Il est lié à la probabilité de rencontre " γ " créant des couplages électron/électron ou des couplages électron/phonon, à la masse " m " et à la vitesse d'oscillation \vec{v} des électrons. Cette force est notée $\vec{\Gamma}$, est dirigée dans la direction opposée à la force de Lorentz (figure 1.1) et a pour équation :

$$\vec{\Gamma} = m \cdot \gamma \cdot \vec{v} \quad (1.2)$$

Avec γ défini par la loi de Matthiessen

$$\gamma = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-phonon}} + \frac{1}{\tau_{e-défauts}} + \frac{1}{\tau_{e-surface}} \quad (1.3)$$

Il a été démontré que l'oscillation des électrons soumis à un champ électrique crée un champ de polarisation \vec{P} défini par l'équation :

$$P(\vec{t}) = \frac{-N \cdot e^2}{m \cdot (\omega^2 + i \cdot \gamma \cdot \omega)} \cdot E(\vec{t}) \quad (1.4)$$

Avec " N " la densité de charge. La susceptibilité électrique " χ " découle de cette équation et est définie par les équations suivantes :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.5)$$

$$\chi = \frac{-N \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m \cdot (\omega^2 + i \cdot \gamma \cdot \omega)} \quad (1.6)$$

La susceptibilité électrique est une valeur définissant la polarisation induite par un champ électrique dans un matériau donné. Dans le cas d'un champ électrique d'intensité faible, nous pouvons approximer l'indice de réfraction du milieu considéré par l'expression suivante :

$$n = \sqrt{1 + \text{Re}(\chi)} \quad (1.7)$$

Posons :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m}} \quad (1.8)$$

Nous pouvons alors réécrire l'équation 1.6 en fonction de la pulsation plasma :

$$\chi = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \cdot \gamma \cdot \omega} \quad (1.9)$$

Enfin, nous définissons la permittivité relative ε_r du métal par l'équation suivante :

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \cdot \gamma \cdot \omega} = 1 + \chi \quad (1.10)$$

soit d'après l'équation 1.7 :

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (1.11)$$

La permittivité relative " ε_r " décrit la réponse d'un matériau à un champ électrique et est une valeur complexe pouvant être scindée en deux parties, notées ε_r' et ε_r'' pour respectivement la partie réelle et la partie imaginaire. Posons $\tau = \frac{1}{\gamma}$, nous obtenons alors :

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) + i.\varepsilon_r''(\omega) \quad (1.12)$$

$$\varepsilon_r'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \cdot \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.13)$$

$$\varepsilon_r''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \cdot \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (1.14)$$

Courbe de dispersion

Le comportement du métal vis-à-vis d'une onde incidente dépend de plusieurs paramètres comme la fréquence plasma du métal et la valeur du vecteur d'onde \vec{k} de l'onde incidente. Le comportement est classiquement représenté grâce à une courbe de dispersion montrant les modes de lumière autorisés ou interdits dans un métal. Dans le cas d'un volume de métal, la courbe de dispersion des ondes de Langmuir dans un plasma est donnée par l'équation suivante :

$$\omega^2 = \omega_p^2 + k^2 \cdot c^2 \quad (1.15)$$

Nous pouvons écrire cette relation sous la forme suivante et ainsi générer le graphique de la figure 1.2. Il s'agit de la courbe de dispersion plasma montrant les modes de lumière autorisés ou interdits dans un métal :

$$\frac{\omega}{\omega_p} = \sqrt{1 + \left(\frac{kc}{\omega_p}\right)^2} \quad (1.16)$$

Sur le graphique de la figure 1.2, nous voyons deux courbes : une en trait plein représentant la dispersion plasma, et une en pointillés représentant la droite de lumière. En dessous de la droite de lumière, aucun mode ne peut être excité. Dans le cas des plasmons de volume, tous les modes accessibles sont au-dessus de la droite de lumière, donc ils peuvent être créés sous certaines conditions spécifiques à l'aide d'électrons très énergétiques. Par exemple, si $\omega < \omega_p$, alors $\varepsilon_r' < 0$ et ε_r'' devient grand. Le métal garde donc son comportement métallique vis-à-vis de la lumière et celle-ci est réfléchie. Dans ce cas, $\frac{\omega}{\omega_p} < 1$. Nous nous trouvons pourtant au-dessus de la droite de lumière dès lors que " k " est petit, mais le ratio est en-dessous de la dispersion plasma, et donc aucun mode n'est excité et aucun plasmon généré. Si à l'opposé, $\omega \gg \omega_p$, $\varepsilon_r' = 1$ et $\varepsilon_r'' = 0$ alors $\varepsilon_r = 1$. Comme $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$, $\varepsilon = \varepsilon_0$. Le métal disparaît alors vis-à-vis de l'onde et celle-ci s'y propage comme dans le vide. Afin d'exciter le

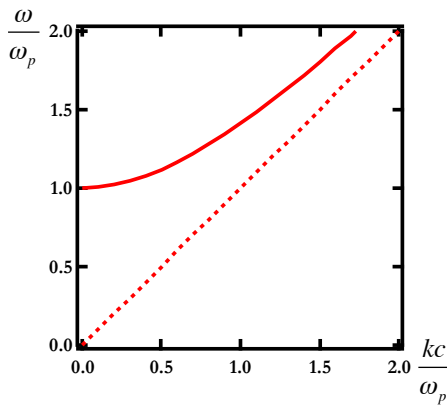


FIGURE 1.2 – Courbe de dispersion plasma du métal. En courbe pointillée, la courbe de lumière.

plasmon de volume, il faut donc que $\omega_p > \omega$ pour que $\frac{\omega}{\omega_p} > 1$ mais pas avec de trop grandes énergies, sinon la lumière traverse le métal sans interaction. Les plasmons de volume sont donc excitables dès lors que la pulsation de la source est supérieure à la pulsation plasma du métal.

La pulsation plasma est la fréquence naturelle de l'oscillation libre de la mer d'électrons libres du métal. D'après la courbe de la figure 1.2, la fréquence plasma correspond à la fréquence d'oscillation lorsque $k=0$, c'est à dire à très grandes longueurs d'onde ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$). Un quanta de cette oscillation de charges est la définition rigoureuse d'un plasmon de volume. La pulsation " ω_p " est classiquement comprise entre 5 eV et 15 eV [Kittel and McEuen, 1996].

Nous avons ici présenté le modèle de Drude décrivant l'oscillation collective des électrons soumis à un champ électromagnétique. Cependant ce modèle ne fonctionne qu'à basse énergie (typiquement inférieure à 2 eV). Par exemple, la fréquence plasma de l'or est d'environ 3,1 eV, l'argent environ 4 eV [Steinmann, 1960] et l'aluminium 15 eV. Lorsque la pulsation augmente, des transitions interbandes peuvent être excitées et le modèle ne fonctionne plus. Les électrons de transition de l'interbande, correspondant au passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, ne sont pas des électrons libres mais sont dit "liés".

Deux transitions peuvent être excitées optiquement : la transition interbande que nous venons de voir, correspondant au passage d'un électron lié de la bande de valence à la bande de conduction, et la transition intrabande correspondant à un changement d'énergie d'un électron au sein même de la bande de conduction. Dans le cas d'une excitation de l'interbande, l'électron alors excité peut se désexciter radiativement ou non-radiativement. Dans le cas d'une désexcitation radiative, un photon est émis. Il s'agit de la photoluminescence du métal [Boyd et al., 1986]. Dans le cas de désexcitations non-radiatives, l'énergie est perdue par dissipations thermiques (collisions électrons-électrons ou électrons-phonons).

Un plasmon est donc une quasi-particule d'énergie quantifiée $E = \hbar \cdot \omega_p$. Lorsqu'un plasmon est excité, il peut lui aussi dissiper son énergie de façon radiative par l'émission d'un photon, ou non-radiativement par transfert d'énergie aux transitions interbandes et intrabandes [Sönnichsen et al., 2002]. À leur tour, ces transitions se désexcitent, elles aussi de façon radiatives ou non-radiatives comme nous l'avons déjà vu.

Nous avons vu dans cette partie quelques éléments théoriques expliquant l'oscillation des élec-

trons soumis à un champ électromagnétique. Ceux-ci oscillent en fonction de la fréquence plasma du métal. Le modèle de Drude permet de décrire les différentes constantes liées au métal comme la permittivité " ε " et la susceptibilité électrique " χ ". Grâce à la courbe de dispersion de la figure 1.2 nous avons montré qu'un plasmon de volume peut être excité facilement, à condition que la pulsation de l'onde excitatrice soit supérieure à la pulsation plasma. Dans le cas des plasmons de volume, des énergies allant de 5 eV à 15 eV sont tout de même nécessaires. Nous allons voir maintenant que cette énergie diminue lorsque l'épaisseur du métal diminue allant jusqu'à un film d'épaisseur nanométrique.

1.1.2 Plasmons de surface

Lorsque l'épaisseur de métal diminue, tendant vers un film mince d'épaisseur nanométrique, les propriétés des plasmons s'en trouvent modifiées, notamment par une diminution de l'énergie du plasmon [Ritchie, 1957]. La notion de "plasmon de surface" apparaît. Une des propriétés des plasmons de surface, est la génération d'une onde de surface, dite évanescente, à l'interface du métal et d'un milieu diélectrique. Dans le cas d'un film métallique mince déposé sur du verre, des ondes évanescentes naissent à l'interface métal-verre et à l'interface métal-air.

Comme pour le plasmon de volume, nous pouvons tracer la courbe de dispersion. Elle est visible sur la figure 1.3 suivant l'équation de dispersion suivante :

$$k = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{(\omega^2 - \omega_p^2) \cdot \varepsilon_d}{(1 + \varepsilon_d) \cdot \omega^2 - \omega_p^2}} \quad (1.17)$$

Avec ε_d la permittivité diélectrique : $\varepsilon_d = 1$ dans l'air et $\varepsilon_d = 2,25$ dans le verre. Les courbes de lumières ont pour équation :

$$\omega = \frac{c \cdot k}{\sqrt{\varepsilon_d}} \quad (1.18)$$

Sur la figure 1.3 nous voyons la courbe rouge correspondant à la dispersion du plasmon de surface. Nous voyons que, quelque soit la valeur de "k", la courbe de dispersion est en dessous de la courbe de lumière dans l'air (courbe noire calculée selon l'équation 1.18). Ce qui veut dire que quelque soit la valeur de "k", le plasmon de surface ne peut pas être directement excité. Mais il existe des moyens d'y parvenir, comme l'utilisation d'un prisme en verre ou d'un réseau de diffraction [Duval et al., 2011]. Le but est de créer une onde évanescente capable de se coupler avec le plasmon. Dans le cas d'un prisme, lorsque l'angle d'incidence est suffisamment grand, la lumière est totalement réfléchie. Lors de cette réflexion, une partie de l'énergie lumineuse est tout de même perdue par génération d'une onde évanescente à l'interface du prisme. La particularité de cette onde est que sa courbe de lumière est agrandie (figure 1.3) car elle est créée à l'interface du verre ($\varepsilon_{verre} > \varepsilon_{air}$). La nouvelle courbe de lumière à $\varepsilon = 2,25$ coupe la courbe de dispersion du plasmon, et il devient alors possible de coupler le photon de cette onde évanescente à un plasmon de film comme expliqué sur la figure 1.4. Deux configurations existent portant le nom de leur inventeurs : [Otto, 1968] et [Kretschmann, 1978]. Le couplage plasmon - photon crée une nouvelle quasi-particule appelée polariton et l'onde créée par

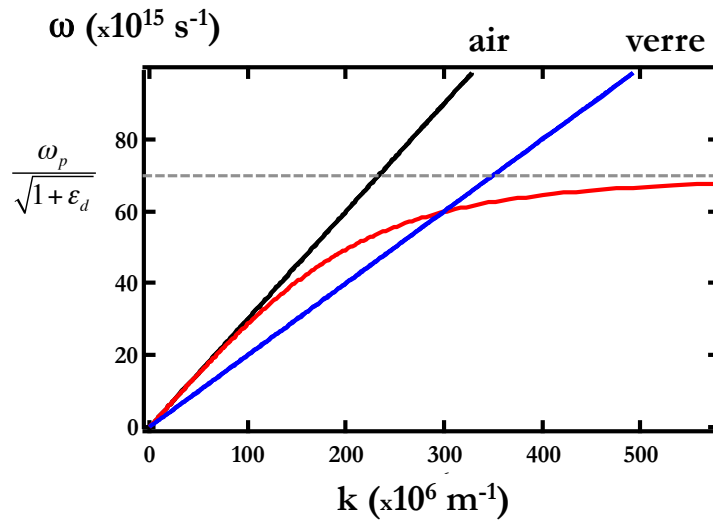


FIGURE 1.3 – Courbe de dispersion, en rouge, des plasmons de surface selon l'équation 1.17. Les courbes noire et bleue correspondent aux courbes de lumière dans l'air et dans le verre respectivement.

cette particule est appelée plasmon polariton de surface (SPP pour "surface plasmon polariton"). Le couplage ne peut se faire qu'en respectant la zone où la courbe de dispersion est au-dessus de la droite de lumière. Lorsque le plasmon existe et que "k" est grand, nous pouvons définir la pulsation du plasmon de surface ω_{sp} à l'asymptote de la courbe de dispersion :

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d}} \tag{1.19}$$

Avec $\epsilon_d = 1$ dans l'air et $\epsilon_d = 2,25$ dans le verre.

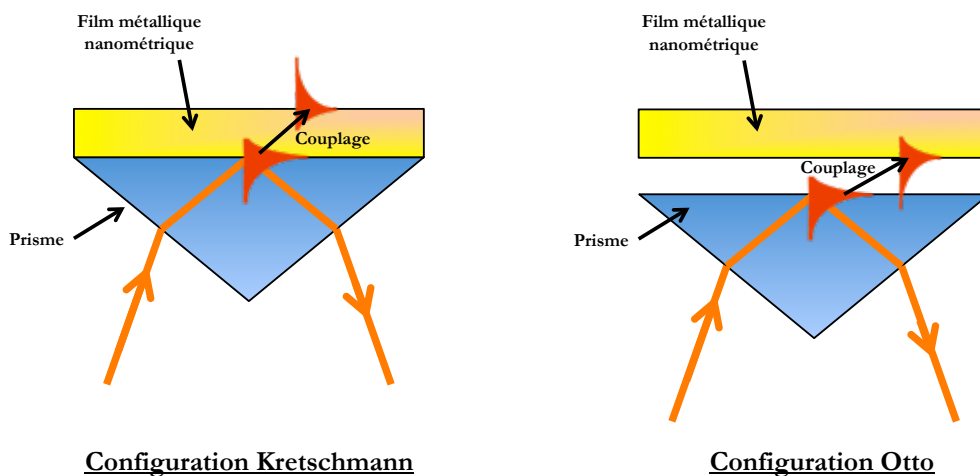


FIGURE 1.4 – Deux configurations possibles pour l'excitation des plasmons de surface par prisme : Kretschmann et Otto.

Une autre condition doit être respectée afin d'exciter les plasmons de surface : la polarisation de l'onde incidente (figure 1.5). En effet, si le film est nanométrique dans la direction "z", alors la

composante en "z" du champ électrique, notée E_z ne doit pas être nulle, auquel cas le plasmon, même dans les bonnes conditions de "k" et avec l'utilisation d'un prisme, ne peut pas être excité. Lors d'une polarisation TE (pour transverse électrique), seules les composantes \vec{k} et \vec{H} sont dans le plan, \vec{E} étant hors plan (transverse). Dans cette configuration, la composante E_z est donc nulle. En polarisation TM (transverse magnétique), c'est la composante \vec{H} qui est hors plan et les composantes \vec{k} et \vec{E} sont dans le plan. La composante E_z n'est cette fois pas nulle et le plasmon de surface peut être excité. L'intensité de cette composante est liée à l'angle " θ " que fait l'onde avec la perpendiculaire à l'échantillon :

$$E_z = |\vec{E}| \cdot \sin(\theta) \quad (1.20)$$

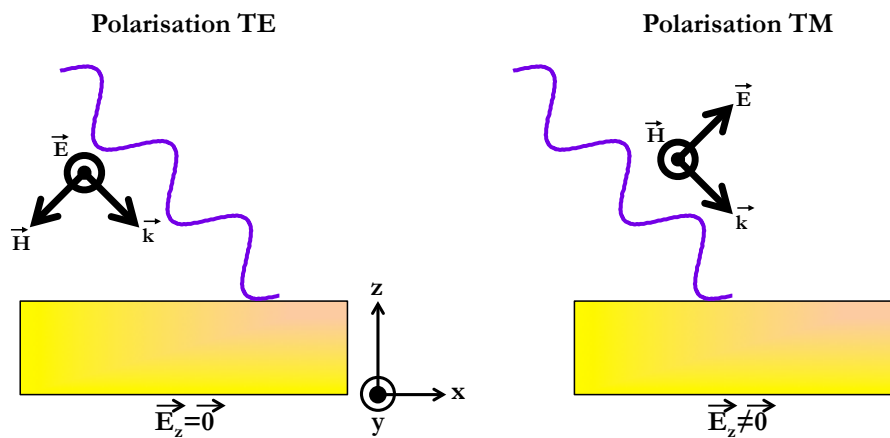


FIGURE 1.5 – Les deux polarisations de la lumière : TE et TM. Dans le cas de TE, la composante z du champ électrique est nulle et n'excite pas le plasmon de film.

D'après l'équation 1.20, la composante E_z augmente lorsque l'angle d'incidence augmente. Il est donc préférable d'exciter les plasmons avec de grands angles. Dans une configuration avec prisme, les grands angles sont accessibles par le prisme.

Nous avons vu dans cette section consacrée aux plasmons de surfaces, plusieurs choses : tout d'abord ils ne sont pas excitables directement, car leur courbe de dispersion est en-dessous de la courbe de lumière. Il faut donc créer une onde évanescente ayant une composante "k" plus grande pour une même pulsation (c'est à dire augmenter l'indice optique) afin de créer un couplage entre les photons de cette onde évanescente et le plasmon de surface. Seule une petite zone est alors accessible et il est nécessaire de respecter la pulsation et l'angle. Nous avons également vu que les plasmons de surface n'apparaissent qu'en excitant en polarisation TM. Nous allons maintenant traiter d'une autre gamme de plasmons de surface : les plasmons de surface localisés. Nous appellerons par la suite "plasmons de surface délocalisés" les plasmons de film que nous venons de traiter afin de les différencier des plasmons localisés.

1.1.3 Plasmons de surface localisés

Lorsque les dimensions du film métallique diminuent afin de former des nano-objets dont les trois dimensions sont nanométriques, nous parlons alors de nanoparticules. Dans le cas des SPP, l'onde est progressive, pouvant atteindre 100 μm de distance de propagation [Raether, 1988]. Dans le cas des nanoparticules, le champ est quant à lui confiné dans leur champ proche, et ne se propage que sur quelques nanomètres. Or théoriquement, un plasmon devrait diffuser sur de si petits objets et non rester confiné. Mais les surfaces d'une nanosphère par exemple, sont très courbées. Cette forte concavité engendre une force de rappel des électrons, de telle sorte qu'une résonance est possible, conduisant à une amplification du champ à l'intérieur du champ proche.

Une autre conséquence directe découlant de la forme des nanoparticules est la possibilité de les exciter directement. En effet, il n'est pas nécessaire d'utiliser des dispositifs comme des prismes pour exciter ce type de plasmon. Cette propriété est très utile et permet de sonder les plasmons très simplement. C'est ce type de plasmon que nous utilisons dans cette étude. Des particules en suspension colloïdale absorbent directement la lumière incidente afin d'exciter les plasmons de surface localisés. Ceci confère donc aux nanoparticules une couleur, résultant d'une partie du spectre lumineux absorbée (figure 1.8c).

Prenons le cas d'une sphère parfaite d'un métal de permittivité ε_m , de rayon "r" dans un milieu diélectrique de permittivité ε_d . Lorsqu'un champ électrique éclaire la nanoparticule, les électrons de sa bande de conduction oscillent. Supposons que le champ électrique reste constant au niveau de la sphère (c'est le cas pour des sphères de petits rayons où $r \ll \lambda$). Cette hypothèse est appelée approximation quasi-statique. La délocalisation des électrons crée alors un dipôle induisant un champ \vec{p} :

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_d \cdot \alpha \cdot \vec{E}_0 \quad (1.21)$$

Avec " α " la polarisabilité de la particule. Cette polarisabilité décrit la faculté de la particule à créer un dipôle comme nous pouvons le voir sur la figure 1.6. Elle a pour équation :

$$\alpha = 4\pi r^3 \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} \quad (1.22)$$

La polarisabilité dépend directement des permittivités des matériaux. Lorsque l'indice du milieu diélectrique augmente, la polarisabilité augmente également ce qui augmente le champ. Idem lorsque le rayon des nanoparticules augmente. Pour terminer, nous pouvons définir la pulsation " ω_{lsp} " du plasmon de surface localisé (lsp pour "localized surface plasmon") :

$$\omega_{lsp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_d(\omega)}} \quad (1.23)$$

La fréquence de la résonance plasmon localisé est donc plus faible que la résonance plasma du métal et est plus sensible à ε_d que le plasmon de surface délocalisé (équation 1.19).

Le modèle quasi-statique que nous avons utilisé est très vite limité. En effet, le champ électrique au niveau de nanoparticules n'est pas constant et est rapidement modifié à mesure que la taille des

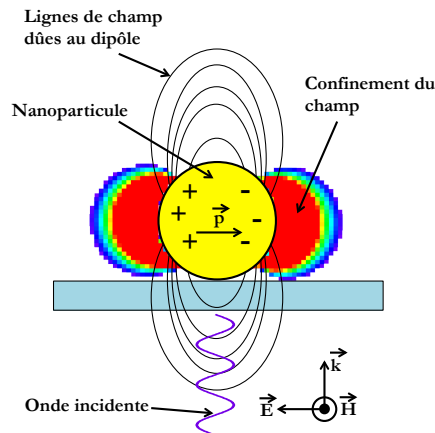


FIGURE 1.6 – Schéma d'une nanoparticule soumise à une onde électromagnétique. Le dipôle induit crée des lignes de champ autour de la nanoparticule et le champ électrique est confiné dans le champ proche.

particules augmente et le modèle n'est plus valide. La théorie de Mie [Mie, 1908] ne se contente pas d'une approximation quasi-statique et est beaucoup plus exacte, tout du moins pour des particules sphériques ayant un diamètre inférieur à 100 nm. Il s'agit d'une solution analytique des équations de Maxwell décrivant la diffusion d'une onde électromagnétique à travers une sphère. Pour de petites sphères métalliques, un spectre théorique d'extinction peut être calculé. En 1912, la théorie a été améliorée afin d'y incorporer des particules sphéroïdes de divers rapports d'aspect [Gans, 1912].

1.1.4 Conclusion

Nous avons vu dans cette section les trois types de plasmon existant. Il s'agit des plasmons de volume, de surface délocalisés et de surface localisés. Ces trois types de plasmon ont leurs propriétés et leur énergie d'excitation propres. Le plasmon de volume est facilement excitable mais demande de grandes énergies. Le plasmon de surface, lui, demande un dispositif spécial comme un prisme ou un réseau de diffraction pour être excité. Néanmoins les énergies nécessaires sont plus raisonnables et peuvent correspondre à de la lumière visible. Enfin les plasmons localisés accumulent les qualités, puisqu'ils sont excitable très facilement, ont des énergies dans le visible qui restent confinées la plupart du temps dans le champ proche des nanoparticules.

Nous allons maintenant voir comment venir sonder optiquement les deux types de plasmons de surfaces : délocalisés et localisés.

1.2 Mesure des résonances plasmon

L'étude des propriétés optiques des plasmons de surface est réalisée de différentes manières selon le type étudié. Dans le cas d'un plasmon de surface délocalisé, un prisme peut être utilisé (figure 1.7a) : pour une longueur d'onde définie, la réflectivité est mesurée en fonction de l'angle d'incidence. Une

chute de la réflectivité apparaît à l'angle correspondant au couplage entre l'onde évanescente générée par la réflexion totale à l'intérieur du prisme et le plasmon de surface délocalisé, comme nous l'avons vu précédemment (figure 1.7b). Une autre configuration de la mesure de résonance de plasmon de surface (SPR pour "surface plasmon resonance") est possible, cette fois en fixant un angle d'incidence proche de l'angle excitant le plasmon, et en balayant la longueur d'onde (figure 1.7c). Une chute de la réflectivité est également observée à la longueur d'onde de la SPR. Il a été démontré numériquement que l'utilisation de nano-rubans d'or, au lieu d'un film continu, permet d'améliorer la sensibilité à la présence de bio-molécules, d'un facteur 1,7 dans le cas de l'interrogation de la longueur d'onde, et d'un facteur 6,8 dans le cas de l'interrogation de l'angle [Sarkar et al., 2014]. La mesure angulaire est donc à privilégier car elle est plus sensible.

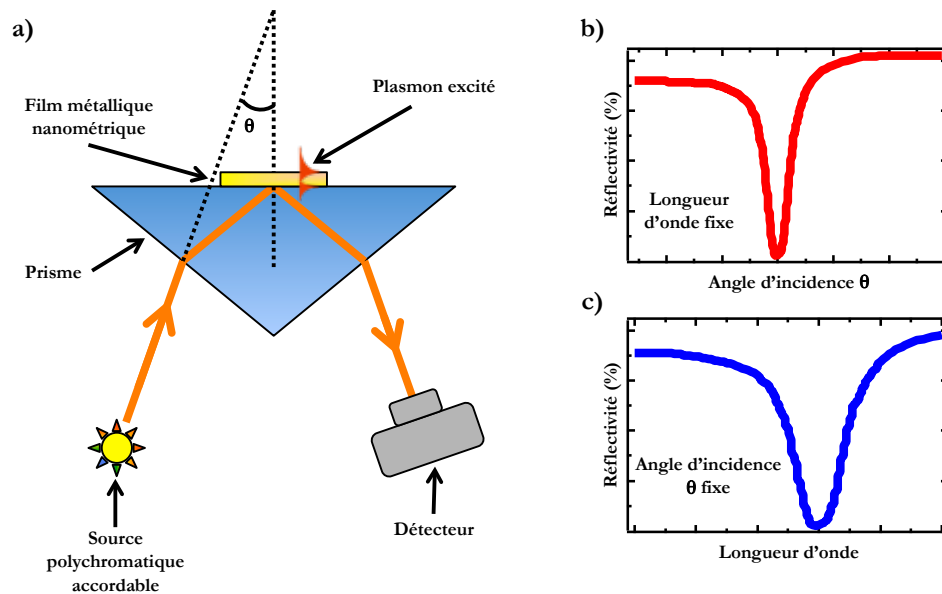


FIGURE 1.7 – a) Schéma de principe de mesure de la résonance de plasmon de surface à l'aide d'un prisme en configuration de Kretschmann. b) Spectre de réflectivité en fonction de l'angle d'incidence de la source lumineuse monochromatique. c) Spectre de réflectivité en fonction de la longueur d'onde à un angle d'incidence fixe.

Dans le cas de l'étude de nanoparticules et de leurs plasmons de surface localisés, une mesure de l'absorption ou de la diffusion est réalisée (figure 1.8). En effet, deux processus optiques existent au sein des nanoparticules : l'absorption et la diffusion de la lumière. La proportion de l'une par rapport à l'autre dépend essentiellement du volume de la nanoparticule. Nous pouvons définir les sections efficaces " Q " d'extinction (somme de l'absorption et de la diffusion) et de diffusion [Lagendijk and Van Tiggelen, 1996] pour des nanoparticules en fonction de leur polarisabilité " α "

$$Q_{ext} = \frac{8 \cdot \pi^2}{\lambda} \text{Im}(\alpha) \quad (1.24)$$

$$Q_{diff} = \frac{8 \cdot \pi}{3} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 |\alpha|^2 \quad (1.25)$$

Nous définissons la section efficace d'extinction Q_{ext} comme l'atténuation totale de la lumière provenant de la nanoparticule. L'énergie est soit absorbée, soit diffusée selon les équations 1.24 et 1.25. Elle est définie par la somme de ces deux composantes :

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{diff} \quad (1.26)$$

Expérimentalement, elle est définie par le ratio entre l'intensité de l'onde incidente " I_0 " et l'intensité de l'onde provenant de l'objet " I ", selon l'équation :

$$Q_{ext} = -\log \frac{I}{I_0} \quad (1.27)$$

La valeur d'extinction varie très rapidement avec le diamètre des nanoparticules. Par exemple, une nanoparticule de 5 nm de diamètre a une valeur d'extinction d'environ 10^{-5} OD, et augmente à 10^{-3} OD avec un diamètre de 20 nm [Arbouet et al., 2004].

Pour sonder cette extinction, une onde lumineuse polychromatique éclaire les nanoparticules (en solution ou sur un substrat). La lumière provenant des nano-objets est comparée au spectre de la lumière de référence selon l'équation 1.27 et un spectre est obtenu, donnant accès à la longueur d'onde de la résonance de plasmon de surface localisé (LSPR pour "localized surface plasmon resonance") comme nous le voyons sur la figure 1.8. Le couplage entre l'onde incidente et les plasmons est direct et ne demande pas de conditions particulières, si ce n'est que l'énergie de l'excitation coïncide avec celle des plasmons localisés.

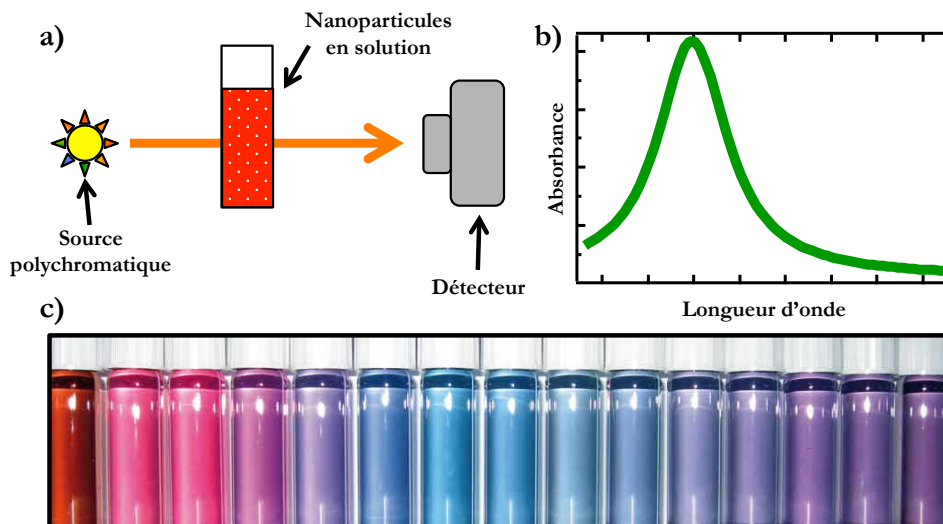


FIGURE 1.8 – a) Schéma de principe de mesure de la résonance de plasmon de surface localisé de nanoparticules en suspension colloïdale. b) Spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde. c) Photo représentant différentes couleurs de solutions colloïdales de nanoparticules d'or de différentes tailles et formes.

La mesure de la position de ces résonances (SPR et LSPR) est une mesure très sensible à l'environnement des structures métalliques. En cas de présence de molécules, la permittivité est modifiée et donc la pulsation de plasmon selon les équations 1.19 et 1.23. C'est sur ce principe que sont basés les

biocapteurs plasmoniques. La condition de résonance apparaît lorsque nous sommes dans les conditions de Fröhlich, soit $\varepsilon_m(\omega) \rightarrow -2\varepsilon_d(\omega)$. Dans ce cas, $Q \rightarrow \infty$. Pour un métal de Drude, lorsque la permittivité diélectrique $\varepsilon_d \rightarrow 1$, dans le cas SPR : $\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$ et dans le cas LSPR : $\omega_{lsp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$.

1.3 Biocapteurs optiques d'espèces chimiques

L'idée d'utiliser la résonance plasmon comme transducteur est assez récente. La première mesure optique réalisée, afin de détecter du dioxyde de carbone et du dioxygène gazeux, date de 1975 [Lubbers and Opitz, 1975] et fût réitérée en 1978 [Pockrand et al., 1978] et en 1980 [Swalen et al., 1980]. Et pourtant elle n'utilisait pas encore la mesure directe de la résonance plasmon, mais une différence d'absorption du film métallique. La première idée de l'utilisation des plasmons de surface en tant que capteur est suédoise [Nylander et al., 1983], [Liedberg et al., 1983], [Liedberg et al., 1995]. Ils montrèrent la possibilité de détecter des gaz à des concentrations inférieures au ppm. A cette époque, seul le plasmon de surface délocalisé est envisagé, les nanoparticules étant encore difficiles à contrôler et à mesurer.

Plusieurs techniques émergèrent en même temps au milieu des années 90, comme d'un besoin universel en capteurs ultra-sensibles. Ces techniques s'appuient alors sur l'ellipsométrie, la potentiométrie [Lakard et al., 2011], la spectroscopie, l'interférométrie et enfin la mesure du SPR. Le sondage de la résonance plasmon d'un film mince peut être réalisé par différentes techniques comme nous l'avons vu précédemment. La configuration la plus couramment utilisée est celle de Kretschmann car le film métallique est directement déposé sur le prisme et ne nécessite pas de positionnement précis comme dans la configuration Otto. La mesure de la résonance plasmon peut se faire par mesure angulaire [Matsubara et al., 1988], [Liedberg et al., 1993], par la mesure de la longueur d'onde [Zhang and Uttamchandani, 1988], [Vukusic et al., 1992], [Jorgenson and Yee, 1993], par la mesure de variation de l'intensité du champ à la résonance [Nylander et al., 1983], [Liedberg et al., 1983], [Manuel et al., 1993], par la mesure de la différence de phase [Nelson et al., 1996], [Nikitin et al., 1999] ou encore de variation de polarisation [Kruchinin and Vlasov, 1996]. Toutes ces techniques ont le même but : sonder la résonance plasmon et déterminer la quantité de molécules détectées, en étant le plus sensible possible. La position de la résonance plasmon est sensible à l'indice optique environnant au film métallique comme le prédit le modèle de Drude. Il définit également que la longueur d'onde de la résonance plasmon varie linéairement en fonction de l'indice optique sur un faible domaine (typiquement de $n=1$ à $n=1,6$). Le design des capteurs SPR peut être amélioré afin de sonder, en une seule mesure, plusieurs centaines de transducteurs permettant une sensibilité de $3,5 \cdot 10^{-7}$ RIU [Bardin et al., 2009].

Nous avons vu précédemment qu'un plasmon de surface peut être excité par l'utilisation d'un prisme ou bien par la diffraction d'un réseau. Que ce soit l'une ou l'autre de ces techniques, une onde de surface est créée à une fréquence dépendant de l'indice du milieu environnant. Cependant, lorsque cette onde est sondée, la sensibilité mesurée n'est pas identique que ce soit une excitation par réseau ou par prisme. Prenons le cas d'un film d'or. Une sensibilité de 630 nm/RIU (pour "refractive

index unit") est obtenue dans le cas d'une excitation par un réseau, alors qu'une sensibilité de 13800 nm/RIU est obtenue sur le même type de film avec une excitation par prisme. La sensibilité dépend donc fortement du système expérimental utilisé. La sensibilité correspond au décalage théorique de la résonance plasmon pour une variation d'une unité d'indice optique (donnée en nm/RIU pour "refractive index unit")

Aujourd'hui, la configuration Kretschmann est majoritairement utilisée et améliorée pour sonder les capteurs SPR et obtenir de très bonnes sensibilités [Kabashin et al., 2009], [Riskin et al., 2010], [Chuang et al., 2012], [Yatabe et al., 2013].

Un des problèmes majeurs des capteurs SPR est que le changement d'indice mesuré est un changement global et les mesures ne permettent pas de connaître la distribution spatiale des molécules détectées. Pour pallier cela, des études de la diffusion de molécules gazeuses à l'intérieur d'un film polymère ont permis de suivre cette distribution spatiale par spectroscopie [Podgorsek et al., 1998]. D'autres ont permis de connaître la distribution spatiale de zinc dans les cellules par un codage spatial du capteur [Dittmer et al., 2009]. Et plus récemment la distribution spatiale de bruns d'ADN sur le capteur a été rendu possible par des mesures par microscopie à force atomique avec interactions électro-chimiques ("electrochemical-AFM") [Josephs and Ye, 2013].

L'utilisation de capteurs à plasmon localisé (LSPR) permet de résoudre certains problèmes des capteurs SPR. Tout d'abord, un problème très peu abordé dans la littérature, est la dépendance à la température. En effet, la position de la résonance plasmon d'un film métallique se décale lorsque la température change. Ceci est un gros problème pour la fiabilité de la détection. De plus, il a été démontré que la sensibilité des capteurs pouvait être divisée par un facteur deux avec une forte hausse de la température (de 100 K à 800 K) [Chiang et al., 2001]. Même si les changements de température sont habituellement plus faibles, il reste que ce paramètre doit être contrôlé afin de ne pas perdre l'information de la détection. Contrairement aux capteurs SPR, les LSPR ne sont pas sensibles à la température [Haes and Duyne, 2004]. Un autre problème récurrent est, et nous en avons déjà parlé, la difficulté de mesurer les SPR. Alors que ces derniers nécessitent un prisme et une mesure angulaire, les LSPR se mesurent directement avec très peu de matériel. L'équipe de Yonzon a comparé, point par point, les capteurs SPR et LSPR [Yonzon et al., 2004]. Elle en conclut que les capteurs LSPR sont beaucoup plus utiles car leur volume de détection est plus faible. Ainsi la détection ne se fait que sur les molécules présentes dans le champ proche et non sur toutes les molécules de la solution. Néanmoins elle accorde aux SPR un meilleur rapport signal-sur-bruit. Pour résumer les caractéristiques des capteurs SPR et LSPR, l'article [Mayer and Hafner, 2011] nous propose un récapitulatif, repris dans le tableau 1.1.

La distance de détection donnée dans le tableau 1.1 correspond à la distance maximale à laquelle doit se trouver une molécule afin d'être détectée. Nous voyons deux ordres de grandeur de différence entre les deux types de capteurs. Le capteur LSPR possède un volume de détection très confiné, ce qui lui permet d'être sensible à des molécules très petites. Par exemple, des nano-triangles d'argent ont montré un décalage linéaire de leur LSPR en fonction du nombre d'atomes de carbone d'un alcane (de 2 à 17 atomes de carbone) [Malinsky et al., 2001]. Ceci correspond à un décalage d'environ 50 nm. Ils ont ensuite montré qu'au delà d'une épaisseur de 20 nm, la détection ne fonctionne plus car

	LSPR	SPR
Sensibilité (nm/RIU)	10^2	10^6
Distance de détection	10 nm	1000 nm
Sensible à la température ?	non	oui
Mesure simple ?	oui	non

TABLEAU 1.1 – Comparaison entre capteurs SPR et LSPR, [Mayer and Hafner, 2011]

les molécules sont en dehors du volume de sonde.

La sensibilité des capteurs LSPR varie fortement : elle dépend notamment du matériau et de la forme des nanoparticules utilisées. Par exemple, une nanoparticule sphérique d'or de 10 nm a une sensibilité de 157 nm/RIU. Lorsque le rapport d'aspect des nanoparticules augmente (rapport de leur longueur sur leur largeur), la sensibilité augmente également. Nous atteignons 497 nm/RIU avec un rapport d'aspect de 3,4 [Jain et al., 2006]. Cela fonctionne également avec d'autres objets, comme les bi-pyramides. Nous obtenons une sensibilité de 150 nm/RIU avec un rapport d'aspect de 1,5, augmentant à 540 nm/RIU avec un rapport de 4,7 [Chen et al., 2008]. Un récapitulatif des sensibilités ainsi que des figures de mérite est disponible sur l'article [Mayer and Hafner, 2011]. En ce qui concerne les matériaux, la quasi majorité des études utilisent l'argent ou l'or, avec une préférence pour ce dernier car celui-ci ne s'oxyde pas et reste stable dans le temps. Malgré cela, l'argent est plus sensible et sa résonance plus fine. Par exemple, une nanoparticule de 50 nm de diamètre en or a une sensibilité de 60 nm/RIU à 530 nm [Sun and Xia, 2002] alors que la même particule en argent a une sensibilité de 160 nm/RIU à 435 nm [Wei et al., 2003]. Dans cet exemple, la résonance de l'argent se trouve en proche UV, ce qui pose souvent des problèmes de qualité du signal mesuré. Mais les résonances de l'argent peuvent aussi être dans le visible comme pour des cubes par exemple. Un cube d'or résonnant à 538 nm possède une sensibilité de 83 nm/RIU [Chen et al., 2008] alors que le même cube en argent, résonnant à 510 nm, a une sensibilité de 146 nm/RIU [Sherry et al., 2005]. L'argent semble donc bien meilleur que l'or. Ceci est dû au fait que la partie réelle de la permittivité de l'argent varie plus que l'or [Palik, 1998] entre les longueurs d'onde 400 nm et 600 nm. De plus, la partie imaginaire de la permittivité de l'argent est beaucoup plus faible que l'or, ce qui implique un plus faible amortissement et une résonance plus fine [Mayer and Hafner, 2011]. La figure 1.9a nous montre la sensibilité de sphères d'or et d'argent calculée par simulations DDA selon leur taille. Nous remarquons que, comme vu précédemment, l'argent est plus sensible que l'or. De plus, la sensibilité des sphères d'or stagne lorsque celles-ci atteignent 80 nm de diamètre, alors que la sensibilité des sphères d'argent augmente d'autant plus au delà de 80 nm.

La DDA, pour "discret dipole approximation", est une méthode numérique de calcul basée sur la résolution des équations de Maxwell, introduite par Howard DeVoe en 1964 [DeVoe, 1964]. Contrairement à la théorie de Mie, cette méthode propose de découper la structure étudiée en de multiples dipôles. Chaque dipôle est donc excité par le champ incident, mais aussi par ses voisins directs. Le principal avantage de cette méthode est que la structure étudiée peut être de forme quelconque et

non plus simplement une sphère, comme dans la théorie de Mie, puisqu'elle est maillée en de petits dipôles. Cette méthode est donc adaptée pour calculer, par exemple, l'extinction du dimère.

Sur les figures 1.9b et c, nous voyons un exemple de spectres d'extinction pour des sphères de 50 nm de diamètre en or et en argent pour des indices de $n=1$, $n=1,25$ et $n=1,5$. Nous voyons clairement que la position de la résonance plasmon pour une sphère d'argent est beaucoup plus lisible que pour une sphère d'or. L'argent est donc préférable à l'or pour des applications de capteurs plasmonique. La position et la largeur des résonances plasmon de nanoparticules d'or ont été étudiées et manipulées par assemblage de nano-objets [Girard et al., 2008], [Li et al., 2011b]. Une large gamme de simulation sur or, aluminium et platine a été réalisée [Zorić et al., 2011]. Ils démontrent une grande plage d'utilisation des nanoparticules, avec des LSPR allant de 300 nm à 2,5 μm . Malgré cette versatilité, les matériaux autres que l'or peinent à trouver leur place à cause d'un obstacle de taille difficilement franchissable : l'oxydation. En effet, lorsque les nanoparticules s'oxydent, le métal disparaît et les effets plasmoniques également. Afin de réduire cette oxydation, des solutions ont été proposées comme recouvrir les nanoparticules d'une coquille d'un autre métal. Il a été démontré que pour protéger des nanoparticules d'aluminium de l'oxydation, une très faible couche de nickel est la plus efficace, parmi l'or, l'argent et le palladium [Foley et al., 2005].

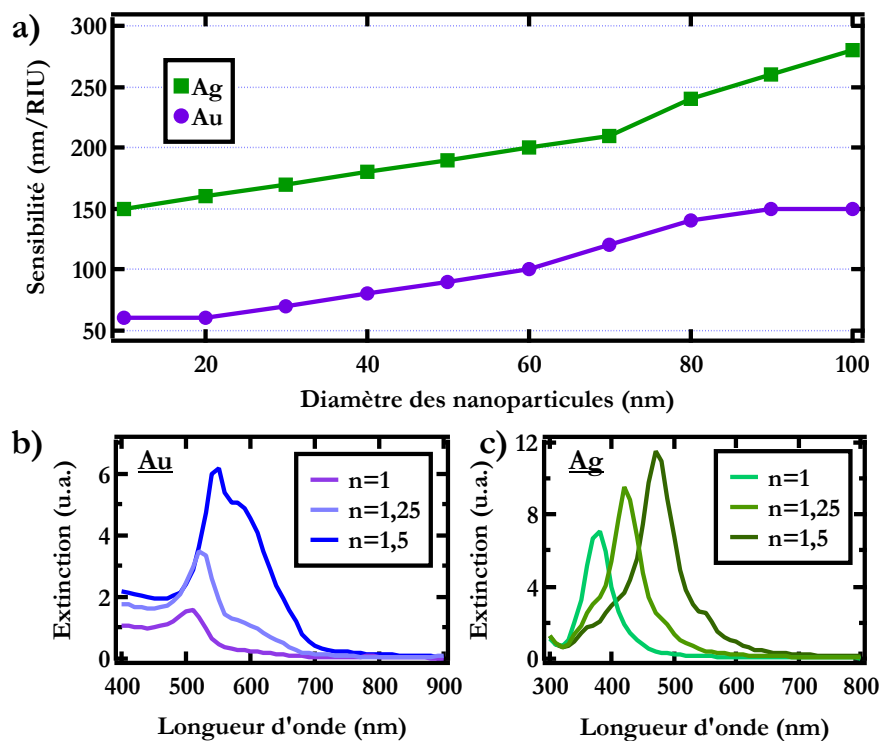


FIGURE 1.9 – a) Sensibilité de sphères d'or et d'argent calculée par simulations DDA. b) Spectres d'extinctions simulés par DDA pour une sphère d'or de 50 nm de diamètre dans trois indices optiques. c) Idem pour une sphère d'argent.

Nous avons vu précédemment que la fréquence du plasmon localisé (LSPR) est dépendante de la permittivité du milieu qui entoure la nanoparticule. En d'autres termes, une nanoparticule sert

de transducteur entre l'indice de réfraction du milieu diélectrique et la fréquence de résonance. En venant mesurer optiquement cette fréquence, nous pouvons en déduire l'indice de réfraction et donc la quantité de molécules détectées. Les capteurs plasmoniques sont donc des capteurs très sensibles à la présence de molécules. Estimer le nombre exact de molécules détectées n'est pas une chose aisée. La quantité de molécules détectées par nanoparticules uniques dépend avant tout de la taille des molécules. Par exemple, il a été démontré la possibilité de détecter 700 molécules de streptavidine sur un nano-cube d'argent [Haes et al., 2004] alors que le nombre de molécules détectées atteint 60000 dans le cas de petites molécules (hexadecanethiol) sur une nano-sphère d'argent [McFarland and Van Duyne, 2003]. Le but dans la recherche sur les capteurs est bien sûr d'obtenir la plus grande sensibilité et détecter le plus petit nombre de molécules. La détection de 18 molécules de streptavidine sur un nano-bâtonnet d'or [Nusz et al., 2008] est à noter, même si la streptavidine est une grosse protéine. La détection de plus petites protéines comme les 15 antigènes prostatiques spécifiques (protéines servant à liquéfier le sperme) détectés sur une nanoparticule en augmentant la résolution de la mesure afin d'atteindre 10^{-4} nm est plus remarquable [Chen et al., 2009]. Enfin Mayer a démontré la possibilité d'observer la dissociation d'une molécule unique sur une bi-pyramide d'or, obtenant ainsi un décalage vers les basses longueurs d'onde de 0,34 nm [Mayer et al., 2010]. Mais ces démonstrations de sensibilité ne sont pas les seuls critères importants : la sélectivité l'est tout autant. A quoi sert-il de détecter des molécules si nous ne connaissons pas de quelles molécules il s'agit ? Des molécules peuvent donc être utilisées comme "serrures" afin que seules d'autres molécules contenant la "clé" puissent être captées et détectées.

Nous connaissons maintenant le principe d'un capteur LSPR. Nous allons à présent traiter de quelques problématiques se posant lors de l'utilisation de ce type de capteur et des notions dont nous aurons besoin dans les chapitres suivants.

Comment varie la longueur d'onde de la résonance plasmon en fonction de la présence d'une molécule dans le champ proche ?

Nous avons vu que la longueur d'onde de la résonance plasmon est très sensible à l'indice du milieu. Nous pouvons assimiler l'oscillation collective des électrons générant le plasmon, à un oscillateur mécanique (masse + ressort). Un oscillateur mécanique n'est jamais harmonique et l'énergie de l'oscillation finit toujours par s'estomper par frottements. C'est ce qui arrive aux plasmons lorsque leur énergie se perd par couplage électron-électron ou électron-phonon, ou par simple effet Joule. Lorsque nous plaçons l'oscillateur dans un milieu d'indice supérieur, que nous pouvons schématiser par une viscosité optique plus grande (milieu dans lequel la lumière ralentit), l'amortissement de l'oscillation augmente et sa fréquence diminue. C'est ce que nous constatons à l'utilisation des capteurs plasmoniques schématisés sur la figure 1.10.

Nous pouvons définir une sensibilité pour chaque capteur plasmonique. Cette sensibilité notée "S" correspond à un décalage théorique de la position de la résonance plasmon pour une variation d'indice d'une unité, exprimé en nm/RIU. Elle dépend du matériau et de la forme de la structure.

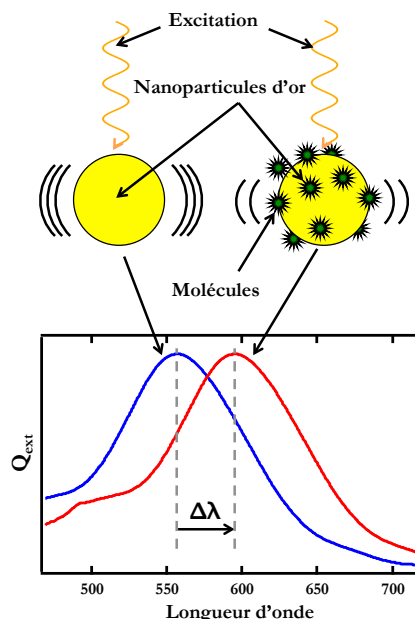


FIGURE 1.10 – Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur plasmonique, à gauche une nanoparticule sans molécule, à droite avec molécules : la longueur d'onde de la résonance plasmon se décale.

En réalité, le décalage est toujours plus faible que la valeur de sensibilité car la variation d'indice est inférieure à 1 (généralement de 0,2 à 0,5). En effet, l'indice effectif des nano-structures sur substrat de verre dans l'air, est d'environ 1,25 (moitié air, moitié verre). Alors que l'indice moyen des molécules est de 1,5, soit une différence de 0,25. Le décalage moyen LSPR ($\Delta\lambda$) peut être défini par la relation donnée par Willets et Van Duyne [Willets and Van Duyne, 2007] :

$$\Delta\lambda = S \cdot (n_{\text{adsorbats}} - n_{\text{milieu}}) \left(1 - e^{-\frac{2d}{l_d}}\right) \quad (1.28)$$

Avec " $\Delta\lambda$ " le décalage en longueur d'onde du plasmon (en nm), "S" la sensibilité (en nm/RIU), " $n_{\text{adsorbats}}$ " et " n_{milieu} " les indices optiques des molécules s'adsorbant (adsorbats) et celui du milieu extérieur, "d" l'épaisseur d'adsorbats (en nm) et " l_d " la longueur de décroissance de l'intensité du champ proche (en nm). Dans cette équation, le terme en exponentiel vient de la décroissance du champ lorsque l'on s'éloigne de la particule. Sur la figure 1.11 nous avons tracé la décroissance de l'intensité du champ d'une nanoparticule d'or. Lorsque celui-ci n'est plus qu'à 13,5 % de sa valeur initiale ($\frac{1}{e^2}$), nous définissons la longueur correspondante comme longueur de décroissance notée " l_d ".

Par exemple, pour le LSPR, expérimentalement nous avons trouvé une sensibilité $m = 168$ nm/RIU et $m = 221$ nm/RIU pour respectivement un monomère et un dimère en or. Nous avons également utilisé comme indices $n_{\text{adsorbats}} = 1,507$ et $n_{\text{milieu}} = 1,23$ (indice de la pyridine) et une longueur de décroissance $l_d = 6$ nm pour de l'or [Sagle et al., 2011]. En traçant le décalage en longueur d'onde du plasmon en fonction de l'épaisseur de molécules, nous obtenons la courbe de la figure 1.12. Nous voyons sur cette courbe qu'un décalage de 45 nm peut être espéré dans le cas d'un monomère d'or de 50 nm de diamètre, allant jusqu'à 60 nm dans le cas d'un dimère formé de deux de ces précédentes

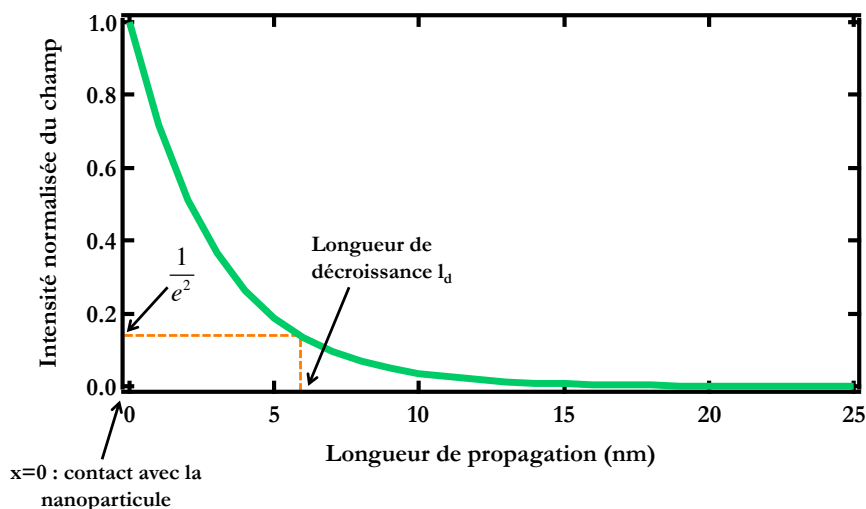


FIGURE 1.11 – Décroissance de l'intensité du champ en fonction de la distance de propagation de l'onde.

particules. Cette différence de décalage entre un monomère et un dimère s'explique par le confinement très intense du champ entre deux sphères du dimère. Comme nous le verrons dans le chapitre consacré à la détection, la zone centrale, appelée "hot spot" est très sensible au changement d'indice à cause d'un mode plasmonique de couplage entre les deux nanoparticules. Cependant, le décalage n'est pas excessivement grand. Afin de palier cette mauvaise sensibilité relative, des systèmes ont été développés et ont montré que des décalages en longueur d'onde de $5 \cdot 10^{-4}$ nm peuvent être mesurés [Dahlin et al., 2006], donnant naissance au terme "HR-LSPR" pour "high resolution localized surface plasmon resonance".

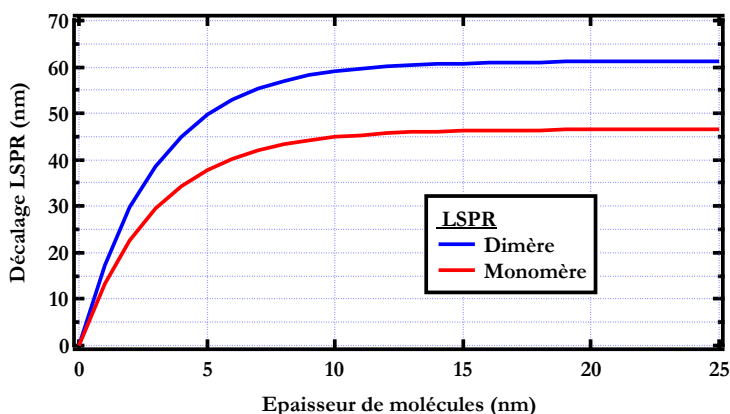


FIGURE 1.12 – Courbes représentant le décalage en longueur d'onde de la résonance plasmon en fonction de l'épaisseur de pyridine d'indice 1,507, résultant de l'équation 1.28, a) pour un monomère et un dimère ayant pour sensibilité respective $m = 168$ nm/RIU et $m = 221$ nm/RIU, et b) pour un film d'or

Afin de répondre à la problématique posée précédemment, nous étudions la longueur d'onde de la résonance plasmon. Celle-ci varie différemment en fonction de plusieurs paramètres :

1. Tout d'abord, le type de plasmon, localisé (LSPR) ou délocalisé (SPR). Le décalage en longueur

d'onde est beaucoup plus grand dans le cas des capteurs SPR par rapport aux LSPR mais l'onde est propagative et la zone sondée est très grande.

2. Ensuite, la sensibilité. Celle-ci varie en fonction de la forme des nanostructures, ainsi que de leur matériau. La sensibilité augmente avec, par exemple, le rapport d'aspect des nanoparticules. Le rapport d'aspect est égal à 1 dans le cas d'une sphère, et augmente lorsque la forme s'allonge en bâtonnet. Nous pouvons donc donner comme exemple une sensibilité de 76 nm/RIU pour des nanoparticules d'or contre 252 nm/RIU pour un nano-bâtonnet d'or [Li et al., 2011a]. Nous pouvons avoir des sensibilités plus grandes encore en changeant de matériau, jusqu'à 409 nm/RIU par exemple pour une nanoparticule composite or-argent [Sun and Xia, 2002].
3. Et enfin, en fonction de la longueur de décroissance du champ proche, de quelques nanomètres en LSPR, à plusieurs centaines de nanomètres en SPR. Cette distance peut être modifiée en jouant sur les pas de réseaux (dans le cas d'un réseau de nanoparticules) ou sur la taille des nanoparticules [Yonzon et al., 2004]. Cette longueur augmente lorsque le diamètre des nanoparticules augmente jusqu'à 50 nm environ, puis rediminue à cause des pertes dues aux amortissements dans les grosses particules [Deeb et al., 2013].

En optimisant tous ces paramètres, différentes structures peuvent être créées, avec une très bonne sensibilité et une faible longueur de décroissance. Grâce à des nanotriangles d'argent de 90 nm de côté et 25 nm de hauteur, des tests de détection ont démontré une capacité de détection en LSPR de protéines à une concentration de 10^{-13} mol.L⁻¹ [Haes et al., 2005]. Les protéines ainsi détectées sont des dérivées des bêta-amyloïdes, protéines impliquées dans des maladies neuro-dégénératives comme la maladie d'Alzheimer. La bêta-amyloïde résulte d'un double clivage de la protéine précurseur par une enzyme, la sécrétase. Sachant cela, des traitements sont étudiés comme par exemple la diminution de l'activité de la sécrétase, ou l'augmentation de l'activité d'une autre enzyme clivant normalement la protéine précurseur, par clivage simple, ne formant pas de bêta-amyloïdes. Là encore, la détection précoce de cette protéine permettra de ralentir son évolution afin d'éviter des dommages cérébraux irréversibles.

Le problème principalement rencontré avec l'utilisation des capteurs plasmoniques, est la sélectivité. En effet, le capteur étant sensible aux variations d'indice optique, n'importe quelle molécule présente dans le champ proche est détectée, quelque soit sa nature. Le but est donc "d'attraper" les bonnes molécules, et de repousser celles que l'on ne veut pas détecter. Dans la majorité des cas, les capteurs sont fonctionnalisés avec une "clé" correspondant à une "serrure" sur une molécule. Cette technique qui consiste à utiliser un couple "clé-serrure" fonctionne bien avec des protéines, par exemple avec le couple biotine-streptavidine [McFarland and Van Duyne, 2003]. Mais pour les molécules plus petites que des protéines, la sélectivité est plus difficile. Il a tout de même été démontré la possibilité d'assembler de petites molécules de façon contrôlée, créant ainsi un cristal, par différence d'affinité d'une molécule par rapport à une autre [PLAIN et al., 2006]. Cette différence d'affinité peut être utilisée notamment pour la détection de gaz. Par exemple le palladium peut être utilisé pour piéger le dihydrogène [Oh et al., 1993]. Le dioxyde d'azote résultant de la pollution industrielle et automobile peut être mesuré par affinité avec des organo-métalliques comme le CuPc (Copper(II) phthalocyanine) [Zhu et al., 1990] ou le CoPC (Cobalt(II) phthalocyanine) [Vukusic and Sambles, 1992]. Il a

également été démontré que des métaux lourds sous forme ionique (plomb et cuivre) ont pu être détectés en combinant un capteur SPR à la voltampérométrie [Chinowsky et al., 1996]. Plus récemment, une technique d'empreinte moléculaire en structure plasmonique, ayant exactement la forme de la molécule peut être utilisée dans ce cas [Riskin et al., 2010]. Dans cet exemple, il y a détection à une concentration de 12.10^{-15} mol.L⁻¹ du hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX ayant une masse de 222 Da ou 0,37 zg), un des explosifs les plus puissants au monde.

Enfin, afin d'améliorer la sélectivité, nous pouvons également utiliser la spectroscopie Raman. Ce type de spectroscopie permet d'obtenir un spectre caractéristique d'une molécule, permettant de l'identifier parmi d'autres grâce à la comparaison des spectres à des banques de données. Cette fois, ce n'est pas le substrat qui est sélectif, mais la mesure qui permet une identification et il nous est apparu intéressant d'étudier cette approche.

1.4 La diffusion Raman au service de l'identification moléculaire

Dans quelle mesure peut-on identifier une molécule en spectroscopie Raman ? Peut-on amplifier le signal sans perdre l'identité des molécules détectées ?

La spectroscopie Raman est une mesure spectrale de la diffusion inélastique de la lumière par une molécule. Il en résulte des décalages de la longueur d'onde de la lumière incidente correspondant à des énergies faibles, celles des vibrations moléculaires. Cette spectroscopie est souvent associée à la spectroscopie infrarouge puisque toutes les deux sondent les mêmes vibrations. L'avantage de la spectroscopie Raman par rapport à la spectroscopie infrarouge est qu'elle peut se réaliser dans la gamme du visible, utilisant ainsi toutes les techniques et outils de la microscopie classique. Mais la spectroscopie Raman n'est pas très efficace, car les photons diffusés le sont le plus souvent de façon élastique (dite diffusion Rayleigh), que inélastique. Le rapport est d'environ un sur un million. Deux types de diffusions inélastiques peuvent être mesurées : la diffusion stoke et la diffusion anti-stoke.

Dans le cas classique de la diffusion stoke, le photon incident crée un phonon - quantum d'énergie de vibration de la molécule - perdant ainsi de l'énergie. La longueur d'onde du signal Raman correspondant à ce photon diffusé est donc plus grande que la longueur d'onde de la raie du laser excitateur (figure 1.13a). Dans le cas de la diffusion anti-stoke, le photon incident absorbe un phonon, gagnant ainsi en énergie et la longueur d'onde du signal Raman est plus faible que celle de la raie excitatrice (figure 1.13b). L'intensité du signal anti-stoke est très dépendante de la température de l'échantillon, car le phonon absorbé provient des vibrations thermiques des liaisons atomiques de la molécule sondée. De façon générale, l'intensité du signal collecté en spectroscopie de diffusion Raman dépend de plusieurs paramètres :

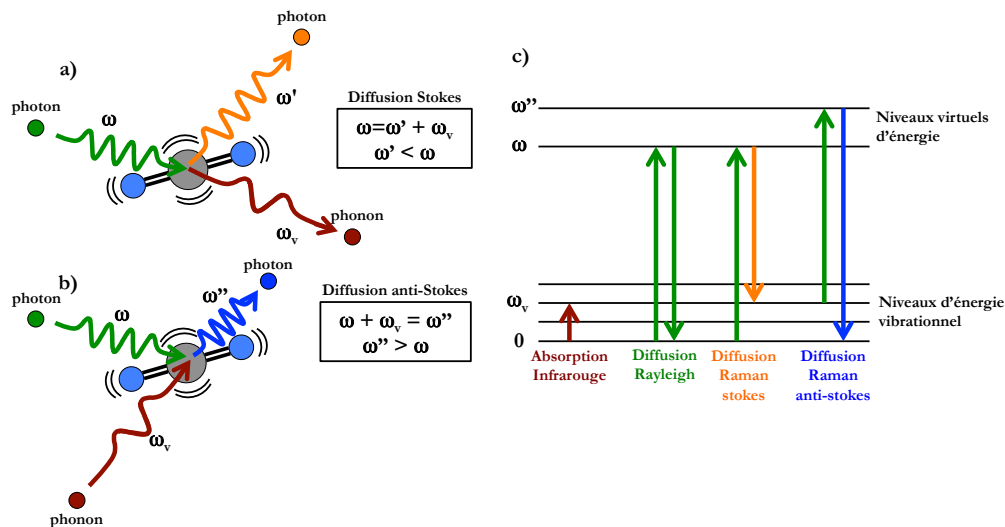


FIGURE 1.13 – Schéma de la diffusion Raman, a) stokes et b) anti-stokes sur une molécules de CO_2 . c) Schéma des niveaux énergétiques mis en jeu dans la diffusion.

- **La longueur d'onde de la source.** En effet, l'intensité de la diffusion Raman est proportionnelle à $\frac{1}{\lambda^4}$ [Angel and Myrick, 1990].
- **La puissance de l'excitation.** La diffusion inélastique étant de l'ordre de un photon sur un million, il paraît logique d'augmenter le flux de photons à l'excitation afin d'augmenter le nombre de photons diffusés.
- **Le temps d'intégration.** Le signal étant très faible, il est parfois nécessaire de l'extraire du bruit.
- **La concentration des molécules.** La diffusion Raman, comme la spectroscopie infrarouge, est une spectroscopie dont l'intensité du signal est liée au nombre de molécules sondées. C'est une mesure quantitative.
- **La section efficace de diffusion Raman.** La section efficace est une grandeur liée à la probabilité d'interaction d'une particule (ici un photon) avec un atome. Elle est dépendante de la taille des atomes et des molécules.
- **La température.** Elle joue un grand rôle, notamment lors de la probabilité de diffusion anti-stokes, mais aussi sur la position des pics de diffusion. Lorsque la température augmente, les pics se décalent et s'élargissent [Calizo et al., 2007].
- **La surface du substrat.** En 1974, Fleischmann, Hendra et McQuillan mesurent la diffusion Raman de molécules de pyridine adsorbées sur une surface rugueuse d'argent et obtiennent un signal mille fois plus intense que sans [Fleischmann et al., 1974] [McQuillan, 2009]. Cette découverte s'appellera par la suite SERS (pour "surface enhanced raman spectroscopy" ou "surface enhanced raman scattering"). Dans ce cas, l'augmentation de l'intensité du signal peut être due à deux phénomènes : tout d'abord, lorsque la surface est composée de structures métalliques nanométriques supportant des plasmons de surface localisés, le confinement et l'amplification du champ électromagnétique dans le champ proche de ces nano-objets exaltent le signal Raman des molécules qui y sont présentes, à condition que la longueur d'onde du la-

ser sonde excite la LSPR. La création de nano-objets contenant des "points chauds" (hot spots [Stockman et al., 1995], [Chen et al., 2010]) permet d'exalter encore plus le signal Raman des molécules présentes en ce lieu. Ensuite, l'adsorption des molécules sur la surface métallique permet des transferts de charges entre la molécule et la surface. Les molécules ayant des paires d'électrons libres (comme la pyridine par exemple) ou des nuages d'électrons π sont très fortement exaltées. L'effet chimique est généralement très important en spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman est donc une spectroscopie dans la gamme visible permettant de sonder les vibrations moléculaires qui résonnent dans l'infrarouge. Elle permet d'obtenir des spectres caractéristiques pour chaque molécule, et permet d'identifier les molécules sondées en les comparant aux spectres d'une banque de données. Mais qu'en est-il pour un mélange de plusieurs molécules ?

La première idée qui nous vient à l'esprit est que le spectre correspondant à un mélange de molécules est la superposition des spectres correspondant aux molécules seules. C'est exact mais des pics correspondant à des interactions entre les molécules (liaisons hydrogènes par exemple) peuvent apparaître et rendre plus difficile l'identification des composés.

De plus, le signal de diffusion Raman est en général très faible, ce qui n'aide pas à l'identification lorsque le signal est noyé dans du bruit. Afin d'augmenter cette intensité, les molécules peuvent être couplées à une surface plasmonique, afin de bénéficier de l'effet SERS dû à l'amplification du champ électromagnétique dans le champ proche des nanoparticules. L'intense confinement du champ électromagnétique dans le champ proche des nanoparticules permet une augmentation directe de la diffusion Raman. De plus, l'adsorption des molécules sondées sur les nanoparticules crée une exaltation de la diffusion par interactions chimiques. En SERS, le signal Raman peut être mille fois plus intense que sans surface plasmonique. Cette particularité est très recherchée puisqu'elle permet de sonder des molécules rapidement (plus besoin de longues acquisitions pour augmenter le rapport signal-sur-bruit), et sans les détruire par effet Joule en augmentant la puissance du laser source. Cette amplification est également très recherchée pour détecter des traces de composés ayant une concentration très basse. En utilisant des structures hydrophobes et une surface SERS, la détection de Rhodamine 6G a été possible à une concentration initiale de 10^{-17} mol.L⁻¹, avec un très bon rapport signal-sur-bruit [De Angelis et al., 2011].

Le SERS semble une très bonne méthode pour, à la fois, détecter à faible concentration et identifier les molécules sondées, même si dans le cas d'un mélange de molécules, l'identification peut être très complexe. Il est en effet difficile d'imaginer le spectre Raman correspondant à une goutte de sang brut, et l'identification de ses composés. Un autre phénomène vient également perturber l'identification lors de l'utilisation de substrats SERS : le décalage en énergie et en intensité des pics. En effet, le spectre Raman d'une même molécule peut être différent en Raman et en SERS. Nous pouvons assister à des décalages Raman jusqu'à 10 cm⁻¹, à l'apparition et à la disparition de pics, ou encore à la variation de leur intensité. Et tout ceci varie d'une molécule à l'autre, d'un substrat à l'autre et selon la façon dont la molécule s'adsorbe sur le substrat plasmonique [Tanaka et al., 2004].

L'utilisation de la spectroscopie Raman exaltée n'est donc pas aussi simple qu'il n'y paraît pour identifier les molécules détectées. Une banque de données doit être réalisée pour chaque substrat SERS et avec de nombreux mélanges. Malgré ces contraintes, cette technique reste la meilleure au-

jourd'hui pour identifier des molécules, même petites, à très faible concentration.

Dans notre cas, dans le chapitre 4, nous utiliserons le SERS, non pas pour identifier, mais pour quantifier l'intensité du champ électromagnétique en utilisant des molécules comme sonde. Ceci nous permettra de caractériser des substrats qui seront utilisés en tant que capteurs plasmoniques, couplés à des nano-cavités optiques.

1.5 Amplification du signal

Peut-on amplifier simplement l'excitation et/ou la collection du signal ?

Nous avons vu qu'en utilisant un substrat plasmonique, le signal de diffusion Raman pouvait être amplifié d'un facteur 1000. Nous savons aujourd'hui que le type de nano-structures utilisées pour l'exaltation Raman joue un rôle différent sur le facteur d'amplification selon leurs formes, leurs tailles ou leurs dispositions. En effet, la création de points chauds est très importante dans l'augmentation de l'intensité du signal [Stockman et al., 1995]. Un point chaud ou "hot spot" est un confinement très intense du champ électromagnétique entre deux nanoparticules, créant une exaltation du champ électromagnétiques d'un facteur augmentant exponentiellement à mesure que la distance entre deux nanopaticules d'un dimère (ou "gap") diminue [Zuloaga et al., 2009]. Il a été démontré que des dimères d'or pouvaient être synthétisés en solution, en utilisant des brins d'ADN complémentaires [Bidault et al., 2008], [Busson et al., 2011]. La distance entre les deux nanoparticules peut également être augmentée ou réduite, de façon contrôlée, permettant ainsi l'ajustement des résonances plasmon et de l'intensité dans le gap [Lermusiaux et al., 2012].

La collection peut être également améliorée avec l'utilisation de structures plasmoniques judicieusement positionnées afin de créer un effet d'antenne, redirigeant le signal dans une direction définie [Aouani et al., 2011]. Les nano-antennes plasmoniques peuvent reprendre un design bien connu des antennes de télécommunication, antennes Yagi-Uda par exemple, avec un émetteur, un réflecteur et des propagateurs donnant la direction de l'émission.

D'autres types de structures, non plasmoniques, peuvent être utilisées. Ce sont des structures photoniques, qui vont amplifier le signal par des effets de focalisation ou d'interférences. Par exemple, un point de focalisation peut être créé au sommet d'une micro-sphère diélectrique [Gerard et al., 2009] afin d'exalter l'excitation de fluorophores par exemple. Plus couramment, des structures en cavités optiques de type Fabry-Perot permettent de faire interférer une onde incidente avec elle-même afin de l'amplifier. Ce type de structures peut notamment améliorer la figure de mérite des capteurs plasmoniques d'un facteur 7 [Ameling et al., 2010], ou d'amplifier un signal de fluorescence d'un facteur 15 [Choumane et al., 2005].

Toutes ces techniques peuvent être combinées afin d'obtenir des effets d'amplification intéressants et ainsi pouvoir venir sonder un très faible nombre de molécules.

1.6 Conclusion


Nous avons présenté dans ce chapitre les concepts dont nous aurons besoin par la suite pour la compréhension globale de l'étude. Nous avons utilisé la mécanique de Newton sur des électrons soumis à un champ électrique oscillant afin de prédire leur comportement. Nous avons montré qu'ils oscillaient également à leur propre fréquence : la pulsation plasma. Ceci nous a permis de définir le plasmon comme un quantum d'énergie d'oscillation. Puis nous nous sommes intéressé aux plasmons de surface, ayant des énergies plus accessibles car proches du visible. Un plasmon de surface délocalisé ne peut être excité qu'en polarisation TM et en utilisant un prisme ou un réseau de diffraction. Enfin, nous avons donné quelques éléments théoriques de l'approximation quasi-statique appliquée aux nanoparticules métalliques. Leur plasmon associé, appelé plasmon de surface localisé, n'est pas radiatif et toute l'énergie reste confinée dans le champ proche des particules. Nous avons vu que dans ce cas, la fréquence de résonance de ces plasmons est directement liée à la permittivité du milieu environnant. Cette permittivité est, quant à elle, dépendante de la présence ou non de molécules environnantes. C'est cette propriété que nous utilisons ici.

Ensuite, nous avons montré comment sonder ces plasmons et comment les utiliser en tant que capteur d'espèce bio-chimiques en prédisant le décalage en longueur d'onde de la résonance plasmon en fonction de la quantité de molécules présentes dans le champ proche.

Pour finir nous avons abordé la spectroscopie Raman avec ses nombreux avantages mais surtout ses limites à connaître. Nous avons vu que l'utilisation de la plasmonique permettait d'exalter énormément l'intensité du signal Raman, au détriment de l'identification moléculaire. Nous avons donc tenté d'apporter d'autres solutions basées sur la focalisation ou les interférences.

Nous allons maintenant rentrer dans l'étude même des capteurs plasmoniques, en commençant par décrire leur fabrication et leur caractérisation.

Définition, fabrication et caractérisation de micro-lentilles axicon pour la détection ultra sensible de molécules

 our débiter, nous définissons dans ce chapitre les micro-lentilles axicon, puis nous présentons les différentes étapes de fabrication de ces micro-lentilles. Nous déterminons leurs paramètres caractéristiques importants à prendre en compte afin de contrôler la forme des lentilles. Elles permettent une focalisation efficace de la lumière sur des structures nanométriques, augmentant notamment le rapport signal-sur-bruit de la mesure d'extinction sur une nanoparticule unique d'or de 40 nm de diamètre, par un facteur de 3,7. Elles sont obtenues par une technique de lithographie optique sur une résine photosensible, permettant de créer des motifs qui servent de masque lors d'une gravure humide à l'acide fluorhydrique. Les lentilles sont ensuite caractérisées dimensionnellement par différentes techniques comme la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage (MEB). La mesure de la topographie permet de connaître leur forme exacte et ainsi de simuler le comportement de la lumière à travers ces micro-lentilles par FDTD ("finite difference time domain"). L'influence de la forme et la taille des lentilles est également étudiée, montrant notamment qu'un angle d'ouverture minimum est nécessaire pour une bonne focalisation, ainsi qu'un pas de réseau relativement faible. En sortie de lentille, nous avons observé et démontré une redistribution du champ en faisceau de Bessel avec une ouverture numérique faible, inférieure à 0,3, permettant une collection aisée de la lumière en champ lointain. Ce dernier aspect, combiné à l'excitation efficace des nano-objets greffés en sommet, en font d'excellents substrats pour la caractérisation de nanoparticules uniques.

Sommaire

2.1	Micro-lentilles axicon : définition	40
2.1.1	Modélisation d'une structure simple	42
2.1.2	Étude de la largeur du faisceau	44
2.1.3	Étude de l'angle d'ouverture des structures	44
2.1.4	Étude des conditions limites ; effet de réseau	46
2.2	Fabrication	46
2.2.1	Préparation du substrat	48
2.2.2	Fonctionnalisation du substrat	49
2.2.3	Greffage des nano-objets sur le substrat fonctionnalisé	51
2.2.4	Dépôt de la résine photosensible	52
2.2.5	Insolation par interférométrie	52
2.2.6	Développement et recuit	54
2.2.7	Attaque RIE	54
2.2.8	Gravure à l'acide fluorhydrique	55
2.2.9	Nettoyage de la résine	55
2.3	Caractérisations des pointes nues	57
2.3.1	Caractérisations morphologiques	57
2.3.2	Mesure de l'exaltation provenant de la focalisation de la pointe	57
2.3.3	Redistribution de l'intensité du champ électromagnétique en champ lointain	60
2.3.4	Imagerie 3D de la génération de faisceau de Bessel	62
2.4	Caractérisations optiques des nanoparticules en sommet de pointes	64
2.4.1	Spectroscopie d'extinction d'objets uniques	65
2.4.2	Synthèse de la fabrication et des caractérisations	68

2.1 Micro-lentilles axicon : définition

La spectroscopie d'objets uniques représente un ensemble de techniques permettant l'étude de la réponse spectrale d'un objet via une excitation. Ces techniques sont souvent lourdes et demandent un gros développement à la fois en élaboration d'échantillon et en instrumentation. L'excitation de ces objets peut être lumineuse dans différentes gammes spectrales (ultra-violet (UV), visible ou infra-rouge (IR)) ou électronique (comme en cathodoluminescence). Le spectre collecté correspond à la lumière provenant de l'objet, quelque soit sa nature. À l'aide d'éléments théoriques simples, nous pouvons accéder à l'absorption, à la diffusion, à l'extinction (somme des deux grandeurs précédentes) ou encore à l'émission d'un objet unique.

Le problème majeur qui apparaît rapidement lors de l'étude de nano-objets uniques, typiquement largement inférieurs à la limite de diffraction, est que les zones d'excitation et de collection de la lumière sont beaucoup plus grandes que l'objet lui-même. En effet, la résolution R , suivant le critère de Rayleigh, d'un microscope est classiquement donné par :

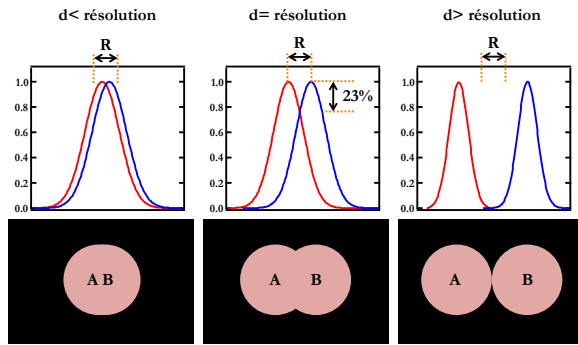


FIGURE 2.1 – Schémas représentant l'image obtenue avec différentes distances entre deux objets. En dessous de la résolution, les objets sont confondus.

$$R = \frac{1,22 \cdot \lambda}{N.A._{\text{condenseur}} + N.A._{\text{objectif}}} \quad \text{avec} \quad N.A. = n \cdot \sin(\theta) \quad (2.1)$$

λ étant la longueur d'onde de la lumière excitatrice, n l'indice de réfraction du milieu et θ l'angle maximum que la lumière fait avec la normale à l'échantillon. Prenons le cas le meilleur, c'est à dire un condenseur à immersion d'ouverture numérique (N.A. pour "numerical aperture") 1,5 et un objectif de collection à huile, également d'ouverture numérique 1,5. Sur la plage du visible, c'est à dire de longueur d'onde (λ) allant de 400 nm à 800 nm, nous avons une résolution maximum de $R_{400nm} = 163$ nm et $R_{800nm} = 325$ nm. Ce qui a deux significations possibles :

- Nous pouvons estimer que deux objets sont discernables en microscopie si l'intensité lumineuse entre eux deux décroît d'au-moins 23% (figure 2.1). C'est le même critère utilisé en astronomie pour distinguer les amas d'étoiles.

Donc, si deux objets sont à une distance inférieure au critère de Rayleigh, il est souvent impossible de savoir si l'objet est unique ou double.

- Il est impossible de mesurer la taille d'un objet à l'aide d'un microscope, si celle-ci est inférieure à la résolution de l'appareil. L'objet apparaîtra à la taille de R , quelque soit sa taille (tant qu'elle est inférieure à R), seule l'intensité de la tâche peut varier. Dans le cas de microscopie en champ sombre, où seule la diffusion est imagée, la couleur de la nano-structure pourra également changer [Murray and Barnes, 2007]. La microscopie optique classique est donc vite limitée lorsqu'il s'agit d'objets dont la taille est inférieure à R . Précisons que la résolution d'un microscope standard est plus proche de 600 nm que de 200 nm pour des raisons de construction.

Il est donc difficile de réaliser de la spectroscopie d'objets uniques sans investir dans des objectifs à grande ouverture numérique. Même si les objets sont suffisamment séparés pour n'en collecter qu'un seul, la zone de collection du spectre, du fait de la diffraction, est bien plus grande que l'objet lui-même. Le rapport signal-sur-bruit est alors très bas. Bon nombre de chercheurs proposent des solutions pour améliorer soit l'excitation de l'objet, soit la collection du signal provenant de l'objet, afin d'améliorer ce rapport signal-sur-bruit. Plusieurs solutions ont été proposées, comme les antennes optiques, permettant la redirection d'un signal de fluorescence dans une direction particulière [Curto et al., 2010] [Aouani et al., 2011]. Ou bien encore, des microsphères qui ont été utilisées pour créer des nanojets de lumière afin d'exalter l'excitation [Gerard et al., 2009]. Des travaux sur la redirection à grande échelle de la lumière ont également été menés, comme les réseaux

de nano-trous [Gao et al., 2010] ou la génération de faisceaux de Bessel en sortie de fibre optique [Grosjean et al., 2007b]. Une autre technique a démontré la possibilité d'imager des objets luminescents avec une résolution de 35 nm [Hell and Wichmann, 1994]. La limite de diffraction est franchie en forçant l'émission stimulée de ces objets au détriment de l'émission spontanée créant habituellement du bruit. Enfin, lorsque nous voulons mesurer la luminescence de molécules uniques dont le signal est noyé dans le bruit, nous pouvons utiliser la spectroscopie de corrélation de fluorescence (FCS pour "fluorescence correlation spectroscopy" [Magde et al., 1972]). Il a été démontré que le rapport signal-sur-bruit de la luminescence d'une molécule de rhodamine 6G peut atteindre 32dB (soit un signal 40 fois plus intense que le bruit) grâce à la FCS [Rigler et al., 1993].

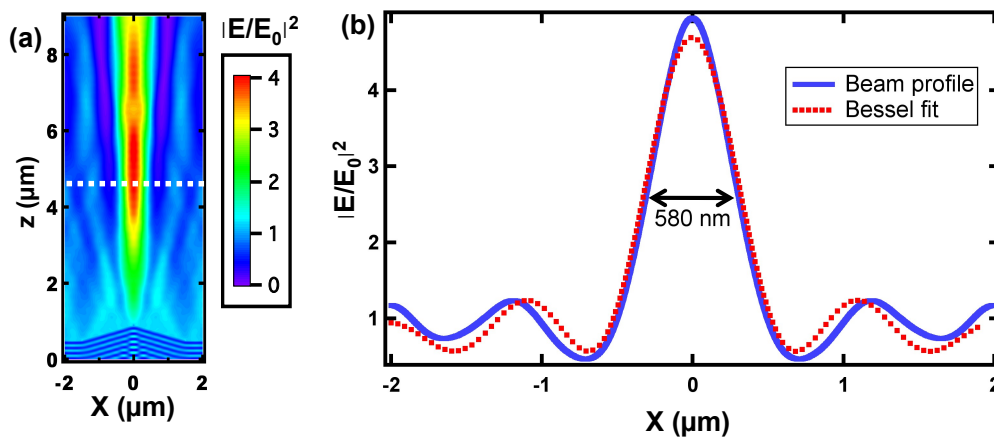


FIGURE 2.2 – a) Simulation FDTD 2D d'une micro-lentille axicon. Carte de l'intensité du champ. b) Vecteur de Poynting à $3,5 \mu\text{m}$ au-dessus de la pointe. Cette coupe de l'intensité du champ est ajustée par une fonction de Bessel d'ordre zéro.

Dans notre étude, nous proposons une structure en forme de micro-lentilles axicon afin de générer des faisceaux de Bessel permettant une amélioration à la fois de l'excitation et de la collection en champ lointain.

2.1.1 Modélisation d'une structure simple

Pour notre étude, nous proposons une structure diélectrique simple et aisément réalisable qui permet la focalisation efficace de la lumière sur une nanostructure ainsi que la génération d'un faisceau de Bessel. Ce dernier aspect facilite la collection du signal à grande distance, dans le champ lointain.

Un faisceau de Bessel est une onde électromagnétique dont l'amplitude du champ peut être définie par une fonction de Bessel. Dans notre cas, cela permet de créer un faisceau ayant une coupe transverse pouvant être ajustée par la fonction de Bessel. Ce type de profil offre un grand intérêt puisqu'il autorise la propagation de la lumière sur une grande distance sans être diffractée (figure 2.2a). Cette distance est bien meilleure que dans un faisceau Gaussien. En effet, la longueur de propagation

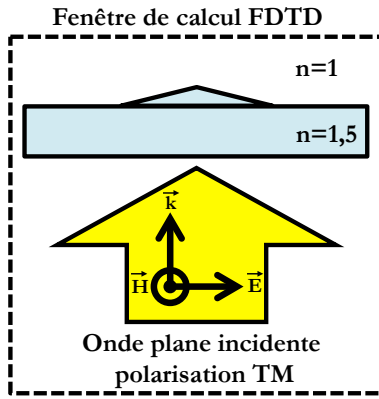


FIGURE 2.3 – Paramètres utilisés lors des simulations FDTD en 2D.

uniforme (notée z_R) est définie, par analogie avec le critère de Rayleigh d'un faisceau Gaussien, par la distance où le diamètre du faisceau est multiplié par $\sqrt{2}$. $z_R = 5,5 \mu\text{m}$ pour nos structures contre $z_R = 0,9 \mu\text{m}$ pour un faisceau Gaussien standard [Martin et al., 2012]. Le faisceau de Bessel s'élargit donc 6 fois moins rapidement qu'un faisceau Gaussien. La figure 2.2 représente une simulation FDTD en deux dimensions (2D) d'une micro-lentille axicon ainsi que la coupe d'intensité à $z = 3,5 \mu\text{m}$ au-dessus de la pointe laissant apparaître clairement les propriétés des faisceaux. $|E|^2$ désigne l'intensité sortante et $|E_0|^2$ l'intensité du champ incident.

La simulation FDTD est une méthode de calcul basée sur la résolution d'équations dans le domaine temporel par le calcul des différences finies (résolution d'équations différentielles). Cet outil mathématique permet, dans notre cas, la résolution des équations de Maxwell dans le temps, et le résultat est, par exemple, l'image du champ électromagnétique à l'équilibre. Il s'agit d'une méthode utilisant un maillage, c'est à dire que la structure principale est divisée en cellules, nous permettant de résoudre les équations de Maxwell à chaque instant, en chaque lieu. Pour des structures nanométriques, le maillage devra donc être sub-nanométrique, ou du moins le plus petit possible par rapport à la taille de la structure. Nous utilisons généralement un maillage de 4 nm pour des structures optiques simples comme les micro-lentilles axicon sur les figures 2.4 et 2.5. Mais un maillage de 0,5 nm doit être appliqué pour calculer le champ autour de structures comme des nanoparticules uniques ou des dimères qui demandent plus de résolution (un dimère est composé de deux nanoparticules en interaction l'une avec l'autre). Un des problèmes que nous pouvons rencontrer durant les simulations est l'augmentation du temps de calcul : un maillage deux fois plus fin augmente ce temps d'un facteur d'au-moins huit dans le cas de calculs en trois dimensions (3D). Ainsi les temps de calculs peuvent rapidement atteindre plusieurs jours. Afin d'éviter de consommer trop de temps processeur, des tests de convergence sont effectués de manière à déterminer le maillage et le temps minimum nécessaire aux calculs pour converger. Si un maillage de 4 nm donne les mêmes informations qu'un maillage de 1 nm, il n'est pas nécessaire d'effectuer le calcul à 1 nm (calcul qui durerait au-moins soixante quatre fois plus longtemps). Dans tous les calculs en 2D présentés, l'excitation est une onde plane polarisée TM ("transverse magnétique"), c'est à dire que le champ magnétique est perpendiculaire au plan de calcul. Ceci a pour effet une projection nulle du champ \vec{H} sur le plan de calcul, comme visible sur la figure 2.3. L'excitation est monochromatique.

Le profil d'intensité de la figure 2.2b correspond au rapport $|\frac{E}{E_0}|^2$ à une altitude de $3,5 \mu\text{m}$ au-

dessus du sommet de la micro-lentille. Ce profil s'ajuste très bien par une fonction de Bessel, d'où l'appellation de faisceau de Bessel. Cette fonction de Bessel d'ordre zéro (notée J_0) s'écrit :

$$I(x) = A.J_0^2(k.x) \quad \text{avec} \quad J_n(x) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p!(n+p)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{2p+n} \quad (2.2)$$

Numériquement, nous trouvons $A=4,12$ et $k=3,49 \mu\text{m}^{-1}$. Le coefficient "k" permet de retrouver la valeur d'ouverture numérique du faisceau de Bessel généré. "k" et "N.A." sont liés par la relation suivante :

$$k = \frac{2\pi N.A.}{\lambda} \quad \text{soit} \quad N.A._{\lambda=405\text{nm}} = 0,22 \quad (2.3)$$

2.1.2 Étude de la largeur du faisceau

L'ouverture numérique dans la gamme du visible s'étend donc de $N.A.=0,22$ à $\lambda=400\text{nm}$, jusqu'à $N.A.=0,44$ à $\lambda=800\text{nm}$. Selon [Grosjean et al., 2007a] et [Kotlyar et al., 2011], la plus petite taille de faisceau possible que l'on peut générer à l'aide de nos structures, définie par sa largeur à mi-hauteur (notée FWHM pour "full width at half maximum"), est :

$$\text{FWHM} = \frac{0,36\lambda}{N.A.} \quad \text{soit} \quad \text{FWHM} = 1,6\lambda \quad (2.4)$$

La largeur à mi-hauteur dans le cas présenté sur la figure 2.2 est de 580 nm pour une longueur d'onde incidente de 405 nm. Plusieurs simulations FDTD à différentes longueurs d'onde ont permis de déterminer la relation suivante :

$$\text{FWHM} = (1,4 \pm 0,1)\lambda \quad (2.5)$$

La relation obtenue grâce aux simulations FDTD (équation 2.5) donne une relation à la longueur d'onde légèrement plus faible que Grosjean et Kotlyar (équation 2.4). Cette légère différence est principalement due à deux paramètres : le premier vient du maillage utilisé pour les simulations FDTD, qui engendre une incertitude sur la mesure de la FWHM. Ensuite, les conditions périodiques dans les simulations FDTD considèrent une infinité de lentilles. Or comme nous le verrons, les pointes adjacentes tendent à diminuer la FWHM (figure 2.5), phénomène exagéré lors de la prise en compte d'une infinité de lentilles.

2.1.3 Étude de l'angle d'ouverture des structures

L'équation 2.5 trouvée lors des simulations numériques est en accord avec l'équation analytique 2.4. Nos structures produisent donc les plus petits faisceaux possibles.

Nous appellerons ces structures "micro-lentilles axicon". Ces micro-lentilles pourront également être appelées "pointes" ou "pyramides". Un axicon est une lentille optique de forme conique, permettant de focaliser de la lumière sur une ligne et non sur un point. Cette ligne est créée par une infinité de points focaux. Les lentilles axicon sont bien connues depuis les années soixante [McLeod, 1960].

Nos structures sont des micro-lentilles de base carrée et micrométrique (typiquement de côté de $2 \mu\text{m}$ à $4 \mu\text{m}$), elles sont pointues avec éventuellement un plateau au sommet, de taille inférieure à 100 nm selon les aléas du procédé de fabrication (qualité du masque, temps de gravure...). Leur hauteur est assez faible puisque sub-micrométrique, typiquement quelques centaines de nanomètres. L'effet de ces pyramides dépend avant tout de l'angle d'ouverture de la pointe de la pyramide, paramètre essentiel de leur géométrie. L'effet de cet angle est visible sur les simulations numériques de la figure 2.4. Les simulations sont réalisées en conservant la taille de la base de la pyramide constante ($l = 2 \mu\text{m}$) et en faisant varier la hauteur "h" de la pointe. La taille de la base est gardée constante car cette grandeur ne doit pas être trop petite par rapport à la longueur d'onde, auquel cas la lumière ne focaliserait plus dans la pointe. Les simulations montrent qu'un angle inférieur à 160° est nécessaire à la génération d'un faisceau de Bessel. Mais l'angle ne doit pas être trop faible non plus, sinon il y a création de nano-jets de focalisation (visibles à 90°) au sommet de la pointe, et disparition du faisceau de Bessel. L'angle recherché sera d'environ 150° afin de générer un faisceau de Bessel se propageant à longue distance. Notons que ces valeurs d'angles sont données pour des pointes en verre focalisant dans l'air, soit avec une différence d'indice de $0,5$. Cette différence d'indice optique entre la pointe et son milieu est également un paramètre essentiel. Pour pouvoir focaliser dans l'eau ($n = 1,33$) il faut utiliser, pour les pointes, un matériau d'indice supérieur ($n > 1,8$) comme le dioxyde de titane (TiO_2 , $n \simeq 2,5$) ou l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO pour "indium tin oxyde", $n \simeq 1,9$), par exemple.

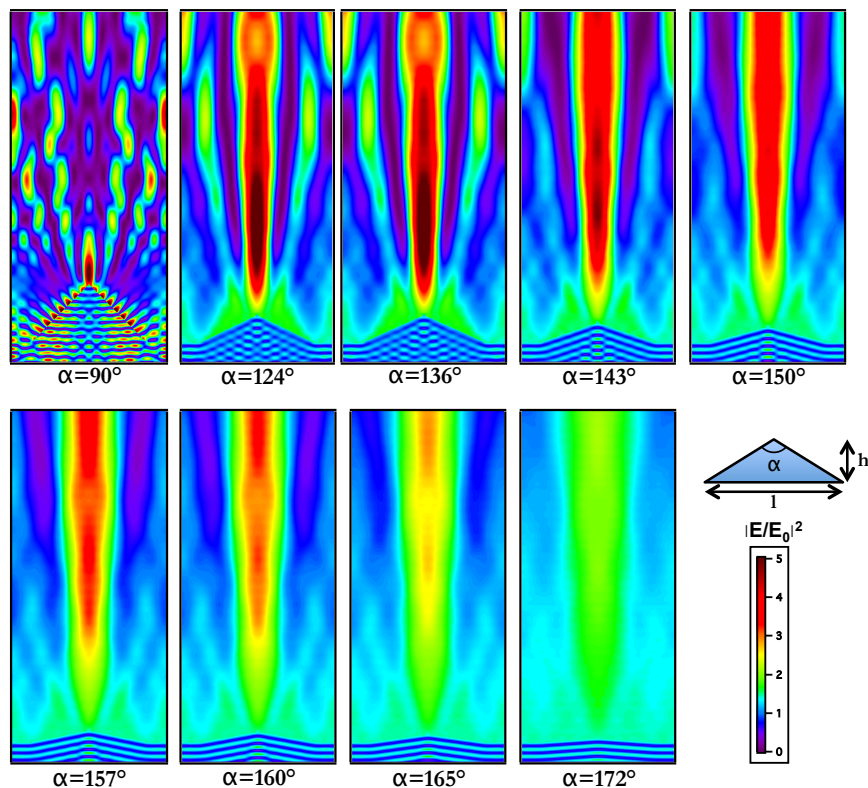


FIGURE 2.4 – Simulation FDTD 2D, avec une variation de l'angle d'ouverture de la micro-lentille de 90° à 172° . Cartographies de l'intensité du champ électrique

2.1.4 Étude des conditions limites; effet de réseau

Durant les calculs FDTD, une information sur les bords de la zone de calcul doit être renseignée : s'agit-il d'une structure unique (PML) ou périodique ? Et si oui avec quelle périodicité ? Dans le cas de l'utilisation de PML (pour "perfectly matched layer") des zones absorbantes parfaites sont ajoutées sur les bords de la zone de calculs. Ceci interdit donc toute réflexion sur les bords de l'aire de calcul. Dans le cas de calculs périodiques, la même structure est répétée à l'infini autorisant des interférences entre structures voisines. Nous nous sommes aperçus que le pas du réseau jouait un rôle important dans la forme et sur la distance de propagation du faisceau de Bessel généré par les micro-lentilles axicon. Nous présentons quelques exemples de variation du pas de réseau sur le faisceau généré, sur la figure 2.5, avec toujours la même pointe d'angle 157° . Nous cartographions le carré de l'intensité du champ pour mieux voir l'effet de reconstruction. Nous voyons qu'une pointe seule ($d = \infty$) ne se propage pas aussi loin qu'une pointe en réseau. Ceci est dû à des effets d'interférences des pointes voisines qui permettent de reconstruire le faisceau sur de grandes distances : il est auto-entretenu. Chaque pointe voisine reconstruit le faisceau à une hauteur différente : plus la distance à la micro-lentille augmente, plus les pointes voisines éloignées contribuent à la reconstruction. Un pas de $4 \mu\text{m}$ montre une reconstruction alors qu'avec un pas de $8 \mu\text{m}$, cette reconstruction n'est plus visible. Nous pouvons voir, sur la figure 2.6, un calcul FDTD effectué sur $100 \mu\text{m}$ de longueur de faisceau. Nous voyons alors que l'effet réseau est très important, et que sans lui, les faisceaux de Bessel générés par ce type de structure ne se propagent pas aussi loin. En effet, nous voyons que le faisceau généré par la pointe unique s'éteint complètement au-delà de $30 \mu\text{m}$ alors que dans le cas d'un réseau de pointes, il s'éteint également au-delà de $30 \mu\text{m}$, mais il est reconstruit par interférences et semble se propager très loin, au-moins au-delà de $100 \mu\text{m}$. Dans notre méthode de fabrication, nous créons des pointes en réseau avec un pas de $4 \mu\text{m}$, ce qui permet une plus longue propagation du faisceau (figure 2.5 et figure 2.6) comme déterminé par les simulations numériques.

Les micro-lentilles axicon semblent donc être de bonnes candidates pour l'aide à la collection en champ lointain. L'effet micro-lentille permet de focaliser la lumière sur une structure se trouvant en sommet de pointe, intensifiant le champ électromagnétique dans le champ proche de cette nano-structure. L'effet axicon, quant à lui, permet de générer un quasi-faisceau de Bessel propageant la lumière sur de grandes distances avec une faible ouverture numérique. Ce double effet présenté sur la figure 2.7, œuvre pour l'augmentation du rapport signal-sur-bruit (SNR) des intensités de champ provenant des nano-structures étudiées. Cela nous permet l'étude d'objets individuels tout en conservant un bon SNR.

2.2 Fabrication

Dans cette partie, nous présentons les différentes étapes de fabrication des micro-lentilles axicon. Elles sont obtenues par lithographie optique à l'aide d'une résine photosensible, créant des motifs qui servent de masque à une gravure à l'acide fluorhydrique. Chaque étape est détaillée et son but

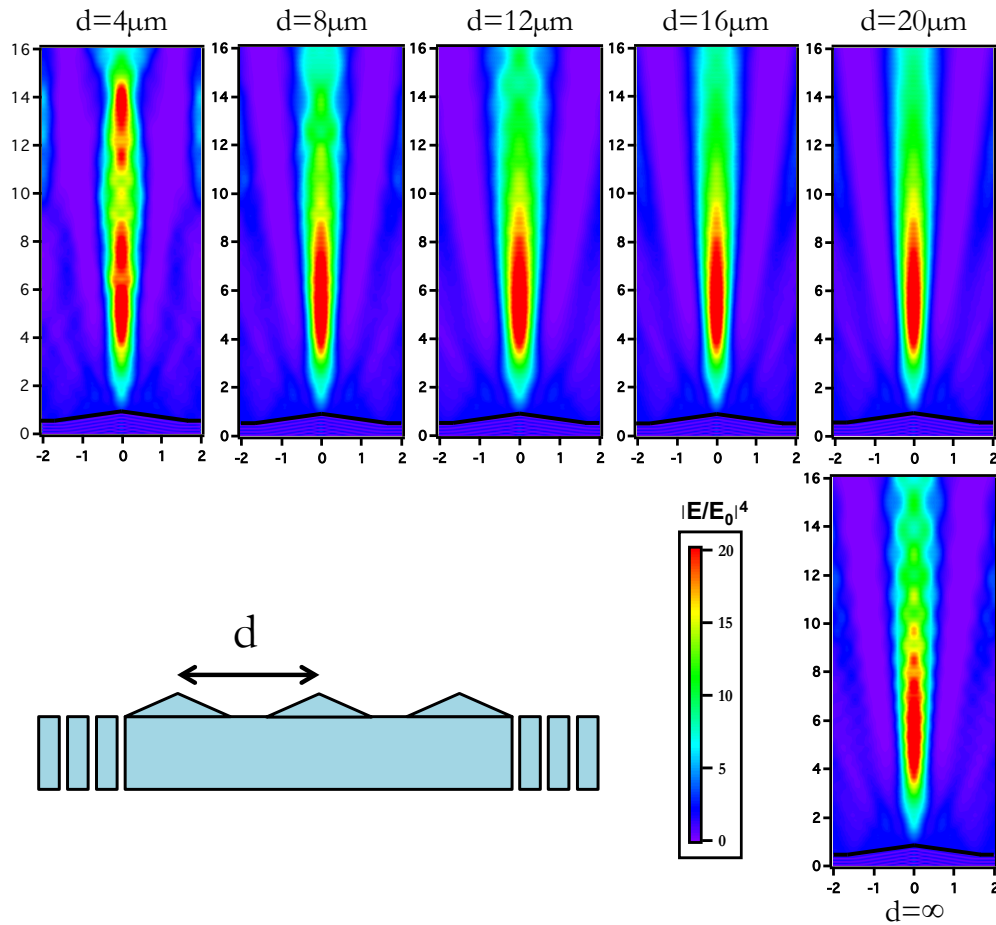


FIGURE 2.5 – Simulation FDTD 2D, avec une variation de pas entre deux pointes allant de $4\mu\text{m}$ à une pointe unique. Image du carré de l’intensité du champ électrique

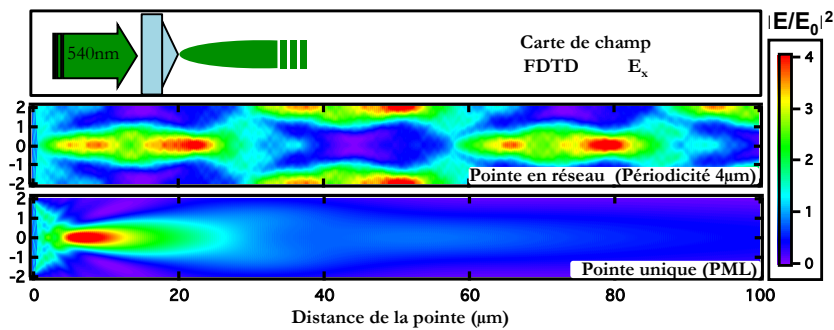


FIGURE 2.6 – Simulation FDTD 2D sur une très grande distance, de deux pointes avec un angle de 157° , en conditions périodiques puis avec des PML pour simuler une pointe unique.

est expliqué par la suite dans ce chapitre. La fabrication est basée sur le travail initial de Grégory Barbillon [Barbillon et al., 2008]. Nous pouvons résumer la fabrication par le schéma de la figure 2.8 qui montre toutes les étapes nécessaires à l’obtention d’un réseau de micro-lentilles avec des nanoparticules d’or à leur sommet. Chaque étape du schéma est détaillée dans la suite de ce chapitre.

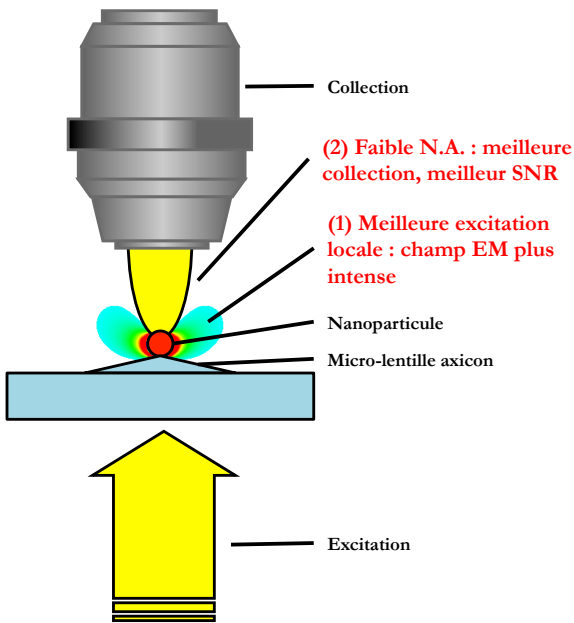


FIGURE 2.7 – Schéma montrant le double effet améliorant le SNR, focalisation et faible ouverture numérique.

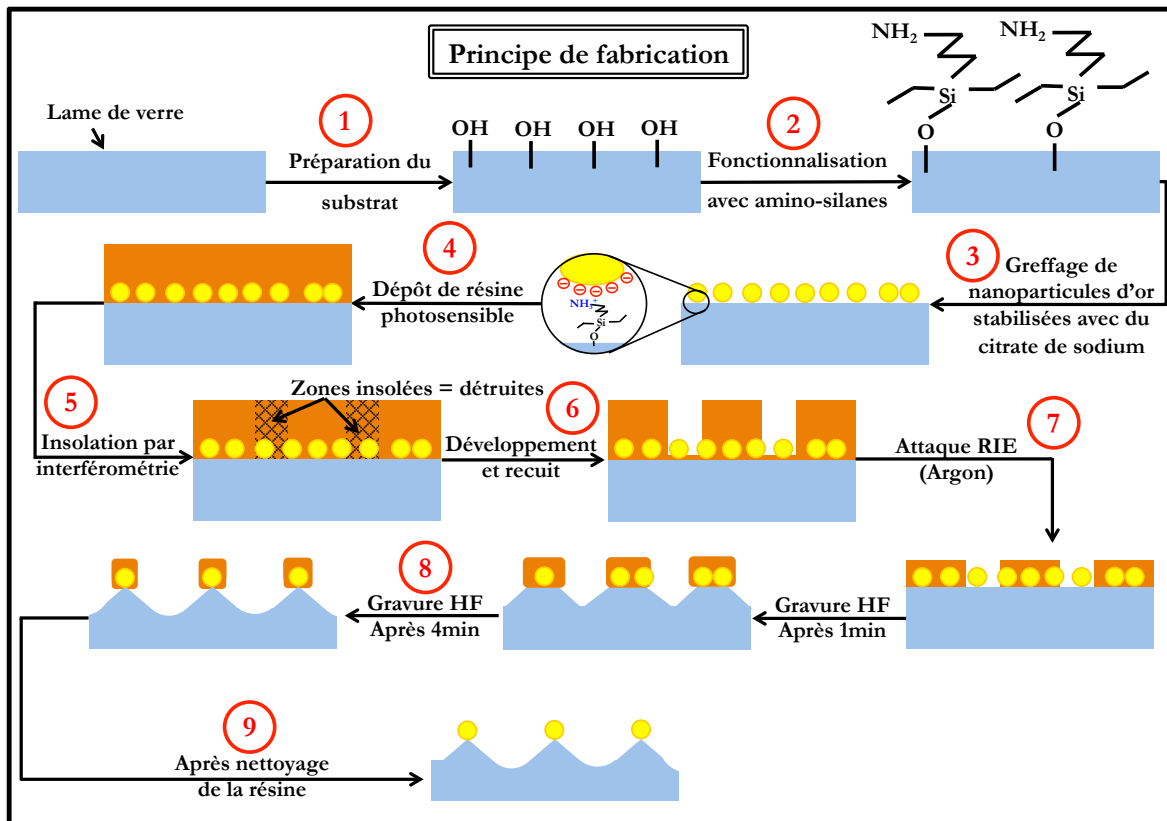


FIGURE 2.8 – Schéma de principe de la fabrication des micro-lentilles axicon.

2.2.1 Préparation du substrat

La première étape de fabrication consiste à greffer sur notre substrat les structures qui se trouveront, à la fin de la fabrication, au sommet des pointes. Nous utilisons couramment une lamelle de verre, mais d'autres matériaux, à plus fort indice optique, sont relatés dans le chapitre 5. En effet, lors

de la gravure, les structures protégées par la résine (étape 4 sur la figure 2.8) resteront, alors que les autres seront retirées lors de l'attaque à l'acide fluorhydrique. La première étape consiste à préparer le substrat, c'est-à-dire le nettoyer et l'activer à l'aide d'un mélange piranha (30% d'eau oxygénée (H_2O_2) et 70% d'acide sulfurique (H_2SO_4)) ou à l'aide d'une attaque à l'ozone (O_3). Ceci crée à sa surface des liaisons hydroxyles très réactives.

2.2.2 Fonctionnalisation du substrat

Les structures pouvant être greffées peuvent être diverses et variées, allant des nanoparticules métalliques de différentes formes (sphères, bâtonnets, triangles...) et de différents métaux (or, argent, aluminium...), aux boîtes quantiques de type cœur-coquille CdSe-CdS, avec un cœur en séléniure de cadmium (CdSe) et une coquille en sulfure de cadmium (CdS). L'idée ici est d'utiliser une molécule pouvant, d'une part, se greffer sur le substrat, et d'autre part, se greffer à la nanostructure. Nous utiliserons des amino-silanes (3-aminopropyltriéthoxysilane, aminopropyldiéthoxyméthylsilane ou aminopropylmonoéthoxydiméthylsilane, cette dernière étant représentée sur la figure 2.9) pour le greffage des nanoparticules d'or ou argent stabilisées par des citrates de sodium, sur une surface de verre ou d'oxyde métallique (ITO, TiO_2 ...). Les silanes peuvent avoir un grand nombre de fonctions à leur extrémité, offrant la possibilité d'effectuer du greffage sélectif [Pallandre et al., 2004], [Baralia et al., 2006]. Lors de la fabrication des nanoparticules, une couche de molécules se forme à leur surface, assurant leur maintien à des tailles nanométriques [Jana et al., 2001]. Dans notre cas, il s'agit de citrate de sodium (chargé négativement) qui sert au greffage de la nanoparticule à l'amine (chargée positivement après sa protonation, NH_2 devient alors NH_3^+), alors que le silane se greffe par liaison électrostatique à la surface d'oxyde, préalablement activée lors de l'étape 1 (figure 2.9). De plus, des liaisons hydrogènes peuvent se créer entre l'hydrogène de l'amine et l'oxygène du citrate, et inversement entre un hydrogène du citrate sur l'azote de l'amine.

Nous utilisons des mercaptopropyltriéthoxysilanes (ou "diéthoxy" ou "monoéthoxy") dans le cas du greffage de boîtes quantiques CdSe-CdS ou de nanoparticules métalliques en or ou en argent (de façon générale, non stabilisées par une charge négative comme le citrate de sodium) sur une surface d'oxyde. Le mercapto (ou thiol), composé d'un atome de soufre hydrogéné, se lie aux nanoparticules d'or ou argent, ainsi qu'aux boîtes quantiques, par liaison de type van der Waals [Gottschalck and Hammer, 2002], ainsi que par une liaison forte pseudo-covalente [Love et al., 2005].

Dans le cas des nanoparticules d'aluminium, le greffage pourrait se faire à l'aide de "bi-silanes", comme expliqué sur la figure 2.10, l'aluminium n'autorisant pas la formation de la liaison S-Al. De plus, une couche d'oxyde natif d'aluminium empêche toute liaison directe avec l'aluminium. Ce "bi-silane" est formé d'un mercapto-silane (le thiol se comportant comme un alcool, $SH \rightarrow S^- + H^+$) sur lequel se greffe, par liaison électrostatique, un amino-silane qui peut être préalablement greffé sur l'oxyde natif des nanoparticules d'aluminium : l'alumine. L'intérêt du greffage de l' amino-silane sur les particules d'aluminium, plutôt que le mercapto-silane, est qu'elles deviennent solubles dans l'eau. De plus, la fonctionnalisation évite l'agglomération des particules les unes aux autres en augmentant leur potentiel ζ (zéta). Le potentiel ζ représente la charge électrique - en mV - des nanoparticules en solution. Plus ce potentiel est grand, plus les particules se repoussent les unes les autres dans la

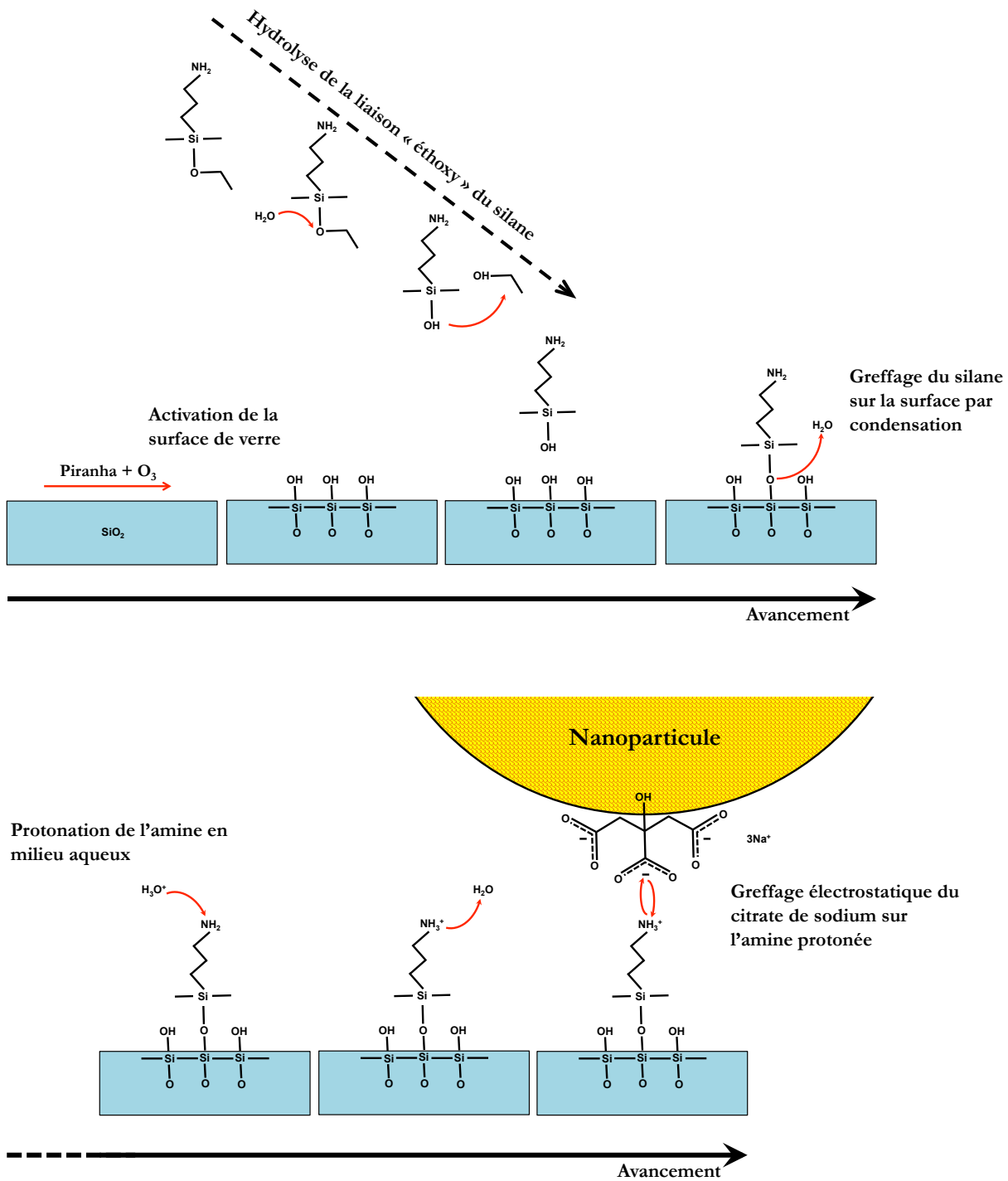


FIGURE 2.9 – Schéma de greffage d'un silane sur une surface de verre, suivis du greffage d'une nanoparticule fonctionnalisée à l'aide de citrate de sodium, sur l'amine protonée.

solution, empêchant ainsi leur agglomération [Jiang et al., 2008].

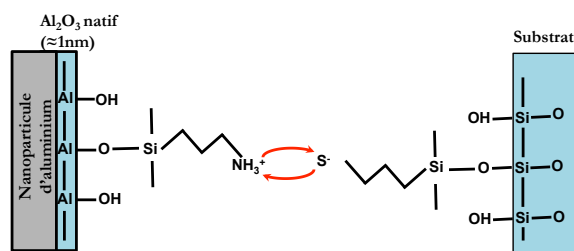


FIGURE 2.10 – Schéma de greffage d'une nanoparticule d'aluminium sur une surface de verre, grâce à une liaison électrostatique thiol-amine

2.2.3 Greffage des nano-objets sur le substrat fonctionnalisé

De manière générale, le greffage se fait sous atmosphère contrôlée (ici dans une boîte à gants sous argon) afin d'éviter une hydrolyse du silane hors de la zone de greffage. En effet, le silane se greffe à l'oxyde à la suite d'une hydrolyse suivie d'une condensation sur la surface activée (figure 2.9). L'hydrolyse doit donc se faire proche de la surface pour une meilleure efficacité, afin que la molécule se greffe sur la lame activée et non sur le bécher, par exemple. Afin de pouvoir s'hydrolyser, le silane doit se trouver en présence d'eau. Toujours dans un souci du contrôle du lieu de l'hydrolyse, le greffage s'opère en milieu anhydre. Ainsi, le seul endroit où des molécules d'eau sont présentes est la surface du substrat activée. En effet, après activation, cette surface devient très hydrophile grâce à la présence des groupements hydroxyle (-OH), et adsorbe une fine couche d'eau de l'atmosphère [Paria and Khilar, 2004]. Pour être certain de la présence de cette couche, un rinçage à l'eau déionisée suivi d'un séchage par centrifugation à la tournette (4000 rpm (rotations par minute) pendant 30 secondes) sont effectués. Les molécules de silanes sont ensuite ajoutées dans le milieu anhydre. Après une nuit, les substrats sont rincés à l'isopropanol puis à l'eau déionisée et enfin séchés à l'azote.

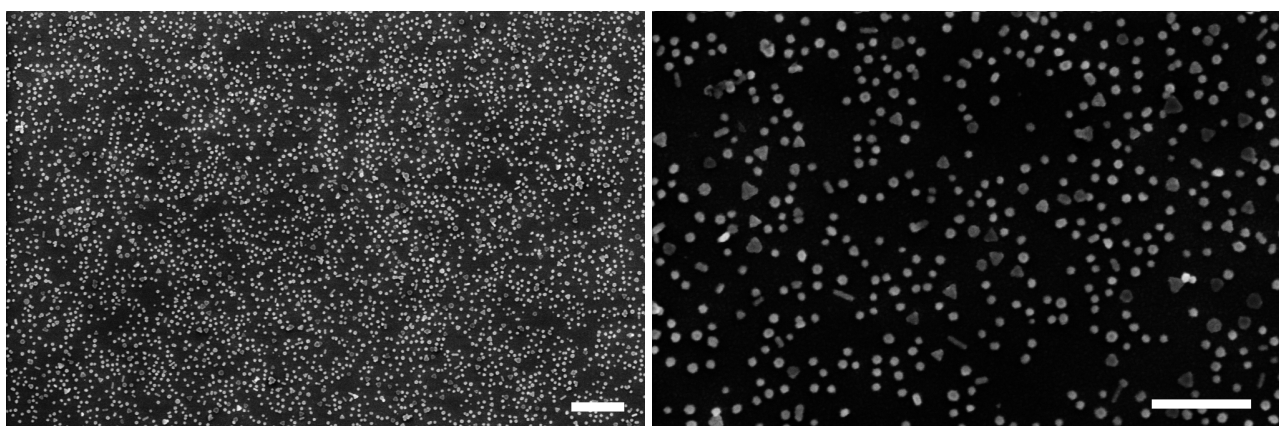


FIGURE 2.11 – Images MEB montrant la répartition de nanoparticules d'environ 60 nm d'or greffées sur une surface de verre à l'aide d'aminosilanes, après rinçage "violent" à la tournette. Différentes formes d'objets sont présentées, le greffage n'étant pas sélectif. Barre d'échelle 1 μm

A cet instant, nous avons une surface constituée de notre substrat et recouverte de molécules fonctionnelles (thiol, amines...) sur lesquelles les nano-structures vont pouvoir se greffer. Le greff-

fage des nanostructures se fait simplement par immersion du substrat dans une solution pendant plusieurs heures (généralement toute la nuit) afin d'augmenter la densité de nanoparticules greffées [Toderas et al., 2007]. Le substrat est ensuite rincé à l'eau déionisée et séché à l'azote.

Les structures ainsi greffées sur le substrat peuvent se retrouver en multicouches, particulièrement lors de l'utilisation d'amines. En effet, les forces d'interactions électrostatiques (amines sur citrates par exemple) ont une portée beaucoup plus grande que les forces de van der Waals. La force électrostatique résultant de la loi de Coulomb nous donne une décroissance en r^2 , alors qu'au mieux avec les forces de van der Waals, nous avons une décroissance en r^6 avec les forces de Debye. Ce qui signifie que la force d'interactions des liaisons de type Van der Waals décroît très vite avec la distance, et que, par conséquent, les multicouches sont plus rares. Les structures supplémentaires à la monocouche, qui sont plus faiblement greffées à cause de la distance, vont être retirées par un rinçage "violent". Le substrat est de nouveau mis en rotation dans la tournette à 4000 rpm tout en étant aspergé d'éthanol. Le rôle de l'éthanol est d'emporter avec lui les nano-structures lors du mouvement d'expulsion dû aux forces d'inertie. Il en résulte des nanoparticules très solidement attachées au substrat et en monocouche, comme le montre clairement l'image 2.11 obtenue par MEB. Nous avons vérifié que cette technique de rinçage "violent" sélectionne les nanoparticules solidement greffées en immergeant le substrat dans un bain à ultrason pendant plusieurs minutes, puis en attaquant l'échantillon à l'ozone pendant 12h et enfin après un rinçage très fort du substrat à l'aide d'une pissette d'isopropanol. Malgré ces traitements peu conventionnels, les nanoparticules ciblées initialement sont toujours en place après vérification à l'AFM. L'échantillon est donc stable et les nanoparticules ne bougent pas avec le temps.

2.2.4 Dépôt de la résine photosensible

Les nano-structures étant maintenant greffées au substrat, les pointes vont pouvoir être gravées. Certaines zones sont protégées de la gravure à l'aide d'une résine photosensible positive. Pour cela, nous utilisons la résine Shipley S1813, car celle-ci résiste aux attaques humides. Elle est déposée à la tournette (vitesse de 6000 rpm, accélération de 4000 rpm.s⁻¹ pendant 30 s). L'épaisseur résultante est d'environ 1 μ m. Un premier recuit est réalisé sur plaque chauffante à 110°C pendant 90 s.

2.2.5 Insolation par interférométrie

La résine photosensible préalablement déposée en couche mince à la tournette est structurée grâce à une insolation de type interférométrique, créant ainsi des motifs carrés de résine. La figure 2.12 montre l'absorbance de cette résine en fonction de la longueur d'onde. Elle est très sensible dans l'UV ou le bleu proche UV. La longueur d'onde choisie pour l'insolation est la raie 458 nm d'un laser argon, disponible au laboratoire. Malgré la faible absorption de la résine à cette longueur d'onde, la structuration fonctionne tout de même, moyennant un temps d'exposition plus long qu'aux plus basses longueurs d'onde. Un montage d'interférences à deux ondes, visible sur la figure 2.13, est réalisé afin d'insoler des lignes dans la résine.

Les différentes raies du laser argon sont séparées spatialement en traversant un prisme. Un dia-

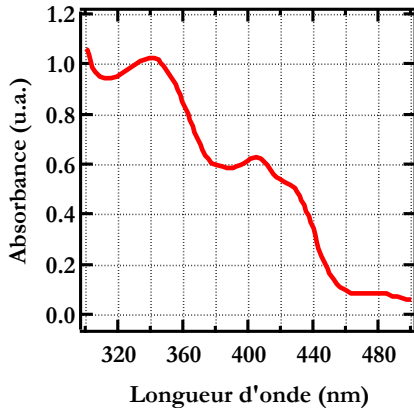


FIGURE 2.12 – Courbe d’absorbance de la résine photosensible Shipley S1813

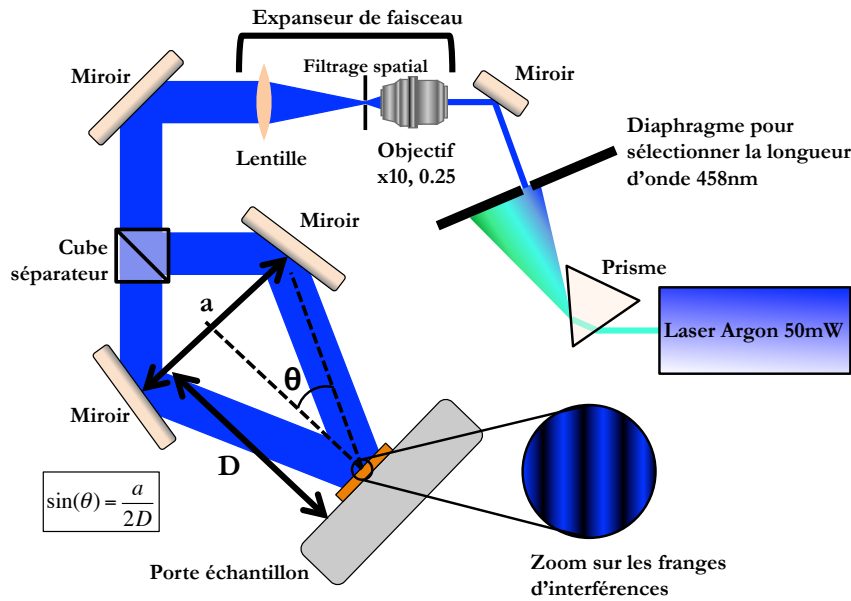


FIGURE 2.13 – Schéma du montage d’interférences à deux ondes.

phragme permet de ne sélectionner que la raie à 458 nm. La source laser est ensuite étendue en passant par un jeu d’objectif-lentille afin d’atteindre un diamètre d’environ 5 mm. La position de la lentille est ensuite ajustée afin d’obtenir un faisceau collimaté. Un cube séparateur permet alors de diviser le faisceau en deux faisceaux identiques à 50 % de l’intensité initiale. Les deux faisceaux sont superposés sur l’échantillon à insoler. Au niveau de la superposition des faisceaux se créent des franges d’interférences. La distance entre les franges varie selon les paramètres "a" et "D" indiqués sur la figure 2.13. Ils correspondent respectivement à la distance entre les deux miroirs (distance entre les deux sources dans l’expérience des fentes d’Young) et à la distance entre les sources et l’échantillon. En changeant simplement l’écartement "a" entre les deux miroirs ou la distance "D" entre les miroirs et l’échantillon, la distance d’interfrange est modifiée. Elle est nommée "d" et définie par la loi de Bragg :

$$d = \frac{\lambda D}{a} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)} \tag{2.6}$$

Les mesures expérimentales donnent une distance d'interfrange d'environ $3,5 \mu\text{m}$, soit une distance "a" égale à 6 cm et une distance "D" égale à 45 cm pour une longueur d'onde de 458 nm. Remarquons que l'utilisation d'une longueur d'onde plus basse, offrant certes une meilleure absorption de la résine, diminue la distance d'interfrange "d", selon l'équation 2.6. Or, pour maintenir un pas de réseau de $3,5 \mu\text{m}$, il faut ajuster les autres paramètres comme augmenter la distance "D", qui est déjà très grande relativement à la table optique, ou diminuer la distance "a". Augmenter la distance "D" accroît la probabilité de diffusion de la lumière par des poussières, accentuant ainsi la pollution lumineuse de l'échantillon. Diminuer la longueur d'onde n'apporte donc pas uniquement que des avantages.

Afin de créer des carrés dans la résine photosensible, une première insolation est réalisée pour créer des lignes. Elle est suivie d'une deuxième insolation perpendiculaire à la première, créant également des lignes. Le temps d'exposition est choisi pour que l'insolation soit entre 50 % et 75 % du seuil d'exposition (c'est à dire environ 4 min pour une puissance par faisceau de 0,7 mW et une zone d'insolation de 5 mm de diamètre). Ceci ne permet pas d'insoler les lignes sur toute la profondeur, et une couche de résine due à une photolyse incomplète subsiste. Seuls les carrés formés au niveau du croisement des deux insolutions ont une dose supérieure à 100 %, car ils sont insolés deux fois et sont idéalement irradiés jusqu'au substrat.

2.2.6 Développement et recuit

Après l'insolation, les zones exposées sont retirées en immergeant pendant 60 secondes le substrat dans le développeur MF319 de chez Shipley, puis l'échantillon est rincé à l'eau déionisée. Après développement, nous obtenons des motifs carrés visibles sur la figure 2.14a. Des irisations visibles à l'œil nu apparaissent, créant un phénomène de diffraction sous l'effet de la lumière ambiante. Ces structures sont finalement recuites afin qu'elles puissent résister à la future attaque acide. Le recuit se fait à 110°C sur plaque chauffante pendant 20 min.

2.2.7 Attaque RIE

En dépit de l'insolation, du développement et du recuit, il peut subsister une fine couche nanométrique de résine dans les zones attaquées. Cette couche, même d'épaisseur infime, suffit à protéger le substrat de la future attaque chimique par l'acide. Afin de pallier ce problème, une gravure ionique réactive (RIE pour "reactive ion etching") est utilisée. Un plasma d'argon est créé afin de diminuer l'épaisseur de la résine de 100 nm sur toute la surface de l'échantillon. L'épaisseur initiale de la résine étant proche de $1 \mu\text{m}$, nous pouvons en enlever 10 % sans danger de destruction du masque. La présence résiduelle de résine dans les motifs ouverts (c'est à dire les zones où la résine a été enlevée) est vérifiée par la réalisation d'une image de l'erreur d'amplitude en microscopie à force atomique.

L'erreur d'amplitude (noté "z" en volt) est due à un décalage entre l'amplitude de la pointe AFM à l'aller et au retour. Normalement, une rétroaction garde l'interaction pointe-échantillon à une valeur fixe, mais une trop grande vitesse de balayage de la pointe AFM en mode "tapping" ou une trop grande affinité de la pointe avec l'échantillon décale l'amplitude. En traçant cette erreur, nous pouvons imager non pas la topographie, mais une différence d'affinité entre la pointe et l'échantillon. Or

l'erreur d'amplitude entre la résine (polymère) et le verre est importante. Cette différence est visible figure 2.14b : nous voyons des ronds correspondant au verre ($z = 2,5$ V) recouverts de nanoparticules (légère granulosité sur le verre) très différents des cônes de résine ($z = 1,5$ V). Sur cette image, le verre est exempt de résine et l'attaque chimique par l'acide fluorhydrique peut être réalisée. Nous obtenons à cet instant un substrat fonctionnalisé recouvert de nanostructures dont certaines sont protégées par de la résine durcie en motif carré.

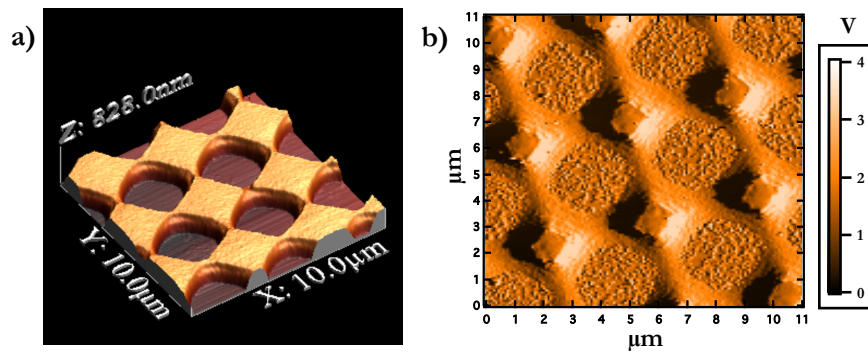


FIGURE 2.14 – a) Topographie, obtenue par microscopie à force atomique de la structuration en motif carré de la résine S1813 après insolation et développement. b) Image de l'erreur d'amplitude de la pointe de la résine S1813 après attaque RIE. Nous pouvons constater qu'il ne reste plus de résine dans les zones ouvertes.

2.2.8 Gravure à l'acide fluorhydrique

La gravure humide est réalisée avec un acide capable d'attaquer le substrat. Dans le cas du SiO_2 , nous utilisons de l'acide fluorhydrique (HF). Dans le cas de l'ITO, l'acide chlorhydrique (HCl) peut être substitué à l'acide fluorhydrique, moins dangereux mais aussi moins efficace. L'attaque ne sera donc effectuée que dans les zones où la résine a été retirée. Dans le cas du verre, nous utilisons de l'acide fluorhydrique provenant de "Chimie Tech Services", tamponné à l'aide de fluorure d'ammonium (NH_4F à 40 % dans l'eau + HF à 49 % dans l'eau avec un ratio de 5 :1). Sa vitesse d'attaque théorique sur le verre est de 80 nm par minute. Cependant, cette vitesse peut décroître en présence d'une surface fonctionnalisée recouverte de nanoparticules. Quatre minutes de gravure en moyenne sont nécessaires pour obtenir les pointes. Le temps doit être ajusté de façon à ce que la géométrie de la pointe soit optimale, c'est-à-dire ni trop court, ce qui laisserait un plateau au sommet, ni trop long, ce qui décrocherait les nanoparticules greffées.

2.2.9 Nettoyage de la résine

Une fois l'attaque terminée, la résine restante est retirée par un jet d'acétone suivi d'un rinçage à l'isopropanol et d'un séchage à l'azote.

Techniquement, nous avons à présent un réseau de micro-lentilles axicon de base micrométrique, de hauteur sub-micrométrique, avec des nanoparticules placées au sommet. Une première caractérisation rapide est effectuée en microscopie optique en champ sombre. Ce dispositif permet de couper

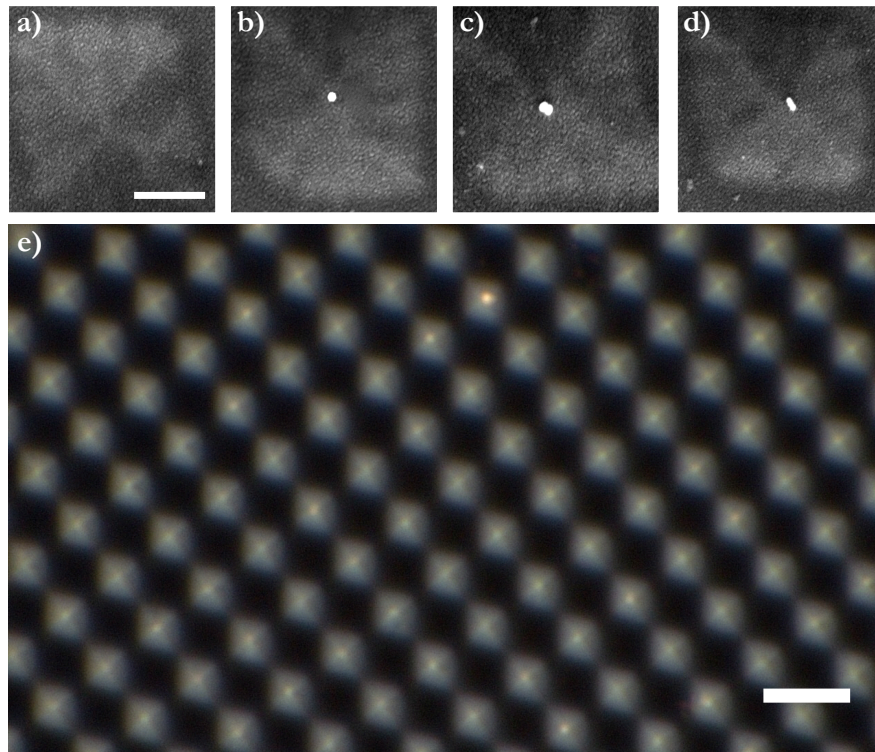


FIGURE 2.15 – a-d) Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de pointes avec respectivement aucune nanoparticules, une nanoparticule de 50 nm de diamètre, deux nanoparticules de 50 nm de diamètre espacées de 0,6 nm, et un nano-bâtonnet de 110 nm de longueur sur 50 nm de largeur, greffés à leur sommet. e) Image de microscopie optique en champ sombre d'un réseau de micro-lentilles. L'imagerie de la diffusion en champ sombre permet de "voir" les nano-structures. La barre d'échelle mesure 500 nm sur les quatre images MEB et $4 \mu\text{m}$ sur l'image optique.

les rayons de lumière incidents et d'imager uniquement les rayons diffusés. Ce dispositif permet d'augmenter considérablement le rapport signal-sur-bruit et ainsi d'observer les nanoparticules. Sur la figure 2.15e, qui représente une image en champ sombre des pointes obtenues, nous voyons une très bonne régularité de forme et de pas. De plus, grâce au champ sombre, nous pouvons apercevoir des points colorés au sommet de certaines pointes, preuve de la présence de nanoparticules. La quantité et le type de nanoparticules aux sommets des pointes suit une répartition statistique. Il y en a en général de 0 à 5 pour des nanoparticules de taille moyenne de 50 nm, de 0 à 10 dans le cas de boîtes quantiques. Ces quantités ont été dénombrées respectivement par MEB et par AFM. Cette disparité est un atout, car elle permet l'étude de différents objets dans différentes configurations, par la mesure sur une micro-lentille axicon unique. Nous pouvons apercevoir différents objets greffés en sommet de pointe, sur les images de microscopie électronique de la figure 2.15a-d : un monomère, un dimère et un bâtonnet.

2.3 Caractérisations des pointes nues

Nous avons présenté et détaillé les différentes étapes de fabrication des micro-lentilles axicon, fonctionnalisées ou non avec des nanoparticules métalliques. Nous allons présenter dans cette section différentes méthodes de caractérisation de ces pointes. Dans un premier temps, nous caractériserons les pointes nues. En effet, les calculs FDTD montrent une focalisation en sommet de pointe ainsi que des effets de redistribution du champ électromagnétique intéressants, grâce à la génération de faisceaux de Bessel. Nous allons démontrer ceci expérimentalement, par imagerie de la lentille arrière de l'objectif ("back focal plane"), aussi appelée conoscopie, par mesure de photoluminescence de boîtes quantiques ou encore par reconstruction tomographique en trois dimensions du faisceau de Bessel. Puis nous caractériserons les pointes surmontées de structures plasmoniques, et nous démontrerons l'efficacité de l'excitation et de la collection par la mesure de l'absorption d'une nanoparticule unique d'or de 40 nm de diamètre. Ce type de structure sera ensuite utilisé et caractérisé en tant que capteur plasmonique.

2.3.1 Caractérisations morphologiques

La première caractérisation effectuée est une étude morphologique des pointes par AFM. Sur la figure 2.16, nous présentons le profil de deux pointes, l'une nue (profil figure 2.16b) et l'autre avec une nanoparticule unique de 40 nm de diamètre à son sommet (profil figure 2.16c). Les pointes ont une base carrée mesurant 2,2 μm de côté et font 380 nm de hauteur. La nanoparticule mesurée au sommet de la pointe fait 38 nm de diamètre. L'angle formé par ces pointes est de 142° , permettant une bonne focalisation ainsi qu'une bonne redirection en champ lointain comme démontré sur la figure 2.4. Les topographies changent légèrement d'une pointe à l'autre mais l'effet de focalisation reste globalement efficace dans une même zone, c'est à dire sur quelques dizaines de micromètres. Connaître la topographie exacte des pointes étudiées est important car ainsi les simulations peuvent être réalisées sur une structure "exactement semblable" et non simplement "proche".

2.3.2 Mesure de l'exaltation provenant de la focalisation de la pointe

Les simulations, réalisées par exemple sur les figures 2.2 et 2.4, prédisent une exaltation de l'intensité lumineuse en extrémité de pointe d'un facteur d'environ 2 due à la focalisation de la lumière dans la pointe et à la génération d'un faisceau de Bessel. Nous proposons une expérience afin de vérifier cette valeur obtenue en simulation : des boîtes quantiques de type cœur-coquille de type CdSe/CdS, émettant théoriquement à 590 nm, sont greffées au sommet des pointes à l'aide de mercapto-silanes, comme expliqué à la section 2.2. Une boîte quantique est un nano-objet dont les trois dimensions sont inférieures au rayon de Bohr " r_B " du matériau massif, définissant la longueur de séparation entre l'électron et le proton :

$$r_B = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m_e q^2} \quad (2.7)$$

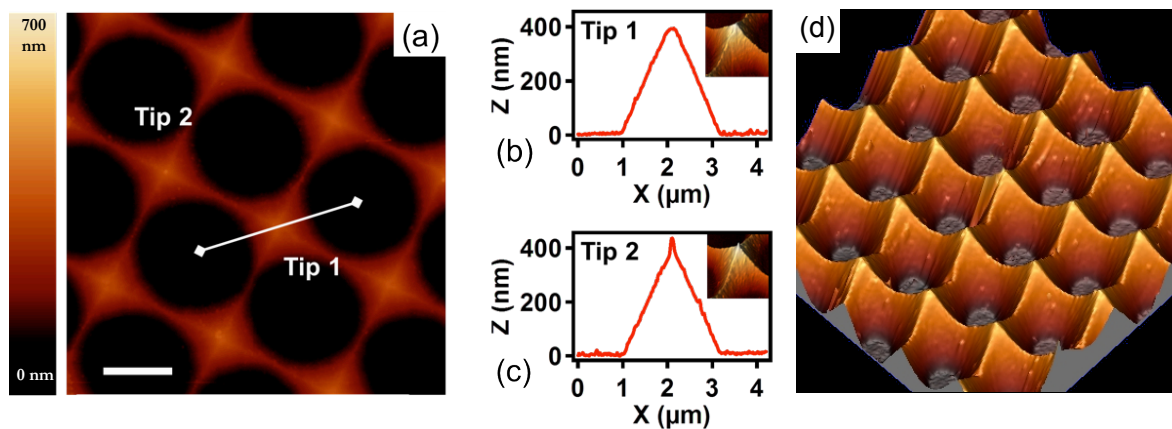


FIGURE 2.16 – a) Topographie AFM d'un réseau de pointes obtenu après gravure. Barre d'échelle $2 \mu\text{m}$. b) Profil de la pointe nommée "tip1", ne contenant pas de nanoparticules au sommet. c) Profil de la pointe nommée "tip2", possédant une nanoparticule d'or de 40 nm de diamètre à son sommet. d) Représentation en 3D d'un réseau de pointes

Avec " h " la constante de Planck, " ε_0 " la permittivité du vide, " m_e " la masse de l'électron et " q " sa charge. Le rayon de Bohr est différent d'un matériaux à l'autre, et est égal à $0,0529 \text{ nm}$ pour l'hydrogène. Les boîtes quantiques sont des semi-conducteurs à transition à bande directe (pas de changement de fréquence) comme le CdS ($r_B = 2,7 \text{ nm}$), CdSe ($r_B = 4,6 \text{ nm}$), et CdTe (tellure de cadmium $r_B = 4,6 \text{ nm}$) [Hellwege, 1982] et [Kittel, 1983]. Elles se comportent comme des puits de potentiel 3D grâce à leurs petites dimensions dans les trois directions de l'espace. Ce confinement spatial leur confère la propriété de posséder des niveaux énergétiques discrétisés. Différentes formes et tailles de boîtes quantiques permettent une variation de l'énergie nécessaire au passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. En effet, lorsque la taille des boîtes quantiques diminue, leur énergie de transition augmente. Ceci en fait des émetteurs facilement accordables en jouant sur le confinement des électrons. De plus, les structures couramment rencontrées sont de type cœur-coquille, c'est à dire un cœur responsable de l'émission de lumière, et une coquille permettant la diminution du photoblanchiment ("photobleaching"). Cette coquille, ayant une énergie de transition ("gap") supérieure au cœur, sert de couche de passivation. La passivation est importante car elle évite la recombinaison des paires électron-trou à l'interface avec le milieu extérieur. Une telle recombinaison est non radiative, et la boîte quantique n'émet donc pas de photons. Le rendement quantique, correspondant au ratio entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés, soit le taux de déexcitation radiative passe de quelques pourcents, avec une passivation naturelle, à plus de 50% avec une coquille de passivation artificielle (pour les CdSe-CdS) [Dabbousi et al., 1997].

La figure 2.17 met en évidence le montage utilisé pour l'expérience : un montage d'épifluorescence. Ce type de microscopie permet d'imager, en réflexion, la photoluminescence d'un échantillon. L'intérêt principal de l'épifluorescence vient du fait d'illuminer l'échantillon par le même objectif que la collection du signal de photoluminescence, permettant un recouvrement parfait de la zone d'excitation et de la zone de collection. Dans notre cas, il s'agit d'un microscope inversé, équipé d'une source ultra-violette à vapeur de mercure. La lumière est renvoyée sur l'échantillon à l'aide d'un mi-

roir dichroïque. Ce miroir ne reflète que les longueurs d'onde inférieures à 400 nm. La focalisation s'effectue par le même objectif que la collection à l'aide d'un objectif à immersion d'huile d'indice 1,5, avec une ouverture numérique de 1,45. Ceci permet un spot de focalisation de l'ordre de 150 nm de diamètre selon la formule 2.1 utilisée avec une longueur d'onde de 360 nm. Les spectres d'émission sont capturés à deux endroits différents, un exemple de mesure est donné figure 2.17. La référence est prise sur un amas de boîtes quantiques sur verre, et le spectre est collecté sur un amas en sommet de pointe. Le nombre de boîtes quantiques sondées est très faible, inférieur à trois, comme les images AFM des encarts sur la figure 2.17 le montrent. Le nombre exact n'est pas connu, mais les spectres sont obtenus sur des amas de taille identique, c'est à dire de 150 nm de longueur et de 25 nm de hauteur, vérifiées par l'AFM. Le faible nombre de boîtes quantiques est confirmé par la présence de clignotements. En effet, il est admis que les boîtes quantiques de type CdSe/CdS passent alternativement d'un état d'émission appelé "on" à un état non lumineux appelé "off" [Nirmal et al., 1996]. Ce clignotement ne peut être visible que lorsque leur nombre est très faible, sinon l'état "noir" ne serait statistiquement pas visible.

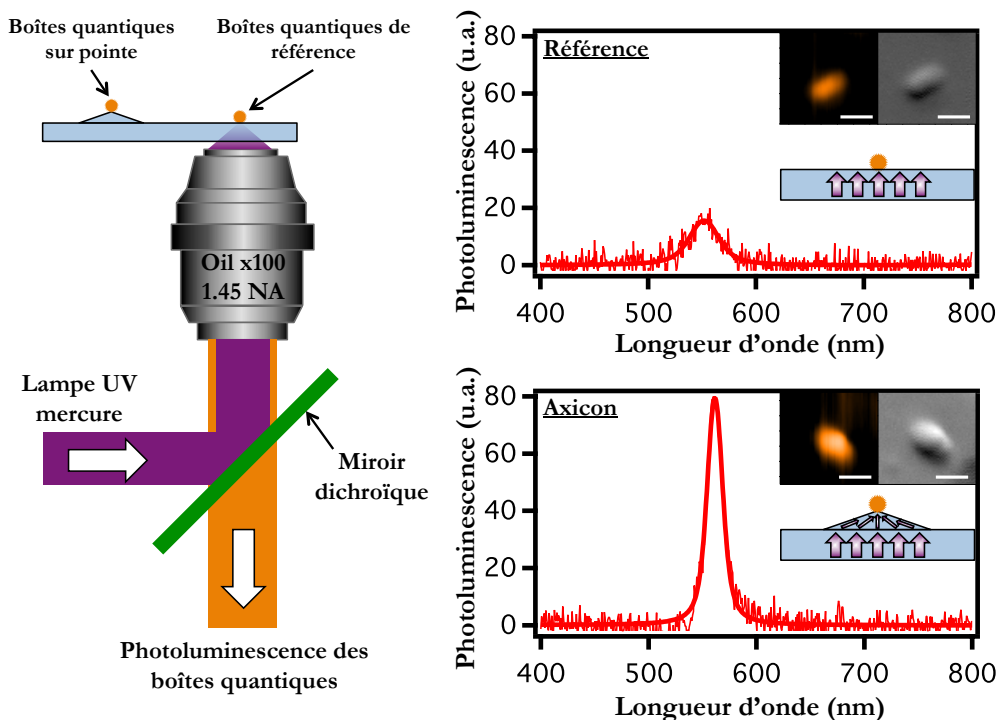


FIGURE 2.17 – A gauche : schéma du montage d'épifluorescence utilisé pour la mesure d'exaltation de photoluminescence de boîtes quantiques en sommet de pointe. A droite : spectres de luminescence obtenus. En haut à droite : la mesure de photoluminescence des boîtes quantiques sur lamelle et en bas à droite : la mesure de photoluminescence des boîtes quantiques en sommet de pointe. Dans chaque courbe en encart : deux images des boîtes quantiques sondées obtenues par AFM. La première à gauche représente la topographie, la seconde, l'erreur d'amplitude. Leur barre d'échelle est de 100 nm.

Les spectres présentés sur la figure 2.17, montrent que la photoluminescence des boîtes quantiques en sommet de pointe est exaltée d'un facteur 4. Or sur les simulations FDTD, un facteur 2 seulement

a été trouvé. Essayons d'expliquer cette différence en montrant que c'est bien la focalisation dans la pointe qui augmente l'excitation de l'objet se trouvant à son extrémité. Le montage dit par épifluorescence collecte le signal par réflexion. Le facteur 4 peut alors s'expliquer si, comme dans le cas d'une lentille standard, les lentilles axicon fonctionnent identiquement dans les deux sens, c'est-à-dire génèrent des faisceaux de Bessel quelque soit le sens de propagation de la lumière. Les simulations FDTD présentées figure 2.18 démontrent cet effet : la même simulation est réalisée en inversant juste le sens de propagation de la lumière à travers la lentille, la lumière arrivant dans un cas par la base de la lentille, et dans l'autre cas, par son sommet. On constate que quelque soit le sens, le faisceau de Bessel est généré. Ce qui signifie que dans le cas de la mesure en épifluorescence, le signal est exalté d'un facteur 2 lors de l'excitation, et d'un facteur 2 lors de la collection, ceci explique le facteur 4 trouvé expérimentalement sur la figure 2.17.

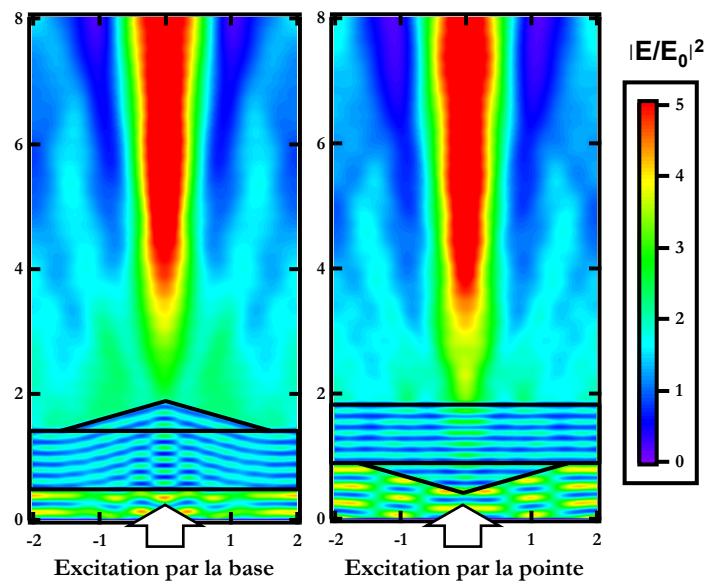


FIGURE 2.18 – Simulation FDTD d'une pointe d'angle d'ouverture de 150° . Image de l'intensité du champ électromagnétique. A gauche, l'excitation provient de la base de la pointe, à droite elle provient du sommet de la pointe. La génération de faisceau de Bessel a bien lieu dans les deux cas.

2.3.3 Redistribution de l'intensité du champ électromagnétique en champ lointain

L'effet de focalisation étant démontré par l'augmentation de luminescence des boîtes quantiques en sommet des micro-lentilles, il reste à démontrer qu'il y a un effet de redistribution de l'intensité de la photoluminescence selon le faisceau de Bessel généré par la lentille axicon. Pour cela, les mêmes structures sont utilisées, c'est à dire des pointes avec des boîtes quantiques greffées à leur sommet. Un montage a été développé (figure 2.19a) afin d'imager la lentille arrière de l'objectif ("back focal plane" en anglais). Ce type de microscopie, aussi appelé conoscopie, permet d'observer le plan angulaire et non le plan image et ainsi d'imager la redistribution angulaire de l'intensité du champ. Il s'agit de la transformée de Fourier de l'image réelle.

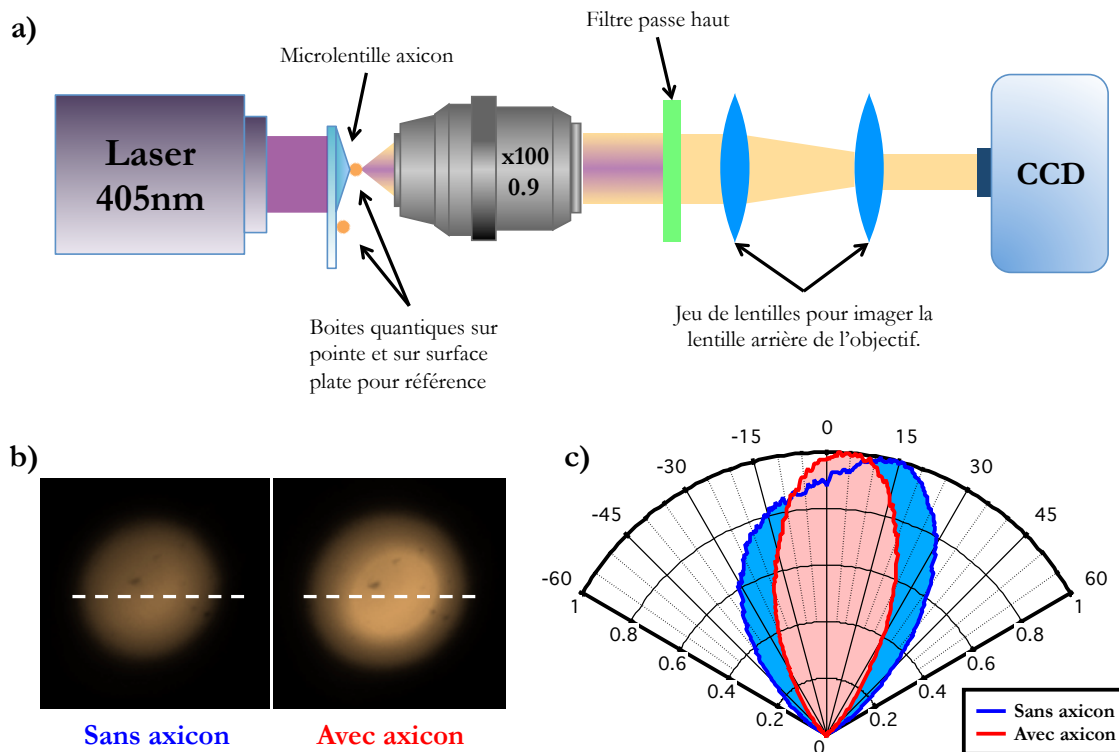


FIGURE 2.19 – a) Schéma du montage utilisé pour imager la lentille arrière de l'objectif. Une lentille est ajoutée après la lentille de tube afin de passer du plan image traditionnel à ce nouveau plan au niveau de la caméra CCD ("charge-coupled device"). b) Exemple de deux images obtenues, à gauche photoluminescence sur une zone sans pointe et à droite sur une zone avec des pointes (environ 600 pointes). Nous remarquons l'augmentation de l'intensité de la lumière au centre dans le deuxième cas. c) Profils normalisés des images obtenues, représentés en fonction de l'angle.

Nous obtenons ainsi la distribution de la lumière en fonction de l'angle d'émission (figure 2.19c). Le laser à 405 nm illumine l'échantillon. La lumière provenant de l'échantillon (laser à 405 nm et photoluminescence) est collectée à l'aide d'un objectif x100 d'ouverture numérique $N.A. = 0,9$, qui permet la collection à un angle maximum de 64° . Un filtre passe-haut supprime la source à 405 nm. Les boîtes quantiques choisies émettent à 590 nm. Des images sont prises sur une zone avec pointes (signal provenant d'environ 600 pointes), et sur une zone de référence, sans pointe. Nous pouvons voir figure 2.19b deux exemples d'images de la lentille arrière de l'objectif : celle de gauche correspond à la zone sans pointe, l'image de droite est celle avec pointes. Nous remarquons un cercle plus lumineux au centre de la zone avec pointes. Ce type d'imagerie permet de connaître la distribution angulaire du champ électromagnétique. En effet, le champ orthogonal à l'échantillon est imagé au centre de la lentille, alors que le champ provenant des grands angles est imagé sur ses bords. Les angles critiques correspondent aux angles maximaux donnés par l'ouverture numérique de l'objectif. Ici nous utilisons un objectif d'ouverture numérique 0,9, soit des angles de collection maximaux de 64° . En traçant un profil d'intensité provenant du signal lumineux contenu dans le plan correspondant à la lentille arrière de l'objectif, nous pouvons connaître la distribution angulaire du champ

provenant de l'échantillon. Les résultats sont présentés sur la figure 2.19c, où les deux courbes sont normalisées. La courbe bleue (référence sans pointe) est plus large que la rouge (avec pointes). Ceci signifie que l'intensité de l'émission des boîtes quantiques est redistribuée dans la direction de propagation du laser incident. La courbe bleue couvre en fait toute la zone de collection de l'objectif, soit 0,9 d'ouverture numérique, alors que la rouge donne une ouverture numérique de 0,6. Deux hypothèses peuvent être formulées ici afin d'expliquer cette redistribution angulaire :

- tout d'abord, les boîtes quantiques en sommet de pointe sont plus entourées d'air que lorsqu'elles sont posées sur une surface plane, dans le cas de micro-lentilles ayant un angle d'ouverture assez faible et pas de plateau au sommet. Or l'émission se fait majoritairement dans les milieux de plus fort indice [Sychugov et al., 2006]. Moins de verre signifie donc moins d'émission dans le substrat et plus dans l'air, d'où toujours cette diminution d'ouverture numérique.
- Ensuite, l'émission dans le substrat est réfléchi sur la face inférieure de la lamelle couvre objet. La réflexion prend donc le chemin "habituel", se focalise dans la pointe et suit une fonction de Bessel. S'agissant de réflexion et non d'émission, le phénomène de diminution n'est pas très marqué.

Ces deux hypothèses peuvent expliquer la redistribution angulaire de la photoluminescence des boîtes quantiques greffées en sommet de pointe. L'ouverture numérique de cette photoluminescence ainsi mesurée est de 0,6. Or les simulations FDTD prédisent une ouverture numérique de 0,33 à la longueur d'onde d'émission des boîtes quantiques. Premièrement, dans notre cas il ne s'agit pas de pointes uniques mais d'un grand nombre de pointes (environ 600 pointes). L'effet dû aux faisceaux de Bessel est probablement moyenné. Ensuite les émetteurs sont greffés au sommet des pointes, et non à la base. Nous imageons donc la photoluminescence, légèrement redistribuée spatialement selon les trois hypothèses données ci-dessus. Malgré cela, une redistribution de l'intensité du champ électromagnétique est visible, ce qui est, au moins qualitativement, en faveur des prédictions FDTD.

2.3.4 Imagerie 3D de la génération de faisceau de Bessel

Le fait que la photoluminescence des boîtes quantiques au sommet des pointes soit légèrement plus directionnelle avec pointe que sans pointe, ne prouve pas l'effet de la génération du faisceau de Bessel et de la propagation à grande distance. L'effet de focalisation est cependant présent et bien observé expérimentalement. Afin de prouver l'existence de la génération du faisceau de Bessel, une autre expérience s'avère nécessaire [Martin et al., 2012]. L'idée de base est simple (schéma du dispositif sur la figure 2.20a) : puisque la lumière forme un "cône" en sortie de pointe, nous pouvons sonder la taille et la forme du faisceau de lumière à différentes hauteurs et ainsi, par succession d'images, nous pouvons reconstruire en 3D le faisceau de Bessel. Cette technique s'appelle la tomographie. Un laser à 405 nm illumine la base de pointes nues et génère un faisceau de Bessel, similairement aux simulations FDTD, (figures 2.6, 2.4 et 2.5). Une lamelle de verre fonctionnalisée à l'aide de mercapto-silanes, sur laquelle sont greffées des boîtes quantiques émettant à 590 nm, sert de sonde. Elle est placée à la focale d'un objectif x40, d'ouverture numérique 0,75, corrigé pour travailler à travers une lamelle de verre de 170 μm d'épaisseur. Les boîtes quantiques sont orientées vers les pointes. Le couple - objectif/lamelle de boîtes quantiques - est fixé sur une platine de translation piezo-électrique (PIFOC

de chez Princeton Instruments), permettant des déplacements nanométriques. Un filtre passe-haut en sortie d'objectif permet de supprimer la raie du laser excitateur à 405 nm et de ne collecter que la photoluminescence issue des boîtes quantiques.

Nous ajoutons un premier chemin optique permettant de collecter le signal de photoluminescence, sur une pointe unique. Une fibre optique de diamètre de cœur de $62,5 \mu\text{m}$ est placée dans le plan image de la lentille de tube, afin d'être en confocalité avec la surface de l'échantillon. Elle se trouve sur une platine de translation XY permettant de déplacer la fibre sur ce plan image et de ne collecter qu'une partie du signal. Techniquement, la lentille de tube utilisée est de 150 mm de focale pour un objectif nécessitant une lentille initiale de 180 mm. Le grossissement est alors légèrement plus faible, soit $\times 33$ au lieu de $\times 40$. En conséquence, l'image du cœur de la fibre sur l'échantillon, à travers un tel grossissement mesure $1,9 \mu\text{m}$ de diamètre. Les pointes étant espacées d'environ $4 \mu\text{m}$, la collection peut se faire sur une pointe unique. La figure 2.20b nous présente deux spectres : l'un avec une pointe placée en dessous de la lamelle de boîtes quantiques, et l'autre sans pointe. Dans ce cas, la distance entre la lamelle sonde et les pointes est d'environ $3 \mu\text{m}$. Nous voyons clairement une exaltation de la luminescence d'un facteur 2,5 sur le graphique et le cliché inséré. La photographie présentée correspond à la soustraction de l'image de photoluminescence avec pointes par l'image de référence sans pointe : les points lumineux apparaissent aux endroits où il y a de l'exaltation, c'est-à-dire le sommet des pointes. La présence des micro-lentilles en dessous de la lamelle exalte la photoluminescence et confirme l'effet de redistribution de l'intensité de la lumière.

Il reste maintenant à imager le faisceau de Bessel. Un deuxième chemin optique est alors ajouté au montage. Il permet d'acquérir des images à l'aide d'une caméra CCD ("charge-coupled device"). Une image de la fluorescence de la lamelle sonde est alors capturée à différentes distances de la pointe, en s'éloignant de plus en plus. Typiquement, une image est prise tous les 100 nm. L'image 3D est reconstruite à l'aide du logiciel libre ImageJ [Rasband, 1997]. Les images prises à différentes hauteurs ainsi que la reconstruction 3D du faisceau sont présentées sur la figure 2.21. En a) nous montrons le faisceau après reconstruction 3D en utilisant les clichés pris à différentes hauteurs. Quelques-uns de ces clichés sont montrés à la droite de la figure 2.21a. Nous remarquons bien que le diamètre du signal de luminescence augmente au fur et à mesure que la sonde s'éloigne de la pointe. La figure 2.21b correspond à une simulation FDTD en 2D utilisant la même morphologie que celle de la pointe utilisée expérimentalement (largeur = $2,4 \mu\text{m}$ et hauteur = 300 nm, soit un angle d'ouverture de 152°). A première vue, les formes de faisceau simulée et mesurée expérimentalement sont similaires. Une coupe d'intensité à $X=0$ présentée figure 2.21c montre que l'exaltation expérimentale est légèrement plus faible que celle simulée, mais reste très proche. De plus, nous remarquons des modulations de l'intensité avec, par exemple, une baisse de l'intensité à $Z=6 \mu\text{m}$, visible à la fois sur la mesure et la simulation. La micro-tomographie permet donc d'imager le faisceau de Bessel généré par les micro-lentilles. Le faisceau de lumière est donc généré avec une faible ouverture numérique d'environ 0,33 (équation 2.3), ce qui permet de la collecter en champ lointain à l'aide de n'importe quel objectif. Nous utilisons un objectif $\times 100$ à 0,9 d'ouverture numérique, ainsi toute la lumière provenant de la pointe est collectée. Ceci augmente significativement le rapport signal-sur-bruit (augmentation de 3,7 dB mesurée expérimentalement).

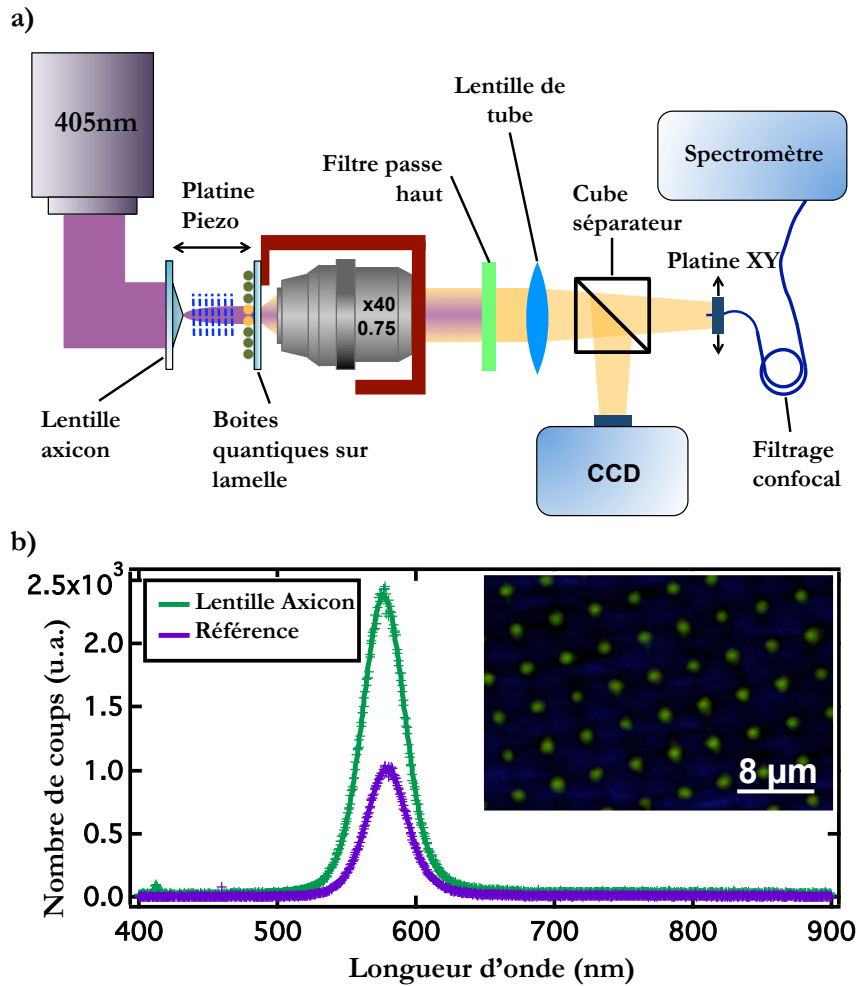


FIGURE 2.20 – a) Schéma du montage utilisé pour la reconstruction 3D du faisceau de Bessel, ainsi que pour la mesure de photoluminescence (PL) des boîtes quantiques. b) Spectres obtenus par la mesure de photoluminescence. Nous voyons une augmentation nette de la photoluminescence lorsqu'il y a une pointe en dessous de la sonde. En encart, la soustraction entre le signal de PL obtenu avec pointes par celui de référence sans pointe. Nous remarquons une exaltation visible de l'émission aux sommets des pointes.

2.4 Caractérisations optiques des nanoparticules en sommet de pointes

La forme, la taille, et l'intensité du faisceau de Bessel viennent d'être étudiées en détails. Il semble donc que la pointe, malgré sa base microscopique et son sommet nanométrique, permette la focalisation, comme démontré lors des expériences d'épifluorescence. L'exaltation au sommet est de l'ordre de 2,5. De plus, la génération du faisceau de Bessel, de faible ouverture numérique permet une collection plus facile en champ lointain, augmentant ainsi le rapport signal-sur-bruit, comme nous l'avons démontré lors des expériences de reconstruction 3D du faisceau. Le test ultime avant d'élaborer des capteurs plasmoniques ultra-sensibles, est de démontrer que la mesure d'extinction d'une nanoparticule unique en sommet de pointe est possible et est meilleure que lorsqu'il n'y a pas pointes.

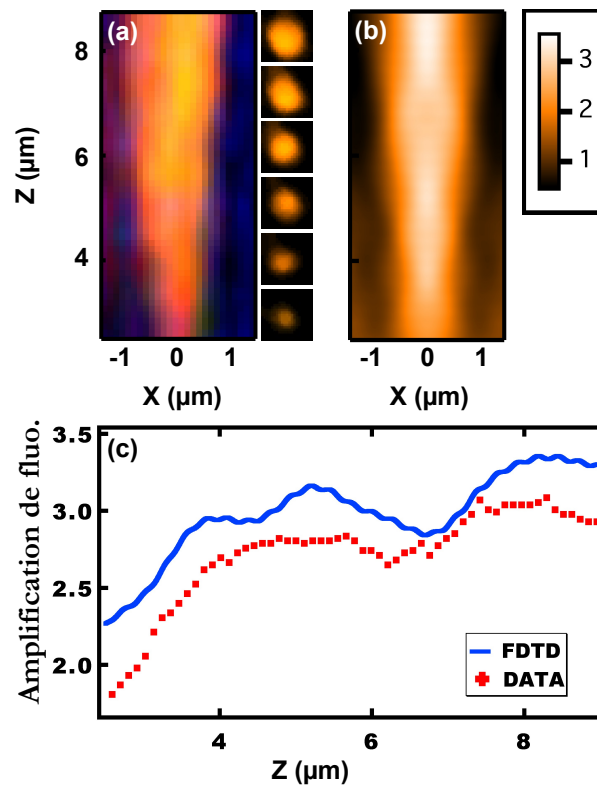


FIGURE 2.21 – a) Faisceau de Bessel reconstruit à l'aide des images de PL des Qdots prises à différentes hauteurs. A droite, nous pouvons voir des exemples d'images utilisées pour la reconstruction. b) Simulation FDTD 2D effectuée en utilisant le profil topographique de la pointe en question. c) Coupe à $X=0$ de l'exaltation du champ, soit l'exaltation de photoluminescence. Les valeurs expérimentales (Data) sont légèrement plus faibles que le calcul FDTD.

2.4.1 Spectroscopie d'extinction d'objets uniques

Pour cette expérience, des nanoparticules d'or de 40 nm de diamètre synthétisées au laboratoire sont greffées à l'aide d'amino-silanes sur une surface. Les nanoparticules sont synthétisées selon la méthode de Murphy [Jana et al., 2001]. Toutes les étapes décrites dans la partie 2.2 sont ensuite réalisées afin d'obtenir des micro-lentilles axicon avec des nanoparticules d'or de 40 nm au sommet. Le profil topographique, présenté figure 2.16, permet de différencier deux types de pointes : la pointe appelée "Tip 1", pointe nue qui servira de référence à la pointe appelée "Tip 2" qui a une nanoparticule de 40 nm greffée à son sommet. Une mesure d'extinction peut être réalisée sur cette pointe.

Rappelons que l'extinction est un coefficient défini par le rapport entre l'intensité d'une onde provenant d'un objet par une onde de référence. Lorsqu'une onde traverse cet objet, une partie est absorbée par la matière, et une autre est diffusée dans toutes les directions. Le coefficient d'extinction correspond donc à la modification de l'intensité lumineuse induite par l'objet, dans la direction incidente de l'onde initiale. Dans notre cas, le champ électrique provenant des pointes est redistribué spatialement. De plus, la collection se fait à l'aide d'un objectif d'ouverture numérique 0,9. Ces deux paramètres impliquent qu'une partie de la lumière diffusée est tout de même collectée. Il ne

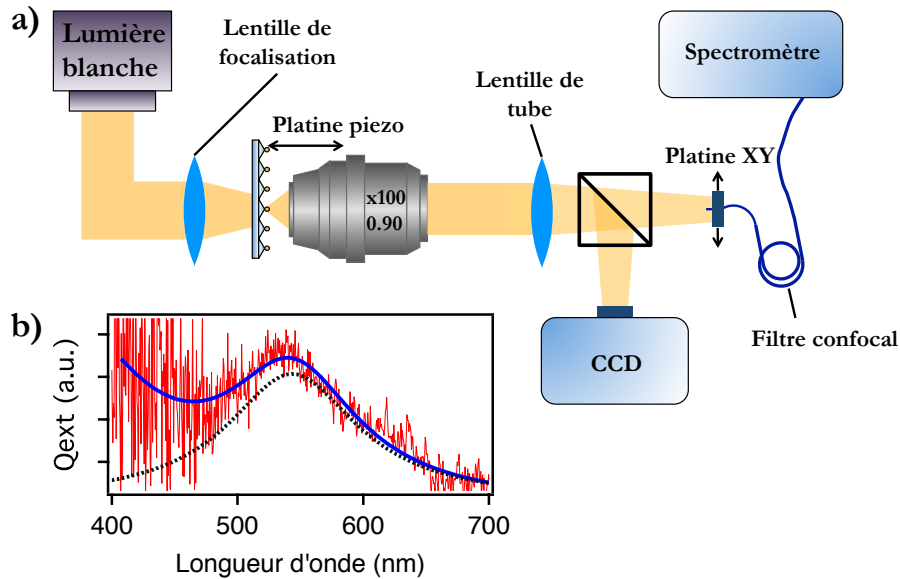


FIGURE 2.22 – a) Schéma du montage utilisé pour la collection du signal sur une pointe unique. b) Spectre d'extinction obtenu sur une nanoparticule de 40nm de diamètre en or, greffée au sommet d'une pointe. En rouge les data brutes, en bleu un ajustement prenant en compte l'absorption due à la résonance plasmon et aux transitions inter-bande de l'or, et en noir pointillés, la déconvolution du précédent ajustement ne montrant que l'absorption du plasmon.

s'agit donc pas d'extinction pure. Cependant, les nanoparticules utilisées dans nos expériences ont un diamètre inférieur à 50 nm, et diffusent donc très peu. En effet, nous pouvons voir sur la figure 2.23 que jusqu'à un diamètre de 50 nm, la diffusion est presque nulle, alors qu'à 50 nm, l'absorption est maximale. Nous sommes donc dans un cas d'une absorption presque pure ; le terme extinction est donc utilisable dans notre cas. Les courbes présentées sur la figure 2.23 sont obtenues à partir des coefficients d'absorption et de diffusion calculés par la théorie de Mie [Mie, 1908], à l'aide du logiciel libre MiePlot [Laven, 2008]. Le coefficient d'extinction "Q" est donc défini par l'équation suivante :

$$Q_{\text{extinction}} = -\log \left(\frac{I}{I_0 - b_{\text{grd}}} \right) \quad (2.8)$$

avec "I" l'intensité du signal, "I₀" l'intensité du signal de référence et "b_{grd}" (pour "background") l'intensité du bruit de fond. Le montage utilisé pour la collection du signal est présenté sur la figure 2.22a. Il s'agit d'un microscope développé au laboratoire pour cette application. Il est composé d'une source blanche collimatée de type halogène, légèrement focalisée à l'aide d'un doublet de lentilles d'ouverture numérique 0,25. Les pointes sont éclairées par la base afin d'utiliser l'effet de focalisation et de génération du faisceau de Bessel. Le signal est ensuite collecté à l'aide d'un objectif x100, d'ouverture numérique 0,9. Le faisceau est ensuite divisé en deux à l'aide d'une lame séparatrice 80/20, 80% étant dirigé vers le spectromètre, 20% vers une caméra CCD pour la visualisation. Au niveau du spectromètre, le signal est collecté à l'aide d'une fibre multimode de 62,5 μm de diamètre de cœur. Celle-ci est positionnée de façon à être confocale à l'échantillon. L'objectif fonctionne ici avec une

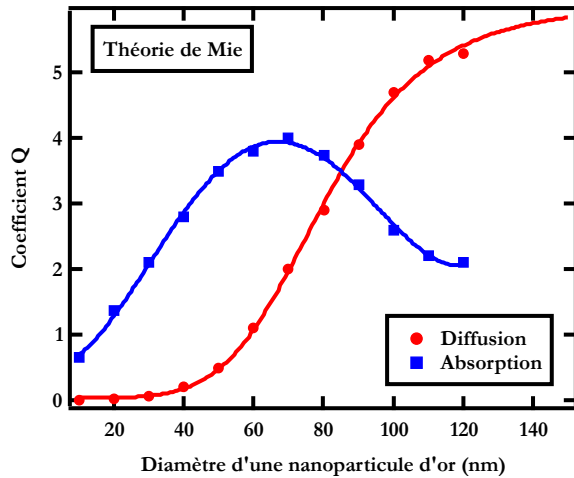


FIGURE 2.23 – Courbes représentant les coefficients d'absorption et de diffusion des nanoparticules d'or, en fonction de leur diamètre, calculés d'après la théorie de Mie [Mie, 1908], [Laven, 2008].

lentille de tube de 150 mm au lieu de 180 mm, le grossissement réel est donc de $\times 83$. L'image du cœur de la fibre sur l'échantillon mesure alors 750 nm de diamètre, ce qui permet de collecter le signal sur le sommet d'une seule pointe. Afin de positionner la fibre à l'endroit de collection souhaité, un faisceau émis par une diode laser est injecté dans la fibre par l'extrémité normalement reliée au spectromètre, créant ainsi une image du cœur de la fibre sur l'échantillon. Une platine XY permet de déplacer la zone d'illumination d'une pointe à l'autre. La figure 2.22b présente un spectre d'extinction d'une nanoparticule d'or unique de 40 nm de diamètre en or. Nous remarquons que le bruit est très faible au-dessus de 480 nm. Le rapport signal-sur-bruit (ou SNR pour "signal-to-noise ratio") peut être exprimé en décibel en fonction de I_{signal} l'intensité des résonances plasmon, et I_{bruit} l'intensité du bruit, par la relation suivante :

$$SNR_{\text{dB}} = 10 \cdot \log_{10} \left(\frac{I_{\text{signal}}}{I_{\text{bruit}}} \right)^2 = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{I_{\text{signal}}}{I_{\text{bruit}}} \right) \quad (2.9)$$

Expérimentalement, nous pouvons déterminer que le SNR passe d'une valeur de 2,4 dB, pour la mesure d'une nanoparticule sur une lamelle de verre, à 13,6 dB avec l'aide des micro-lentilles axicon (soit un SNR 3,7 fois plus grand). Rappelons qu'une augmentation de 3 dB correspond à un doublement du signal détecté. Les micro-lentilles offrent donc une très bonne alternative aux microscopes onéreux. En effet, nous pouvons directement comparer notre SNR avec les résultats de Sandoghdar et al. [Lindfors et al., 2004] qui ont un SNR presque identique (SNR = 13,3 dB). Cependant, l'instrumentation utilisée est plus lourde, avec un objectif à grande ouverture numérique, l'utilisation d'huile à indice, un éclairage par un supercontinuum, et enfin une caméra d'acquisition du signal refroidie par de l'azote liquide. En plus de l'augmentation du SNR, les micro-lentilles permettent de localiser très facilement les nano-objets, car elles sont séparées de 4 μm . Ceci est très souvent un problème pour ce type d'analyse, et les pointes offrent une solution rapide et peu coûteuse. L'identification des différents objets en haut des pointes peut être réalisé par imagerie AFM ou MEB. Dans le cas de l'imagerie MEB, un film d'aluminium de quelques nanomètres est évaporé à la surface de l'échantillon pour le rendre conducteur. Cette couche peut être facilement retirée par immersion dans une solution concentrée d'hydroxyde de potassium (KOH). Cette attaque chimique n'altère pas les struc-

tures qui restent en place comme nous pouvons le voir sur la figure 2.24. Il en est de même pour les spectres d'extinction des nanoparticules, qui restent identiques avant et après l'attaque au KOH.

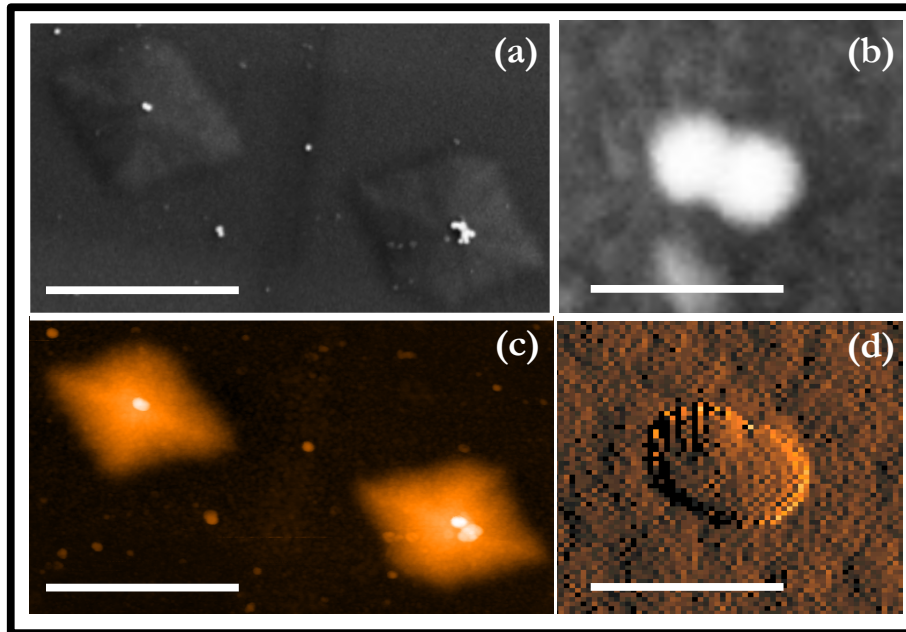


FIGURE 2.24 – Images de microscopie des mêmes points : a) et b) par MEB et c) et d) par AFM. Un film d'aluminium recouvre les pointes pour l'observation MEB, puis est retiré pour l'observation AFM. b) et d) sont des zooms du dimère (pointe de gauche). La barre d'échelle est de 100 nm sur les zoom et 2 μm sur les images de gauche. c) est une image de topographie et d) une image de l'erreur d'amplitude.

2.4.2 Synthèse de la fabrication et des caractérisations

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence la génération des faisceaux de Bessel en sortie de micro-lentilles axicon. Nous avons présenté une voie de fabrication de ces micro-lentilles sur de grandes zones en alliant la fonctionnalisation de surface afin de greffer un nano-objet en sommet de pointe, l'interférométrie et la gravure humide par un acide. Cette technique permet la fabrication d'environ un million de lentilles sur une grande surface. Leur morphologie a été caractérisée par imagerie AFM. L'effet de focalisation au sommet de la lentille a été démontré par la mesure de luminescence des boîtes quantiques en sommet de pointe, donnant une exaltation d'un facteur 4 en épi-fluorescence. Un effet de redistribution de la lumière a été observé en imageant la lentille arrière de l'objectif au-dessus des micro-lentilles, passant d'une ouverture numérique supérieure à 0,9 à 0,6. Puis, le faisceau a pu être directement imagé en utilisant une lame couverte de boîtes quantiques, et en l'éloignant de manière contrôlée des pointes. Les images à différentes hauteurs ont été capturées et utilisées pour reconstruire le faisceau de Bessel en 3D. Enfin, les pointes ont été utilisées en spectroscopie d'absorption pour la mesure d'extinction d'une nanoparticule unique d'or de 40 nm de diamètre. Nous avons observé un rapport signal-sur-bruit 3,7 fois meilleur en utilisant les

micro-lentilles.

Les pointes permettent donc la mesure des propriétés optiques (extinction, fluorescence...) de nano-structures uniques, sans développement d'une instrumentation lourde nécessitant l'utilisation d'un objectif et d'un condenseur à immersion, par exemple. De plus, les pointes permettent de séparer spatialement les structures, donnant accès à l'étude d'objets uniques sans soucis de positionnement. Les objets "uniques" en sommet de pointes peuvent aller jusqu'à des agrégats d'une dizaine de nanoparticules. L'étude de nano-objets métalliques uniques étant rendue possible, nous allons les utiliser comme capteurs plasmoniques pour la détection ultra-sensible de molécules. Cette étude détaillée fera l'objet du chapitre 3.

Détection ultra sensible de molécules à l'aide de micro-lentilles axicon

Analyser et détecter une molécule unique est aujourd'hui un enjeu important dans la compréhension et la découverte des maladies. Pourtant il est très souvent difficile de réaliser cette mesure à cause de l'intensité réduite du signal collecté émanant d'une très faible quantité de matière. Il a été démontré la possibilité d'augmenter le taux d'émission de molécules fluorescentes (Rhodamine 6G) d'un facteur 6,5 par la diminution du temps de vie en excitant simplement les molécules à travers des nano-trous d'un diamètre inférieur à 80 nm [Rigneault et al., 2005]. Plus ingénieux encore, l'emploi d'un dimère permet d'amplifier l'intensité du champ électromagnétique dans la faible zone entre les deux nanoparticules. Grâce à une "mise en boîte" ("antenna-in-box"), Wenger et al. sont parvenus à amplifier le signal de luminescence de molécules uniques par un facteur 10^3 et ont ainsi pu étudier les molécules individuellement [Van Hulst et al., 2013]. Dans notre cas, nous proposons une solution d'augmentation de l'excitation de nanoparticules individuelles afin d'améliorer la qualité du signal collecté et ainsi réduire la sensibilité à l'indice optique, ainsi qu'une amélioration de la collection. Nous montrons dans cette étude une très bonne sensibilité à une variation d'indice optique de $7 \cdot 10^{-7}$ RIU (pour refractive index unit) en utilisant un dimère d'or. Pour information, la plus basse sensibilité est toujours détenue par [Markov et al., 2002] avec une sensibilité à une variation d'indice optique de $7 \cdot 10^{-8}$ RIU.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les micro-lentilles axicon permettent d'étudier les propriétés optiques de nano-structures individuelles greffées à leur sommet. Dans ce chapitre, nous allons nous attarder sur l'étude de deux objets simples : une nanoparticule métallique individuelle (un monomère); et un couple de deux nanoparticules au contact : un dimère. Nous allons étudier leur sensibilité aux changements d'indice optique afin d'évaluer leurs capacités de détection et ainsi les utiliser potentiellement en tant que capteurs plasmoniques. La molécule choisie pour les tests de détection est la pyridine. Dans un premier temps, nous tenterons de comprendre le type d'interaction existant entre la pyridine et les nano-structures. Nous calculerons ensuite les différents paramètres

caractérisant les capteurs plasmoniques et les appliquerons à nos deux structures. Nous étudierons la sensibilité à l'indice optique, la figure de mérite et enfin le facteur de Purcell incluant les volumes modaux. Finalement, nous utiliserons les calculs numériques FDTD afin de déterminer le nombre de molécules sondées en limite de détection.

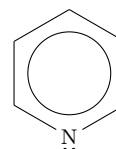
Nous allons considérer tout d'abord la molécule de pyridine avec ses propriétés particulières, et expliquer ce choix de molécule test.

Sommaire

3.1	Choix de la molécule d'étude	72
3.2	Capteurs ultra-sensibles	74
3.2.1	Calcul des concentrations de pyridine	76
3.2.2	Spectroscopie d'extinction d'objets uniques et modélisations DDA	80
3.2.3	Détection de pyridine sur des nano-objets uniques	82
3.2.4	Différence d'affinité avant et après le dépôt d'une monocouche de pyridine	85
3.2.5	Spécifications des capteurs plasmoniques	88
3.2.6	Estimation de nombre de molécules par des calculs de FDTD	97
3.3	Conclusion générale sur la détection	101

3.1 Choix de la molécule d'étude

Voici la représentation topologique normalisée de la molécule de pyridine :



Comme évoqué précédemment, cette molécule, pourtant simple, possède des propriétés particulières. Tout d'abord, il s'agit d'une molécule de très petites dimensions ($0,025 \text{ nm}^3$) constituée de seulement onze atomes. Dès lors, nous pouvons nous poser la question de l'utilité de si petites molécules pour des tests de détection : à l'aide de ces petites molécules, nous allons pouvoir sonder optiquement ce qui se passe lorsque quelques unités se greffent sur nos capteurs. La gamme d'étude va de quelques zeptogrammes (10^{-21} g) de molécules sur le capteur à quelques femtogrammes (10^{-15} g) à saturation. Nous verrons par la suite que cela nous permet de discrétiser deux valeurs différentes de la constante d'adsorption de Langmuir. Ce paramètre, noté "k", décrit l'affinité entre une molécule et une surface ; plus sa valeur est grande, plus la quantité de molécules pouvant s'adsorber sur la surface est grande. Rappelons que la plupart des tests de détections avec des capteurs plasmoniques sont réalisés à l'aide de protéines, comme la streptavidine, ou avec des brins d'ADN de très grande masse.

La streptavidine est une protéine souvent utilisée en biologie du fait de son importante affinité avec la biotine, l'une des plus fortes interactions non-covalente protéine-ligand qui existe dans la nature. La biotine, aussi appelée vitamine B₇ ou B₈ selon les pays, est une coenzyme participant au métabolisme des glucides et

acides gras. Sur le plan physique, la biotine trouve son intérêt majeur grâce à sa fonction acide carboxylique (COOH) facilement substituable permettant de la greffer sur des nanoparticules par exemple. La biotine est une molécule très intéressante car elle sert de récepteur (image de la serrure) à la streptavidine (image de la clé) en étant greffée sur une nanoparticule. Outre ces avantages, les problèmes majeurs de l'utilisation de ce type de protéines ou de brins d'ADN, sont leur taille et leur masse. En effet, la streptavidine présente une masse de 52,8 kDa (Da pour Dalton), et les brins d'ADN couramment utilisés ont une masse de 10 kDa à 150 kDa (un nucléotide seul pèse déjà 330 Da). Pour rappel, un dalton (ou encore unité de masse atomique "u") correspond à un douzième de la masse de l'atome de carbone ($1,660538921 \cdot 10^{-27}$ kg, valeur définie par le CODATA en 2010), soit 0,00166 zg (zg pour zeptogramme). Le Dalton est environ la masse de l'atome d'hydrogène qui pèse alors 1,008 Da. La pyridine a, quant à elle, une masse de 0,131 zg ou 79 Da, soit cent fois moins que le plus petit brin d'ADN utilisé pour les capteurs plasmoniques, et plus de six cent fois moins qu'une seule molécule de streptavidine. La pyridine permet donc de tester la sensibilité des capteurs plasmoniques avec très peu de matière.

Ensuite la pyridine est techniquement une molécule "2D", c'est à dire que tous ses atomes sont situés dans un même plan. Nous approximations donc qu'elle peut se représenter par un cuboïde carré de base 0,5 nm par 0,5 nm et de 0,1 nm d'épaisseur, même si un simple calcul de densité de la pyridine liquide nous donne une représentation cubique de base 0,5 nm. Cette approximation à 0,1 nm nous permet de ne pas surestimer nos résultats, car la pyridine cristalline peut être plus dense que la pyridine liquide. Nous nous plaçons ainsi dans le cas le plus défavorable. Cette configuration permet aux molécules de s'organiser les unes à coté des autres avec un maximum de densité. Cette organisation naturelle des molécules à occuper le minimum d'espace, leur permet de se comporter comme une mono-couche d'indice optique défini, autour de la nanoparticule. Cet indice a été déterminé pour de la pyridine liquide à $n = 1,507$ (indice de réfraction de la pyridine à 589,3 nm) [Marcus, 1998]. Une fois cristallisée, il est possible que son indice augmente légèrement [You et al., 2008]. Cette couche est alors très facile à simuler numériquement, comme nous le verrons par la suite. Il est également simple de connaître le nombre de molécules utilisées pour faire une mono-couche dense du fait de l'arrangement de la pyridine en feuillets, que nous décrivons par la suite.

Enfin, la pyridine est une molécule aromatique possédant un atome d'azote. Cette particularité fait d'elle une molécule très polarisée. En effet, l'azote est très électronégatif, ce qui lui permet d'attirer fortement les électrons. Son électronégativité est de 3,04 sur l'échelle de Pauling [Pauling, 1932], échelle allant de 0,7 pour le Francium à 3,98 pour le Fluor. C'est le quatrième élément le plus électronégatif (Fluor, Oxygène, Chlore, Azote...). La figure 3.1 présente les deux types de configurations possibles pour l'atome d'azote : une protonation par un ion oxonium, lui donnant une charge positive, et l'effet mésomère, lui donnant une charge négative. Comme évoqué précédemment, l'azote est très électronégatif. Il est donc plus stable lorsqu'il porte une charge négative que lorsqu'il porte une charge positive. Le premier cas de la figure 3.1 est donc très peu probable. De plus, afin d'éviter une quelconque protonation, la pyridine n'est pas diluée dans de l'eau mais dans de l'isopropanol, ayant une concentration d'ions oxonium très faible, d'environ 10^{-10} mol.L⁻¹. Le deuxième cas de la figure 3.1 est majoritairement présent. Nous montrons sur cette figure les différentes mésoméries possibles et la localisation des charges. Les formes intermédiaires n'ont pas toutes la même stabilité. La substitution électrophile aromatique s'effectue préférentiellement sur la liaison 3, car générant une charge positive en position opposée de la charge négative générée sur l'azote. Cette forme est la plus stable, donc la plus probable. La charge négative de l'azote, géométriquement opposée à une charge positive est très utile.

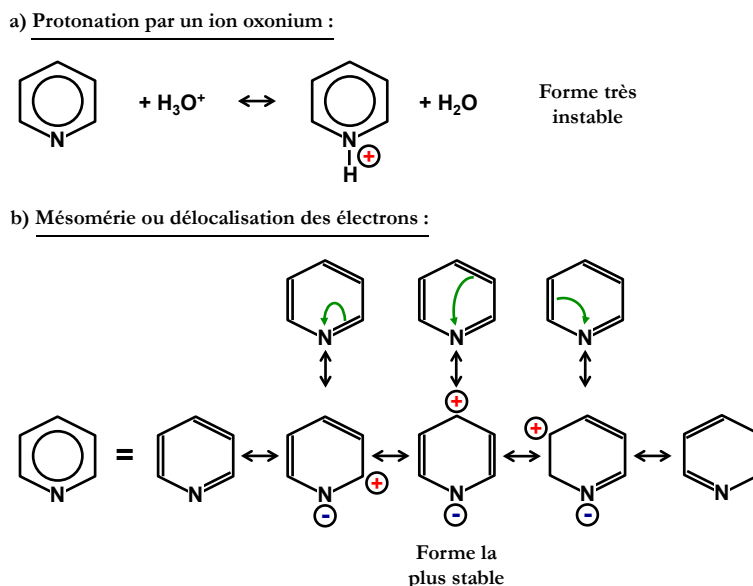


FIGURE 3.1 – a) Première configuration avec une charge positive sur l’azote due à sa protonation par un ion oxonium. b) Deuxième configuration avec une charge négative sur l’azote due à la délocalisation des électrons du cycle aromatique. Les différentes mésoméries possibles sont présentées.

La pyridine est donc une molécule simple de par sa forme et facilement modélisable optiquement de par son arrangement en feuillet sur l’or. Sa masse est de 0,131 zg ce qui en fait une bonne candidate pour la détection et la mesure de la sensibilité des capteurs. Ses effets mésomères lui permettent de se comporter comme un dipôle électrique, avec deux charges en opposition, d’où l’arrangement en feuillet. Ces charges électriques permettent à la molécule d’être attirée par une charge électrique opposée.

L’orientation de la pyridine lors de son adsorption (phénomène par lequel des atomes ou molécules se fixent à des surfaces solides) sur la surface des nanoparticules dépend du potentiel de la surface considérée [Stolberg et al., 1986] [Lipkowski et al., 1994]. Si la surface est chargée positivement, comme dans le cas général des nanoparticules métalliques, la pyridine s’arrange verticalement et se lie à la surface grâce à la paire d’électrons libres de l’azote [Gandubert and Lennox, 2005]. Nous supposons donc un arrangement compact de la pyridine, l’atome d’azote orienté vers la surface d’or comme présenté sur la figure 3.2.

3.2 Capteurs ultra-sensibles

La façon dont la pyridine s’adsorbe et s’organise sur la surface des nanoparticules d’or est complexe. En effet, nous avons vu que la délocalisation des électrons du cycle aromatique de la pyridine [Bilić et al., 2002] engendre des charges électriques sur la molécule par les effets mésomères (figure 3.1). De plus l’électronégativité de l’atome d’azote du groupe aromatique tend à donner une charge négative à cet atome. Or les molécules chargées sont attirées à la surface des nano-structures d’or grâce aux forces de Coulomb "F" définies selon l’équation suivante :

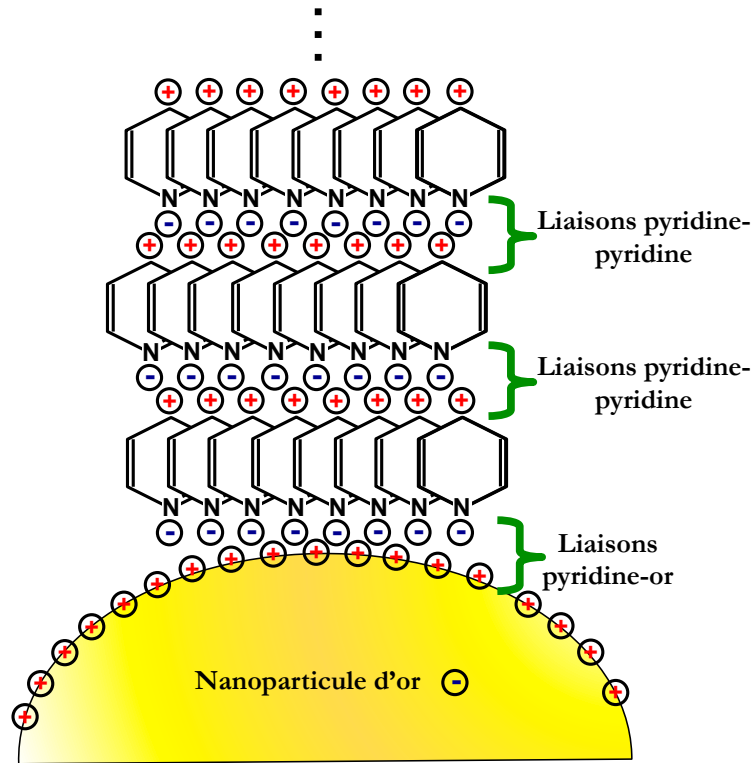


FIGURE 3.2 – Schéma présentant le positionnement théorique de la pyridine sur la surface d'or dans l'isopropanol puis dans l'air après séchage. Nous utilisons la forme la plus stable de la pyridine, soit une charge négative sur l'azote et une charge positive en opposition. Deux types de liaisons peuvent être déduites : la liaison de la pyridine sur la nanoparticule d'or et la liaison de la pyridine sur une autre pyridine.

$$|F| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_1 q_2|}{r^2} \quad (3.1)$$

Avec q_1 la charge électrique d'une molécule et q_2 celle d'une surface à une distance r [Israelachvili, 2011]. Nous allons à présent tenter de décrire ce qui se passe précisément d'un point de vue spectroscopique lors de l'adsorption de la pyridine sur l'or. Nous caractérisons un capteur changeant de couleur avec des molécules environnantes et sa couleur nous renseigne sur la quantité de molécules détectées.

Pour cela, nous réalisons des spectres d'extinction de micro-lentilles uniques avec des nanoparticules greffées à leur sommet. Les spectres sont obtenus à l'aide du dispositif schématisé sur la figure 3.3. Le but est de mesurer la longueur d'onde de la résonance plasmon des structures en sommet de pointes, en fonction de la quantité de molécules déposées sur elles. La méthode d'acquisition des spectres est la suivante : un spectre est collecté, puis une goutte de $10 \mu\text{L}$ de pyridine diluée dans de l'isopropanol est déposée sur l'échantillon. L'isopropanol s'évapore pendant que la pyridine s'adsorbe sur les nano-structures. La méthode de dépôt est schématisée sur la figure 3.4. Un nouveau spectre est ensuite collecté, puis une nouvelle goutte de pyridine plus concentrée est déposée. Et nous réitérons, étape par étape, spectre puis dépôt.

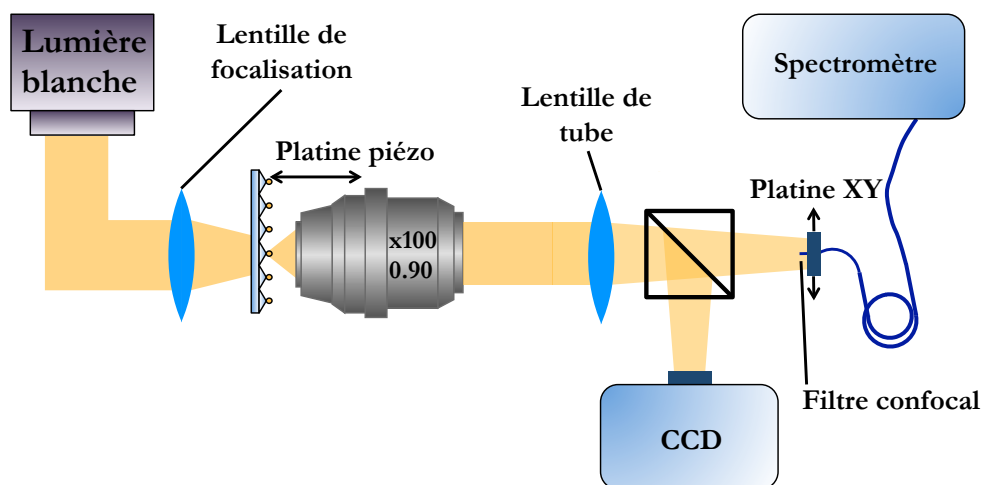


FIGURE 3.3 – Schéma du dispositif de mesure de l'extinction de nanoparticules sur des pointes. Le filtrage confocal permet de ne collecter que le signal provenant d'une seule micro-lentille.

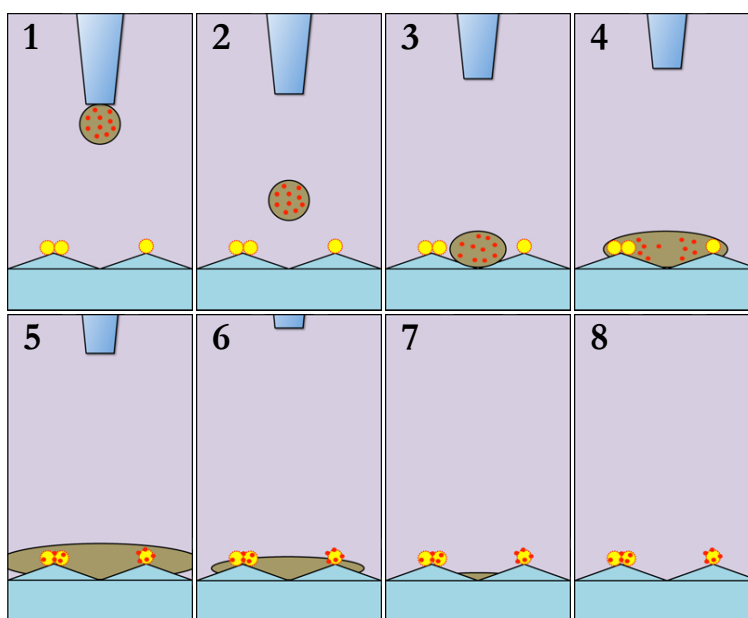


FIGURE 3.4 – Schémas représentant le dépôt d'une goutte de pyridine sur les structures et l'adsorption des molécules sur les surfaces d'or.

3.2.1 Calcul des concentrations de pyridine

Couramment la surface des nanoparticules d'or (ou d'un autre métal) s'oxyde légèrement créant ainsi des ions Au^+ . Une charge opposée est donc déplacée du nuage d'électrons libres du métal, afin d'équilibrer la charge des ions de surface. Ces phénomènes sont réversibles et alternatifs, donnant lieu à un certain équilibre. Des contre-ions s'adsorbent alors sur cette surface chargée. A partir de cette couche, le potentiel décroît linéairement. Trois couches de charges fixes, alternativement positives puis négatives et enfin positives se succèdent afin de former la couche de Stern (modèle à trois couches [Schoch et al., 2008]), comme schématisée sur la figure 3.5. Ces charges fixes vont pouvoir attirer d'autres charges environnantes. Dans notre cas il s'agit de

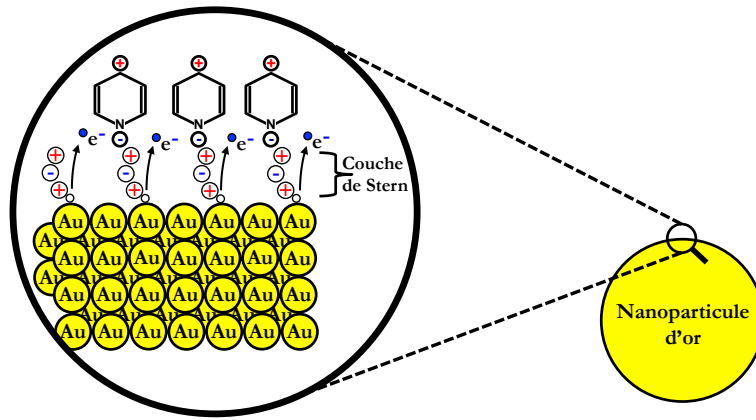


FIGURE 3.5 – Schéma des échanges électroniques de surface créant la couche de Stern.

charges négatives, comme celles du citrate de sodium lors de la synthèse des nanoparticules selon la méthode de Murphy [Jana et al., 2001], ou celles de la pyridine lors de nos essais de capteurs.

Le citrate de sodium ayant servi à la stabilisation des nanoparticules lors de leur fabrication, adsorbé sur la surface, désorbe en présence de pyridine pour lui laisser sa place [Larson et al., 1997]. Nous ne sommes donc pas gêné par le citrate de sodium qui pourrait prendre la place de la pyridine et masquer la surface des nanoparticules, dans le cas de l'utilisation de nanoparticules stabilisées par le-dit citrate.

Nous avons montré sur la figure 3.2 le positionnement le plus probable de la pyridine sur les nanoparticules d'or par empilement dense. Lorsque le nombre de molécules de pyridine augmente, une couche d'indice se forme autour de la nanoparticule d'or, modifiant l'indice effectif et décalant ainsi la position de sa résonance plasmon. L'indice optique effectif initial est $n = 1,23$ correspondant à un environnement composé d'air et de verre. Cette valeur a été déterminée par des simulations FDTD. Lorsque des molécules de pyridine sont ajoutées, l'indice optique effectif augmente jusqu'à atteindre l'indice de la pyridine à saturation, c'est à dire lorsque tout le volume correspondant au champ proche est rempli de molécules. En Annexe B nous déterminons le nombre maximum de molécules " Nb_{\max} " nécessaires afin de remplir tout le volume du champ proche des nanoparticules en molécules de pyridine. Nous trouvons $Nb_{\max \text{ monomère}} = 2,0 \cdot 10^7$ et $Nb_{\max \text{ dimère}} = 2,4 \cdot 10^7$. L'indice effectif autour des nano-structures peut être calculé en fonction de la quantité de molécules " Nb " présente selon l'équation 3.2. Les résultats sont présentés sur la figure 3.6. Grâce à ces courbes, nous sommes en mesure de déterminer la sensibilité des capteurs plasmoniques. En effet, si par exemple un capteur détecte 10 molécules, cela correspond à une variation d'indice de $1 \cdot 10^{-7}$, 100 molécules à une variation de $1 \cdot 10^{-6}$, 1000 molécules à une variation de $1 \cdot 10^{-5}$, etc...

$$n_{\text{effectif}} = \frac{Nb}{Nb_{\max}} \cdot n_{\text{pyridine}} + \left(1 - \frac{Nb}{Nb_{\max}}\right) \cdot n_{\text{initial}} \quad (3.2)$$

Nous avons défini empiriquement une relation reliant la concentration "[Pyr]" d'une goutte de solution déposée sur l'échantillon, et le nombre de molécules s'adsorbant sur une nanoparticule (noté " $Nb_{\text{adsorbées}}$ "). Cette relation nous permet d'approximer le nombre de molécules qui s'adsorbent sur une nanoparticule se trouvant en sommet d'une pointe, et ainsi de définir une gamme de concentration pour les essais. La relation est donnée par la formule suivante :

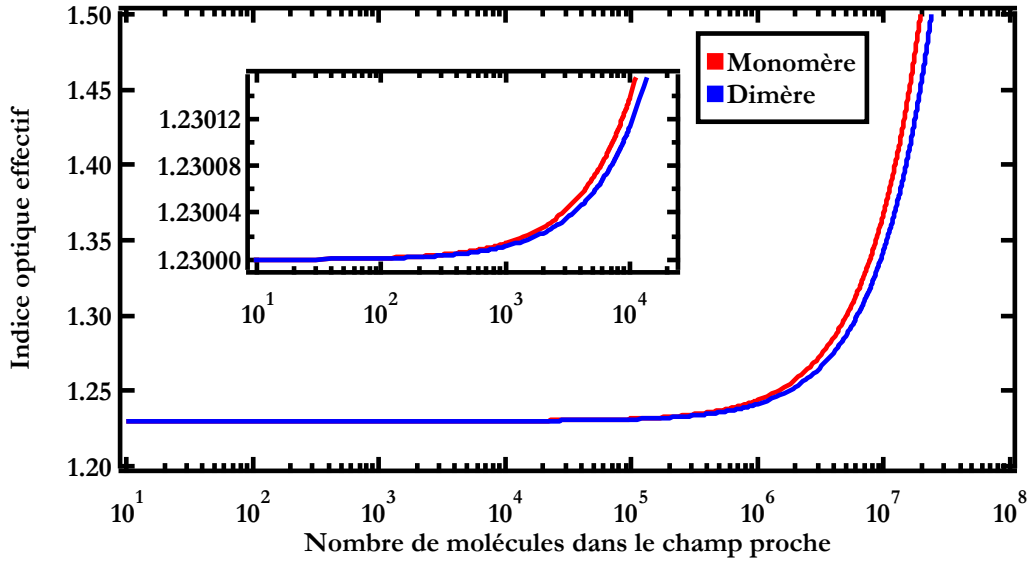


FIGURE 3.6 – Courbes représentant l'indice optique effectif autour des nano-structures en fonction du nombre "Nb" de molécules de pyridine présente dans le champ proche selon l'équation 3.2. En insert, un zoom sur les faibles quantités de molécules.

$$Nb_{\text{adsorbées}} = \left(\frac{m}{V_{\text{goutte}} \cdot Na} \cdot \frac{1}{[Pyr]} \right)^{-1} \quad (3.3)$$

Avec "m" un coefficient empirique mesuré expérimentalement $m = 3125$, " V_{goutte} " le volume de la goutte de solution déposée, ici $10 \mu\text{L}$ et "Na" le nombre d'Avogadro. En utilisant cette relation, nous pouvons estimer les concentrations nécessaires pour détecter une molécule unique, une mono-couche ou encore pour saturer le champ proche.

Dans le cas d'une nanoparticule de 50 nm de diamètre, le nombre de molécules nécessaires pour remplir une couche de 25 nm d'épaisseur (longueur de décroissance du champ proche) est d'environ $2 \cdot 10^7$. Cette valeur est obtenue en calculant à chaque couche de pyridine, la surface de la particule - corrigée avec un substrat - divisée par la surface de l'empreinte d'une molécule de pyridine. Les détails de ces calculs sont présentés en annexe B. Nous calculons également la concentration nécessaire pour recouvrir la nanoparticule avec une seule couche de pyridine, ainsi que pour 1 molécule unique. Tous les calculs sont rassemblés dans le tableau 3.1.

D'après le tableau 3.1, pour espérer avoir une molécule unique sur la nanoparticule d'or de 50 nm de diamètre, il ne faut pas dépasser une concentration de $5 \cdot 10^{-16} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui correspond à une très forte dilution. La première couche devrait être remplie avec une concentration de $1 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$. Enfin, pour saturer, c'est à dire complètement remplir son champ proche (environ 25 nm de la particule [Deeb et al., 2013]), une concentration de $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ est nécessaire. Les expériences de détection commencent par conséquent avec une concentration de $1 \cdot 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$ afin d'avoir théoriquement moins de deux molécules sur la nanoparticule unique ou sur le dimère, et se terminent à $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ afin de visualiser le palier de saturation [Haes et al., 2005]. Précisons que les concentrations calculées à l'aide de la relation empirique 3.3 sont don-

	A Saturation	Monocouche	Molécule unique
Épaisseur (nm)	25	0.5	
Nb molécules	$2 \cdot 10^7$	232000	1
[Pyr] (mol.L ⁻¹)	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-16}$

TABLEAU 3.1 – Estimation de la concentration de pyridine nécessaire afin d’avoir un nombre connu de molécules sur une nanoparticule d’or de 50 nm de diamètre. Les calculs sont effectués en utilisant l’équation 3.3.

nées pour une goutte unique déposée sur les capteurs, et non pour une succession de gouttes de concentration croissante. En effet, la quantité de molécules adsorbées correspond à la somme des molécules adsorbées lors de chaque dépôt de goutte. Les nombres réels de molécules cumulées sur les nanostructures sont données dans le tableau 3.2 en prenant en compte le nombre de molécules adsorbées aux gouttes des concentrations précédentes.

[Pyridine] (mol.L ⁻¹)	10^{-15}	$5 \cdot 10^{-15}$	10^{-14}	$5 \cdot 10^{-14}$	10^{-13}	$5 \cdot 10^{-13}$	10^{-12}	$5 \cdot 10^{-12}$
Nb molécules total	2	12	31	127	320	$1,3 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^3$	$13 \cdot 10^3$
[Pyridine] (mol.L ⁻¹)	10^{-11}	$5 \cdot 10^{-11}$	10^{-10}	$5 \cdot 10^{-10}$	10^{-9}	$5 \cdot 10^{-9}$	10^{-8}	10^{-7}
Nb molécules total	$32 \cdot 10^3$	$128 \cdot 10^3$	$321 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^6$	$13 \cdot 10^6$	$32 \cdot 10^6$	$321 \cdot 10^6$

TABLEAU 3.2 – Nombre de molécules estimées par pointe en fonction de la concentration de pyridine ajoutée. Les valeurs sont incrémentées et représentent la somme totale des molécules déposées.

La distance de 25 nm pour la saturation du champ proche dont nous avons déjà parlé précédemment, est vérifiée à l’aide de simulations FDTD. Des calculs de spectres d’absorption d’une nanoparticule d’or de 50 nm de diamètre sont réalisés, avec différentes épaisseurs de coquilles d’indice 1,507 (indice optique de la pyridine [Marcus, 1998]) correspondant à la pyridine cristallisée sur la surface d’or. Nous observons une valeur constante de la position de la résonance plasmon au-delà de 25 nm de coque, montrant que le champ proche ne se propage pas au-delà. Cette distance de 25 nm pour une particule de 50 nm de diamètre a été confirmée expérimentalement par imagerie photochimique du champ proche [Deeb et al., 2013]. Au-delà de cette valeur, la position de la résonance plasmon ne varie plus de façon significative et nous observons un palier. L’intensité du champ proche est alors trop faible pour être sensible à l’indice de réfraction, comme nous l’avons calculé sur la figure 1.11.

Nous sommes maintenant en mesure de connaître le nombre total de molécules qui se déposent et s’adsorbent sur les nanoparticules à chaque goutte déposée de pyridine en solution. Grâce à cette information importante, nous pouvons maintenant étudier le potentiel de détection des nano-structures individuelles au sommet des pointes. Mais dans un premier temps, nous allons étudier par spectroscopie d’extinction les résonances plasmons de ces différentes structures afin de les modéliser.

3.2.2 Spectroscopie d'extinction d'objets uniques et modélisations DDA

Le montage utilisé pour réaliser les spectres est le montage présenté sur la figure 3.3. Ce montage permet de collecter le signal provenant d'une pointe unique, donc d'une nano-structure isolée. Nous présentons quelques spectres (figure 3.7) obtenus sur quatre pointes classiques.

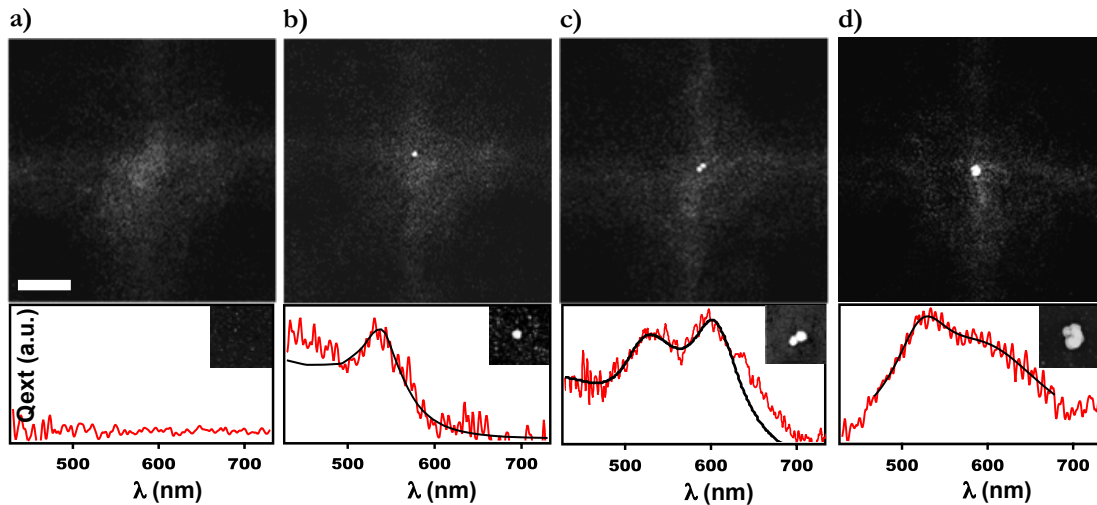


FIGURE 3.7 – Images MEB de micro-lentilles axicon avec des nano-structures d'or au sommet et le spectre d'extinction correspondant. La barre d'échelle mesure $1 \mu\text{m}$. a) Pointe nue, servant de référence. b) Pointe avec une nanoparticule d'or de 40 nm de diamètre à son sommet. Le spectre d'extinction est superposé à un calcul d'extinction obtenue par la théorie de Mie. c) Pointe surmontée d'un dimère constitué de deux nanoparticules d'or de 40 nm de diamètre accolées à son sommet. Le spectre est superposé à un calcul obtenu par la méthode DDA ("discret dipole approximation") de deux particules de 40 nm avec un espacement de 0,7 nm entre les deux. d) Pointe avec un amas de nanoparticules à son sommet. Le spectre est ajusté par une régression de type moyenne.

La première est une pointe nue qui servira de référence. En effet, pour calculer une extinction selon l'équation 2.8, nous avons besoin d'une référence I_0 , correspondant au signal de la lumière traversant une pointe nue. Le deuxième spectre correspond à une nanoparticule unique de 40 nm de diamètre sur lequel est superposé la courbe d'un spectre d'extinction (en noir) calculé par la théorie de Mie [Mie, 1908] pour une nanoparticule de 40 nm dans un milieu d'indice $n=1,23$, correspondant à l'indice effectif au sommet de la pointe, quasi-moitié verre ($n=1,5$) - air ($n=1$). La troisième image montre une pointe surmontée d'un dimère (deux sphères de 40 nm de diamètre). Le spectre obtenu montre deux résonances particulières : une première vers 530 nm correspondant à l'extinction du mode de particules individuelles, et la seconde vers 600 nm correspondant à l'extinction du mode de couplage des deux sphères. Étant illuminé en lumière non polarisée, les deux modes sont excités et apparaissent sur le spectre. Pour déconvoluer l'un de l'autre, nous pouvons éclairer en lumière polarisée. En polarisant perpendiculairement à l'axe du dimère, nous n'excitons que le mode à 530 nm, et inversement en polarisant parallèlement au dimère, nous n'excitons que le mode de couplage à 600 nm. La courbe noire superposée sur le spectre est le spectre d'extinction d'un dimère composé de deux sphères de 40 nm de diamètre espacées de 0,7 nm (distance interparticulaire ou "gap" en anglais), obtenue cette fois par DDA (figure 3.8). La quatrième image montre un amas de nanoparticules, dont quatre sont dénombrables. Le spectre

correspondant est très large et ne montre pas de résonance particulière mais un ensemble de résonances. La courbe noire superposée au spectre est obtenue par la moyenne du spectre d'origine et aucun modèle particulier n'est utilisé. Cette dernière structure ne sera pas utilisée pour la détection car, comme nous le verrons dans la section 3.2.5, le facteur de qualité du pic de résonance (défini par le ratio entre la longueur d'onde de la résonance plasmon sur la largeur de la résonance plasmon à mi-hauteur) est un facteur très important. Dans ce dernier cas, celui-ci s'avère trop faible (inférieur à 4) pour être pris en considération.

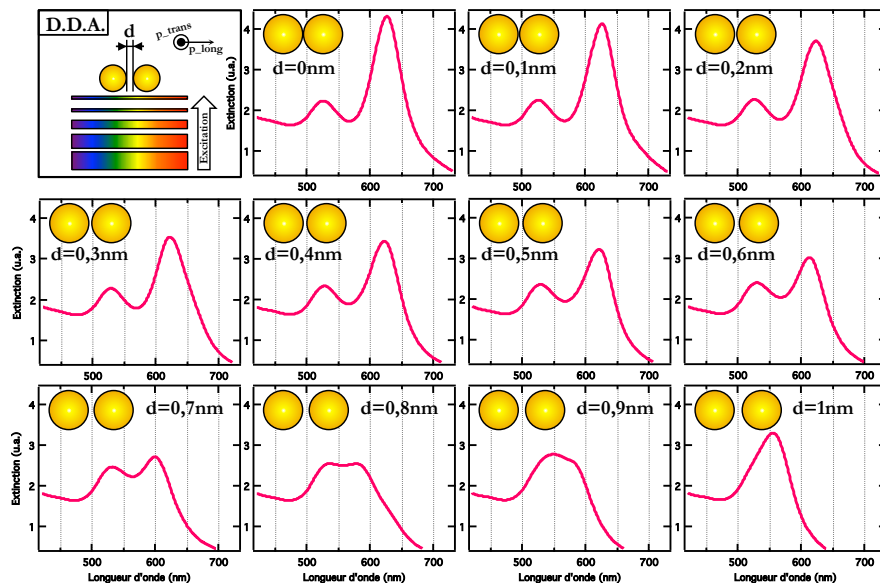


FIGURE 3.8 – Spectres d'extinction obtenus par calcul DDA d'un dimère composé de deux nano-sphères d'or de 40 nm de diamètre, dont la distance de gap "d" varie de 0 nm (sphères au contact) à 1 nm. Nous voyons le mode de couplage (à l'origine vers 620 nm) disparaître avec l'augmentation de la distance entre les sphères, pour ne laisser que le mode des particules isolées.

Afin de connaître l'espacement entre les deux sphères (car cette distance est inférieure à la résolution du MEB), plusieurs calculs sont effectués par DDA. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 3.8. Le calcul est effectué sur deux sphères d'or de 40 nm de diamètre. L'espace entre ces sphères varie de 0 nm pour deux sphères en contact, à 1 nm. Le but est de déterminer, à l'aide de simulations numériques, la distance entre les deux nanoparticules formant le dimère. Les calculs sont effectués avec deux polarisations différentes (à 0° et à 90°), les spectres présentés étant la somme de ces deux polarisations. Nous voyons, dans le cas où les sphères sont en contact, que le mode de couplage est très intense (à 620 nm). Ce mode va diminuer au fur et à mesure que la distance inter-particules augmente, et disparaît presque à 1 nm de distance. De tous ces spectres, celui à $d=0,7$ nm semble le mieux correspondre au spectre obtenu sur le dimère en sommet de pointe présenté figure 3.7c. Nous voyons d'ailleurs que le spectre DDA se superpose parfaitement jusqu'à 630 nm, un artefact étant présent sur le spectre expérimental aux longueurs d'onde supérieures à 630 nm.

Nous avons donc identifié deux nano-structures intéressantes à étudier : un monomère et un dimère. L'intérêt du monomère est qu'il s'agit de la structure la plus simple possible et qu'il servira donc de référence et de comparatif au dimère. Quant à ce dernier, son intérêt réside dans le fait qu'il existe un "point chaud" au niveau du gap des deux nanoparticules, ce qui augmente nettement la sensibilité de cette structure comparée au

monomère [Enoch et al., 2004]. Nous allons donc à présent ajouter des gouttes de pyridine de concentration croissante, afin de tracer les courbes de détections caractéristiques de nos structures.

3.2.3 Détection de pyridine sur des nano-objets uniques

Nous avons vu sur la figure 3.7 que différentes configurations de nanoparticules d'or sont présentes au sommet des pointes. Grâce à cette disparité, différentes structures peuvent être observées et étudiées. Notre choix s'est porté sur un monomère et sur un dimère car ce sont des structures simples à modéliser. Les nanoparticules étant greffées en sommet de pointe, l'étude d'une micro-pointe unique (après repérage et localisation sur l'échantillon) permet de sonder les objets souhaités uniquement. Les nanoparticules étudiées par la suite ne sont pas les mêmes que présentées précédemment sur la figure 3.7. En effet, elles sont un peu plus grosses, mesurant 50 nm de diamètre. Ce choix n'est pas volontaire mais vient de la méthode de fabrication "maison" des nanoparticules qui sont exemptes du moindre tri.

Les mesures de détection sont réalisées par l'acquisition d'un spectre d'extinction d'une nano-structure après l'ajout d'une goutte de pyridine de concentration donnée. Les concentrations utilisées sont croissantes, allant de 10^{-15} mol.L⁻¹ à 10^{-7} mol.L⁻¹ comme calculées dans la section 3.2.1. Seuls quelques spectres sont présentés, figure 3.9a pour le monomère, et figure 3.9b pour le dimère. Tous les modes ou résonances, que ce soit du monomère ou du dimère, se décalent au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration de pyridine. Les courbes sont superposées les unes au-dessus des autres pour mieux percevoir le décalage. Certaines courbes étant très bruitées, il est parfois difficile de lire la longueur d'onde de la résonance plasmon. Il faut préciser que les micro-lentilles utilisées pour cette détection ont un angle d'ouverture de 160°, ce qui est la limite angulaire maximale (voir chapitre 2). Les effets des pointes, comme la focalisation et la redistribution spatiale du champ électromagnétique améliorant la collection, ne fonctionnent pas aussi bien que pour les pointes étudiées dans le chapitre précédent. Le SNR n'est donc pas aussi bon que nous l'avions vu avec des pointes ayant un angle d'ouverture plus faible. Ceci explique que les spectres obtenus soit plus bruités que ceux vus précédemment comme sur la figure 3.7 par exemple. Malgré cela, les spectres acquis sont exploitables et les deux résonances du dimères, par exemple, sont clairement visibles. Afin de palier ce faible SNR, des régressions lorentziennes sont ajoutées en rouge. Celles-ci s'écrivent :

$$I_{\text{monomère}}(x) = y_0 + \frac{\frac{\Gamma}{2\Pi}}{(x - x_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (3.4)$$

Avec " y_0 " la "hauteur" de l'intensité maximum de la lorentzienne, " x_0 " la position de la résonance plasmon et Γ la largeur à mi hauteur de la lorentzienne (FWHM pour "full width at half maximum"). Dans le cas du dimère, il s'agit d'une somme de deux lorentziennes, d'équation :

$$I_{\text{dimère}}(x) = y_0 + \frac{\frac{\Gamma_a}{2\Pi}}{(x - x_{0,a})^2 + \left(\frac{\Gamma_a}{2}\right)^2} + \frac{\frac{\Gamma_b}{2\Pi}}{(x - x_{0,b})^2 + \left(\frac{\Gamma_b}{2}\right)^2} \quad (3.5)$$

La position des résonances de plasmon de surface localisé (LSPR) est reportée en fonction de la concentration en pyridine des gouttes déposées sur la figure 3.10. Nous obtenons ainsi des courbes classiques d'un capteur - courbes en forme de "S" - avec un seuil de détection, une zone sensible plus ou moins linéaire, et enfin une zone de saturation. Ce type de courbes est obtenu en traçant le décalage de la LSPR ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$) en fonction de la concentration en molécules déposées. Nous obtenons alors une courbe de sensibilité du capteur

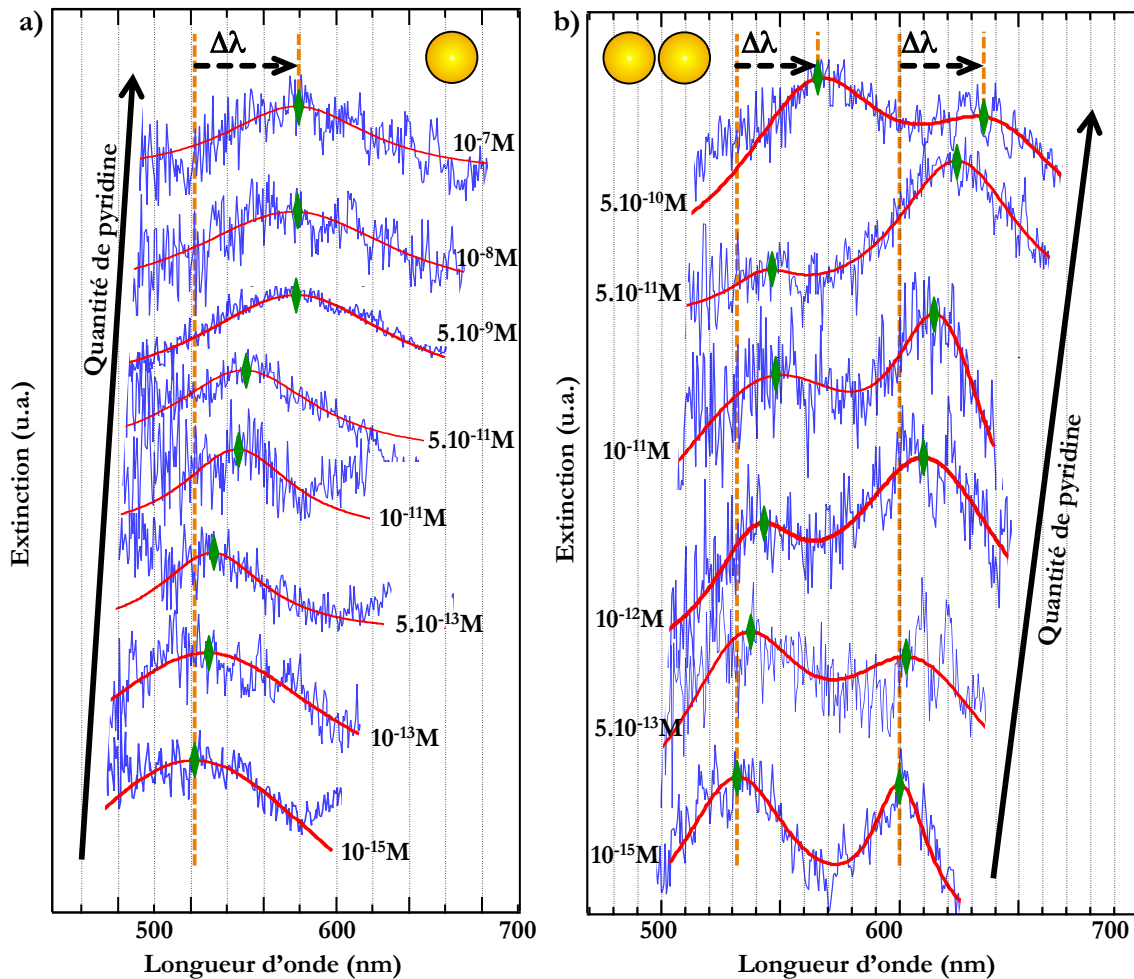


FIGURE 3.9 – Spectres d’extinction des nano-structures étudiées en sommet de micro-lentilles axicon. Les spectres sont positionnés les uns au-dessus des autres, au fur et à mesure que la concentration en pyridine augmente, de façon à facilement observer le décalage vers de plus grandes longueurs d’onde des résonances plasmon. Un repère vertical en pointillés est ajouté afin de faciliter la lecture. a) les spectres d’extinction proviennent d’un monomère de 50 nm de diamètre. b) les spectres d’extinction proviennent d’un dimère composé de deux nanoparticules de 50 nm de diamètre espacés de 0,6 nm d’après des simulations DDA.

nous permettant de déterminer les trois zones importantes, c’est à dire les limites basses et hautes de détection et la zone de forte sensibilité. La figure 3.10a présente la courbe de sensibilité correspondant au monomère tandis que la figure 3.10b représente celle des deux modes de résonance du dimère suivant la polarisation incidente. Quelle que soit la courbe, la sensibilité ne bouge pas à une concentration de $10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$. En effet, à cette concentration, théoriquement, moins de deux molécules sont présentes sur les nanoparticules. Avec cette faible quantité de molécules, le décalage LSPR est infime, correspondant à une variation d’indice optique de 10^{-8} RIU, et sa mesure est dans l’incertitude. La courbe associée au monomère et celle associée au mode transverse du dimère commencent à augmenter à partir de $10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$ (320 molécules théoriquement). La courbe associée au mode longitudinal du dimère semble quant à elle bouger plus tôt, vers $10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$ (31

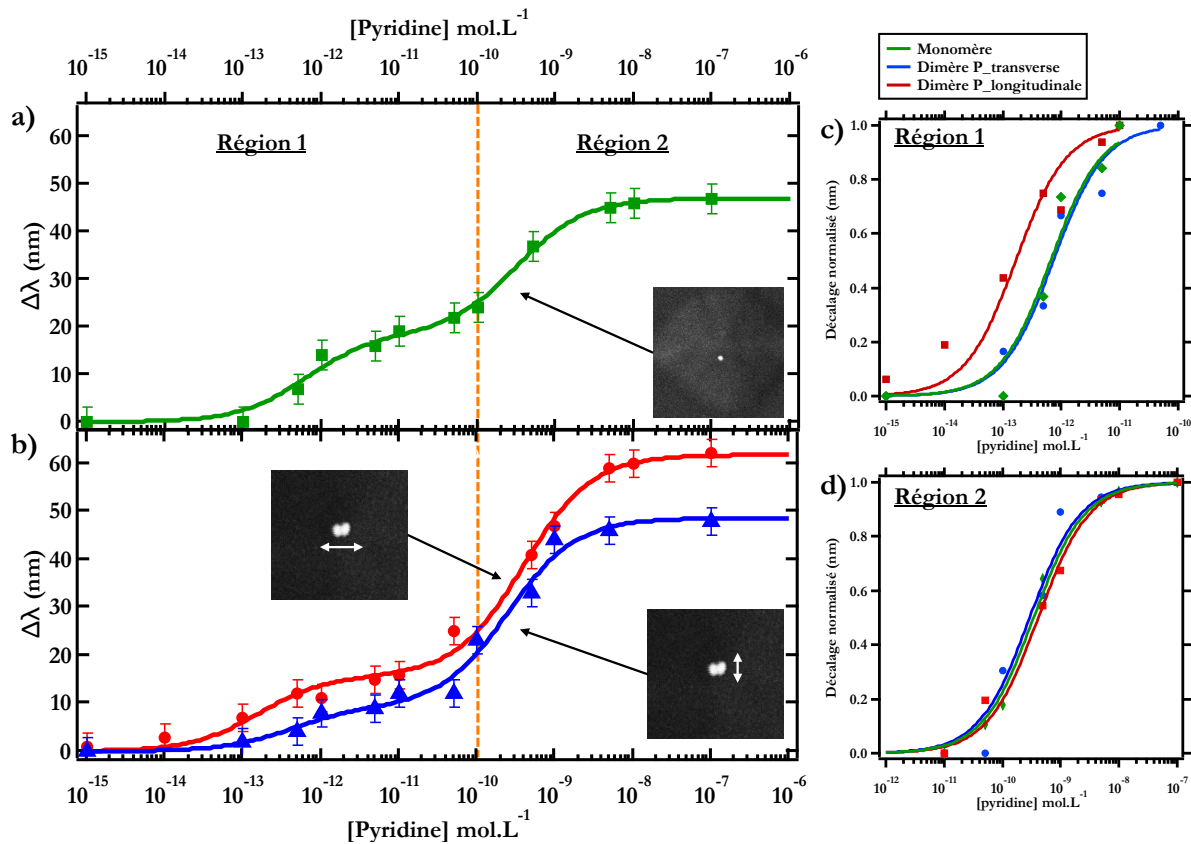


FIGURE 3.10 – Courbes représentant le décalage en longueur d'onde de la position de la résonance de plasmon de surface localisé (" $\Delta\lambda$ ") en fonction de la concentration de pyridine ajoutée (" $[\text{Pyridine}]$ "). En a) la courbe du monomère, en b) les courbes du dimère, selon les deux polarisations longitudinale et transverse. c) Courbes isothermes de Langmuir normalisées pour la région 1 des courbes en a) et b), soit $[\text{Pyridine}] < 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$. d) Courbes isothermes de Langmuir normalisées pour la région 2 des courbes en a) et b), soit $[\text{Pyridine}] > 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$.

molécules théoriquement). Ce premier résultat indique que le mode longitudinal est plus sensible que le mode transversal. Cette hypothèse est en accord avec l'existence de points chauds qui, entre deux sphères métalliques, augmentent la sensibilité [Enoch et al., 2004]. De plus, sur ce mode, la saturation est associée à un décalage vers le rouge en LSPR plus grand, de (62 ± 2) nm, contre (47 ± 2) nm pour le monomère et (48 ± 2) nm pour le mode transverse du dimère. Le mode transverse est très proche du monomère, prouvant que lorsque seul le mode transverse est excité, le dimère se comporte comme deux nanoparticules individuelles, ce qui se manifeste par des courbes sensiblement identiques. Les courbes de régression utilisées sur les graphes a et b de la figure 3.10, sont des isothermes de Langmuir comme décrites précédemment. La régression est en fait bien meilleure avec une somme de deux isothermes [Haes et al., 2005]. L'équation utilisée est la suivante :

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_{max1} \frac{k_1 \cdot x}{1 + k_1 \cdot x} + \Delta\lambda_{max2} \frac{k_2 \cdot x}{1 + k_2 \cdot x} \quad (3.6)$$

Avec " $\Delta\lambda_{max}$ " le décalage maximal de la longueur d'onde du LSPR et " k " une constante liée à l'affinité

entre les molécules de pyridine et la nanoparticule. Les valeurs utilisées pour les régressions sont rassemblées dans le tableau 3.3.

	$\Delta\lambda_{max1}$ (nm)	k_1 (mol ⁻¹)	$\Delta\lambda_{max2}$ (nm)	k_2 (mol ⁻¹)
Monomère	18,5 ± 1,4	1,6 ± 0,5.10 ¹²	28,5 ± 1,6	3,2 ± 0,8.10 ⁹
Dimère (trans)	9,3 ± 0,3	2,4 ± 0,3.10 ¹²	39,3 ± 0,3	4,0 ± 0,2.10 ⁹
Dimère (long)	15,7 ± 0,2	6,4 ± 0,5.10 ¹²	46,1 ± 0,3	2,5 ± 0,1.10 ⁹

TABLEAU 3.3 – Paramètres de régression utilisés dans l'équation 3.6 pour les courbes de la figure 3.10.

A l'aide de la position des résonances de plasmon de surface localisé de nos nano-structures, nous avons pu tracer une courbe caractéristique des capteurs plasmoniques [Willems and Van Duyne, 2007]. Cette courbe a été ajustée par une double isotherme de Langmuir (équation 3.6). L'utilisation d'une double isotherme, et non d'une simple, nous permet de déconvoluer la courbe en deux parties distinctes [Haes et al., 2005] : une au début, lorsque la concentration en pyridine est inférieure à 10⁻¹⁰ mol.L⁻¹, et une seconde lorsque la concentration devient supérieure à 10⁻¹⁰ mol.L⁻¹. Nous allons voir par la suite que cette valeur de concentration correspond à une monocouche de pyridine adsorbée sur la surface d'or de la nanoparticule. Par conséquent, les propriétés physico-chimiques des nanoparticules changent si elles sont nues ou recouvertes de cette monocouche, faisant varier l'affinité avec la pyridine et laissant apparaître cette double dynamique.

3.2.4 Différence d'affinité avant et après le dépôt d'une monocouche de pyridine

Lors des régressions effectuées sur les courbes de la figure 3.10, nous avons utilisé l'équation 3.6. Dans cette équation nous avons utilisé différents paramètres résumés dans le tableau 3.3. Attardons-nous sur la constante "k" : elle correspond à la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir. Le terme "équilibre" est lié à la nature du phénomène, car en solution, les molécules s'adsorbent, puis se désorbent pour laisser la place à d'autres, jusqu'à ce qu'un équilibre se crée. Plus cette valeur "k" est grande, plus la quantité de molécules pouvant s'adsorber est grande. Il s'agit d'une compétition entre la diffusion de surface et la diffusion en phase liquide des molécules. C'est un paramètre qui décrit l'affinité entre une molécule et une surface. Cette valeur décrit un phénomène se passant en milieu aqueux. Étant à l'air, les valeurs des constantes de Langmuir que nous obtenons ne sont donc pas comparable directement avec la littérature, mais le sont entre elles. En nous attardant sur ces constantes, nous remarquons que leur valeur "k₁" et "k₂" utilisées lors des régressions citées précédemment, sont très différentes. En effet, la première correspond à la première montée de la courbe (figure 3.10a et b), alors que la seconde correspond à la deuxième montée. Il y a trois ordres de grandeur entre "k₁" et "k₂", comme le montre également Haes et al. [Haes et al., 2005] ce qui tend à démontrer qu'au début de l'expérience l'affinité entre la pyridine et les nano-structures est bien plus forte qu'après. De plus, nous remarquons que la valeur de "k₁" liée au monomère et celle liée au dimère excité en polarisation transverse sont très proches, alors que celle liée au dimère excité en polarisation longitudinale est plus élevée. Cela signifie dans le cas du dimère, que les molécules vont préférentiellement s'adsorber dans la zone détectable en polarisation longitudinale, c'est à dire le gap des deux nanoparticules formant le dimère, plutôt qu'autour de ces deux nanoparticules. Deux hypothèses découlent de cette observation : tout d'abord l'intensité du champ électrique dans le gap est beaucoup plus intense qu'ailleurs, pouvant aller jusqu'à six ordres de grandeur supérieure en

certaines points, d'après les simulations FDTD. Cette augmentation de l'intensité engendre une augmentation de la densité de charge dans le gap. Or l'attraction Coulombienne décrivant l'attraction entre deux charges est proportionnelle à la quantité de charges. Les molécules de pyridine s'orienteront donc préférentiellement là où l'attraction est la plus forte, c'est-à-dire dans le gap. La seconde hypothèse concerne l'énergie d'attraction van der Waals que nous développerons plus loin. Selon les équations qui en découlent, l'énergie d'attraction d'une molécule chargée par une sphère est 100 fois supérieure à son attraction par une surface plane infinie, pour une sphère de 50 nm de diamètre. C'est à dire qu'une molécule chargée est préférentiellement attirée par une sphère nanométrique que par une surface plane. La théorie ne décrit pas le cas de deux sphères formant un dimère, mais nous pouvons faire l'hypothèse que l'énergie d'attraction du gap formé par deux sphères est supérieure à l'énergie d'attraction d'une simple sphère. Ces deux hypothèses décrivent alors la tendance des molécules de pyridine à s'adsorber dans le gap en priorité.

Concernant les valeurs de régression "k2" correspondant à la région 2 de la courbe, elles sont toutes très proches quelque soit la structure ou la polarisation. Pour mieux apprécier ces différences et ressemblances, les courbes de régression sont séparées ("Région 1" et "Région 2") et normalisées. Elles sont visibles respectivement figures 3.10c et d. Nous voyons clairement que les courbes correspondant à la région 2 (figure 3.10d) sont toutes identiques. Cela signifie qu'il n'y a plus de différence d'attraction entre les structures en deuxième partie, alors qu'en figure 3.10c, nous voyons que le mode couplé longitudinal du dimère montre une dynamique différente et est plus sensible à la concentration en pyridine. Nous pouvons également noter que le point à une concentration de 10^{-14} mol.L⁻¹ sur la courbe de la figure 3.10c pour le dimère excité longitudinalement, est au dessus de la courbe de régression. Nous pouvons expliquer ce phénomène par la très forte intensité du champ électromagnétique entre les deux nanoparticules, augmentant énormément la sensibilité. Ainsi, même quelques molécules s'adsorbant dans cette zone, pourraient engendrer un décalage visible de la résonance plasmon.

La différence de constante d'affinité "k" nous permet de déduire plusieurs choses. Tout d'abord, la première partie de la courbe correspondant à la région 1 montre un début de palier à 10^{-10} mol.L⁻¹ (figure 3.10). Or nous avons calculé précédemment (cf. tableau 3.1) qu'une monocouche se formait à environ 10^{-10} mol.L⁻¹. Ceci montre que la première partie de la courbe des capteurs correspond à l'organisation d'une première monocouche de pyridine sur la surface des nanoparticules d'or. La deuxième partie de la courbe correspond quant à elle à l'organisation de la pyridine sur la nanoparticule au delà de la première couche. Les constantes d'affinité nous permettent finalement de déduire que l'affinité de la pyridine sur la nanoparticule nue est bien meilleure que celle de la nanoparticule déjà recouverte d'une monocouche de pyridine. Deux phénomènes expliquent cette différence d'affinité et d'attraction :

- Tout d'abord intéressons-nous aux charges de surface des nanoparticules. Nous avons vu précédemment qu'une couche de charges statiques appelée couche de Stern est présente en surface des nanoparticules. Or les charges ne sont statiques que dans cette couche. Au-delà (zone appelée couche diffuse) les charges ne le sont plus et des ions extérieurs se mélangent aux charges [Joly et al., 2004]. La longueur de décroissance du potentiel dans cette zone définit la distance de Debye notée "K⁻¹" qui est définie par la relation de suivante :

$$K^{-1} = \frac{0,304}{\sqrt{[ion]}} \quad (3.7)$$

Plus la quantité d'ions présents autour de la nanoparticule est grande, plus la distance de Debye est faible.

Or dans notre cas, le solvant utilisé n'est pas aqueux mais alcoolique, ce qui ne favorise pas la présence d'ions. Nous estimons que la concentration ionique de notre solution est d'environ 10^{-10} mol.L⁻¹. Ceci donne une distance de Debye de plusieurs dizaines de micromètre. La quantité d'ions est donc assez faible et la distance de Debye est très grande. La zone diffuse ionique est donc présente dans tout le champ proche de nos nanoparticules. Un nuage de charges électriques mobiles écran les charges de surface de la nanoparticule et empêche la pyridine de s'adsorber sur les nanoparticules. Il est donc normal que la première couche de charges statiques de surface ("couche de Stern") soit beaucoup plus attractive que la seconde qui se trouve déjà dans un nuage de charges positives et négatives, écrantant l'attraction électrique des nanoparticules.

- Ensuite, nous pouvons calculer l'énergie d'attraction des molécules de pyridine sur la nanoparticule grâce aux liaisons van der Waals. Pour cela nous modélisons la pyridine et la nanoparticule comme des sphères chargées. Nous pouvons calculer l'énergie d'attraction "W" en fonction de la distance entre la pyridine et la nanoparticule. L'équation selon [Israelachvili, 2011] s'écrit :

$$W(d) = -\frac{A}{6d} \frac{r_1 r_2}{(r_1 + r_2)} \text{ avec } A = \pi^2 \cdot C \cdot \rho_1 \cdot \rho_2 \quad (3.8)$$

Avec "r₁" le rayon de la nanoparticule et "r₂" le rayon de la pyridine dont la forme est approximé par une petite sphère. "d" la distance à laquelle nous calculons l'énergie d'attraction et "A" la constante d'Hamaker. Cette constante tient compte de l'interaction entre deux objets avec le coefficient d'interaction particule/particule "C" et les valeurs "ρ" [Behrens and Grier, 2001] pour les concentrations atomiques. Les constantes d'Hamaker sont calculées pour différentes espèces chimiques et matériaux, et sont données dans le "Nanoparticle Technology Handbook" [Hosokawa et al., 2007]. Nous trouvons A = 455 zJ pour une surface d'or. La valeur pour une surface de pyridine n'est pas donnée par les tables, mais elles nous donnent A = 110 zJ pour le polychlorure de vinyl (PVC) ou A = 38 zJ pour le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Ces deux polymères sont choisis car ils possèdent, comme la pyridine, un atome très électronégatif (le chlore dans le cas du PVC, et le fluor dans le cas du PTFE). Afin de ne pas surestimer un paramètre en fonction de l'autre, nous prenons A = 110 zJ pour la pyridine, l'électronégativité de l'azote étant plus proche du chlore que du fluor. L'énergie d'attraction est calculée sur la figure 3.11 selon le type de surface. Dans un premier temps, l'énergie est calculée en prenant une surface d'or, afin de représenter la nanoparticule nue. Dans un second temps, l'énergie est calculée en utilisant la constante correspondant à une surface de pyridine, afin de représenter la nanoparticule recouverte d'au-moins une monocouche de pyridine, et pour toutes les couches suivantes. Nous voyons que lors de la première couche, c'est à dire de la pyridine attirée par une surface d'or, l'énergie d'attraction vaut 370 zJ. Après l'ajout d'une première monocouche de pyridine, c'est-à-dire le calcul de la deuxième couche, la pyridine est attirée par une surface de pyridine et non plus d'or. L'énergie chute à 18 zJ. Quant à la troisième couche, l'énergie d'attraction n'est plus que de 9 zJ.

À partir de la deuxième couche de pyridine, l'énergie d'attraction ne décroît plus beaucoup et se stabilise. Cette légère décroissance peut être compensée par la diminution de la densité du nuage électronique autour de

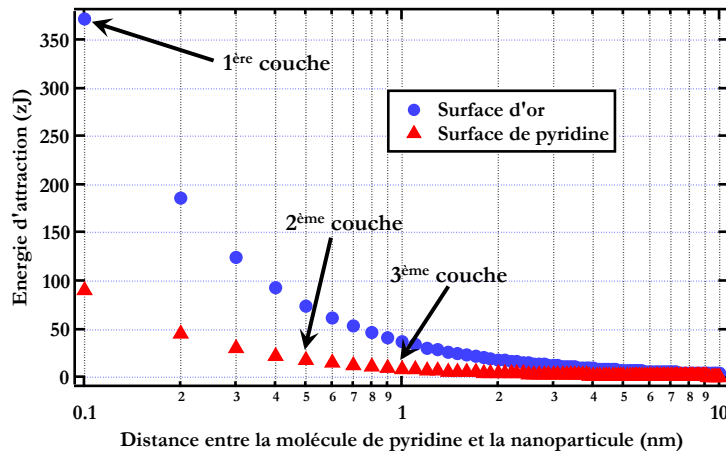


FIGURE 3.11 – Energies d'attraction $W(d)$ calculées à partir de l'équation 3.8. L'attraction sur la surface d'or est calculée avec une constante de Hamaker $A = 455 \text{ zJ}$. L'attraction sur une surface de pyridine est calculé avec $A = 110 \text{ zJ}$.

la nanoparticule, qui écrante de moins en moins les charges des molécules de pyridine déjà adsorbées. Nous pouvons donc supposer que les molécules de pyridine, au-delà de la première monocouche, sont attirées de façon uniforme, quelque soit la distance (en restant dans le champ proche) ne créant ainsi pas de nouvelle zone sur la courbe de Langmuir.

Nous avons ainsi montré qu'avec l'utilisation de petites molécules comme la pyridine, nous sommes en mesure de discrétiser l'affinité de la première couche de molécules des suivantes. Ces affinités correspondent respectivement à l'affinité entre la pyridine en solution et la surface d'or de la nanoparticule, et à l'affinité entre la pyridine en solution et la nanoparticule d'or recouverte de pyridine. L'affinité pyridine-or (" k_1 ") est expérimentalement séparée de l'affinité pyridine-pyridine (" k_2 "). Nous allons à présent qualifier les capteurs plasmoniques utilisés, c'est à dire mesurer leur limite de détection et quantifier leur sensibilité et leur figure de mérite.

3.2.5 Spécifications des capteurs plasmoniques

Nous allons voir dans cette section que bien que le nombre de molécules détectées soit important à connaître, il n'est pas toujours évident de l'estimer. Toutefois, des outils ont été développés afin de prédire la sensibilité des capteurs plasmoniques. Toutes ces données sont résumées dans le tableau 3.4, et nous allons les expliquer l'une après l'autre.

Limite de détection

En revenant sur les figures 3.9 et 3.10, nous pouvons voir que le premier spectre d'extinction du monomère ayant un décalage de la LSPR visible supérieur à l'incertitude (décalage par rapport au premier spectre sans molécule) se situe à $5.10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$. En utilisant le tableau 3.2, nous déterminons que le nombre de molécules de pyridine détectées sur le monomère s'élèverait à environ 1283 (pour rappel, une monocouche est composée de 232000 molécules de pyridine). Afin de faire l'analogie avec les protéines en biologie, la limite de détection (LOD pour "limit of detection") atteinte théoriquement ici, avec une nanoparticule unique de 50

	Monomère	Dimère transverse	Dimère longitudinale	SPR
LOD mesurée (FDTD)	5000 molécules	2000 molécules	60 molécules	
Différence d'indice détectée	$7 \cdot 10^{-5}$ RIU	$2 \cdot 10^{-5}$ RIU	$7 \cdot 10^{-7}$ RIU	10^{-4} RIU
Masse à la limite de détection	655 zg 395 kDa	262 zg 158 kDa	8 zg 4,7 kDa	
Sensibilité (nm/RIU)	168	171	221	32000
Figure de mérite "FOM"	1,3	2,2	2,8	330
Facteur de qualité "Q"	$4,4 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,3$	$9,1 \pm 0,5$	11,2
Volume effectif "V"	$23,8 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$ (62 nm) ³	$22,3 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$ (61 nm) ³	$6,5 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$ (gap) (40 nm) ³	Estimé à $0,05 \mu\text{m}^3$
Ratio $\frac{Q}{V}$ (μm^{-3})	18487	28251	140000	224
Facteur de Purcell	106	172	1235	6,1
TILD (RIU ⁻¹)	34	55	455	275

TABLEAU 3.4 – Tableau récapitulatif des différentes variables mesurées ou calculées sur le monomère et les deux modes du dimère. La colonne SPR correspond aux travaux de Zayats et al. [Kabashin et al., 2009].

nm de diamètre, est de 101 kDa soit 168 zg. Rappelons qu'une protéine unique de stréptavidine pèse 52,8 kDa, soit 88 zg. La LOD du monomère correspond donc à environ deux protéines, ce qui n'est, dans l'absolu, pas très sensible comparé à la littérature.

Dans le cas du dimère excité en polarisation longitudinale, nous avons vu que la constante d'affinité " k_1 " était plus élevée (tableau 3.3). Ceci signifie que les premières molécules de pyridine iront préférentiellement dans le gap des deux nanoparticules, là où le champ est très intense. Le mode transverse du dimère commence quant à lui à se décaler avec un nombre de molécules estimé légèrement plus faible que le monomère, de 320 molécules correspondant à $1 \cdot 10^{-13} \text{mol.L}^{-1}$. La courbe de régression nous montre un démarrage plus tôt mais les mesures de décalage en longueur d'onde de la LSPR sont encore dans l'incertitude. Quant à la LOD du mode longitudinal, elle se situe manifestement à une concentration en molécules bien plus faible, de $5 \cdot 10^{-14} \text{mol.L}^{-1}$, ce qui correspondrait à seulement 127 molécules. Mais la mesure est là encore dans l'incertitude et le premier point mesuré expérimentalement, supérieur à l'incertitude, est à $10^{-13} \text{mol.L}^{-1}$, correspondant à 320 molécules. Rappelons qu'il s'agit d'estimations à l'aide d'un calcul empirique qui fonctionne bien dans le cas du monomère, mais qui n'est pas forcément adapté lors du mode longitudinal du dimère. Afin de connaître exactement le nombre de molécules, nous utiliserons des simulations FDTD (section 3.2.6).

Connaître la masse des molécules qu'est capable de détecter un capteur est un paramètre très important, car, comme nous l'avons vu, indiquer uniquement le nombre de molécules ne reflète pas leur taille (pyridine ou protéine). Nous pouvons citer l'exemple des nano-capteurs de dihydrogène [Lupan et al., 2009] et [Mubeen et al., 2007], pour lesquels parler en nombre de molécules n'aurait pas de sens puisque le dihydrogène est la plus petite molécule existante.

Sensibilité en nm/RIU

Des indicateurs autres que la masse ou le nombre de molécules vus précédemment, ont été inventés afin de qualifier les capteurs. Par exemple, nous pouvons citer la sensibilité à l'indice optique. Cette sensibilité, notée "S", est définie par le ratio du décalage en longueur d'onde de la résonance plasmon ($\Delta\lambda$) par la différence d'indice entre ces deux spectres (Δn). Cela revient à calculer le décalage en longueur d'onde de la résonance plasmon par unité d'indice de réfraction (RIU pour "refractive index unit"). La sensibilité est alors donnée en "nm/RIU", et l'équation est la suivante :

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n} \text{ en nm/RIU} \quad (3.9)$$

Les valeurs de sensibilité de nos capteurs sont affichées dans le tableau 3.4. Nous obtenons une sensibilité de 168 nm/RIU pour le monomère, 171 nm/RIU pour le dimère excité transversalement et 221 nm/RIU pour dimère excité longitudinalement. Plus cette valeur est grande, plus le capteur est sensible : avec une grande sensibilité, la plus petite variation d'indice optique, due à la présence de molécules, décale de beaucoup la position de la résonance plasmon. Pour la comparaison, la sensibilité d'une monocouche de nanoparticule d'or de 13,4 nm de diamètre est de 76 nm/RIU, d'un bâtonnet de 252 nm/RIU, de nano-dômes de 280 nm/RIU [McPhillips et al., 2011], d'une bi-pyramide de 320 nm/RIU [Li et al., 2011a] et un composite argent-or de type coeur-coquille peut aller jusqu'à 409 nm/RIU [Sun and Xia, 2002]. L'étude d'une nanoparticule unique augmente donc la sensibilité par rapport à son étude en réseau (168 nm/RIU pour une nanoparticule unique contre 76 nm/RIU pour des nanoparticules en réseau). En effet, lors de l'étude de plusieurs nanoparticules, un effet de moyenne apparaît, créant ainsi un élargissement de la LSPR car il s'agit alors d'une somme de résonateurs, moins sensibles aux changements environnementaux. De plus, la sensibilité d'un bâtonnet est proche de celle d'un dimère, respectivement 252 nm/RIU et 221 nm/RIU. Mais le dimère possède un point chaud au milieu des deux nanoparticules [Stockman et al., 1995], confinant et exaltant énormément le champ électromagnétique, ce qui est favorable à la détection ultra-sensible. Pourtant cette particularité n'apparaît pas dans le calcul de la sensibilité, d'autres indicateurs vont donc être définis.

Figure de mérite FOM

Nous avons vu que la sensibilité peut être très grande dans le cas de nano-composites (409 nm/RIU). Cependant, la sensibilité n'est pas un facteur suffisant pour définir un capteur. Par exemple, le composite de type coeur-coquille a une largeur à mi-hauteur de LSPR (FWHM) beaucoup plus large qu'une nanoparticule non-composite. Nous trouvons FWHM= 590 nm pour le composite, ce qui est très grand, contre FWHM= 125 nm pour le monomère. Cette largeur à mi-hauteur est importante pour la lecture de la position de la résonance plasmon. En effet, plus la FWHM est petite, plus la lecture est précise (comme nous l'avons vu lors des simulations DDA de la figure 1.9). Un autre paramètre pour les capteurs plasmoniques a donc été introduit dans le milieu des années quatre-vingt : celui de la figure de mérite [Scheinfeld et al., 1985], [van Gent et al., 1990] (FOM pour "figure of merit"). Elle est définie par :

$$\text{FOM} = \frac{S}{\text{FWHM}} \quad (3.10)$$

Classiquement les valeurs de FOM pour des structures métalliques simples sont entre 1 et 2. En jouant sur les effets de réseau de nanoparticules (résonances de Fano par exemple [Fano, 1961]), les résonances plasmon

s'affinent et les FOM peuvent atteindre des valeurs allant jusqu'à 40 [Offermans et al., 2011].

Par exemple, reprenons le composite de type coeur-coquille vu précédemment avec une surprenante sensibilité de 409 nm/RIU et une énorme FWHM de 590 nm. Le calcul donne une FOM de seulement 0,7. La position de la résonance plasmon de ce capteur se décale certes de beaucoup, mais n'étant pas précise, ceci en fait un capteur médiocre.

Les valeurs calculées des FOM de nos structures, du monomère et du dimère, sont dans le tableau 3.4. Nous trouvons une FOM de 1,3 pour le monomère, de 2,2 pour le mode transverse du dimère et de 2,8 pour son mode longitudinal. Plus cette valeur est élevée, plus le capteur est performant : la lisibilité de la position de la résonance étant plus précise, la quantification des substances détectées est beaucoup plus précise. Il en est de même à la limite de détection où l'incertitude est un facteur important permettant de voir d'infimes variations si cette incertitude est faible.

Cependant, la FOM définie ainsi n'est pas encore rigoureusement calculée, puisqu'elle ne tient pas compte du volume des modes des différentes LSPR, et donc du nombre de molécules détectées par les champs proches des différentes structures. Lorsqu'une nanoparticule est soumise à une excitation à la longueur d'onde de sa LSPR, elle résonne. Un mode représentant le confinement dans le champ proche du champ électromagnétique apparaît. Ce mode peut être de différents types : dipolaire, quadrupolaire, hexapolaire, etc... Son volume est plus ou moins grand selon le type et la taille de la nanoparticule. Le mode de résonance plasmon n'est sensible qu'aux variations d'indice optique dans ce volume. Lorsque ce volume est grand, les molécules doivent remplir ce volume pour décaler la longueur d'onde de résonance plasmon. En effet, nous allons voir que certaines structures peuvent avoir une très bonne FOM comme les capteurs SPR (FOM=330 dans l'exemple donné dans le tableau 3.4), mais que le nombre de molécules à la limite de détection est gigantesque. C'est pour cela que nous allons introduire le facteur de Purcell qui tient compte, entre autres, du volume effectif et du champ proche, propre à une structure et à une polarisation donnée, qui sondent l'environnement optique.

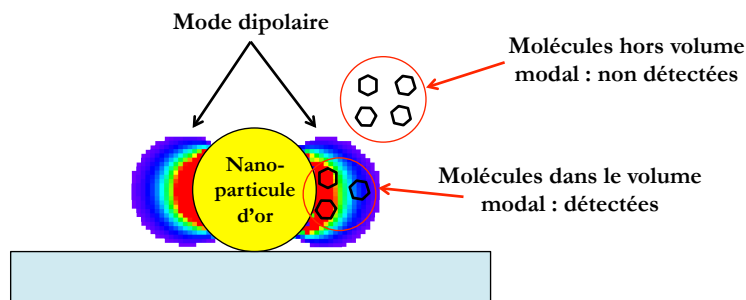


FIGURE 3.12 – Schéma représentant le volume du mode dipolaire d'une nanoparticule d'or.

Introduction du facteur de Purcell

Le fait de ne pas tenir compte des volumes modaux n'est pas très grave lorsque nous comparons deux capteurs de même type, géométrie et de taille semblable. Mais nous ne pouvons pas comparer deux capteurs de types différents. En effet, prenons l'exemple d'un capteur basé sur les plasmons de film d'or (SPR pour "surface plasmon resonance"), qui possèdent une sensibilité de 3300 nm/RIU et une FOM de 54 [Cattoni et al., 2011]. Ces capteurs sont très sensibles comparés aux capteurs vus précédemment, basés sur les plasmons de surface

localisés (LSPR). Cependant, le volume du mode sondé en SPR est beaucoup plus grand qu'en LSPR (au moins 200 fois plus [Zlatanovic et al., 2009]). Un plus grand volume nécessite plus de molécules pour le remplir, et donc la limite de détection est moins bonne. Afin de tenir compte de ce volume dans un paramètre caractérisant les capteurs plasmoniques, Koenderink propose d'utiliser le facteur de Purcell comme figure de mérite pour la plasmonique [Koenderink, 2010]. Nous proposons de le calculer afin de vérifier cette affirmation.

En 1946, Edward Mills Purcell, physicien américain ayant eu le prix Nobel de physique en 1952, décrit un moyen de diminuer le temps de vie de l'émission spontanée d'un émetteur en l'enfermant dans une cavité résonante, ce qui a pour conséquence l'augmentation de la densité d'état photonique d'un facteur "F" appelé facteur de Purcell [Purcell et al., 1946]. Dans le cas de la plasmonique, la nanoparticule fait office de cavité résonante. Le facteur F est alors défini par :

$$F = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{\lambda}{n} \right)^3 \frac{Q}{V} \text{ avec } Q = \frac{\lambda}{FWHM} \quad (3.11)$$

Où " λ " est la longueur d'onde à la résonance de la cavité, c'est à dire la longueur d'onde de la résonance plasmon, " n " l'indice optique dans lequel oscille la nanoparticule, " Q " le facteur de qualité, défini par le ratio de la position de LSPR par sa FWHM, et enfin " V " le volume du mode associé à la résonance. Ainsi, le facteur de Purcell tient compte de tous les facteurs importants que nous avons cités précédemment (Longueur d'onde, FWHM et volume effectif), à l'exception de la sensibilité. Le facteur de Purcell doit donc être accompagné de ce facteur. Ces deux paramètres sont donc complémentaires et permettent de caractériser les capteurs. Les facteurs de qualité sont calculés dans le tableau 3.4.

Classiquement les facteurs de qualité " Q " vont de 0 à 10 pour des sphères d'or, et de 10 à 25 pour des bâtonnets. Plus le rapport d'aspect du bâtonnet est important (grande longueur et faible largeur), plus le facteur de qualité " Q " est grand [Sönnichsen et al., 2002]. Pour nos structures, nous trouvons $Q=4,4$ pour le monomère, $Q=6,3$ pour le mode transverse du dimère et $Q=9,1$ pour son mode longitudinal. Là encore, il apparaît clairement que le facteur de qualité est bien plus grand dans le cas du mode longitudinal. Ce qui veut dire, que si les trois cas cités ci-dessus avaient le même volume effectif, le mode longitudinal serait plus sensible que les deux autres, selon l'équation 3.11. Nous avons vu à plusieurs reprises que la FWHM joue un rôle très important dans la qualité de lecture d'un capteur, et donc dans sa limite de détection. La LSPR n'est pas une résonance piquée car elle possède une largeur FWHM non négligeable. Cette largeur est due à un amortissement. Dans le modèle de quasi-particule, l'amortissement provient de la désexcitation des électrons. Elle peut être radiative par l'émission d'un photon, ou non radiative. L'amortissement dû à la désexcitation non-radiative provient d'un déphasage de l'oscillation individuelle des électrons dans le nuage électronique. Ce déphasage peut être dû à la diffusion dudit électron par un phonon, par le réseau ionique, par d'autres électrons de conduction ou de cœur, par la surface de la nanoparticule, par des impuretés... Plus la surface de la particule est grande, plus il y a d'impuretés ou de joints de grains dans la nanoparticule, et plus son amortissement est grand. C'est pour cela que la FWHM du composite de type coeur-coquille Ag/Au vu précédemment est très grande. Il y a tout d'abord une interface Ag-Au, puis des atomes d'or ayant diffusés dans la matrice d'argent et inversement par diffusion intermétallique, créant ainsi des impuretés dans le réseau cristallin. Les joints de grain étant également un paramètre négatif, pour un bon facteur de qualité, il faut privilégier des nanoparticules monocristalines comme celles obtenues par les techniques bottom-up que nous utilisons, pouvant créer des nanoparticules monodisperses et monocristallines [Lee et al., 2013]. Les techniques top-down créent majoritairement des nanoparticules polycristallines possédant des résonances plasmons moins définies

[Girard and Dujardin, 2006].

Nous devons à présent connaître les volumes modaux afin de calculer les facteurs de Purcell et ainsi pouvoir comparer directement les structures entre elles.

Calcul des volumes modaux

Le volume effectif représente le volume qu'occupe le champ électromagnétique confiné dans le champ proche de la nanoparticule comme nous le montre la figure 3.12. Afin de le calculer, une simulation FDTD 3D est réalisée à la longueur d'onde de la résonance. Nous obtenons des coupes du champ électrique E_x à différentes hauteurs "z", comme expliqué sur le schéma de la figure 3.13. Le maillage utilisé est de 2 nm dans les trois directions de l'espace, des coupes de champ sont donc réalisées tous les 2 nm, de 5 nm au-dessous de la nanoparticule de 25 nm de rayon ($z = -30$ nm) jusqu'à 5 nm au-dessus ($z = 30$ nm). Ceci permet de compter sur chaque coupe le nombre de cellules qui contiennent le mode, et de le multiplier par le volume d'une maille (soit $dV = (2 \text{ nm})^3$) selon l'équation 3.12.

$$V = \left[\sum_{z=-30, z \in \Omega}^{30} \text{Nb}_{\text{cellules}}(z) \right] \cdot dV \quad (3.12)$$

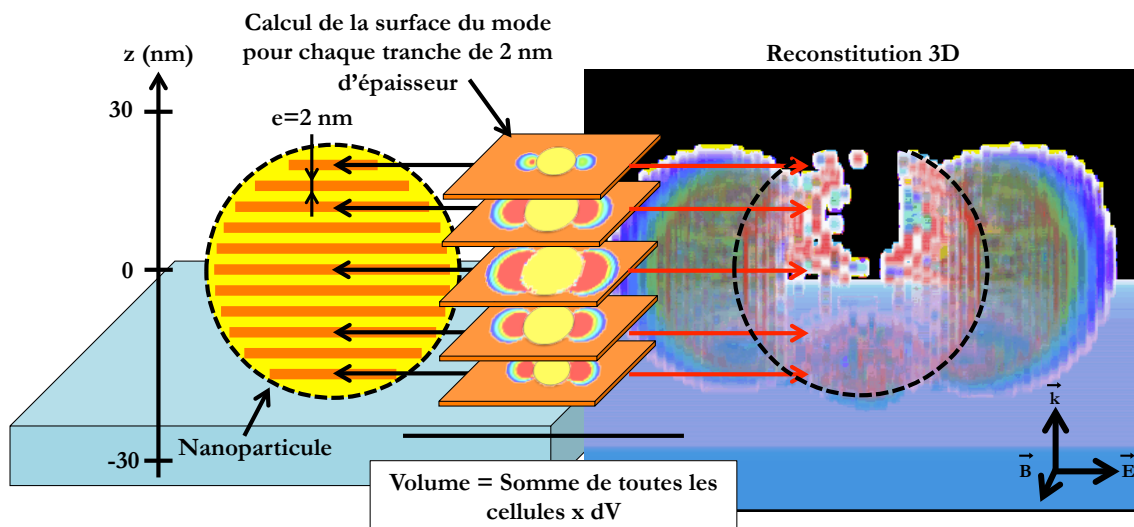


FIGURE 3.13 – Schéma représentant le calcul, tranche par tranche, du volume effectif.

En superposant alors chaque coupe, nous pouvons sommer les cellules contenant la résonance en champ proche à chaque hauteur de coupe et ainsi calculer le volume effectif. Nous pouvons également le reconstruire en 3D à partir du logiciel ImageJ [Rasband, 1997] comme visible sur les figures 3.14 et 3.15. Le volume calculé par la méthode décrite précédemment pour une nanoparticule seule de 50 nm de diamètre (figure 3.14) est $V_{\text{monomère}} = 11,9 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$. Cependant, dans notre étude, la lumière n'est pas polarisée et nous sondons les deux modes de polarisation (X et Y). Le volume du mode dipolaire du monomère est donc le double, soit $V_{\text{monomère}} = 23,8 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$ et se présente sous la forme d'un tore autour de la nanoparticule.

La figure 3.15 nous présente les deux modes correspondant au dimère, à gauche en polarisation transverse (en Y) et à droite en polarisation longitudinale (en X). Dans le premier cas, l'onde incidente n'excite pas

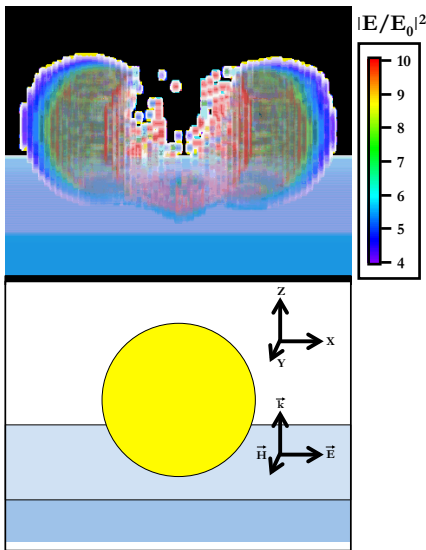


FIGURE 3.14 – Reconstitution 3D du mode dipolaire d’une nanoparticule de 50 nm excitée par une onde polarisée en X.

le mode de gap : les deux nanoparticules se comportent comme deux nanoparticules isolées. Le volume de ce mode vaut $V_{\text{dimère trans}} = 22,3 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$, ce qui est proche du monomère. Dans le cas d’une excitation en polarisation longitudinale, le mode couplé dans le gap est excité et est très intense : $|\frac{E}{E_0}|^2 > 100$. Le volume résultant de ce mode est $V_{\text{dimère long}} = 14,6 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$. Le volume du mode couplé dans le "gap" uniquement est plus petit et vaut $V_{\text{dimère gap}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$.

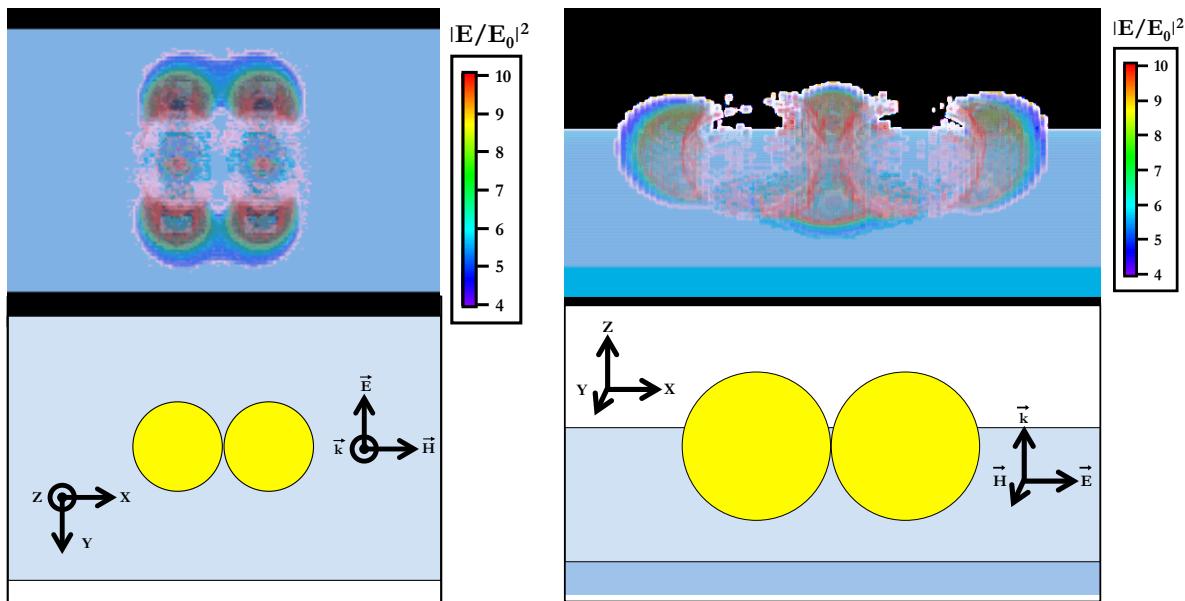


FIGURE 3.15 – Reconstitution 3D du mode dipolaire d’un dimère. A gauche, excité selon une polarisation en Y (mode transverse). A droite, excité selon une polarisation en X (mode longitudinal).

La question qui se pose alors est : est-ce que le mode de résonance plasmon à 600 nm visible sur les spectres théoriques (figure 3.8) et expérimentaux (figure 3.7c) est lié uniquement au champ électromagnétique dans le gap (création de points chauds) ou également aux lobes extérieurs dus au champ en dehors du gap ? Afin de répondre à cette question, nous réalisons des simulations FDTD. Nous modélisons une excitation du dimère en polarisation longitudinale, par une lumière polychromatique. Nous obtenons ainsi le spectre théorique d’ex-

tion visible sur la figure 3.16a. Nous remarquons que, bien que polarisé uniquement longitudinalement, une faible résonance à 550 nm est visible. Cette résonance correspond classiquement à un mode non couplé de particules de cette taille visible lors du même calcul en polarisation transverse. Regardons une carte de champ obtenue lors de ce calcul FDTD (figure 3.16b). Nous voyons que la résonance est formée par le mode de gap et par deux lobes externes. Afin d'identifier si cette résonance à 550 nm ne serait pas due aux lobes externes uniquement, nous réalisons des cartographies du champ à différentes longueurs d'onde sur toute la plage du visible. Nous calculons ainsi la moyenne de l'intensité relative du champ sur les lobes extérieurs et sur le gap, à différentes longueurs d'onde. Les courbes obtenues sont présentées 3.16c.

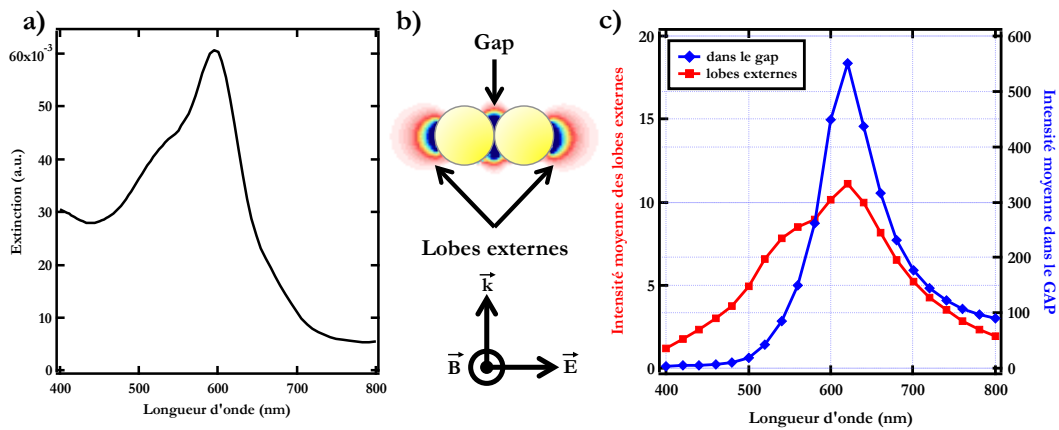


FIGURE 3.16 – a) Spectre théorique d'extinction du mode longitudinal du dimère. b) Schéma de la polarisation et désignation des différentes parties. c) Courbes représentant l'intensité moyenne du champ électromagnétique dans les lobes extérieurs (en rouge) et dans le gap (en bleu)

Nous voyons clairement sur ces courbes qu'une inflexion est visible à 550 nm de longueur d'onde, uniquement sur les lobes extérieurs. La résonance à 600 nm est visible à la fois sur le gap et sur les lobes extérieurs. Mais la différence d'intensité entre le gap et les lobes externes est très grande, environ 50 fois plus intense pour le gap. Ceci veut dire que les lobes externes ne contribuent que très peu dans cette résonance à 600 nm et que, par conséquent, le volume du mode longitudinal que nous utiliserons pour le calcul du facteur de Purcell sera le volume du gap uniquement, soit $V_{\text{dimère gap}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$.

Les volumes modaux calculés par cette méthode, consistant à compter les mailles formant le volume effectif, et à multiplier ce nombre par le volume d'une maille pour chaque coupe (équation 3.12), donne des résultats similaires à la littérature. En effet, le volume effectif du monomère calculé par la présente méthode est $V_{\text{monomère}} = 23,8 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$, et nous pouvons trouver en référence $V = 26 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$ en utilisant le code de Javier Garcia de Abajo [Koenderink, 2010].

Nous avons à présent calculé les volumes effectifs des différents modes par une méthode simple, consistant à additionner le nombre de cellules contenant le champ électromagnétique des modes et à multiplier ce nombre par le volume d'une cellule. Cette méthode donne des résultats semblables à la littérature, en étant tout de même plus versatile, puisque tous les types de modes peuvent être calculés. Ayant les valeurs des facteurs de qualité et celles des volumes modaux, nous sommes dans la capacité de calculer les facteurs de Purcell.

Calcul des facteurs de Purcell

Grâce à ces volumes modaux, les facteurs de Purcell du monomère et du dimère peuvent être calculés selon l'équation 3.11. Les valeurs sont données dans le tableau 3.4. Nous trouvons un facteur de Purcell $F = 106$ pour le monomère, $F = 172$ pour le mode transverse du dimère et $F = 1235$ pour le mode longitudinal du dimère. Nous remarquons immédiatement que le facteur de Purcell du mode longitudinal du dimère est bien supérieur aux deux autres. Ce plus grand facteur de Purcell explique que la limite de détection soit meilleure en utilisant le mode couplé du dimère plutôt que le monomère ou le mode transverse du dimère.

Le facteur de Purcell du mode longitudinal est supérieur d'un ordre de grandeur aux deux autres. Ceci est dû à un volume effectif plus confiné ainsi qu'un meilleur facteur de qualité. Par conséquent la limite de détection est bien meilleure avec ce type de structure comme étudié précédemment. Le facteur de Purcell est donc un très bon indicateur de la sensibilité des capteurs plasmoniques. Mais qu'en est-il de la comparaison entre capteurs LSPR et SPR ?

Facteur TILD

Nous avons montré que le facteur de Purcell permet de très bien caractériser un capteur plasmonique. Cependant la comparaison avec un capteur SPR reste difficile. Les capteurs SPR deviennent de plus en plus sensibles avec notamment l'utilisation de nano-sillons [Dhawan et al., 2011]. Or, ce type de capteur SPR, comme celui de Zayats et al. [Kabashin et al., 2009] utilisant des nano-bâtonnets d'or verticaux, et possédant une incroyable sensibilité de 32000 nm/RIU et une FOM de 330 , est très sous-évalué par le facteur de Purcell. Il s'agit pourtant probablement d'un des meilleurs capteurs SPR actuel. Le facteur correspondant au SPR est de $6,1$ contre 106 pour le monomère ou 1235 pour le mode longitudinal du dimère. La sensibilité n'est pas prise en compte et nous proposons donc de définir un nouveau paramètre incluant cette dernière : l'intensité seuil à la limite de détection (noté TILD pour "Threshold Intensity at the Limit of Detection"). Ce nouveau paramètre est défini par l'équation suivante :

$$\text{TILD} = \frac{\text{Facteur de Purcell} \cdot S}{\lambda} \quad (3.13)$$

Avec "S" la sensibilité à l'indice optique et " λ " la longueur d'onde de la résonance plasmon. Le facteur TILD s'exprime en RIU^{-1} . Les valeurs calculées pour nos structures sont rassemblées dans le tableau 3.4, ainsi que pour un capteur SPR. Nous voyons que le paramètre TILD caractéristique des capteurs SPR est plus proche des capteurs LSPR car ce facteur tient compte de la sensibilité. Nous calculons 455 RIU^{-1} pour le mode longitudinal du dimère contre 275 RIU^{-1} pour le capteur SPR. Ce paramètre permet donc de prendre en compte tous les paramètres importants, c'est à dire la longueur d'onde et la largeur de la résonance, le volume effectif et la sensibilité. Il permet surtout de ne pas sur-évaluer un type de capteur par rapport à un autre.

Conclusion sur la spécification des capteurs

Nous avons, dans cette section, tenté de caractériser la sensibilité de nos structures en temps que capteurs plasmoniques. Cette démarche a pour but de comparer deux nano-structures entre elles directement à l'aide d'un ou plusieurs indicateurs caractéristiques, ainsi qu'avec d'autres structures de type SPR grâce aux facteurs TILD. Nous avons passé en revue les facteurs les plus couramment utilisés, comme le nombre de molécules détectées, la sensibilité à l'indice optique, la figure de mérite et enfin le facteur de Purcell. Le nombre de

molécules est important à connaître mais il ne faut pas perdre de vue la masse qui peut être très grande dans le cas de brins d'ADN, ou minuscule dans le cas du dihydrogène. La sensibilité à l'indice optique est sans doute le facteur le plus répandu dans la littérature car le plus rapide à mesurer. Il permet de comparer directement le décalage en longueur d'onde de la résonance de deux structures, ce qui est très pratique. Ce facteur est pourtant limité puisqu'il ne prend pas en compte la lisibilité du capteur, et un capteur dont la longueur d'onde de la résonance n'est pas lue clairement n'a pas grand intérêt. Afin de palier cela, la figure de mérite a été introduite pour les capteurs plasmoniques. Grâce à ce nouveau facteur, nous prenons en compte la largeur à mi-hauteur de la résonance, ainsi que sa sensibilité à l'indice optique. Une fois encore, une limite apparaît lorsque nous voulons comparer des capteurs plasmoniques, certains à plasmons de surface délocalisés, d'autres à plasmons de surface localisés. La figure de mérite ne tient pas compte du volume effectif et ne permet donc pas de comparer ces deux types de capteurs (le volume effectif en SPR est au moins 200 fois plus grand qu'en LSPR). En effet un capteur sonde les molécules présentes dans son volume effectif et pas en dehors. Un grand volume effectif engendre une grande quantité de molécules pour le remplir, et par conséquent une moins bonne sensibilité. Enfin nous avons présenté le facteur de Purcell qui est indispensable puisqu'il prend en compte la largeur à mi-hauteur de la résonance, donc sa lisibilité, ainsi que la position de la résonance plasmon, l'indice optique et le volume effectif qui définit localement le volume sondé. Ce facteur ne nous semble pas parfait car il sous-estime les capteurs SPR. Nous proposons donc l'utilisation du facteur TILD afin de comparer les capteurs entre eux, puisque ce dernier prend également en compte la sensibilité du capteur. Cependant, le calcul des volumes effectifs de modes n'étant pas trivial, le facteur de Purcell n'est pas très répandu dans la littérature et le facteur TILD en dépendant, il est encore difficile d'imaginer le calculer pour toutes les structures. Nous allons maintenant conclure cette étude par la détermination du nombre de molécules sondées, en utilisant des simulations FDTD et les volumes modaux.

3.2.6 Estimation de nombre de molécules par des calculs de FDTD

Nous avons précédemment, à l'aide de l'équation 3.3, estimé les concentrations nécessaires en Pyridine afin de remplir une monocouche autour de la nanoparticule d'or ou encore de saturer son champ proche, par exemple. Nous allons à présent utiliser des simulations FDTD afin d'estimer précisément le nombre de molécules sondées à chaque goutte déposée, et ainsi confirmer ou invalider les limites de détection calculées précédemment.

Des simulations FDTD sont réalisées afin de prédire le spectre d'absorption des nano-structures. La figure 3.17 nous schématise la configuration utilisée pour les calculs. Une coquille d'indice 1,507 est ajoutée à la nanoparticule avec une épaisseur variable. Cette couche d'indice simule un arrangement compact des molécules de pyridine [Gandubert and Lennox, 2005] comme nous l'avons défini sur la figure 3.2. L'épaisseur de cette couche varie de 1 nm représentant une double couche de pyridine, à 30 nm (afin de saturer le champ proche).

Les simulations FDTD sont réalisées pour le monomère, en utilisant une nano-sphère d'or de 50 nm de diamètre, et pour le dimère en utilisant deux nano-sphères de 50 nm de diamètre avec un espacement de 0,6 nm. Les simulations du dimère sont réalisées suivant les deux polarisations X et Y. La figure 3.18 présente les spectres théoriques obtenus. Ces derniers représentent le décalage de la LSPR en fonction de l'épaisseur de pyridine. Nous voyons qu'il y a bien une saturation du décalage à partir de 25 nm, comme nous l'avons vu précédemment. Ensuite, la FDTD prédit un décalage maximum pour le monomère de 50 nm (47 nm mesuré expérimentalement), de 49 nm pour le mode transverse du dimère (48 nm mesuré expérimentalement) et de 60

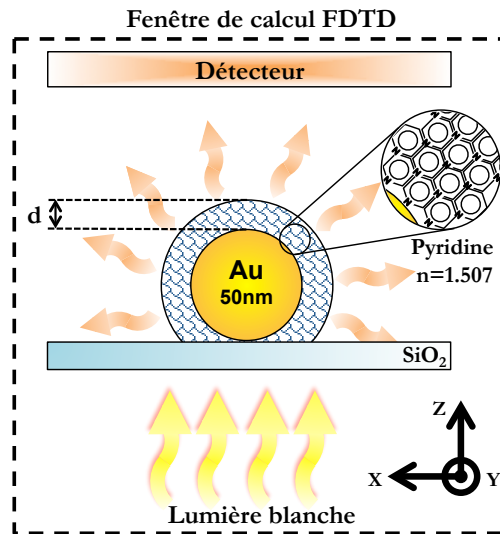


FIGURE 3.17 – Paramètres et géométrie utilisés lors des simulations FDTD pour la détermination du nombre exact de molécules.

nm (62 nm mesuré expérimentalement) pour le mode longitudinal. Les décalages en longueur d'onde prédits en FDTD sont donc très proches des mesures expérimentales. Nous pouvons donc valider les simulations et utiliser la FDTD comme outil pour nous aider à déterminer le nombre de molécules à la limite de détection. Les valeurs de maximum du décalage LSPR sont obtenues à l'aide d'une régression de type isotherme de Langmuir simple (cf. l'équation de la double isotherme 3.6) sur les valeurs présentées sur les graphiques c) et d) de la figure 3.18.

Afin d'estimer le nombre de molécules, les valeurs calculées en FDTD sont superposées aux valeurs expérimentales. Nous n'utiliserons que la deuxième partie des isothermes normalisées de Langmuir (figure 3.10d) correspondant à la région 2, puisque cette deuxième partie commence à une monocouche (soit 0,5 nm) et que les simulations FDTD sont réalisées avec une couche minimum de 1 nm. Cette superposition est présentée figure 3.19.

La connaissance du nombre de molécules, correspondant à une épaisseur de pyridine donnée, permet de tracer l'isotherme en fonction du nombre de molécules et non plus en fonction de la concentration de la goutte ajoutée. Les détails des calculs du nombre de molécules de pyridine en fonction de l'épaisseur sont présentés en annexe B. Nous voyons sur la figure 3.19 que les ajustements des données expérimentales et simulées se recouvrent parfaitement.

Le recouvrement des données expérimentales et simulées est certes très bon, mais il ne s'agit cependant que de la deuxième partie de la double isotherme. La première partie (région 1) correspondant au décalage dû à la formation d'une première monocouche n'est pas visible par les simulations réalisées. La FDTD atteint ses limites lors de calculs avec de faibles épaisseurs. De plus, elle n'est pas capable de prédire le comportement de palier observé à la première monocouche (figure 3.10).

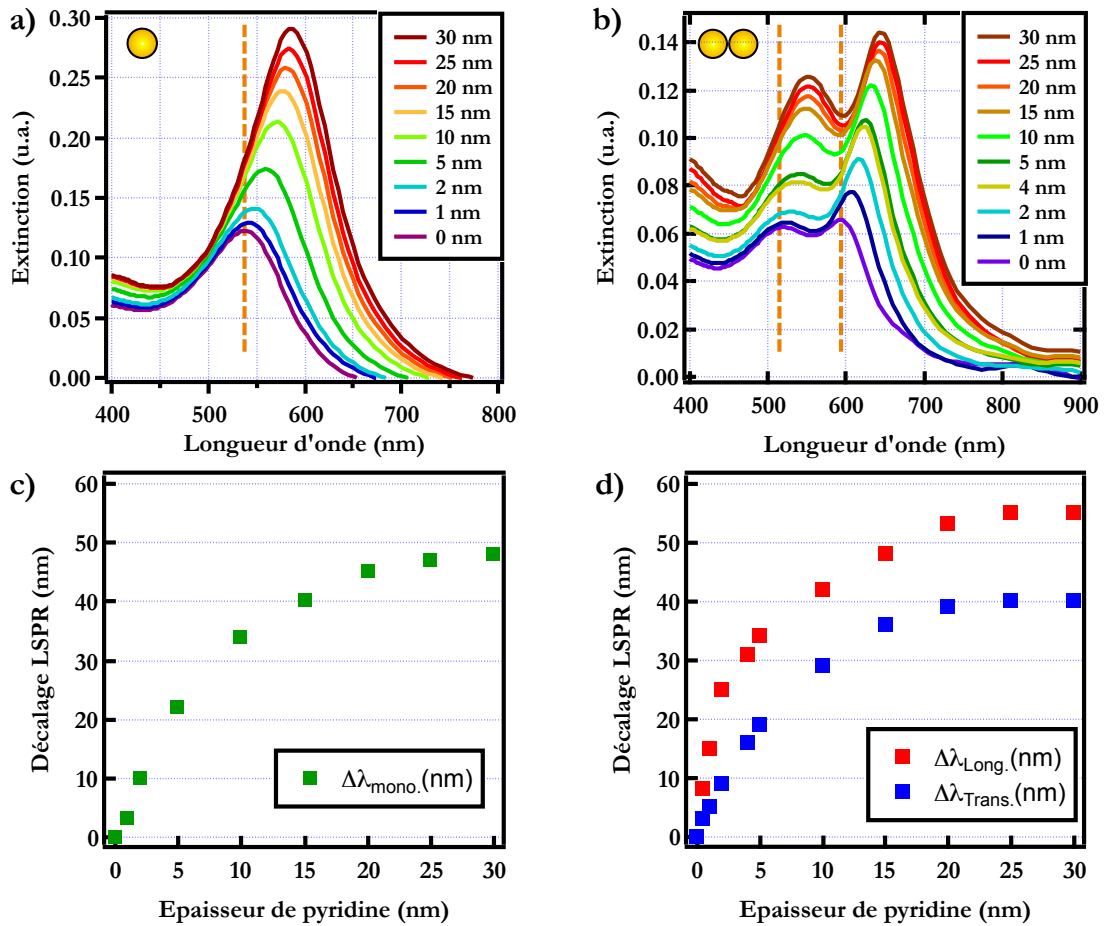


FIGURE 3.18 – Simulations FDTD. a) Spectres d'extinction du monomère. b) Somme des spectres d'extinction du dimère selon les deux polarisation X et Y. c) et d) Décalage de la position LSPR en fonction de l'épaisseur de pyridine simulée, pour le monomère et les deux modes du dimère respectivement.

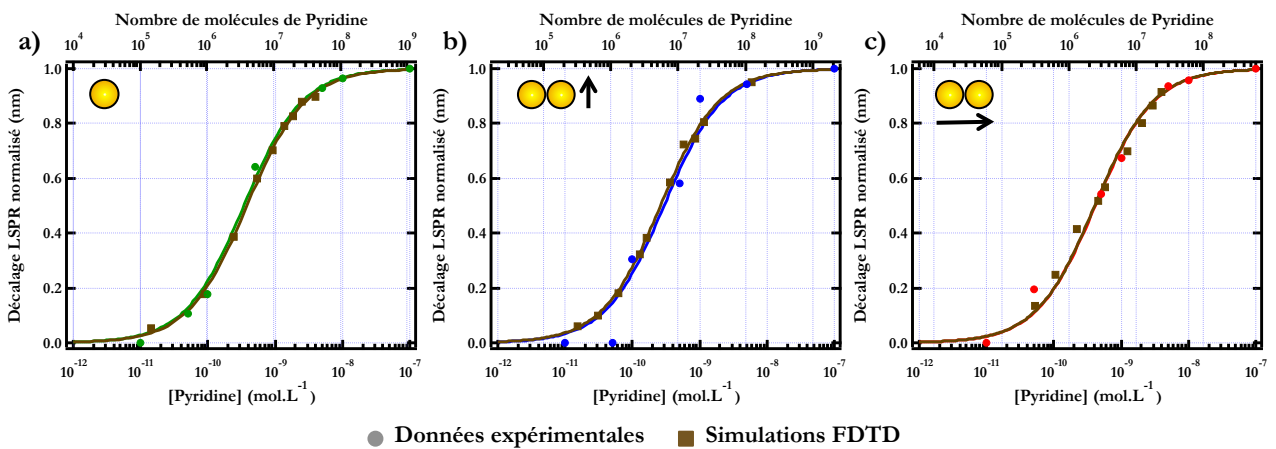


FIGURE 3.19 – Superposition des données normalisées expérimentales au-delà de la monocouche avec les simulations FDTD. a) Pour le monomère, b) pour le mode transverse du dimère et c) pour le mode longitudinal du dimère.

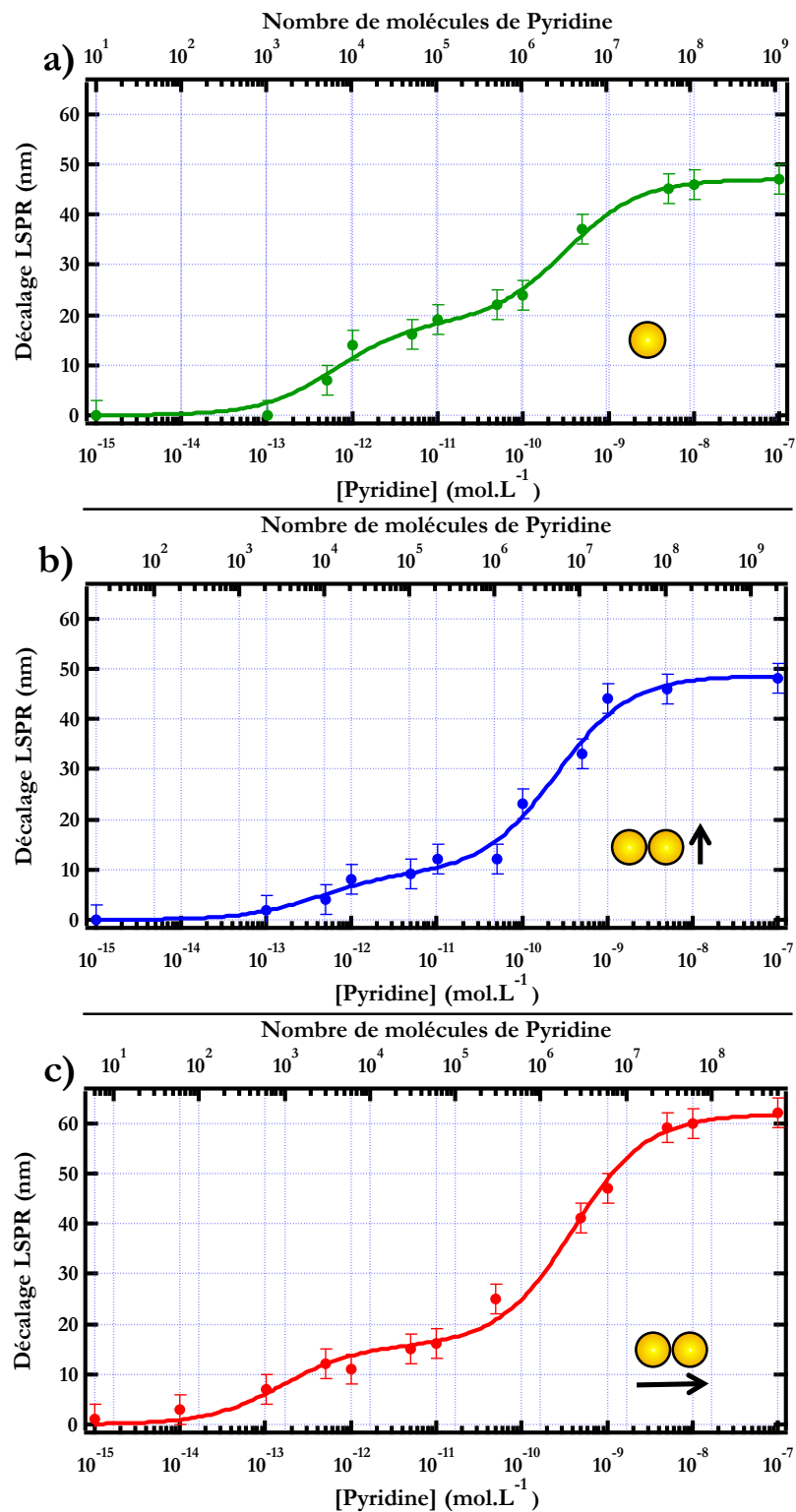


FIGURE 3.20 – Courbes de détection de la pyridine, représentant le décalage LSPR en fonction de la concentration de la goutte de pyridine ajoutée et du nombre de molécules estimé à partir des simulations FDTD. En a) pour le monomère, en b) pour le mode transverse du dimère et en c) pour le mode longitudinal.

Malgré cela, grâce à la FDTD, nous sommes maintenant en mesure de représenter les isothermes de Lang-

muir de la figure 3.10 en fonction du nombre de molécules et non plus en fonction de la concentration en pyridine.

A l'aide de cette nouvelle représentation, nous pouvons lire directement le nombre de molécules à la limite de détection. Nous faisons la distinction entre la LOD donnée par la régression et celle mesurée expérimentalement. En effet, celle donnée par la régression correspond à la LOD à laquelle nous pouvons nous attendre avec ce type de capteur. La LOD mesurée correspond à la première donnée expérimentale dont la valeur est supérieure à l'incertitude. Afin que la LOD mesurée rejoigne celle donnée par les courbes de régression, il faut diminuer l'incertitude par l'amélioration du dispositif expérimental dont voici quelques pistes : diminution du bruit électronique par un meilleur refroidissement ou par des capteurs de meilleure qualité, augmentation du nombre d'acquisition dans le but de moyenniser ce bruit, lampes ayant un spectre très stables... Voici les valeurs de LOD :

- **Monomère** : La limite de détection est estimée par la régression à 400 molécules, et est mesurée expérimentalement à 5000 molécules, soit une variation d'indice de $7 \cdot 10^{-5}$ RIU.
- **Dimère transverse** : La limite de détection est estimée par la régression à 1000 molécules, et est mesurée expérimentalement à 2000 molécules, soit une variation d'indice de $2 \cdot 10^{-5}$ RIU.
- **Dimère longitudinal** : La limite de détection est estimée par la régression à 30 molécules, et est mesurée expérimentalement à 60 molécules, soit une variation d'indice de $7 \cdot 10^{-7}$ RIU.

Le mode longitudinal du dimère, le plus sensible selon les facteurs de Purcell et les facteurs TILD, nous permet de détecter de très faibles quantités de pyridine, c'est à dire 30 molécules. Expérimentalement nous avons mesuré un décalage validable à partir de 60 molécules, c'est-à-dire 8 zg ou 4,7 kDa. Pour rappel, une seule protéine de Streptavidine pèse 52,8 kDa (soit dix fois plus). Cette limite de détection correspond à une variation d'indice de $7 \cdot 10^{-7}$ RIU, ce qui est extrêmement sensible. En 2002 des chercheurs ont franchi la limite de 10^{-7} RIU à l'aide de micro-interféromètres à transformé de Fourier [Markov et al., 2002]. L'utilisation de dimères est donc recommandée pour des études de très faible quantité de molécules grâce à la création d'un "point chaud" dans le gap. C'est pour cette propriété que les dimères sont habituellement utilisés en SERS [Dodson et al., 2013], ou comme nano-antennes plasmoniques [Punj et al., 2013].

3.3 Conclusion générale sur la détection

Grâce aux micro-lentilles, nous avons pu réaliser facilement des mesures d'extinction sur des nanoparticules isolées. Nous avons étudié la détection de pyridine par des structures simples, un monomère d'or de 50 nm de diamètre et un dimère composé de deux nanoparticules de 50 nm de diamètre espacées de 0,6 nm et excité selon deux polarisations : longitudinale et transverse.

Nous avons choisi la pyridine car il s'agit d'une petite molécule composée de seulement 11 atomes dont 5 d'hydrogènes. Elle a également la particularité de se comporter comme un dipôle électrique, avec une charge négative sur l'azote et une charge positive en opposition. Sa petite taille et ses charges électriques lui permettent de s'agencer de façon compacte et de créer une couche dense d'indice optique 1,507. Cette couche est ainsi facilement modélisable lors des simulations numériques. De plus, sa petite taille nous a permis d'étudier les phénomènes d'affinité entre la pyridine et la surface des nanoparticules lors du dépôt des premières monocouches. Nous avons ainsi démontré une plus grande affinité lorsque la nanoparticule est nue que lorsqu'une monocouche de pyridine s'est déjà formée sur elle.

Nous avons ensuite réalisé des mesures d'extinction de nos structures après avoir ajouté, goutte à goutte, une solution de pyridine. Nous avons pu tracer le décalage en longueur d'onde de la résonance plasmon en fonction de la concentration en pyridine de chaque goutte. Puis, nous avons tracé ces mêmes courbes en fonction du nombre de molécules adsorbées, estimations réalisées grâce à des simulations FDTD. De ces courbes, nous avons pu en déduire plusieurs paramètres caractéristiques de nos capteurs. Nous avons ainsi déterminé la sensibilité à l'indice optique ainsi que la variation initiale de l'indice optique à la limite de détection, la figure de mérite et le facteur de Purcell. Tous ces indicateurs servent à comparer les capteurs entre-eux. Cependant même le facteur de Purcell, le plus complet, sous-estime les capteurs SPR car n'intègre pas la sensibilité, ce qui est le point fort des capteurs SPR. Nous proposons donc l'utilisation du facteur TILD pour la comparaison des capteurs LSPR et SPR, tous deux confondus.

Dans tous les cas, le mode longitudinal du dimère, mode excitant le point chaud du gap entre deux sphères, s'est montré bien meilleur en terme de sensibilité que le mode transverse (30 fois plus de molécules détectées à la LOD) ou que le monomère (13 fois plus). Le facteur TILD, incluant le facteur de Purcell remontant systématiquement au volume effectif, ainsi que la sensibilité, est un véritable indicateur caractérisant un nano-capteur optique.

Couplage entre nano-structures plasmoniques et nano-cavités optiques



Quand nous travaillons sur la détection de molécules uniques à l'aide de nanoparticules métalliques isolées, ou de manière générale, à l'aide d'objets uniques de petites tailles, l'excitation joue un rôle déterminant sur la qualité de l'information résultant de cette mesure. Exalter l'excitation est bien souvent primordial pour l'amélioration de la collection. Sans cette exaltation, le rapport signal-sur-bruit est souvent trop faible pour assurer la pertinence d'une mesure. Une des voies très souvent empruntée pour amplifier un signal de photoluminescence par exemple, est l'utilisation de micro ou nano-cavités de type Fabry-Perot [Schubert et al., 1992], [Choumane et al., 2005]. Dans ces cavités, la lumière incidente crée des interférences amplifiant ainsi le signal de photoluminescence émis. Comme nous le verrons, l'intensité du signal peut très simplement être multipliée par un facteur 4. Ceci a pour effet de permettre la détection de molécules à de très faibles concentrations. Par exemple, des structures ont été créées afin d'amplifier, par interférences, l'ultra-violet à 280 nm, longueur d'onde d'absorption des protéines de type aminoacyl-ARNt synthétase servant à la traduction du code génétique [Delarue, 1995]. Une monocouche de ces protéines, n'absorbant qu'à 10^{-3} OD (pour "optical density"), est imagée. Lors de la complexation avec un anticorps, le contraste des protéines change visuellement. Or sans l'utilisation des nano-cavités optiques, la différence de contraste avant et après complexation par l'anticorps est trop faible pour être directement observée. Ainsi cette technique a permis la détection visuelle par simple changement de contraste d'une monocouche de protéines ayant captées des anticorps. La présence de ces derniers dans le sang est souvent révélateur de la présence d'une maladie [Robin et al., 2009]. Ce type de détecteur a l'avantage d'être visuel et ne demande donc pas de lourdes instrumentations pour sa lecture optique, même si celle-ci se situe dans le domaine spectral ultra-violet.

Lors de l'utilisation de cavités optiques, plus le facteur de qualité est grand, plus la résonance est fine et plus la lecture est précise. Grâce à un très grand facteur de qualité de l'ordre de 26000, une équipe suisse est parvenue à mesurer la présence de gaz comme l'hélium ou le dioxyde de carbone à des volumes de 40×10^{-18} L [Jágerská et al., 2010]. La sensibilité de ce type de capteur atteint 510 nm/RIU grâce aux nanocavités et permet de détecter des quantités inférieures à 10^6 molécules. Cette première étape ouvre de grands espoirs de détection de gaz plus dangereux comme ceux utilisés par les armes biologiques, comme le gaz "sarin", gaz neurotoxique

et inodore, mortel par inhalation ou absorption cutanée à partir de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, ou son homologue britannique, le gaz "VX" dix fois plus toxique et mélangeable à l'air et à l'eau (selon la "Federation of American Scientists").

Plus récemment, une équipe américaine a optimisé les cavités afin de réduire au maximum les pertes radiatives et ainsi affiner la résonance. Ils ont obtenu des largeurs à mi-hauteur d'environ $0,3 \text{ nm}$ à une longueur d'onde d'environ $1,5 \mu\text{m}$, soit un facteur de qualité supérieur à 4300. Ceci a permis des mesures de décalage en longueur d'onde de $0,02 \text{ nm}$ correspondant à la détection d'avidine à $5 \cdot 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$ [Zou et al., 2013]. L'avidine est une protéine se fixant sur la biotine (vitamine B8) dans l'organisme. Une trop grande quantité d'avidine entraîne donc une carence en vitamine B8 entraînant des malformations embryonnaires [Watanabe, 1983] et le complexe avidine-biotine empêcherait l'assimilation des protéines [Evenepoel et al., 1998].

Enfin, l'utilisation des nanocavités a été poussée à l'extrême afin de les utiliser in-vivo. En effet il a été démontré la possibilité de détection de streptavidine en implantant directement une nanocavité dans une cellule vivante sans que celle-ci ne subisse de dommages [Shambat et al., 2013]. Cette prouesse ouvre de nombreuses voies car la détection intra-cellulaire permettrait la détection de protéines ou de molécules ne passant pas, ou que très peu, dans le sang, par une mesure directe in-vivo. Elle permettrait également d'étudier directement le fonctionnement d'une cellule malade, par exemple.

Dans ce chapitre, nous proposons l'étude d'une structure hybride couplant des propriétés plasmoniques de nanoparticules à des nanocavités optiques afin d'amplifier le signal, à la fois par le confinement intense du champ proche des nanoparticules, et par les effets d'interférences à l'excitation. La structure est composée d'un réflecteur en or, d'une cavité diélectrique d'épaisseur nanométrique sur laquelle sont greffées des nanoparticules d'or. Le but étant d'étudier le couplage qui peut se produire entre le plasmon de surface localisé et le plasmon délocalisé à travers la cavité. Cette structure est caractérisée en utilisant la spectroscopie de diffusion Raman. Nous estimerons également la densité locale d'états (LDOS pour "local density of state") des structures avec seulement des nanoparticules, puis avec des nanoparticules couplées au film d'or à travers la cavité. Nous verrons que cette LDOS est directement responsable de la sensibilité des capteurs plasmoniques. Il est donc important, lors de la réalisation d'un capteur, de prendre en compte ce paramètre déterminant.

Sommaire

4.1	Voies d'exaltation de l'excitation des nano-structures	105
4.1.1	Exaltation plasmonique de l'excitation	105
4.1.2	Exaltation photonique	105
4.2	Structure proposée	105
4.3	Méthode de caractérisation des structures	107
4.4	Fabrication des structures	109
4.5	Caractérisation des structures	110
4.5.1	Caractérisation de la cavité optique : "structure A"	110
4.5.2	Caractérisation des nanoparticules avec la cavité optique : "structure B"	114
4.5.3	Caractérisation des nanoparticules couplées au film d'or avec la cavité optique : "structure C"	116
4.5.4	Conclusion	119
4.6	capteurs	120
4.7	Conclusion	123

4.1 Voies d'exaltation de l'excitation des nano-structures

Plusieurs voies d'amélioration de l'excitation existent, et certaines ont déjà été évoquées dans le chapitre 1. Nous avons vu qu'une première voie d'amplification de l'excitation est possible en utilisant la plasmonique et la génération de "points chauds". Une deuxième voie existe et consiste à manipuler la lumière au sein de structures diélectriques.

4.1.1 Exaltation plasmonique de l'excitation

Nous avons vu dans le chapitre 3 que des nanoparticules très proches les unes des autres, comme dans le cas d'un dimère, induisent une amplification locale très intense du champ électromagnétique, appelée "points chauds". D'autres structures présentent aussi des concentrations de champ : les structures à effets de pointes, dans des triangles par exemple. Deux triangles face à face montrent un très fort confinement du champ entre les deux pointes [Dodson et al., 2013]. Ce type de structure est appelé "bowtie" pour leur forme en nœud papillon. Grâce à une telle exaltation de l'excitation, la détection de molécules devient plus efficace. En effet, la fluorescence d'une molécule située au cœur du bowtie est exaltée d'un facteur supérieur à 1000 [Kinkhabwala et al., 2009]. Les nano-triangles ne sont, la plupart du temps, pas employés seuls. Ils sont couplés à d'autres structures afin d'amplifier leurs propriétés. Par exemple, un nano-triangle d'or peut servir d'antenne optique à un disque de palladium, servant à détecter du dihydrogène, afin d'exalter sa résonance. Ceci a pour effet une grande optimisation de la figure de mérite de ce capteur [Liu et al., 2011] par la diminution de l'amortissement de la résonance du palladium.

4.1.2 Exaltation photonique

D'autres types de structures, non plasmoniques, peuvent être utilisées afin d'exalter l'excitation de structures. Ce sont des structures photoniques, qui vont amplifier le signal par des effets de focalisation ou d'interférences. Par exemple, un point de focalisation peut être créé au sommet d'une micro-sphère diélectrique [Chen et al., 2004] permettant l'amplification de la fluorescence des molécules en solution. Des cristaux photoniques peuvent également être utilisés afin d'exalter la photoluminescence de boîtes quantiques d'un facteur supérieur à 100 [Ganesh et al., 2007]. Plus couramment, des structures sous la forme de cavités optiques de type Fabry-Perot permettent de faire interférer une onde incidente avec elle-même afin de l'amplifier. Ce type de structure peut notamment améliorer la figure de mérite des capteurs plasmoniques d'un facteur 7 [Ameling et al., 2010], ou d'amplifier un signal de fluorescence jusqu'à 15 fois [Choumane et al., 2005].

4.2 Structure proposée

Afin de combiner les deux types de mécanismes d'exaltation que nous avons relatés précédemment, basés respectivement sur la plasmonique et la photonique, nous proposons l'étude de la structure suivante : une nano-cavité diélectrique formée d'un premier réflecteur d'épaisseur nanométrique en or, supportant les plasmons de surface délocalisés, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, et un deuxième réflecteur formé d'une monocouche de nanoparticules d'or. La constitution de la structure est détaillée sur la figure 4.1a. L'intérêt

d'une telle structure est l'amplification du champ électromagnétique grâce à la cavité, permettant une augmentation de l'intensité du champ proche. Cette amplification est visible en comparant les cartes de champ obtenues par simulations FDTD à 633 nm en réflexion des figures 4.1b et c, la première étant une nanoparticule d'or de 80 nm de diamètre sur un film d'or de 50 nm d'épaisseur, sans cavité, la seconde avec une cavité diélectrique de 75 nm d'épaisseur. Le champ électrique autour de la nanoparticule est visiblement plus intense dans le cas de l'utilisation d'une cavité optique. En effet, des effets de couplages des modes plasmoniques dans les structures photoniques peuvent survenir et modifier les propriétés des unes et des autres. Dans le cas d'une nanoparticule directement en contact avec le film d'or, le plasmon est confiné entre la nanoparticule et le film d'or et l'intensité du champ proche devient nulle. Ces cartographies sont ici un exemple des phénomènes mis en jeu et dans cette étude, plusieurs épaisseurs de cavité sont réalisées, de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres.

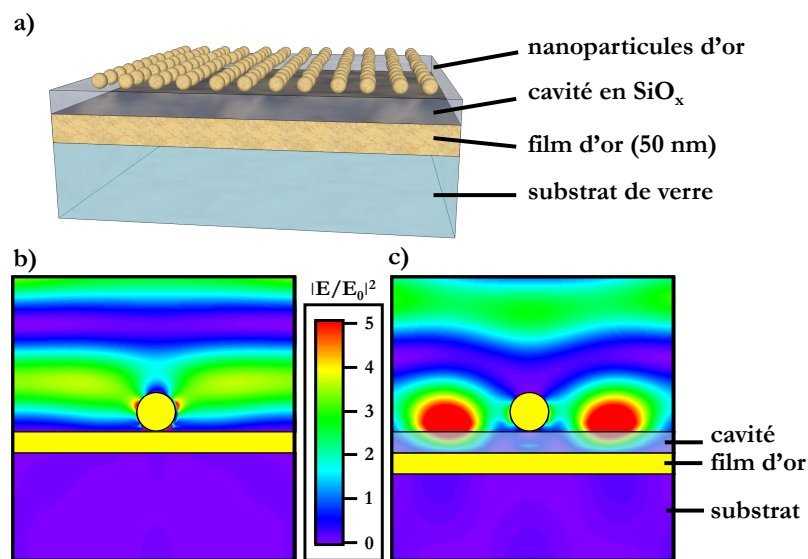


FIGURE 4.1 – a) Schéma de la structure d'étude. b) et c) Cartographies du champ électrique en simulation FDTD 2D en polarisation transverse magnétique (TM). b) Structure de référence, nanoparticule d'or de 80 nm de diamètre sur film d'or de 50 nm, c) ajout d'une cavité de 75 nm entre la nanoparticule et le film d'or. Le champ électrique est beaucoup plus intense dans le cas c).

Ce type de structures, alliant plasmonique et photonique est complexe à étudier directement de par les couplages existant à travers la cavité diélectrique. Des structures intermédiaires sont alors réalisées afin d'étudier chaque paramètre un-à-un. Nous réalisons une première structure, nommée "structure A", permettant l'étude de la cavité optique seule. Pour cela, le film d'or, supportant des plasmons de surface délocalisés (SPR) est remplacé par un film d'aluminium (ne supportant pas de plasmons délocalisés dans le visible). Quant aux nanoparticules d'or, elles sont retirées. La première structure est donc simplement une cavité optique formée d'un réflecteur en aluminium et d'une cavité diélectrique (figure 4.2a). Nous réalisons ensuite une deuxième structure, nommée "structure B", intermédiaire, permettant cette fois l'étude des nanoparticules couplées à une cavité. Des nanoparticules sont alors ajoutées à la structure précédente (figure 4.2c). Et finalement, nous réalisons la structure finale, nommée "structure C", avec un réflecteur d'or, une cavité optique et des nanopar-

ticules d'or (figure 4.2e).

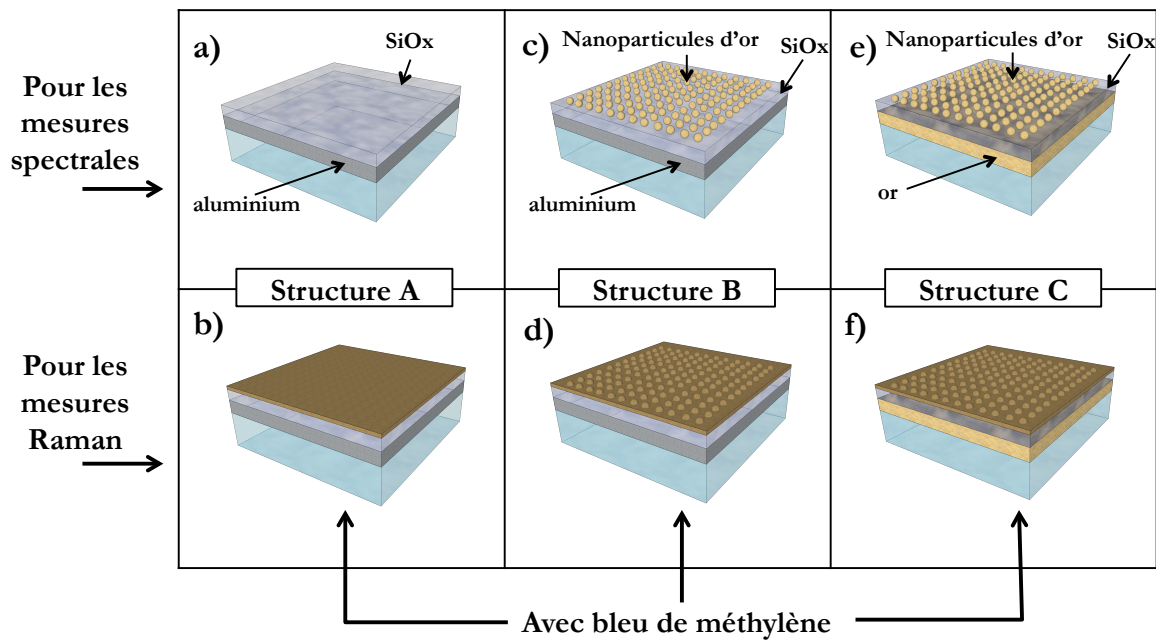


FIGURE 4.2 – a), c) et e) : Schéma des structures utilisées pour l'étude. b), d) et f) : Les mêmes structures recouvertes d'une couche de bleu de méthylène. a) et b) : Réflecteur d'aluminium et cavité optique. c) et d) : Réflecteur d'aluminium, cavité optique et nanoparticules d'or. e) et f) : Réflecteur d'or, cavité optique et nanoparticules d'or.

4.3 Méthode de caractérisation des structures

Afin de caractériser les structures, nous utilisons la spectroscopie de diffusion Raman. Pour cela, des molécules sont déposées à la surface des échantillons afin de sonder la LDOS. La spectroscopie Raman possède de nombreux avantages déjà évoqués dans le chapitre 1. La propriété que nous utilisons ici est que l'intensité du signal diffusé est proportionnelle au carré de l'intensité du champ excitateur incident. En mesurant ainsi l'intensité " I_{Raman} " des pics Raman, nous pouvons définir l'intensité locale " I_{loc} " du champ électrique " E " dans notre structure :

$$I_{Raman} = (I_{loc(\lambda_0)}) \cdot (I_{loc(\lambda_r)}) \propto |E|^4 \quad \text{si } \lambda_r \rightarrow \lambda_0 \quad (4.1)$$

Les molécules utilisées pour la diffusion Raman sont du chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénthiazin-5-ium, plus connues sous le nom de bleu de méthylène (BdM) à cause de leur couleur bleue. La molécule, sous sa forme ionique, est représentée sur la figure 4.3a. Sa couleur bleue est due à sa grande absorption dans le domaine spectral centré sur le rouge, comme nous pouvons le voir sur le spectre d'absorption de la figure 4.3b. C'est principalement pour cette propriété que cette molécule est choisie : en effet, la ligne pointillée sur la figure 4.3b est positionnée à 633 nm, longueur d'onde du laser qui est utilisé ici pour la mesure de diffusion Raman. Nous voyons que la molécule absorbe beaucoup. Or la diffusion Raman est bien meilleure lorsque la molécule est résonante. En effet, dans cette configuration, le photon initial subit une première diffusion

quasiment sans perte d'énergie par interaction électron-phonon. Ce phénomène est dû aux niveaux d'énergie de la bande d'absorption de la molécule et du photon incident qui sont identiques. Puis une seconde diffusion, plus classique, a lieu avec cette fois l'excitation d'un phonon correspondant aux énergies de vibrations de la molécule sondée [Martin and Falicov, 1983]. La spectroscopie est alors appelée "Raman résonant" et est beaucoup plus efficace que le Raman classique [Thomsen and Reich, 2000]. De plus, le BdM a une grande section efficace de diffusion. Le signal de diffusion Raman est donc optimisé par ces deux critères. Et enfin, les molécules de BdM sont déposées en couche épaisse de quelques nanomètres d'épaisseur par un dépôt à la tournette, ce qui augmente également considérablement le signal attendu grâce à la grande quantité de molécules.

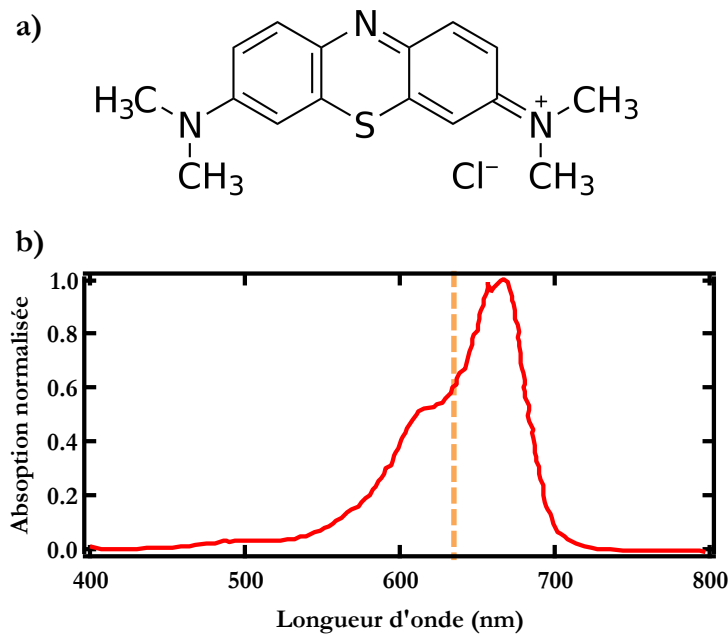


FIGURE 4.3 – a) Molécule de bleu de méthylène utilisée en Raman. b) Spectre d'absorption du bleu de méthylène. Une ligne pointillée est ajoutée à 633 nm correspondant à la longueur d'onde du laser excitateur utilisé ici en Raman.

Nous avons vu que l'intensité des pics Raman est proportionnelle au carré de l'intensité local du champ électromagnétique (équation 4.1). Dans le cas d'une exaltation " F_{Raman} ", il s'agit alors classiquement de la relation suivante :

$$F_{Raman} = \left(\frac{I_{loc}}{I_0} \right)^2 \quad (4.2)$$

$$F_{Raman} \propto \left(\frac{|E|^2}{|E_0|^2} \right)^2 \quad (4.3)$$

Où "E" représente le champ électrique de l'échantillon considéré, " E_0 " celui de référence. Soit l'expression :

$$F_{Raman} \propto \left| \frac{E(\lambda_0)}{E_0} \right|^2 \cdot \left| \frac{E(\lambda_r)}{E_0} \right|^2 \quad (4.4)$$

$$F_{Raman} \propto \left| \frac{E}{E_0} \right|^4 \quad \text{si } \lambda_r \rightarrow \lambda_0 \quad (4.5)$$

Même si cette relation fonctionne la plupart du temps, elle reste une simple approximation [Gaponenko, 2010]. Lorsque la LDOS " $D(\omega')$ " peut être exprimée, nous obtenons l'expression exacte de l'exaltation Raman :

$$F_{Raman} = \left| \frac{E(\omega)}{E_0(\omega)} \right|^2 \cdot \frac{D(\omega')}{D_0(\omega')} \quad (4.6)$$

Où " $D(\omega')$ " est la LDOS à la longueur d'onde de la diffusion Raman de l'échantillon considéré et " $D_0(\omega')$ " celle de l'échantillon de référence. La LDOS est, par définition, la "densité locale d'états". Elle est la densité d'états photonique disponibles dans un système, à une fréquence donnée. Elle est proportionnelle au carré du module du champ électrique et donc directement mesurable et comparable à l'intensité du champ électrique [Chicanne et al., 2002]. Elle peut également être mesurée par mesure de luminescence à deux photons [Viabitskaya et al., 2013]. Dans le cas de l'étude de diffusion Raman de faible décalage (longueur d'onde proche de l'émission), $D(\omega')$ est proche de $|E(\omega)|^2$, et nous retrouvons bien l'équation 4.5. Mais cette relation n'est plus valable dès lors que nous étudions des décalages Raman importants.

Ces concepts fondamentaux en tête, nous allons maintenant nous intéresser à la fabrication de nos structures et à leurs caractérisations.

4.4 Fabrication des structures

Les substrats sont des lamelles de verre de type couvre objets. Ils sont nettoyés et activés dans un mélange pyranha pendant 30 min. Puis selon la structure souhaitée, les étapes peuvent être légèrement différentes. Elles sont détaillées sur la figure 4.4.

Pour les "structure A" et "structure B", un film d'aluminium de 50 nm est évaporé sous vide. Pour la "structure C", un film d'or doit être évaporé. Or l'or n'accroche pas sur le verre, contrairement à l'aluminium [Martin et al., 2013]. Une étape de fonctionnalisation à l'aide de mercapto-silanes est donc réalisée suivant les indications détaillées dans le chapitre 2. Cette fonctionnalisation permet l'adhésion de l'or sur le verre. Un film d'or de 50 nm d'épaisseur est ensuite déposé sous vide.

Sur les trois structures, de l'oxyde de silicium est évaporé afin de créer la cavité diélectrique, de plusieurs épaisseurs différentes. La stœchiométrie n'est pas contrôlée et le film ainsi déposé est un mélange d'oxydes de silice, noté SiO_x . Les évaporations sont systématiquement réalisées dans les mêmes conditions afin de toujours garder le même mélange d'oxydes, et donc le même indice optique $n = 1,8$ à 633 nm, mesuré expérimentalement par ellipsométrie.

Dans le cas de la "structure A", la fabrication s'achève ici, car il n'y a pas de nanoparticule à greffer. En effet, cette structure sert à caractériser la cavité optique uniquement. Dans le cas des "structures B" et "structures C", la couche d'oxyde est activée puis fonctionnalisée à l'aide d'amino-silanes selon la méthode décrite dans le chapitre 2.

Sur ces deux structures, des nanoparticules d'or stabilisées par des citrates selon la méthode de Murphy [Jana et al., 2001] sont greffées sur la surface supérieure de la cavité. Deux tailles sont étudiées, des nanoparti-

cules de 12 nm de diamètre et des nanoparticules de 80 nm de diamètre. Les "structures B" et "structures C" sont maintenant également terminées.

Lors de l'utilisation des trois structures en spectroscopie Raman, une couche de BdM est déposée. Le BdM est dilué dans de l'éthanol à une concentration de 10^{-3} mol.L $^{-1}$, puis déposé à la tournette (2000 rpm pendant 30 s) [Acosta et al., 2008]. Cette technique crée une couche de quelques nanomètres d'épaisseur de molécules, de façon reproductible.

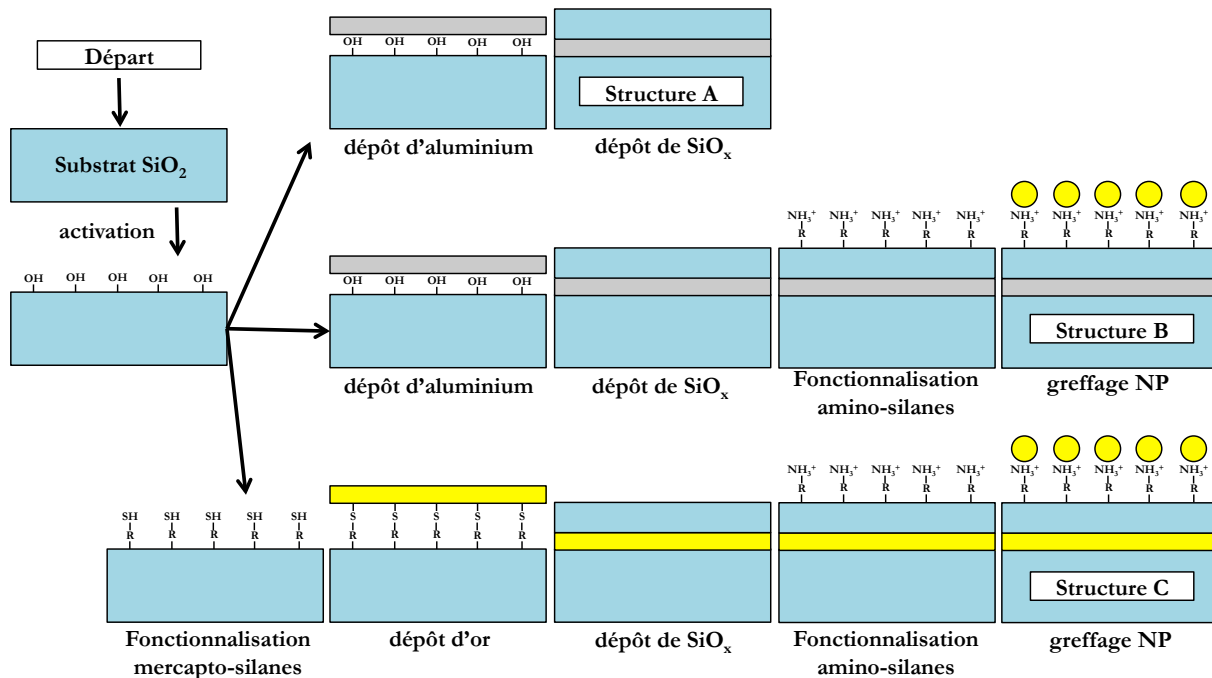


FIGURE 4.4 – Schéma des différentes étapes de fabrication des structures étudiées. Trois méthodes de fabrication sont présentées afin d'aboutir aux structures "A", "B" et "C".

4.5 Caractérisation des structures

Comme nous l'avons vu précédemment, trois types de structures différentes sont fabriquées afin de caractériser chaque élément un-à-un. Nous allons commencer par la "structure A" composée d'une cavité diélectrique placée au-dessus d'un film d'aluminium.

4.5.1 Caractérisation de la cavité optique : "structure A"

Tout d'abord, intéressons nous à la caractérisation de la cavité seule. Une couche de bleu de méthylène est déposée à la tournette pour les mesures Raman. La mesure est faite à 632,8 nm à l'aide d'un laser He-Ne afin que les molécules de BdM absorbent la longueur d'onde du laser exciteur, rendant ainsi le Raman résonnant. La puissance du laser est fortement atténuée par une densité optique ($OD = 2$) afin de ne pas détruire les molécules par effet photothermique. Environ dix spectres d'une durée de cinq secondes sont acquis à différents endroits de l'échantillon et ensuite moyennés. Quelques spectres moyennés obtenus sont présentés sur la figure 4.5a.

Nous remarquons que l'intensité des pics est très variable d'un échantillon à l'autre. Par exemple, le spectre correspondant à une cavité de 50 nm d'épaisseur est très intense (4000 coups à 447 cm^{-1}) alors que le spectre correspondant à une cavité de 125 nm d'épaisseur est proche de zéro. Lorsque nous traçons l'intensité du pic à 447 cm^{-1} (correspondant à une déformation dans le plan des liaisons C-N-C [Naujok et al., 1993]) en fonction de l'épaisseur des cavités, nous obtenons la courbe de la figure 4.5b. Nous remarquons une modulation de l'intensité Raman, avec des extinctions quasi-totales du signal.

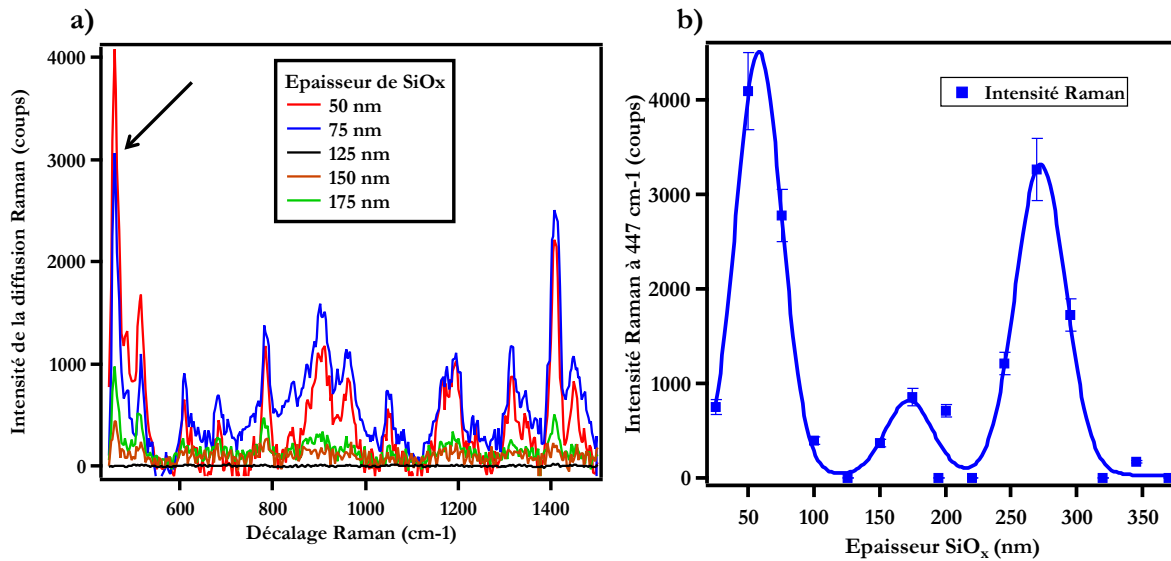


FIGURE 4.5 – a) Spectres de diffusion Raman du BdM sur les "structures A" à différentes épaisseurs de cavité. b) Intensité du pic à 447 cm^{-1} en fonction de l'épaisseur de la cavité.

A première vue, nous pouvons penser qu'il s'agit d'une simple oscillation de type Fabry-Perot. Cependant, le premier mode autorisé dans la cavité d'indice "n" et d'épaisseur "e" est donné par la relation suivante :

$$2.n.e.\cos(\theta) = k.\lambda \quad \text{avec } k \in \mathbb{N} \quad (4.7)$$

Avec " $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ " la longueur d'onde incidente formant un angle $\theta = 0$ avec l'échantillon, et $n = 1,8$ l'indice de réfraction des cavités diélectriques. Cette relation découle des relations de Snell-Descartes et nous donne un premier mode avec $k = 1$ lorsque l'épaisseur $e = 176 \text{ nm}$. La première oscillation visible apparaissant entre 0 et 125 nm (figure 4.5b), ne correspond donc pas à une oscillation de type Fabry-Perot, mais la deuxième, plus faible, correspond.

Nous remarquons que les échantillons sont de différentes couleurs en les regardant en réflexion, à la lumière ambiante, selon l'épaisseur de la cavité. Ces variations de couleur sont visibles sur la figure 4.6c. La couleur va du bleu au rouge en passant par le vert. La couleur est modulée par l'épaisseur de la cavité, comme l'est l'intensité Raman. Des spectres de réflexion et de transmission sont acquis grâce au montage de la figure 4.6a, afin de définir les spectres d'absorption des cavités optiques (figure 4.6b). Ils sont obtenus selon la relation suivante :

$$\text{Absorption (\%)} = 100 - \text{Transmission (\%)} - \text{Réflexion (\%)} \quad (4.8)$$

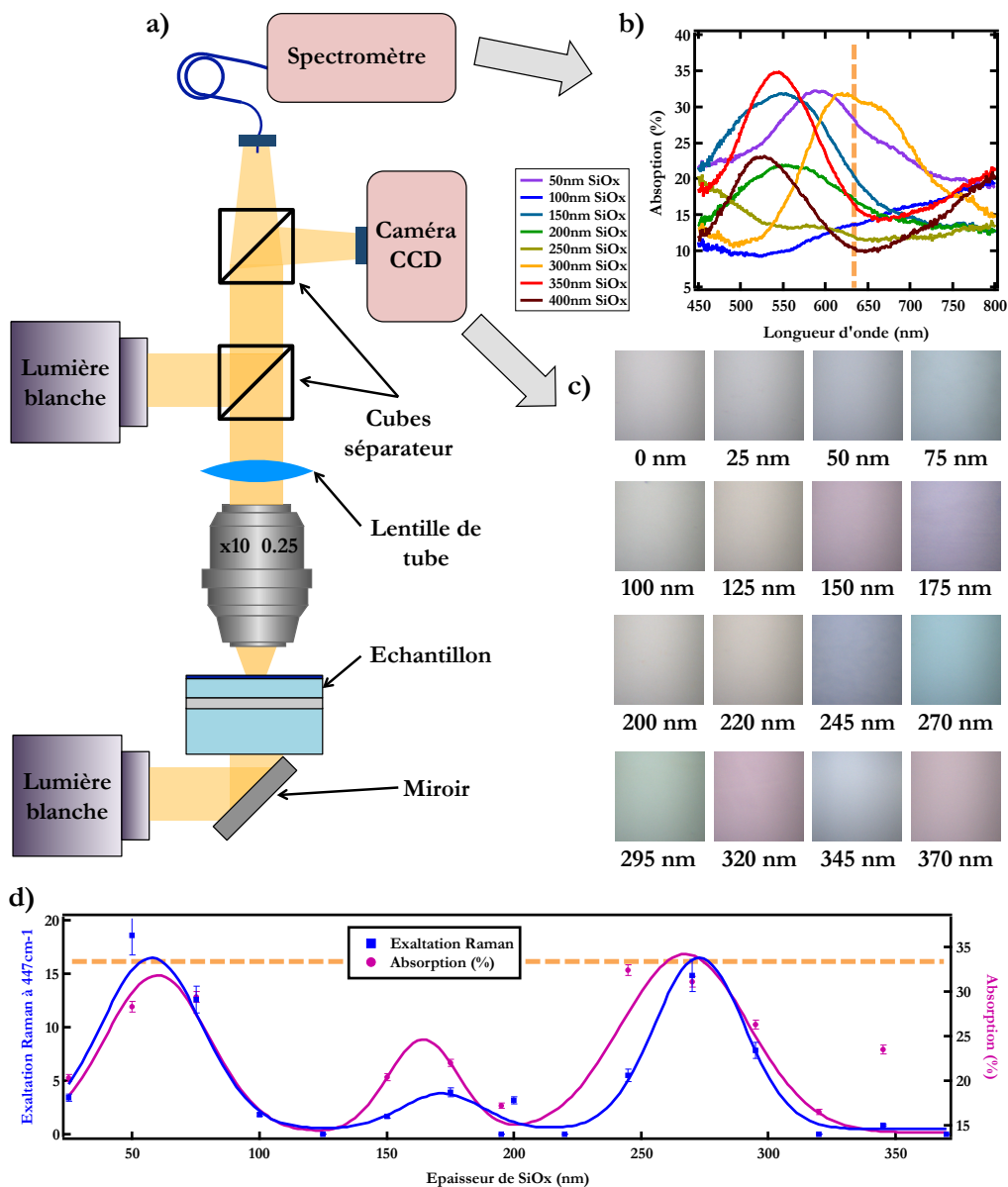


FIGURE 4.6 – a) Schéma du montage optique utilisé pour la mesure de la réflexion et de la transmission. b) Spectres d'absorption de quelques épaisseurs de cavité. La ligne en pointillée correspond à une longueur d'onde de 632,8 nm c) Images en réflexion des échantillons "structure A". La couleur est modulée. d) Superposition de l'exaltation de la diffusion Raman (courbe bleue) et du pourcentage d'absorption (courbe rose). La ligne pointillée correspond à une exaltation de 16.

Nous avons vu précédemment que l'intensité de la diffusion Raman est proportionnelle au carré de l'intensité du signal incident. L'excitation est réalisée grâce à un laser He-Ne de longueur d'onde 632,8 nm. Or sur les courbes d'absorption de la figure 4.6b, nous voyons que tous les échantillons n'absorbent pas de la même manière à 632,8 nm. Nous traçons alors l'absorption à 632,8 nm des échantillons en fonction de leur épaisseur. Parallèlement, nous traçons l'augmentation de l'intensité de la diffusion Raman obtenue précédemment figure 4.5b, par rapport à un échantillon sans cavité. En superposant ces deux courbes (figure 4.6d), nous remarquons

que la modulation observée sur l'intensité Raman suit globalement la modulation de l'absorption des cavités à 632,8 nm.

Nous pouvons alors définir la relation entre l'augmentation de l'intensité de la diffusion Raman $\frac{I_{Raman}(\omega')}{I_0(\omega')}$ (ratio entre l'intensité avec cavité " $I_{Raman}(\omega')$ " et l'intensité du signal Raman de référence sans cavité " $I_0(\omega')$ "), et l'absorption des échantillons à 632,8 nm (" $ABS_{632,8 \text{ nm}}$ ") par :

$$\frac{I_{Raman}(\omega')}{I_0(\omega')} \propto ABS_{632,8 \text{ nm}} \quad (4.9)$$

Or nous avons défini dans l'équation 4.6 que l'exaltation Raman " F_{Raman} " valait :

$$F_{Raman} = \left| \frac{E(\omega)}{E_0(\omega)} \right|^2 \cdot \frac{D(\omega')}{D_0(\omega')} \quad (4.10)$$

Dans notre cas, nous avons vu une modulation de la couleur des échantillons en réflexion (visible figure 4.6c). Cette modulation est liée à la variation de l'intensité lumineuse à chaque longueur d'onde. Nous pouvons donc lier l'intensité et l'absorption :

$$ABS_{632,8 \text{ nm}} \propto \left| \frac{E(\omega)}{E_0(\omega)} \right|^2 \quad (4.11)$$

Nous pouvons alors écrire que :

$$F_{Raman} \propto ABS_{632,8 \text{ nm}} \cdot \frac{D(\omega')}{D_0(\omega')} \quad (4.12)$$

Si nous comparons les équations 4.9 et 4.12, nous pouvons déduire que la LDOS reste constante. Les échantillons n'ayant pas de nanoparticules d'or (GNP pour "gold nanoparticles"), il n'y a pas de confinement du champ proche ni d'exaltations particulières, autres que les interférences.

De façon générale, dans le cas d'une augmentation de l'absorption de l'échantillon à la longueur d'onde du laser incident, le taux d'exaltation Raman " F_{Raman} " est lui aussi augmenté.

Dans notre cas, la modulation de l'absorption est due à un phénomène de réflexions multiples créant un anti-reflet, et pas uniquement due à un Fabry-Perot. Le concept d'anti-reflet consiste à réduire le coefficient de réflexion à une longueur d'onde donnée par interférences destructives, augmentant ainsi l'absorption ou la transmission. Dans notre cas, les échantillons ont un réflecteur d'aluminium, une cavité d'indice élevé ($n=1,8$) et une couche nanométrique de BdM ($n=1,35$ selon Aldrich). Il s'agit d'anti-reflet multicouches. Cette modulation est donc due à des interférences constructives et destructives selon l'épaisseur de la cavité. Lorsqu'il y a interférences constructives, l'amplitude " A " de la nouvelle onde est égale à la somme de l'amplitude " A_0 " des deux ondes initiales $A=(A_0+A_0)$. L'amplitude est donc doublée. L'intensité étant égale au carré de l'amplitude du champ, l'intensité " I " résultante d'une interférence constructive de deux ondes d'intensité " I_0 " est donc quatre fois supérieure : $I=4.I_0$.

Sur le schéma de la figure 4.7, nous pouvons voir le fonctionnement des interférences des ondes. L'onde excitatrice interfère avec elle-même suite à un déphasage dans la cavité optique. La diffusion Raman étant issue de la source excitatrice, si celle-ci est cohérente, la diffusion Raman l'est également [Raman, 1928]. Dans notre cas, la source est un laser He-Ne ayant une longueur de cohérence assez grande d'environ 30 cm, le phénomène d'interférence peut avoir lieu, à la fois pour l'excitation mais aussi pour la diffusion Raman. Ce ne serait pas le cas avec une excitation par une lampe car la longueur de cohérence est beaucoup plus faible

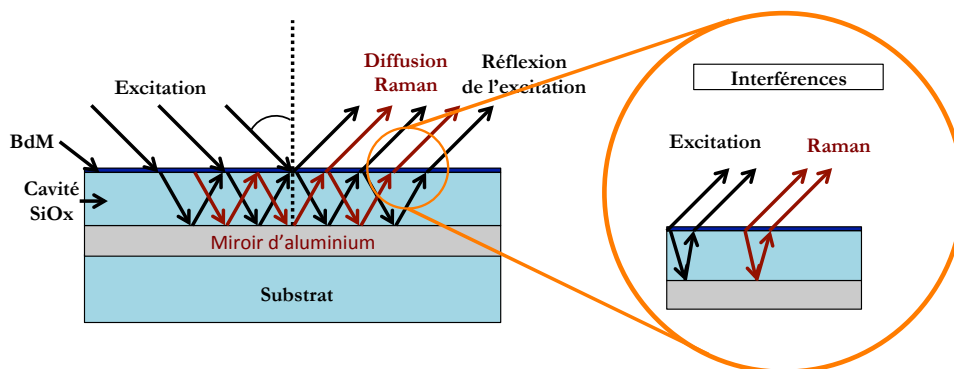


FIGURE 4.7 – Principe d'interférences de l'excitation et de la diffusion Raman.

(typiquement de 50 nm pour une lampe halogène à 1 cm pour une lampe à vapeur de mercure). Nous avons vu précédemment que l'intensité résultant d'une interférence constructive est quatre fois supérieure. Dans notre cas, s'il y a interférences constructives à l'excitation, il y aura donc quatre fois plus de diffusion Raman. Or la diffusion Raman peut également interférer. Dans le cas des faibles décalages Raman comme le pic à 447 cm^{-1} , correspondant à une longueur d'onde de 650 nm, les interférences constructives de cette longueur d'onde à lieu presque sur les mêmes épaisseurs de cavité que les interférences constructives de l'excitation. L'intensité de la diffusion Raman est donc quatre fois supérieure grâce aux interférences. Or si l'excitation est également amplifiée d'un facteur 4, au final la diffusion Raman peut être amplifiée d'un facteur 16. Cette valeur est matérialisée sur la figure 4.6d par une ligne pointillée horizontale. Nous voyons que ce maximum de 16 est atteint.

L'intensité du signal de diffusion Raman peut donc être amplifiée d'un facteur allant jusqu'à 16 grâce à une simple utilisation d'un réflecteur en aluminium et d'une cavité optique d'épaisseur judicieusement choisie.

Dans cette partie, dédiée à la caractérisation de la cavité optique seule, nous avons défini que l'exaltation de l'intensité du signal de diffusion Raman est proportionnelle à l'absorption des échantillons à 632,8 nm. Nous avons vu qu'un facteur d'exaltation allant jusqu'à 16 pouvait être obtenu en utilisant simplement une cavité optique d'épaisseur choisie. Nous allons maintenant mesurer les variations de LDOS induites par les GNP couplées à une cavité. Elles sont greffées à la surface des échantillons et sont recouvertes de BdM. Cette nouvelle structure est la "structure B" dont la fabrication est détaillée sur la figure 4.4.

4.5.2 Caractérisation des nanoparticules avec la cavité optique : "structure B"

Afin d'étudier le comportement des nanoparticules vis-à-vis des cavités optiques, nous allons étudier les "structures B". Elles sont composées d'un réflecteur en aluminium, d'une cavité diélectrique et de GNP greffées à la surface. Les GNP sont de deux tailles pour deux séries d'échantillons : 12 nm et 80 nm de diamètre.

Comme pour l'étude des "structures A", les "structures B" sont recouvertes de BdM afin de sonder la surface en spectroscopie Raman. Dans ce cas, il s'agit de SERS car les nanoparticules amplifient le signal Raman. La résonance des nanoparticules de tailles différentes est présentée sur la figure 4.8a. Dans le cas des 12 nm, le laser à 632,8 nm (ligne pointillée verticale) est hors résonance, alors que pour les 80 nm, il est proche du maximum de la résonance plasmon et l'effet SERS est donc beaucoup plus intense.

L'intensité du signal collecté à l'aide des "structures B", comparée aux "structures A", est 16 fois supérieure

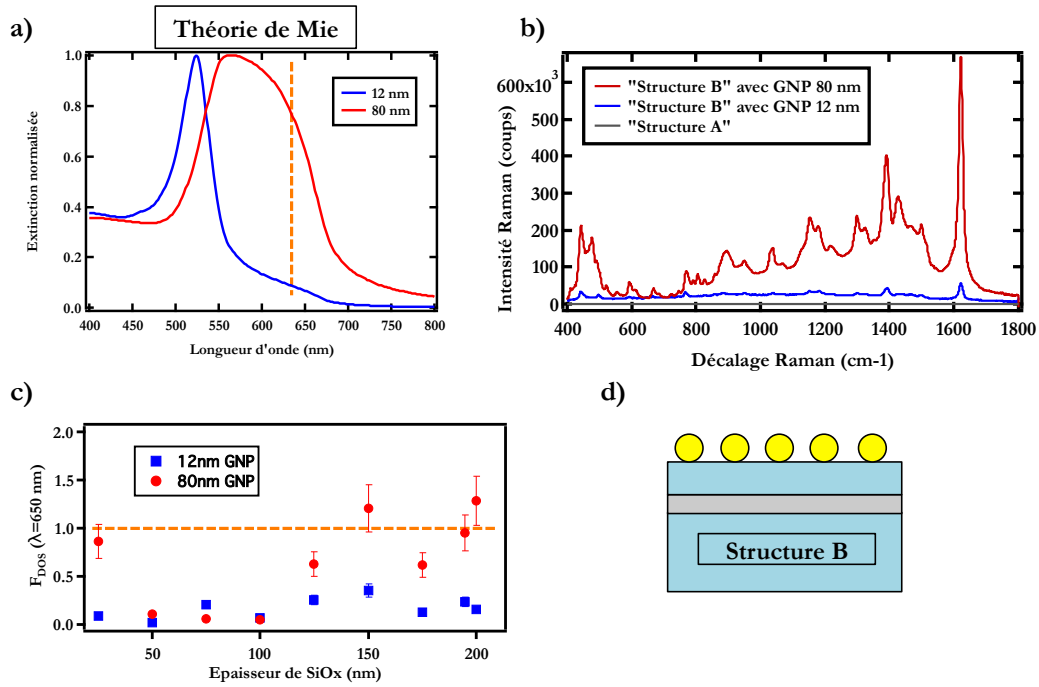


FIGURE 4.8 – a) Spectres d’extinction des nanoparticules d’or de 12 nm et 80 nm de diamètre selon la théorie de Mie. b) Spectres Raman obtenus sur les "structures B" avec des nanoparticules de 80nm, 12nm et sans nanoparticules : "structures A". c) Estimation de la variation de LDOS induite par les nanoparticules (12 nm et 80 nm). La ligne pointillée correspond à une F_{DOS} de 1. d) Schéma de la "structure B".

avec les nanoparticules de 12 nm et 141 fois supérieure avec les nanoparticules de 80 nm comme nous pouvons le voir sur la figure 4.8b. Ceci confirme que si le laser source est dans la résonance plasmon des nanoparticules, l’effet SERS est bien meilleur.

Précédemment, nous avons vu que dans le cas de la "structure A", l’exaltation Raman est proportionnelle à l’absorption à 632,8 nm des échantillons. Ici, dans le cas des "structures B", cette relation est quelque peu modifiée à cause de la présence des nanoparticules qui vont alors modifier la LDOS du système. Un paramètre est ainsi introduit, noté " F_{DOS} " correspondant à la variation de LDOS due à la présence des nanoparticules.

Lorsque nous sommes en présence de nanoparticules, le confinement du champ augmente cette LDOS, noté " D_{GNP} ", à la longueur d’onde de la résonance : il y a plus d’états possibles dans le même espace, la densité augmente. Nous obtenons alors l’équation suivante :

$$F_{Raman} \propto ABS_{632,8 \text{ nm}} \cdot F_{DOS} \quad (4.13)$$

$$F_{DOS} = \frac{D_{GNP}}{D_0} \propto \frac{F_{Raman}}{ABS_{632,8 \text{ nm}}} \quad (4.14)$$

Les spectres de transmission et de réflexion sont de nouveau mesurés pour les "structures B" ainsi que l’exaltation Raman. Nous pouvons ainsi déterminer l’augmentation de la LDOS induite par les nanoparticules selon l’équation 4.14. Elle est donnée sur le graphique de la figure 4.8c, pour les deux tailles de nanoparticules.

Nous ne remarquons pas de variation particulière de la F_{DOS} des nanoparticules à 650 nm en fonction des épaisseurs de cavité, elle est constante et les cavités ne la modulent pas. Par contre nous remarquons que la F_{DOS}

est inférieure à 1. Ceci veut dire que la présence de la cavité diminue la LDOS induite par les nanoparticules (notamment la cavité d'épaisseur inférieure à 150 nm). La densité d'états photoniques disponibles pour les nanoparticules est donc diminuée lorsque les cavités sont trop petites, par rapport à des GNP sans cavité.

Nous remarquons finalement que la F_{DOS} des particules de 80 nm est globalement supérieure à celle de 12 nm. Or, lors de la caractérisation de systèmes fluorescents, il a été démontré que la LDOS augmentait avec le diamètre des nano-sphères [de Dood et al., 2001]. Ceci explique la différence de LDOS des deux tailles de nanoparticules. En effet l'intensité du champ à 632,8 nm d'excitation est plus grand pour les particules de 80 nm que de 12 nm (qui sont hors résonance). La LDOS étant directement liée à ce champ, il est normal qu'elle soit plus faible sur les particules de 12 nm.

Nous avons à présent caractérisé la "structure B". Elle nous a permis d'estimer la variation de la LDOS lors de l'ajout de nanoparticules sur les cavités optiques. Nous avons déterminé que cette F_{DOS} était globalement constante et que l'épaisseur de la cavité n'influçait pas la LDOS. Nous avons vu que lorsque les nanoparticules sont posées sur une nanocavité, la densité des états disponibles diminue ($F_{DOS} < 1$). Malheureusement, cette technique permet uniquement de mesurer des variations de LDOS d'une structure à une autre mais pas d'obtenir une valeur directe de la LDOS, puisque nous ne prenons compte ici que de l'intensité du champ. Cette caractérisation est la dernière étape avant une caractérisation du couplage entre la LSPR des nanoparticules et la SPR du film réflecteur en or, à travers les cavités optiques.

4.5.3 Caractérisation des nanoparticules couplées au film d'or avec la cavité optique : "structure C"

Nous avons précédemment caractérisé les deux structures nommées "structure A" et "structure B" afin de préparer la caractérisation de la structure finale : la "structure C". Nous avons dans un premier temps caractérisé la modulation de l'intensité Raman en fonction de l'épaisseur de la cavité et défini une proportionnalité directe entre l'exaltation Raman et l'absorption de l'échantillon à 632,8 nm. Ensuite nous avons caractérisé les "structures B" et estimé la valeur de la variations de la LDOS (notée F_{DOS}) pour deux diamètres de nanoparticules en fonction des épaisseurs de cavité. Nous avons vu que la D_{GNP} était globalement constante et que les cavités ne jouaient pas de rôle dans la modulation de la LDOS et qu'elle était globalement diminuée par rapport à la D_{GNP} sans cavité.

Nous allons à présent nous intéresser au couplage qui peut exister entre les nanoparticules de la surface, et le film d'or servant de réflecteur. Cette fois, la distance joue un rôle important, puisque le champ selon l'axe "z" décroît très rapidement et une distance de cavité trop grande annule toute possibilité de couplage. Nous allons comme précédemment mesurer la F_{DOS} qui, cette fois-ci, est modulée par l'épaisseur de la cavité.

Comme précédemment, nous recouvrons les échantillons d'une couche de BdM et réalisons des mesures en spectroscopie Raman. Les intensités des pics sont très proches des intensités mesurées sur les "structures B". Nous allons une fois encore estimer la LDOS, cette fois due au couplage LSPR-SPR, et calculer sa variation F_{DOS} :

$$F_{DOS} = \frac{D_{Couplage}}{D_0} \quad (4.15)$$

Nous pouvons écrire que l'intensité Raman est directement liée à plusieurs paramètres donnés par Gaponenko et al. [Gaponenko and Guzatov, 2009] :

$$I(\omega') = I_{loc}(\omega) \cdot [\text{Interaction term}] \cdot D(\omega') \quad (4.16)$$

Où $I(\omega')$ est l'intensité Raman, $I_{loc}(\omega)$ est l'intensité du champ local, $D(\omega')$ la LDOS à la longueur d'onde Raman. Le "[Interaction term]" est un terme de proportionnalité. Or, dans notre cas, nous mesurons ici une variation de LDOS, soit $\frac{I}{I_0}$. Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{I(\omega')}{I_0(\omega')} = \frac{I_{loc}(\omega)}{I_{loc_0}(\omega)} \cdot \frac{[\text{Interaction term}]}{[\text{Interaction term}]_0} \cdot \frac{D(\omega')}{D_0(\omega')} \quad (4.17)$$

Or par identification nous retrouvons :

$$\frac{I(\omega')}{I_0(\omega')} \Leftrightarrow F_{\text{Raman}} \quad (4.18)$$

$$\frac{I_{loc}(\omega)}{I_{loc_0}(\omega)} \Leftrightarrow \text{ABS}_{632,8 \text{ nm}} \quad (4.19)$$

$$\frac{D(\omega')}{D_0(\omega')} \Leftrightarrow F_{\text{DOS}} \quad (4.20)$$

Et finalement $\frac{[\text{Interaction term}]}{[\text{Interaction term}]_0}$ correspond à la proportionnalité entre les termes. Ce terme d'interaction est directement lié à l'échantillon lui-même et à la réponse des molécules (quantité de molécules, Raman résonant ou non...), terme non quantifié dans notre cas. Nous pouvons finalement écrire :

$$F_{\text{Raman}} \propto \text{ABS}_{632,8 \text{ nm}} \cdot F_{\text{DOS}} \quad (4.21)$$

D'après l'équation de Gaponenko et al., nous sommes donc bien en mesure d'estimer les variations relatives de densité d'états photoniques " F_{DOS} " dans nos structures. Nous utilisons l'équation 4.21. Les valeurs obtenues sont présentées sur la figure 4.9a. Nous les calculons pour les deux tailles de nanoparticules (12 nm et 80 nm). Contrairement à la variation de LDOS calculée précédemment, la F_{DOS} du système complet est modulée selon l'épaisseur de la cavité. Nous voyons un maximum d'intensité lorsque la cavité mesure environ 50 nm pour les GNP de 12 nm et 75 nm pour les GNP de 80 nm. Le champ proche des plus grosses GNP s'étend donc plus que les petites GNP à travers la cavité pour se coupler au film d'or, ce qui est en accord avec les travaux de Deeb et al. [Deeb et al., 2013] qui démontrent expérimentalement que la taille du champ proche des particules de 75 nm s'étend jusqu'à trois fois plus que celui de particules de 12 nm.

Les molécules étant en surface, la spectroscopie Raman nous sert donc à mesurer l'intensité du champ à la surface des échantillons, et plus particulièrement dans le champ proche des nanoparticules. Nous réalisons des simulations FDTD des "structures C" afin de mesurer l'intensité moyenne du champ électrique dans le champ proche des nanoparticules de 12 nm (figure 4.9c) et de 80 nm de diamètre, en fonction de l'épaisseur de la cavité. L'onde incidente est polarisée TM, de longueur d'onde 632,8 nm et est perpendiculaire à l'échantillon, comme lors des mesures Raman. Nous avons choisi de réaliser les calculs sur une nanoparticule isolée répétée à l'infini grâce à des conditions de bord périodiques. La densité surfacique des nanoparticules de 80 nm de diamètre greffées sur les substrats est d'environ 10%, ce qui représente en FDTD, une nanoparticule seule tous les 225 nm. Les cartes de champ obtenues permettent de mesurer l'intensité moyenne du champ proche des nanoparticules. Cette intensité est présentée sur la figure 4.9b. Nous y voyons clairement un maximum du

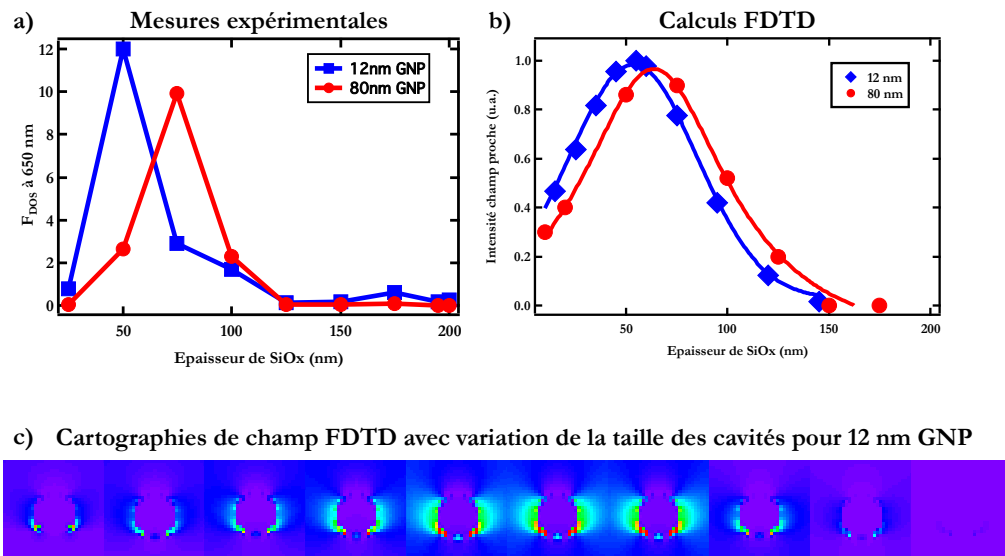


FIGURE 4.9 – a) Estimation des valeurs de F_{DOS} à l'aide de l'équation 4.21, pour deux tailles de nanoparticules. b) Intensités moyennes du champ proche normalisées pour deux tailles de particules sur les "structures C" calculées par simulation FDTD. c) Cartographies FDTD pour des nanoparticules de 12 nm et des cavités de 0, 10, 20, 30, 50, 60, 65, 100, 125 et 150 nm d'épaisseur.

champ électrique lorsque la cavité mesure 55 nm dans le cas des GNP de 12 nm et 65 nm dans le cas des GNP de 80 nm. Ensuite l'intensité du champ électrique chute rapidement pour s'éteindre lorsque la cavité mesure 150 nm d'épaisseur. Ces simulations confirment les calculs expérimentaux de la figure 4.9a.

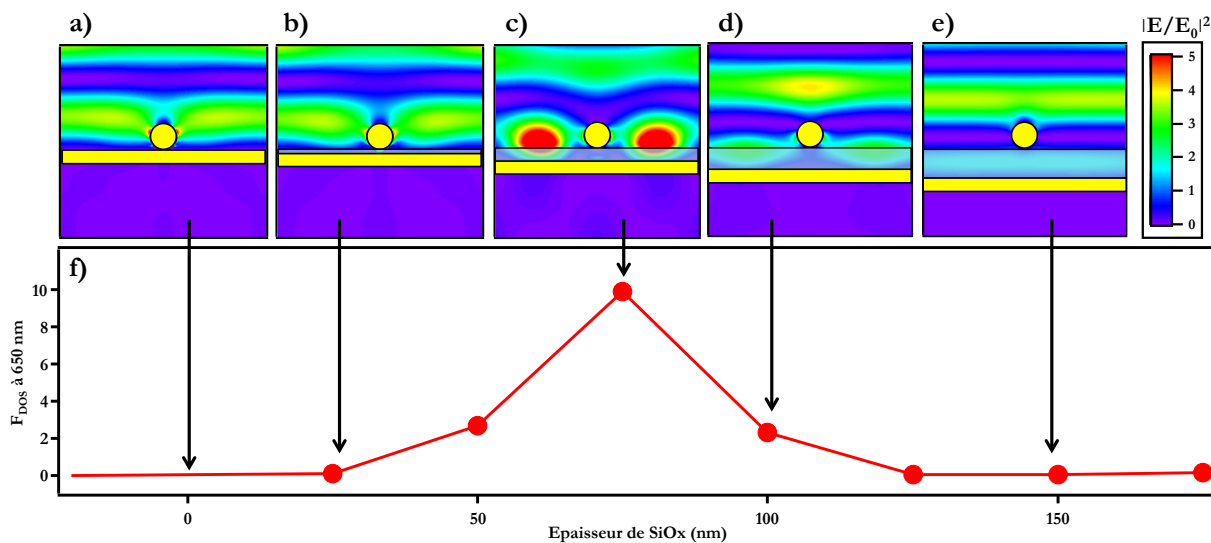


FIGURE 4.10 – a-e) : Cartographies du champ électrique en simulations FDTD d'une nanoparticule d'or de 80 nm de diamètre sur les "structures C" avec différentes épaisseur de cavité, 0 nm, 25 nm, 75 nm, 100 nm et 150 nm. f) Estimation des valeurs de F_{DOS} à l'aide de l'équation 4.21 pour les particules de 80 nm.

Afin de comprendre ces courbes en "cloche", des cartographies de champ sont présentées sur les figures

4.9c pour les particules de 12 nm et figure 4.10 pour les particules de 80 nm de diamètre. Pour ces dernières, elles sont réalisées pour des épaisseurs de cavité de 0 nm, 25 nm, 75 nm, 100 nm et 150 nm correspondant respectivement aux figures 4.10a, b, c, d et e. Nous voyons clairement que pour 75 nm, le champ électrique autour de la nanoparticule est très intense et très étendu. Ce qui confirme la grande valeur de F_{DOS} calculée précédemment. De plus, nous voyons une extinction totale du champ proche à 150 nm d'épaisseur de cavité. Ceci correspond au premier mode Fabry-Perot possible, selon l'équation 4.22 que nous avons déjà vue :

$$2.n.e.\cos(\theta) = k.\lambda \quad \text{avec } k \in \mathbb{N} \quad (4.22)$$

Selon la théorie de Mie la longueur d'onde de la résonance $\lambda \approx 520$ nm pour les particules de 12 nm de diamètre et $\lambda \approx 560$ nm pour les particules de 80 nm. L'indice de réfraction de la nanocavité est $n=1,8$. Le premier mode de cavité accessible pour le champ proche des nanoparticules de 12 nm est pour une épaisseur de cavité de 144 nm. Pour les nanoparticules de 80 nm, la cavité doit être au minimum de 156 nm d'épaisseur. Lorsqu'un mode de cavité est accessible, toute l'énergie oscille dans celle-ci, réduisant l'intensité en surface à zéro, comme nous le voyons sur la cartographie FDTD 4.10e et sur les courbes de F_{DOS} . Le mode de cavité étant possible avec une épaisseur plus faible pour les petites particules, la courbe de F_{DOS} s'atténue donc plus rapidement et ceci peut expliquer le léger décalage vers la gauche du maximum de F_{DOS} .

4.5.4 Conclusion

Nous avons montré qu'il est possible de mesurer expérimentalement la densité locale d'états de structures complexes par sondage moléculaire. Pour cela nous avons utilisé la spectroscopie Raman sur des molécules de bleu de méthylène. Nous avons décomposé la structure complexe ("structure C") en sous-structures plus simples, "structure A" et "structure B" afin d'étudier individuellement l'effet de la cavité optique sur l'intensité du signal Raman, ainsi que l'effet des nanoparticules seules. Finalement, nous avons déterminé les valeurs de variation de LDOS induites par la présence d'un film d'or sous la cavité diélectrique, appelé F_{DOS} , et montré un maximum lorsque l'épaisseur de la cavité est d'environ 55 nm pour des nanoparticules de 12 nm, et de 75 nm pour des nanoparticules de 80 nm. Il a été démontré lors d'expériences similaires avec des piliers de SiO_2 servant de cavités optiques que l'intensité du signal Raman de BPE (1,2-di-4-pyridylethene) est modulée de la même façon avec un maximum à 55 nm d'épaisseur [Li et al., 2011c].

Nous avons ici utilisé la spectroscopie Raman comme outil de mesure de l'intensité du champ électrique à la surface des structures. Mais l'utilisation de ce type de structure est également envisageable pour l'amplification de l'intensité du signal Raman. Sur la figure 4.11 nous voyons qu'avec la "structure C" et des nanoparticules de 80 nm, nous collectons 4000 fois plus de signal que le Raman simple, mais surtout jusqu'à 16 fois plus en ajoutant une cavité que sans cavité, même en SERS. La "structure A" représente également une très bonne alternative au SERS pour amplifier le signal d'un facteur allant jusqu'à 16, sans modification des spectres Raman, et donc sans perte de la possibilité d'identifier les molécules sondées [Tanaka et al., 2004].

Les structures étant caractérisées, nous allons donc démontrer leur utilité en tant que capteur plasmonique. Dans le cas de l'utilisation de ce type de structure en tant que capteur, il est plus intéressant de travailler avec celles ayant une épaisseur de cavité amplifiant au maximum la LDOS comme nous le voyons sur la cartographie 4.10c.

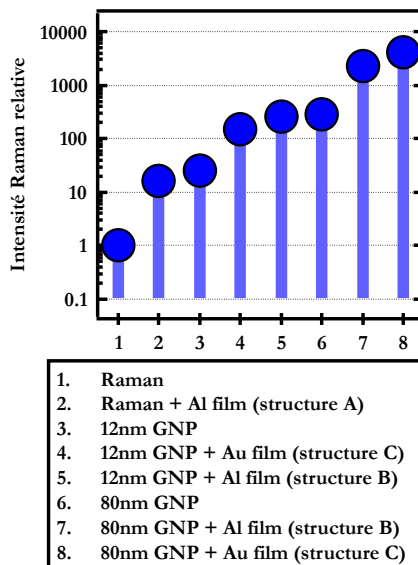


FIGURE 4.11 – Histogramme représentant l'intensité des pics Raman à 447 cm^{-1} en fonction de la structure utilisée. L'intensité est relative à l'intensité Raman simple de valeur 1.

4.6 Utilisation des structures opto-plasmoniques comme capteur biologique

La densité locale d'états que nous avons calculée précédemment nous renseigne sur la quantité de photons confinés dans le champ proche des nanoparticules. Plus cette densité est grande, plus le mode de résonance plasmon est sensible aux changements d'indice du milieu. La LDOS peut donc, à l'instar des facteurs définis dans le chapitre 3, être un indicateur de sensibilité des capteurs plasmoniques.

Afin de montrer cela, une expérience est proposée : mesurer la résonance plasmonique du système avec des nanoparticules de 80 nm à deux indices différents, et déterminer la sensibilité.

Le montage utilisé pour la mesure des résonances est présenté sur la figure 4.12. Il s'agit d'un microscope inversé, dont l'excitation se fait en transmission et la collection à l'aide d'un objectif à grande ouverture numérique ($N.A. = 1,45$) utilisant de l'huile d'indice. Ceci a pour but de collecter avec de très grands angles, car selon l'épaisseur de la cavité, il peut y avoir une légère redistribution du champ dans la direction normale à l'échantillon et ainsi gêner les mesures. Ce phénomène est très visible lorsque l'ouverture numérique est inférieure à 0,8. Deux spectres sont acquis, un premier avec un indice effectif $n = 1,4$ correspondant à moitié air ($n = 1$), moitié SiO_x ($n = 1,8$). Le second avec un indice effectif $n = 1,63$, correspondant à moitié glycérol ($n = 1,46$) et moitié SiO_x ($n = 1,8$).

Les spectres ainsi acquis sont présentés sur la figure 4.13. Précisons que la mesure est faite sur une monocouche de nanoparticules de 80 nm et non sur une nanoparticule unique, soit environ 150 nanoparticules. Trois exemples sont donnés : en a) une cavité de 40 nm d'épaisseur, en b) 80 nm et en c) 160 nm. D'après les calculs de F_{DOS} réalisés précédemment, nous obtenons une amplification maximum de la LDOS d'environ un facteur 10 avec la cavité de 80 nm, alors qu'elle chute à environ un facteur 2 lorsque la cavité ne mesure que 40 nm, et elle est proche de 0 lorsque la cavité mesure 160 nm.

Lors de l'augmentation d'indice, nous observons des décalages en longueur d'onde des résonances, plus ou moins importants selon l'épaisseur de la cavité. En effet, nous pouvons définir la sensibilité "S" en nm/RIU comme expliqué dans le chapitre 3, correspondant au décalage théorique de la résonance pour une unité d'indice de réfraction. Nous calculons respectivement 43 nm/RIU, 90 nm/RIU et 27 nm/RIU pour des cavités de

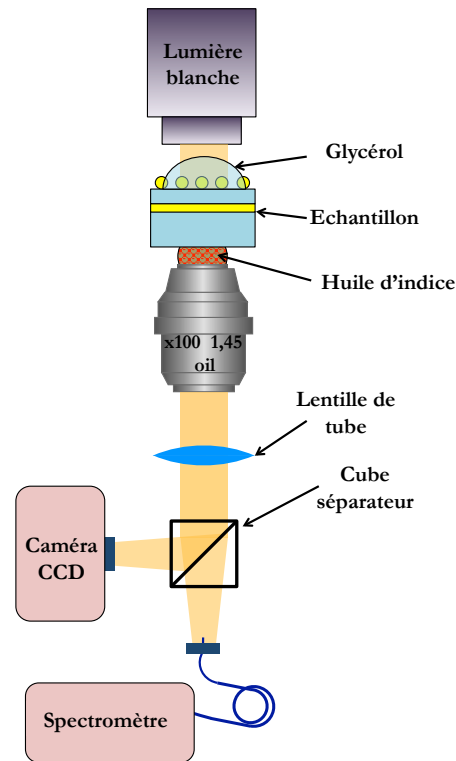


FIGURE 4.12 – Schéma de montage utilisé pour la mesure des résonances plasmon des structures avec différents indices.

40 nm, 80 nm et 160 nm, correspondant à des F_{DOS} de 2, 10 et 0,5. La sensibilité la meilleure apparaît là où la F_{DOS} est la plus grande comme nous pouvons le découvrir sur la figure 4.14.

Dans le chapitre 3, nous avons également défini un autre critère : la figure de mérite (FOM). Elle permet d'associer le décalage en longueur d'onde d'une résonance à la largeur à mi-hauteur (FWHM) de cette résonance. Plus la FOM est grande, plus il est simple de détecter de petits changements d'indice optique, dus à la présence de molécules par exemple. Elle est définie par l'équation suivante :

$$FOM = \frac{\text{Sensibilité}}{FWHM} \quad (4.23)$$

La FWHM varie selon l'épaisseur de la cavité. Nous remarquons que lorsque la distance entre le film d'or et les nanoparticules diminue, la FWHM diminue également. Classiquement, la FWHM de la LSPR d'une nanoparticule de 80 nm sans cavité est entre 80 nm et 100 nm. La FWHM que nous mesurons pour une cavité de 160 nm est de 90 nm. Dans ce cas, les nanoparticules sont suffisamment éloignées du film d'or et ne se couplent plus avec lui (la F_{DOS} est d'ailleurs proche de zéro). Avec une cavité plus petite de 80 nm, la FWHM diminue un peu pour atteindre 70 nm. Mais lorsque la cavité diminue à 40 nm, le couplage LSPR-SPR est très fort. L'amortissement de la résonance plasmon diminue et l'oscillation des électrons tend à devenir harmonique grâce à la bonne taille de cavité, comme schématisé sur la figure 4.15. En effet, lorsque la cavité est de bonne dimension, l'amortissement radiatif du plasmon diminue [Adato et al., 2010] et entraîne donc une augmentation du temps de vie du plasmon. Ce phénomène diminue la FWHM. Il a été démontré que la durée du temps de vie pouvait également être modulée par le pas du réseau de monocouches de nanoparticules [Lamprecht et al., 2000]. Nous mesurons dans ce cas une FWHM de seulement 47 nm. Ceci est le minimum

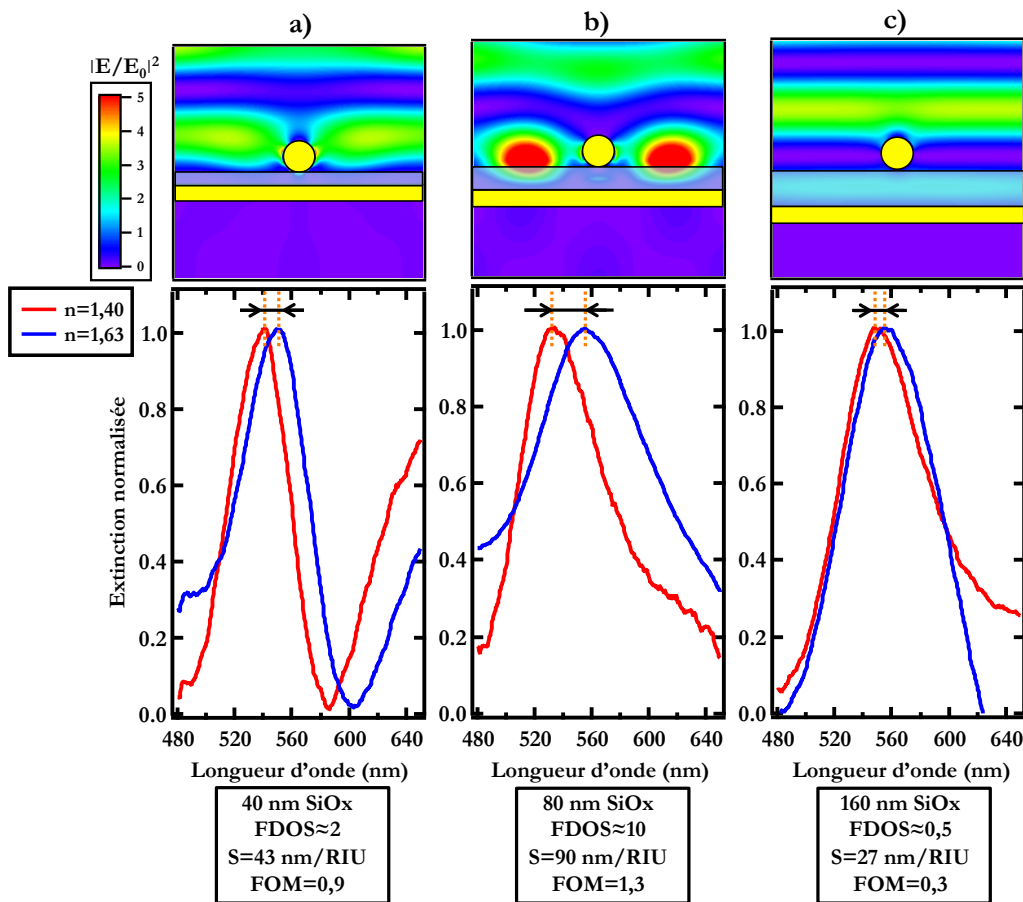


FIGURE 4.13 – Cartographies du champ électrique en FDTD 2D de la "structure C" avec des GNP de 80 nm de diamètre et trois épaisseurs de cavité : a) 40 nm, b) 80 nm et c) 160 nm. Les spectres correspondent à deux mesures de la résonance plasmon de nanoparticules de 80 nm de diamètre à deux indices effectifs différents : 1,4 et 1,63.

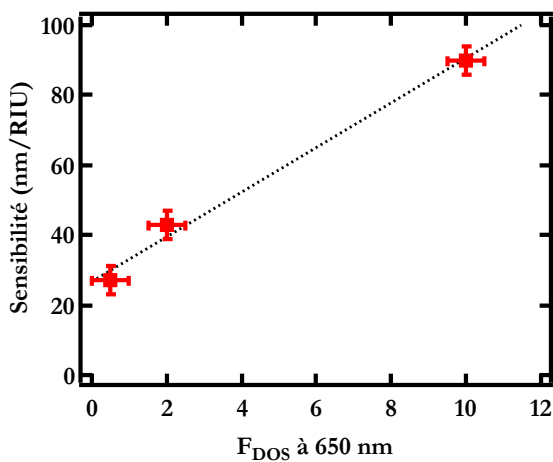


FIGURE 4.14 – Courbe représentant la sensibilité en fonction de la F_{DOS} à 650 nm mesurée en Raman.

que nous pouvons espérer avec ce type de système. La valeur de $FWHM = 50$ nm a également été mesurée avec une cavité d'environ 1 nm d'épaisseur formée de quelques couches de graphènes [Nicolas et al., 2013]. Précisons que la mesure étant faite sur environ 150 nanoparticules, la FWHM a tendance à augmenter à cause d'un effet de moyenne. De même la sensibilité est moins élevée en étudiant un ensemble de particules que des particules individuelles (voir le chapitre 3).

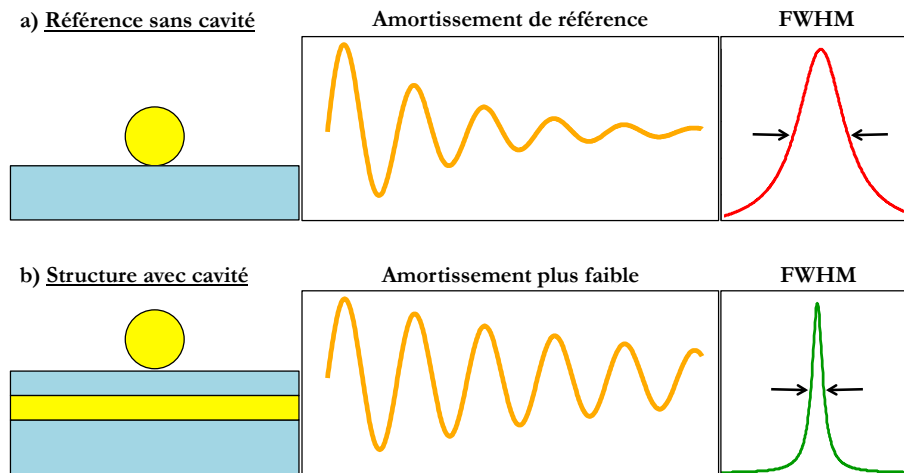


FIGURE 4.15 – Schéma représentant la FWHM du spectre d'extinction en fonction de l'amortissement du plasmon. en a) une structure de référence et en b) la même structure avec une cavité diminuant l'amortissement et par conséquent la FWHM.

Les figures de mérite ainsi obtenues sont les suivantes : 0,9 pour la cavité de 40 nm, 1,3 pour la cavité de 80 nm et 0,3 pour la cavité de 160 nm. Pour rappel, classiquement les valeurs de FOM pour des structures métalliques simples sont entre 1 et 2. Nous remarquons que lorsque la cavité est plus petite (40 nm), le faible décalage en longueur d'onde de la résonance est compensé par une meilleure FWHM. Par contre, il n'y a aucun intérêt à utiliser les structures avec des cavités au-delà du maximum de F_{DOS} , c'est-à-dire à 160 nm dans notre cas car la FOM est très faible ($FOM = 0,3$ et une sensibilité de seulement 27 nm/RIU).

4.7 Conclusion

Gâce à la spectroscopie Raman, nous avons pu estimer la densité locale d'états photonique ainsi que sa variation pour des structures complexes par sondage moléculaire. Pour cela, nous avons créé des sous-structures plus simples, afin de caractériser chaque effet indépendamment les uns des autres. Les structures utilisées ici étaient des cavités diélectriques possédant un réflecteur en or - supportant des plasmons de surface délocalisés - et des nanoparticules d'or à la surface - supportant des plasmons de surface localisés. Les sous-structures ainsi utilisées consistaient en une cavité diélectrique simple avec un réflecteur d'aluminium au lieu du réflecteur d'or. Puis en l'ajout de nanoparticules sur cette sous-structure avant d'étudier la structure finale.

Dans un premier temps, nous avons recouvert toutes les structures à la tournette avec du bleu de méthylène afin d'avoir une couche homogène sur tous les échantillons. Puis des spectres Raman ont été réalisés, toujours dans les mêmes conditions afin de pouvoir comparer toutes les structures entre-elles. Enfin, des mesures d'ab-

sorption en lumière polychromatique ont été réalisées sur chaque échantillon de chaque type de structure (A, B et C). Nous avons ainsi montré que la cavité diélectrique permettait d'amplifier le signal Raman d'un facteur 16, correspondant à une exaltation d'un facteur 4 de l'excitation et d'un facteur 4 de la diffusion Raman, par interférences constructives. Ce type d'amplification a un très gros avantage par rapport à l'exaltation plasmonique : le signal Raman n'est pas modifié, les pics ne se décalent pas en énergie contrairement au SERS [Tanaka et al., 2004]. L'identification des molécules sondées est donc toujours possible par comparaison à des tables de données.

Puis nous avons calculé la modification de la LDOS induite par la présence des nanoparticules sur les cavités diélectriques avec un réflecteur en aluminium. Nous avons montré que les cavités n'influent pas sur cette densité d'état car il n'y a pas de couplage possible avec le film d'aluminium. Par contre la LDOS est atténuée lorsque les particules se trouvent sur une nanocavité. Une hypothèse avancée est que cela peut être dû au fort indice optique de la cavité ($n=1,8$) : l'énergie du plasmon se confinant préférentiellement vers les plus forts indices, soit dans la cavité et non à la surface. La diminution de LDOS des nanoparticules de 12 nm est cependant supérieure aux particules de 80 nm car le champ proche est plus intense sur ces dernières.

La variation de la LDOS du système complet a été calculée pour deux tailles de nanoparticules. Nous avons montré qu'elle variait selon l'épaisseur de la cavité, c'est-à-dire la distance entre le film d'or et les nanoparticules. A faible distance, le couplage est très fort et toute l'énergie est confinée dans ce couplage. Nos molécules sondes étant en surface, la F_{DOS} mesurée est proche de zéro. Puis la cavité grandissant, l'intensité du champ augmente également jusqu'à atteindre un maximum, correspondant à un maximum de F_{DOS} . Enfin lorsque la distance augmente au-delà de 150 nm, des modes de cavité sont alors possibles et toute la lumière est guidée dans la couche diélectrique, laissant nulle l'intensité du champ en surface. La F_{DOS} chute alors à zéro.

Enfin des mesures de sensibilité à l'indice optique ont été réalisées afin d'étudier l'effet de la F_{DOS} induite par la nanocavité et le film d'or sur la sensibilité des nanoparticules en tant que capteurs. Nous avons montré que lorsque la F_{DOS} est maximale, le décalage en longueur d'onde de la résonance plasmon des nanoparticules est également maximal et que lorsque l'épaisseur de la cavité diminue, ce décalage diminue lui aussi. Mais dans ce dernier, la largeur à mi-hauteur de la résonance diminue également. Le taux d'émissions radiatives augmente lorsque les nanoparticules sont couplées à une cavité, forçant la désexcitation dans un mode particulier [Ellis, 2008]. C'est un des phénomènes utilisés dans les lasers. En effet, la longueur de la cavité optique n'autorise que la désexcitation de certains modes et en interdit d'autres, favorisant ainsi la désexcitation stimulée au détriment de la spontanée. Ceci génère une diminution de l'amortissement et donc une diminution de la largeur à mi-hauteur de la résonance. Lorsque la cavité est petite, le décalage en longueur d'onde est plus faible qu'au maximum de F_{DOS} , mais la largeur de la résonance est amoindrie également. La figure de mérite, définie par le rapport entre le décalage spectral du LSPR sur la largeur à mi-hauteur est donc presque identique : 0,9 pour la petite cavité, 1,3 pour la cavité avec le maximum de F_{DOS} . Pour des cavités plus grandes, la figure de mérite chute à 0,3 et l'utilisation de cette structure en tant que capteur plasmonique n'est pas recommandée.

Nous avons ici caractérisé une structure hybride composée d'une cavité diélectrique et de nanoparticules métalliques. L'effet d'amplification de ces deux systèmes pris individuellement n'est plus à démontrer. Les utiliser conjointement apporte une amélioration significative de l'amplification et permet de diminuer l'amortissement de la résonance plasmon, optimisant ainsi la figure de mérite des capteurs plasmoniques. Nous pouvons donc envisager l'ajout d'un réflecteur sous des micro-lentilles axicon afin de créer une nano-cavité optique. Ainsi elle serait couplée à la résonance d'une nanoparticule unique ou à un dimère greffé en sommet. Nous

pourrions alors réaliser la spectroscopie Raman sur des nano-structures uniques, apportant ainsi une sensibilité bien meilleure que lors de l'utilisation de monocouches et une connaissance précise du nombre de molécules sondées.

Perspectives et améliorations



Il y a maintenant 30 ans que la première détection de gaz a été réalisée à l'aide de structures plasmoniques. Depuis, la sensibilité n'a cessé d'augmenter si bien qu'aujourd'hui nous arrivons à analyser des molécules uniques [Punj et al., 2013]. Malgré ces progrès exceptionnels, l'utilisation des nano-capteurs in-situ peine à se développer à cause de nombreux obstacles techniques que nous nous efforçons de franchir jour après jour. La majorité des travaux menés jusqu'à présent n'est basée que sur l'étude de solutions pures de molécules. En effet, la sélectivité des capteurs est encore très faible à l'heure actuelle et peu de chercheurs offrent de vraies solutions autres que la détection de la streptavidine par greffage avec la biotine. Des solutions ont pourtant été proposées comme l'adsorption du dihydrogène par le palladium [Oh et al., 1993], [Lupan et al., 2009], [Mubeen et al., 2007], [Shegai et al., 2012], la détection par empreinte moléculaire de RDX [Riskin et al., 2010], la mesure de gaz azotés ou de toluène par des organo-métalliques [Zhu et al., 1990], [Vukusic and Sambles, 1992], [Granito et al., 1996], la détection de dihydrogène sulfuré par un film de polyaniline [Agbor et al., 1997], ou encore le piégeage du Bisphénol-A par le cobalt phtalocyanine [Yin et al., 2009].

La recherche aujourd'hui semble prendre la direction de l'intégration des biocapteurs avec de plus en plus de projets de "laboratoires sur puce" ("lab-on-chip") où tous les outils utilisés habituellement en laboratoire sont totalement intégrés. Depuis plusieurs années, ces puces sont capables de prendre une goutte de liquide dans un réservoir, la transporter vers une zone dans laquelle on lui ajoute un réactif par exemple, la transporter vers une zone d'analyse avant de la jeter dans un réservoir poubelle [Fair, 2007]. Tout ceci par changement de la tension de surface, zone par zone, contrôlée électriquement. La sélectivité doit maintenant être améliorée afin que les nano-capteurs spectroscopiques optiques puissent être intégrés à ces puces.

Nous avons expliqué dans cette étude comment amplifier le signal collecté sur des nanoparticules uniques greffées en sommet de pointes jouant le rôle de collecteur de lumière. Nous avons montré un meilleur rapport signal-sur-bruit avec que sans l'utilisation de ces micro-lentilles. Nous avons ainsi pu étudier l'adsorption de la pyridine sur la surface de nanoparticules d'or. Mais là encore, aucune sélectivité n'est faite et il ne s'agit que d'une étude fondamentale. Malgré cela, nous avons montré que la sensibilité est bien meilleure en utilisant des objets uniques comme un monomère et un dimère plutôt qu'un ensemble d'objets. Nous avons ensuite montré que la largeur à mi-hauteur de la résonance plasmon, dépendante de l'amortissement de l'oscillation

du nuage électronique, peut être diminuée en utilisant des nano-cavités diélectriques d'épaisseur contrôlée. Ainsi la lecture de la résonance plasmon, caractérisée par la figure de mérite, augmente. Là encore il s'agit de l'étude de phénomènes physiques et nous détectons toutes les molécules environnantes sans distinction et nous sommes encore loin de l'intégration. Afin de pallier cela, nous proposons dans cette partie des réalisations expérimentales que nous avons préparées en vue d'une probable future utilisation in-situ.

Nous allons donc proposer des perspectives du travail présenté en amont afin de l'orienter vers une possible intégration. Lorsque des mesures sont nécessaires in-vivo, il faut miniaturiser au maximum le transducteur qui est inséré dans le corps. Le fait d'insérer une nano-cavité dans une cellule sans que celle-ci ne subisse de dommages est une prouesse remarquable [Shambat et al., 2013]. Nous proposons ici l'intégration de nano-capteurs plasmoniques en extrémité de fibres optiques afin de pouvoir déplacer et insérer facilement les capteurs dans le corps. En effet, les fibres optiques étant de taille micrométriques, elles sont facilement insérables dans les veines par exemple. De plus, la fibre optique a pour intérêt de transporter l'information optique des nano-capteurs jusqu'à un détecteur placé à l'autre extrémité. Il s'agit alors d'un endoscope avec capteur plasmonique intégré. Puis dans une seconde partie, nous détaillerons les trois éléments essentiels à la réalisation d'un capteur in-situ : la sélectivité, la sensibilité et enfin la mesure directe à l'aide de cuves microfluidiques. Nous appuierons notre argumentation en prenant l'exemple d'un capteur de bisphénol-A.

Sommaire

5.1	Synthèse in-situ de nanoparticules d'argent en extrémité d'une fibre optique	128
5.1.1	Synthèse des nanoparticules	128
5.1.2	Mesures de la sensibilité optique	130
5.1.3	Conclusion	130
5.2	Capteur intégré	131
5.2.1	Sélectivité du capteur	131
5.2.2	Sensibilité du capteur	133
5.2.3	Mesures en temps réel des capteurs	135
5.2.4	Conclusion	137

5.1 Synthèse in-situ de nanoparticules d'argent en extrémité d'une fibre optique

Réaliser ses propres nano-capteurs, sur place et au moment où nous en avons besoin, est désormais possible. Nous présentons nos travaux avec plus de détails disponibles dans [Zeng et al., 2011]. Il s'agit de la synthèse de nanoparticules d'argent en extrémité de fibre optique. Cette synthèse est réalisée par photoréduction d'ions argent créant des agrégats d'atomes, puis des nanoparticules.

5.1.1 Synthèse des nanoparticules

L'extrémité de la fibre optique sur laquelle nous désirons obtenir des nanoparticules est tout d'abord clivée. Puis elle est plongée dans une solution contenant 0,5% d'Irgacure 819 (Bis (2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphine oxide) et 0,55% de nitrate d'argent (AgNO_3) dans de l'isopropanol. A l'autre extrémité de

la fibre est injectée la lumière provenant d'un laser à 405 nm, la puissance est réglée de façon à n'avoir que quelques microwatts en sortie de fibre. L'insolation ne dure typiquement que quelques secondes, puis la fibre est rincée à l'isopropanol et à l'eau. Elle possède maintenant des nanoparticules d'argent en extrémité et est prête à être utilisée en tant que capteur plasmonique.

L'intérêt principal de cette technique est sa rapidité de mise en œuvre. Par exemple même si les nanoparticules sont souillées après détection de molécules, la fibre peut être clivée de nouveau et de nouvelles nanoparticules peuvent être créées en quelques minutes. Leur type et leur taille dépendent de la puissance et de la durée d'exposition du laser. Sur la figure 5.1 nous montrons des images obtenues par MEB des nanoparticules synthétisées en extrémité de fibre à différents temps et à deux puissances en sortie de fibre ($1 \mu\text{W}$ et $25 \mu\text{W}$). L'optimum est obtenu pour une exposition de 0,5 seconde à $25 \mu\text{W}$ où les nanoparticules sont nombreuses et isolées. La puissance et la durée d'insolation permettent de créer des agrégats plus ou moins gros ou d'obtenir des nanoparticules isolées. La taille des nanoparticules peut donc être ajustée. De plus, la résonance plasmon des nanoparticules semble s'aligner sur la longueur d'onde du laser source. Nous pouvons supposer qu'en variant cette longueur d'onde, nous pouvons légèrement contrôler la position de la résonance plasmon.

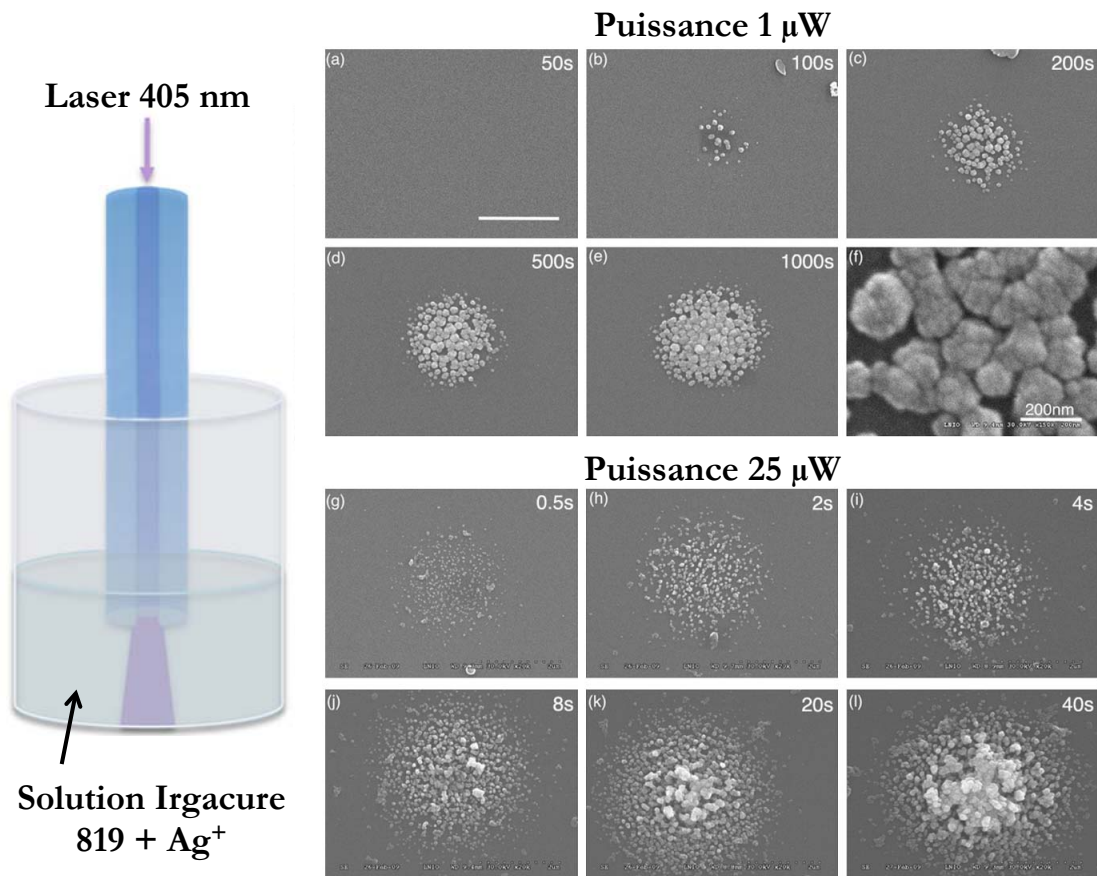


FIGURE 5.1 – a)-f) Images MEB montrant la synthèse des nanoparticules d'argent pour différents temps d'exposition variant de 50 s à 1000 s sous $1 \mu\text{W}$. g)-l) Temps variant de 0,5 s à 40 s sous $25 \mu\text{W}$. La barre d'échelle (sauf f)) mesure $2 \mu\text{m}$.

Le processus de création des nanoparticules est le suivant : l'Irgacure 819 est un photo-amorceur fonctionnant avec des longueurs d'ondes inférieures à 450 nm. Lorsqu'il est éclairé (ici à 405 nm), il absorbe l'énergie

du laser et entame sa photolyse, créant des radicaux libres (figure 5.2). Ces radicaux réduisent les ions argent en atomes qui vont alors se fixer à un atome d'argent voisin, créant des agrégats. L'intensité lumineuse étant plus grande en sortie au contact de la fibre, la réduction se fait majoritairement à cet endroit.

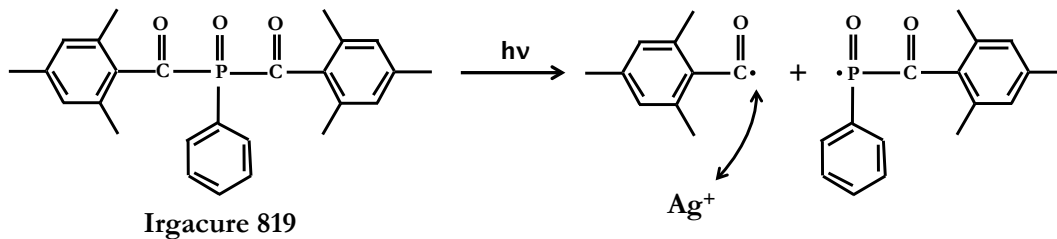


FIGURE 5.2 – Photolyse de l'Irgacure 819 sous exposition lumineuse.

5.1.2 Mesures de la sensibilité optique

Nous analysons alors le potentiel de détection des nanoparticules nouvellement synthétisées. Pour cela la longueur d'onde de la LSPR est mesurée dans différents indices optiques. Le décalage est reporté sur le graphique de la figure 5.3. La mesure de l'extinction des nanoparticules en extrémité de fibre est possible de deux manières différentes comme présentée sur cette même figure : en réflexion ou en transmission. Dans le cas de la réflexion, la fibre est raccordée à une dérivation en forme de "Y". La lumière blanche est injectée par une des extrémités du "Y", est réfléchi sur l'extrémité où se trouvent les nanoparticules, puis la lumière est mesurée par la troisième voie. Cette technique a l'avantage d'avoir un dispositif fixe, de ne raccorder que la fibre avec les nanoparticules au moment de l'analyse, et de pouvoir intervertir rapidement différentes fibres. La sensibilité mesurée avec seulement trois points est de 65 nm/RIU.

Des mesures plus classiques en transmission sont réalisées afin de confirmer cette sensibilité. La lumière polychromatique est injectée par l'une des deux extrémités de la fibre et est analysée de l'autre côté. Cette configuration n'offre pas la versatilité de la mesure en réflexion car la lumière doit traverser le milieu de mesure, et donc le spectre de la lumière peut s'en trouver modifié. Néanmoins le potentiel de détection dans cette configuration classique confirme la sensibilité à 65 nm/RIU obtenue en réflexion. Cette sensibilité est faible comparée aux sensibilités que nous avons abordées dans cette étude (allant de 75 nm/RIU pour un réseau de nanoparticules d'or à plus de 200 nm/RIU pour un dimère d'or), mais nous espérons que la technique puisse être optimisée pour atteindre les sensibilités de l'état de l'art.

5.1.3 Conclusion

Nous avons succinctement présenté une technique permettant de créer directement en extrémité de fibre par photolyse d'un amorcéur, les nanoparticules que nous pouvons utiliser comme capteur plasmonique. L'intérêt majeur vient de la rapidité de synthèse (0,5 s d'insolation après trempage dans la solution de croissance) et de la maniabilité de la fibre optique qui peut être insérée par une aiguille de seringue dans le corps humain par exemple ou même dans des cellules (le cœur de la fibre ne mesurant que 3 μm de diamètre). Le potentiel de détection de ces capteurs n'est pas exceptionnel à l'heure actuelle (sensibilité de 65 nm/RIU) mais mérite d'être amélioré. La versatilité de ce capteur est cependant à prendre en compte.

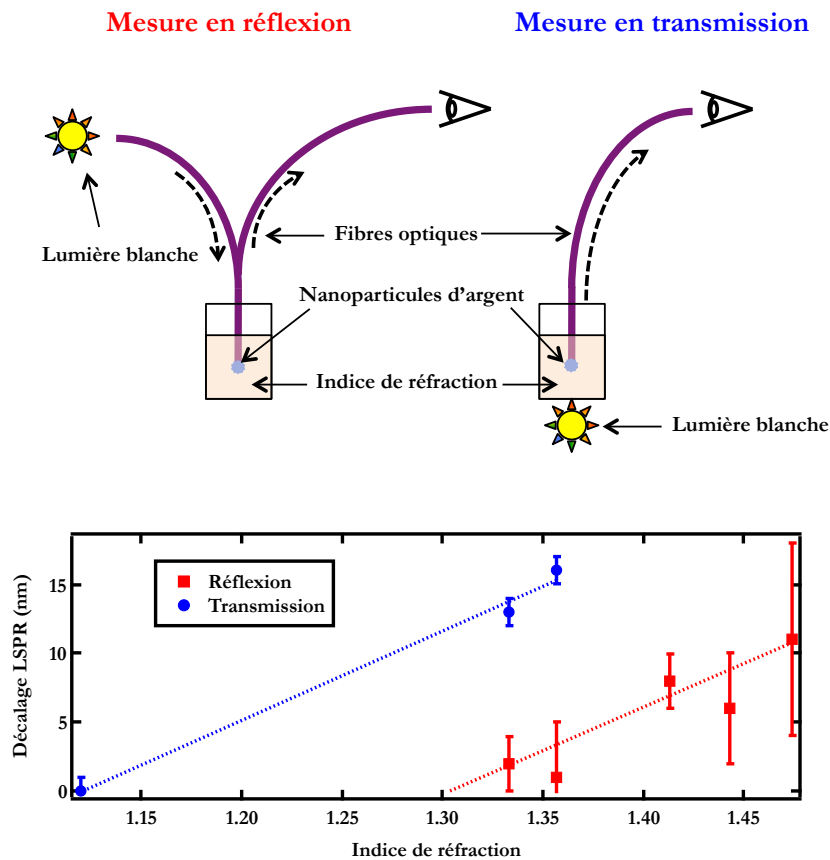


FIGURE 5.3 – Les deux méthodes de mesure des résonances plasmon des nanoparticules créées en extrémité de fibre : à gauche en réflexion, à droite en transmission. Les courbes représentent le décalage en longueur d’onde du LSPR en fonction de l’indice optique pour les deux techniques (réflexion et transmission).

Nous allons maintenant présenter une structure plus complexe permettant des mesures in-situ, comprenant un exemple de sélectivité, une intégration permettant une mesure directe sous flux, et enfin des structures permettant une nette amélioration du signal. Ces trois exemples pourraient être assemblés afin de créer un capteur sélectif (ici au bisphénol-A), sensible (à l’aide de micro-lentilles axicon) et permettant des mesures sous flux (grâce à l’intégration dans une cuve microfluidique).

5.2 Capteur intégré

Le capteur intégré que nous proposons permettrait de détecter de façon sélective le bisphénol-A (BPA) grâce à une très grande sensibilité par la mesure de nano-objets uniques greffés en sommet de micro-lentilles axicon, tout en étant sous flux continu. La première étape concerne la sélectivité.

5.2.1 Sélectivité du capteur

Afin d’être sensible à une molécule plutôt qu’à une autre, nous avons vu dans cette étude plusieurs exemples. La méthode actuellement très utilisée, consiste à fixer de la biotine sur le capteur afin de détecter la streptavi-

dine [Homola et al., 1999], [Cai et al., 2010], [Chung et al., 2011], [Shambat et al., 2013]. Or cette dernière est une protéine ne semblant servir qu'à se fixer sur la biotine, et ne présenterait donc aucun danger particulier. Il n'est donc pas nécessaire de la détecter. Le couple streptavidine-biotine sert néanmoins à comparer les capteurs entre eux. Nous avons vu que des molécules organo-métalliques permettent de fixer des agents toxiques, comme le bisphénol-A [Yin et al., 2009]. Nous allons coupler cette faculté avec la LSPR afin de capter du BPA dans le champ proche de nanoparticules et de décaler la longueur d'onde de la résonance plasmon.

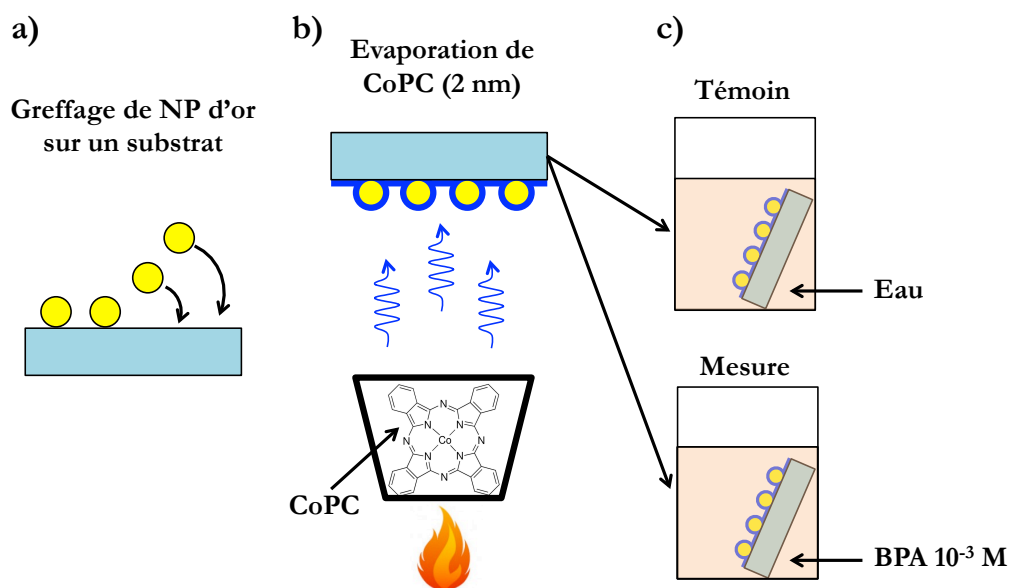


FIGURE 5.4 – Schéma représentant la fabrication des échantillons utilisés pour le test de détection de BPA. a) Des nanoparticules d'or sont greffées sur le substrat de verre fonctionnalisé à l'aide d'amino-silanes. b) Des molécules de CoPc sont évaporées sous vide sur le substrat afin de créer une couche d'environ 2 nm d'épaisseur. c) L'échantillon est divisé en deux parties : la première est immergée dans de l'eau et sert de témoin, la seconde dans une solution de BPA.

La fabrication est schématisée sur la figure 5.4. Tout d'abord une lame de verre est fonctionnalisée à l'aide d'amino-silanes et est recouverte de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre. Les nanoparticules sont éloignées les unes des autres afin de ne pas interagir entre elles. Une fine couche de cobalt phthalocyanine (CoPc) - molécule organo-métallique capable de fixer le BPA - est évaporée sous vide sur les nanoparticules nouvellement greffées. L'épaisseur choisie est d'environ 2 nm afin de ne pas saturer le champ proche des nanoparticules en CoPc qui s'étend sur environ 10 nm [Deeb et al., 2013]. Puis l'échantillon est divisé en deux parties : une première agissant comme témoin, alors que l'autre sert à détecter le BPA.

Les deux échantillons sont immergés pendant 30 s chacun dans un bécher différent, le premier contenant de l'eau pour le témoin, le second du BPA à une concentration de 10^{-3} mol.L⁻¹ dans l'eau. Les deux échantillons sont ensuite rincés fortement à l'eau puis séchés à l'azote.

La mesure optique est réalisée en champ lointain à l'aide d'un spectromètre UV-Visible. La zone analysée est un carré d'environ 5 mm de côté collectant ainsi beaucoup de nanoparticules. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 5.5.

Les spectres sur la figure 5.5 représentent les résonances plasmon des nanoparticules greffées sur les substrats. L'échantillon témoin a une LSPR à 523 nm. Cependant lorsque cet échantillon a été en contact avec du

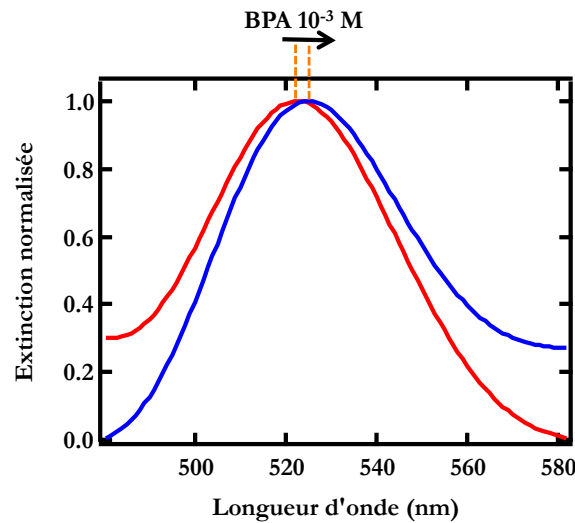


FIGURE 5.5 – Courbes d’extinction des deux échantillons, en rouge le témoin, en bleu celui ayant été en contact de BPA.

BPA, sa résonance est décalée vers les basses énergies de 3 nm. Les deux échantillons étant identiques initialement, seule la présence de BPA peut expliquer ce décalage en longueur d’onde. Les échantillons ont été rincés fortement à l’eau avant l’analyse et malgré cela, le BPA est toujours présent. Il a donc été fixé par le CoPc comme souhaité [Yin et al., 2009]. Le BPA fixé par le CoPc se trouve dans le champ proche des nanoparticules et est donc détecté par la variation de la LSPR.

Nous avons montré ici un test de détection par fixation du BPA sur le CoPc. La résonance plasmon des nanoparticules s’est décalée de 3 nm avec une concentration de BPA à 10^{-3} mol.L⁻¹. Des contre-tests de sélectivité restent à effectuer, mais cette première approche ouvre un potentiel de détection d’une molécule toxique pour l’organisme par capteur plasmonique. La quantité détectée n’est pas encore connue et nécessitera d’autres expériences. Nous allons à présent proposer une solution afin de réduire le nombre de nanoparticules sondées et par conséquent accroître la sensibilité.

5.2.2 Sensibilité du capteur

Nous avons déjà longuement discuté de l’intérêt de l’utilisation des micro-lentilles axicon pour l’étude de nano-objets individuels (chapitre 2 et chapitre 3). Ce type de structures permet notamment une augmentation importante de la sensibilité du capteur. Nous avons également montré que l’effet axicon ne fonctionne que lorsque la différence d’indice entre la micro-lentille et le milieu est d’environ 0,5. Ce qui fonctionne très bien dans le cas de micro-lentilles de verre ($n = 1,5$) dans l’air ($n = 1$) et qui, par contre, limite leur utilisation à l’air uniquement. Or de nombreuses applications nécessitent la détection directe dans le milieu d’analyse (classiquement aqueux $n = 1,33$) et le but ici est de proposer un capteur plasmonique intégré.

L’indice optique du verre étant trop bas pour que les micro-lentilles fonctionnent dans un milieu aqueux, nous proposons l’utilisation d’un matériau à plus fort indice : l’ITO (pour "indium tin oxyde"). Cet oxyde d’indice variant de 1,8 à 800 nm à 2,1 à 400 nm, a l’avantage d’être plutôt transparent (très légère absorption du bleu) et conducteur. Fabriquer des micro-lentilles dans ce matériau offre deux avantages : le premier est que l’effet axicon peut être créé dans un milieu aqueux. Le second vient de sa conductivité électrique : l’imagerie

électronique par MEB peut être réalisée directement sans l'ajout d'une couche conductrice. Les simulations FDTD présentées sur la figure 5.6 nous montrent la possibilité de générer un faisceau de Bessel dans l'eau et l'huile avec des pointes en ITO alors que c'est impossible avec les pointes classiques en verre.

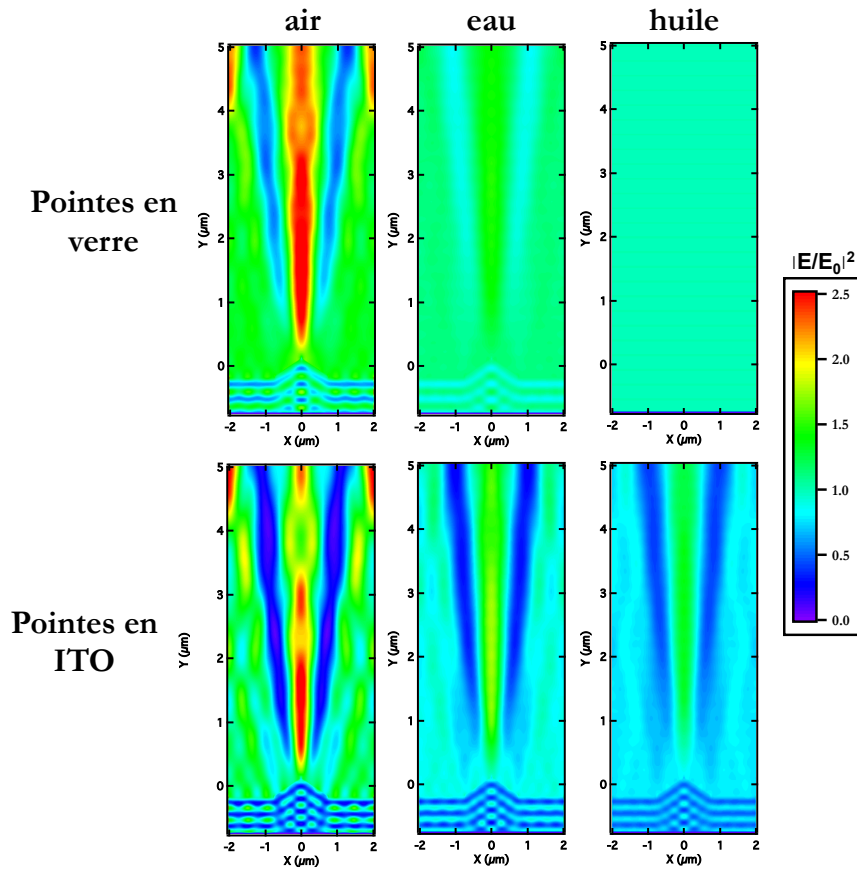


FIGURE 5.6 – Simulations FDTD 2D de micro-lentilles axicon en verre (haut) et en ITO (bas) fonctionnant dans différents milieux d'indices croissants (gauche à droite).

La fabrication des micro-lentilles axicon en ITO suit majoritairement la fabrication détaillée dans le chapitre 2. Tout d'abord, une couche d'ITO de 500 nm d'épaisseur est déposée sous vide par pulvérisation plasma sur un substrat préalablement nettoyé. Puis l'échantillon est recuit 45 min à 500°C sur plaque chauffante afin de cristalliser l'ITO et le rendre transparent [Paine et al., 1999]. Le substrat est alors prêt pour suivre la procédure détaillée dans le chapitre 2. De la résine photosensible est ensuite déposée à la tournette sur l'ITO, puis insolée et développée. Un quadrillage micrométrique en résine est alors présent sur l'ITO. La gravure de ce dernier se fait par l'acide chlorhydrique (HCl) et non par l'acide fluorhydrique comme nous l'avons vu pour le verre. L'acide fluorhydrique est très dangereux à manipuler et est remplacé quand cela est possible par un autre acide, comme le HCl. L'attaque par le HCl est beaucoup plus lente et nécessite 45 min de gravure. Puis la résine est retirée à l'acétone, le substrat est rincé à l'isopropanol puis séché à l'azote.

Ce procédé permet de fabriquer un réseau de micro-lentilles en ITO. Dans le cas où nous voudrions avoir des nanoparticules au sommet, elles doivent être initialement greffées à l'ITO. Le substrat est donc fonctionnalisé par des amino-silanes, comme pour le verre. Les micro-lentilles ainsi créées ne sont pas aussi parfaites que peuvent l'être les mêmes pointes en verre : elles présentent une plus grande granulosité de surface due à la

pulvérisation plasma d'ITO. Néanmoins, nous pouvons les fabriquer et nous allons à présent les caractériser.

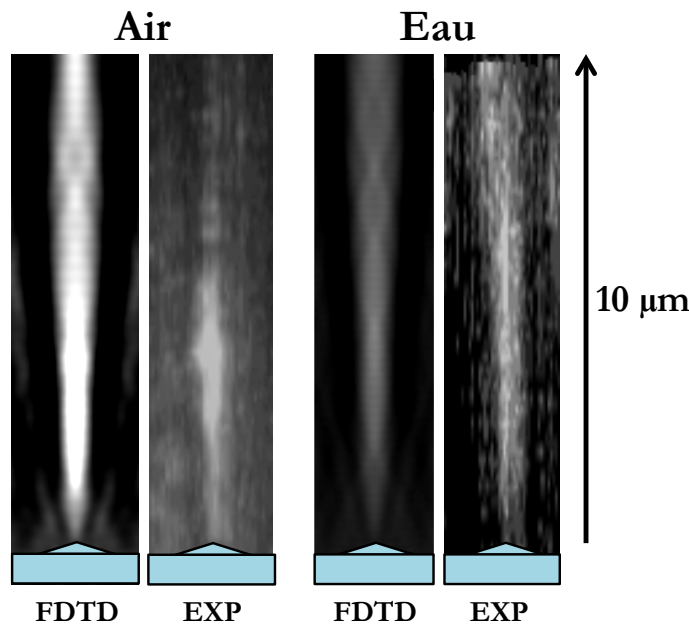


FIGURE 5.7 – Comparaison de faisceaux de Bessel créés dans l'air et dans l'eau calculés par simulation FDTD et mesurés expérimentalement par tomographie.

Afin de confirmer l'effet de génération de faisceau de Bessel en sortie de pointes en ITO dans un milieu aqueux, la tomographie est utilisée afin de le reconstruire en 3D, comme nous l'avons fait dans le chapitre 2. La figure 5.7 présente les résultats de ces tomographies, dans l'air et dans l'eau. Elles sont accompagnées de simulations FDTD réalisées en respectant le profil topographique mesuré par AFM. Nous pouvons voir que dans l'air, le faisceau est très fin et présente un point focal très intense à une hauteur d'environ $4 \mu\text{m}$, qui est confirmé par la simulation FDTD. Cette géométrie de faisceau est due à une grosse différence d'indice entre la pointe et le milieu (0,8 à 1,1 selon la longueur d'onde). Sur la partie droite de la figure 5.7, nous voyons la reconstruction du faisceau de Bessel dans l'eau. Nous voyons qu'il ressemble plus à ce que nous avons vu lorsque la différence d'indice entre la pointe et le milieu est d'environ 0,5. La génération de faisceau de Bessel est donc possible en milieu aqueux en utilisant un matériau d'indice supérieur comme l'ITO.

Nous avons montré dans cette section une solution technologique à la génération de faisceau de Bessel dans un milieu aqueux. Nous allons maintenant montrer comment intégrer les capteurs dans une cuve microfluidique afin de réaliser des mesures en temps réel.

5.2.3 Mesures en temps réel des capteurs

Un capteur intégré doit être capable de réaliser une détection lorsqu'il est sous flux. Nous avons précédemment apporté une solution aux micro-lentilles afin qu'elles puissent fonctionner en milieu aqueux. Nous allons maintenant présenter un exemple de mesure de détection par spectroscopie Raman sous flux, en cuve microfluidique.

Une cuve microfluidique est classiquement composée d'un canal creusé dans une matrice en polydiméthylsiloxane (PDMS) dans lequel circule un flux. Les détails de fabrication sont présentés dans l'annexe A.

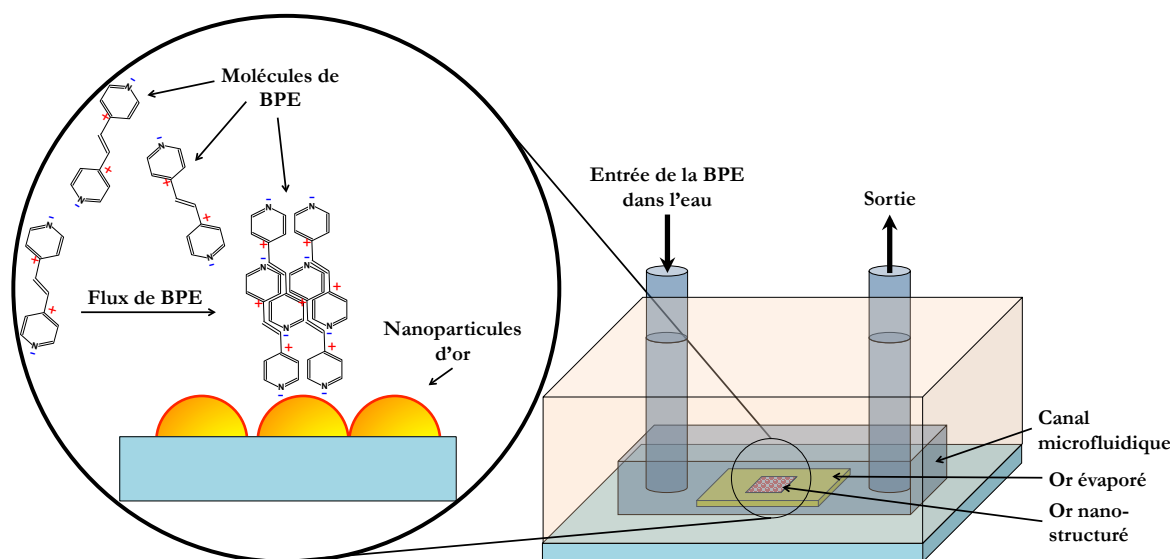


FIGURE 5.8 – Schéma de la cuve microfluidique au-dessus des nano-structures d'or. La BPE est injectée par l'un des orifices et ressort par l'autre. A gauche est représenté un agrandissement montrant une configuration possible de l'organisation de la BPE sur les nano-structures d'or.

La molécule détectée dans cette expérience est la BPE (c'est à dire 1,2-di-4-pyridylethène, deux pyridines tête-bêche reliées par une molécule d'éthylène). Elles sont diluées dans l'eau et vont circuler dans le canal en PDMS comme schématisé sur la figure 5.8. Le flux de molécules est contrôlé à l'aide d'un pousse seringue. Les mesures sont réalisées en Raman exalté (SERS) en utilisant des structures plasmoniques. Il s'agit de surfaces d'or évaporées puis nano-structurées à l'aide d'un laser pulsé femtoseconde (laser titane-saphir à 780 nm sur un système d'écriture "Nano-Scribe") sur des zones de quelques dizaines de micromètres de côté. Le laser est focalisé sur la surface d'or qui se déplace. L'énergie du laser fait fondre l'or, qui démouille alors de la surface, créant ainsi des nano-structures cristallines. En ajustant la vitesse "d'écriture" et la puissance du laser, nous contrôlons la taille des nano-structures, et donc la position de leur résonance plasmon. La fabrication de ces structures est détaillée dans l'annexe A. Nous ajustons alors leur taille et leur forme afin qu'elles résonnent à 633nm, longueur d'onde du laser utilisé ici pour la spectroscopie Raman.

Des mesures de spectroscopie Raman exaltée du signal de la BPE sont réalisées à différents temps après le début de l'injection de la BPE dans le canal microfluidique. Elle est diluée à $[BPE] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette faible concentration est choisie afin de ne pas saturer trop rapidement les structures d'or et de ne pas mesurer le signal de diffusion Raman non exalté. En effet, nous voulons mesurer l'intensité du signal de la BPE dans le champ proche des nano-structures et non pas en solution dans la cuve. S'il y avait un signal Raman des molécules en solution, cela parasiterait nos mesures par un mélange du signal SERS/Raman classique.

Nous pouvons voir sur la figure 5.9a plusieurs spectres Raman après différents temps d'injection de la BPE dans la micro-cuve. Nous voyons une augmentation de l'intensité des pics Raman lorsque le temps de passage des molécules de BPE dans la cuve augmente, c'est-à-dire quand la quantité de molécules passant dans la cuve augmente. Cette augmentation montre qu'il y a adsorption de la BPE sur les nano-structures d'or. En effet, s'il y avait uniquement passage de la BPE dans le champ proche, sans adsorption, l'intensité du signal serait constante et chuterait à zéro sans flux. Deux pics sont étudiés : celui à 1197 cm^{-1} et à 1605 cm^{-1} ,

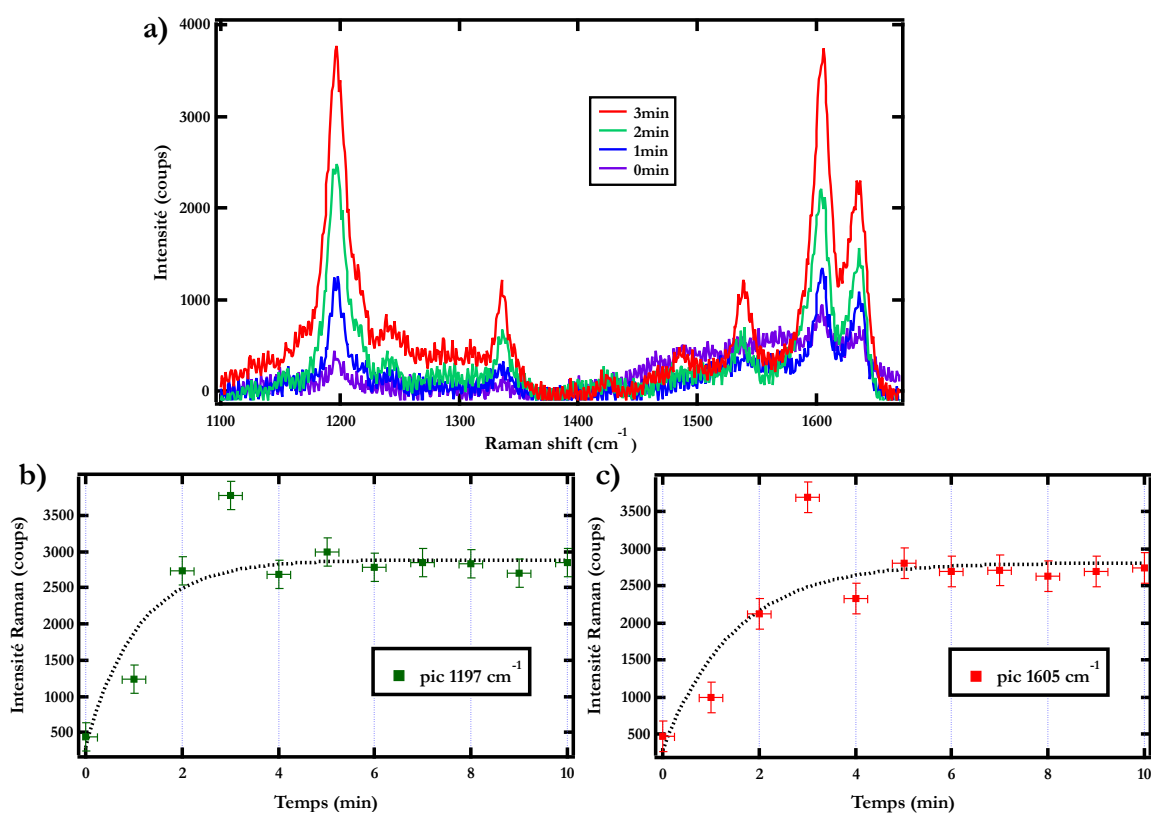


FIGURE 5.9 – a) Spectres Raman obtenus à différents temps après le début de l'injection de la BPE dans la cuve microfluidique. Nous voyons une augmentation du signal avec le temps. b) et c) Intensité des pics Raman à 1197cm^{-1} et 1605cm^{-1} en fonction du temps. Nous remarquons une augmentation de l'intensité des pics, puis une saturation entre 4 min et 6 min.

correspondants à $\nu(\text{C-C})$ et $\delta(\text{C-N})$ pour 1197cm^{-1} et $\delta(\text{C-N})$, $\nu(\text{C-C})$ et $\delta(\text{C-H})$ pour 1605cm^{-1} , avec " ν " pour une déformation d'élongation ("stretch") et " δ " pour une déformation de torsion dans le plan ("in-plane bend") [Zhuang et al., 2007]. Le temps de saturation de ces structures est mesuré entre 4 et 6 min.

Nous avons vu qu'il est possible de détecter des molécules passant dans le canal microfluidique et s'adsorbant sur les nanoparticules. Cette technique présente l'avantage de fonctionner même à de très faibles concentrations. En effet, la quantité de molécules détectées varie en fonction du temps, et si la concentration est trop faible, il suffit d'augmenter le temps de passage de la solution.

5.2.4 Conclusion

Nous avons présenté ici quelques exemples permettant de faire un pas vers l'intégration in-situ des capteurs plasmoniques. La route reste cependant longue et de nombreuses barrières se dressent encore, forçant les chercheurs à redoubler d'ingéniosité pour les franchir. Un point primordial pour un capteur est bien sûr sa sélectivité. Sans celle-ci, le fondement même du capteur n'a pas de sens. Il s'agit de détecter uniquement une molécule particulière. Nous avons proposé de recouvrir de quelques nanomètres d'épaisseur de CoPc, des nanoparticules d'or afin de les rendre réceptives à la présence de bisphénol-A. Elles ont montré un décalage de leur LSPR lors de la présence de BPA indiquant sa détection.

Puis nous avons apporté une solution technologique afin de pouvoir utiliser les micro-lentilles axicon, détaillées dans le chapitre 2, dans un milieu aqueux. Ceci ouvre alors la possibilité d'étudier des nanostructures individuelles greffées en sommet de pointes avec un bon rapport signal-sur-bruit, même en solution.

Enfin, nous avons montré la possibilité de détection de molécules de BPE par SERS en cuve microfluidique. L'intensité du signal Raman augmente au fur et à mesure que le temps passe, c'est à dire que la solution contenant la BPE passe dans la cuve, jusqu'à atteindre une saturation. Ceci ouvre de grandes possibilités quant à la détection de concentrations très faibles. En effet, lorsqu'il n'y a pas assez de molécules pour obtenir un signal, il suffit d'attendre que plus de molécules passent dans le canal et se greffent sur des récepteurs, augmentant ainsi artificiellement la concentration détectée.

Coupler ces trois exemples dans un capteur unique permettrait d'être sélectif au BPA, d'obtenir un signal ayant un bon rapport signal-sur-bruit et une meilleure sensibilité grâce à l'utilisation de micro-lentilles axicon pour la mesure de nano-structures uniques, le tout sous flux afin de capter les molécules en direct sans avoir à les déposer sur un substrat.

Épilogue



Maladies et infections sont de mieux en mieux comprises, d'année en année. Ces connaissances ont explosé ces vingt dernières années. Nous comprenons aujourd'hui le génôme, la transduction bactérienne ou encore l'activité enzymatique et protéique. Cet apprentissage des mécanismes cellulaires est nécessaire à la compréhension du fonctionnement des maladies, et permet d'envisager des traitements efficaces. La prochaine grande évolution sera sans doute liée à l'amélioration de la détection. Tous les déve-

loppements actuels réalisés sur les capteurs LSPR leur permettent de devenir de bons outils de recherche biomoléculaire. Nous avons présenté dans cette étude deux structures LSPR simples, un monomère et un dimère en or, et avons montré combien elles sont sensibles à la présence de molécules. Ces structures ne sont pourtant pas les plus sensibles, car nous avons montré que des nanoparticules d'argent sont beaucoup plus sensibles aux changements d'indices optiques. Mais l'oxydation de ces dernières rend leur utilisation difficile.

Les capteurs LSPR ont l'avantage d'être très économiques et les mesures sont simples à réaliser. *Que manque-t-il alors?* Encore une meilleure sensibilité. Nous sommes effectivement capables aujourd'hui de mesurer la fluorescence d'une protéine unique dans le gap d'un dimère [Van Hulst et al., 2013] ou de détecter quelques zeptogrammes, comme nous l'avons démontré, à l'aide du dimère. Mais cela n'est pas suffisant si nous voulons étudier individuellement la dynamique de liaison des molécules ou analyser une petite molécule seule. Afin de parvenir à la détection d'une molécule unique par capteur LSPR, nous avons besoin de développer des substrats performants permettant des mesures des résonances plasmon avec de bons rapports signal-sur-bruit et de faibles amortissements des résonances. Nous avons proposé dans cette étude le greffage des transducteurs métalliques en sommet de micro-lentilles axicon permettant, d'une part, une meilleure excitation avec un doublement de l'intensité de l'onde excitatrice, et d'autre part, une redistribution spatiale du champ émanant des nanoparticules métalliques due à l'effet axicon des micro-lentilles, générant des faisceaux de Bessel à faible ouverture numérique, de 0,22 à 0,44 selon la longueur d'onde d'excitation dans la gamme du visible. Ce type de substrat a démontré l'avantage d'améliorer le rapport signal-sur-bruit jusqu'à 3,7 dB, sans lourde instrumentation. Une autre voie d'amélioration est celle des structures photoniques de type Fabry-Perot. Nous avons montré que l'utilisation de nano-cavités, d'épaisseur judicieusement choisie, associées à des nanoparticules métalliques a permis la diminution de l'amortissement radiatif du plasmon de surface localisé en augmentant son temps de vie. La conséquence de ce phénomène est la diminution de la largeur à mi-hauteur de la résonance plasmon, de 90 nm initialement, à 47 nm, doublant ainsi théoriquement la figure de mérite du capteur. En réalité, cette propriété a été atténuée par une diminution de la densité locale d'états diminuant ainsi la sensibilité du capteur étudié.

Les substrats que nous produirons à l'avenir devront permettre des analyses précises des résonances plasmon. Solides, de grande qualité, ils autoriseront des mesures reproductibles, d'échantillon en échantillon, d'expérience en expérience, que ce soit pour la position de la LSPR, sa faculté à se décaler avec l'indice ou encore la limite de détection et saturation du capteur. Grâce à des substrats stables, les chercheurs pourront se consacrer à l'étude in-situ des mécanismes biologiques, comme l'association ou la dissociation de molécules et la détection de molécules uniques dans des liquides complexes comme le sang ou les urines. Des solutions devront être apportées afin que les capteurs ne soient sélectifs qu'à une seule molécule. Nous avons donné l'exemple dans cette étude d'un capteur sensible au bisphénol-A par association à un organo-métallique et nous avons

montré un décalage de la résonance plasmon de 3 nm après immersion dans une solution à 10^{-3} mol.L⁻¹. Nous rencontrons un problème de dynamique lorsque les molécules précurseurs d'une maladie endormie, sont en trop faible concentration. En effet, l'association d'une molécule sur son récepteur peut être très longue et statistiquement défavorable. Nous avons proposé l'utilisation de cuves microfluidiques afin que le liquide d'analyse circule en permanence, augmentant ainsi les chances de détection d'une molécule unique. Il reste des efforts à effectuer dans le design des capteurs, notamment afin de travailler dans des liquides non transparents comme le sang. Ces capteurs du futur devront alors permettre de travailler en réflexion par exemple. Ils devront être miniaturisés et ergonomiques afin d'être facilement utilisables en milieu médical. Nous avons montré que lorsque des molécules s'adsorbent sur les nanoparticules, elles saturent leur faculté de détection. Les futurs capteurs devront donc être lavables afin de pouvoir les réutiliser, ou permettre d'échanger la partie souillée en la remplaçant par une neuve.

Dans cette étude, nous avons tenté de contribuer à la compréhension des mécanismes d'adsorption des molécules sur des nanoparticules d'or servant de capteurs plasmoniques. Nous avons montré que lorsque la surface des nanoparticules est nue, la sensibilité des capteurs est améliorée grâce à une plus grande énergie d'attraction des molécules sur les surfaces. Cette analyse a été rendue possible par l'optimisation des substrats formés d'un réseau de micro-lentilles axicons réduisant l'ouverture numérique du champ émanant des nanoparticules. Nous avons également démontré que la sensibilité des capteurs plasmoniques est proportionnelle à la densité locale d'état. Il convient donc de l'augmenter afin d'améliorer les capteurs. Enfin, nous avons introduit un nouveau paramètre permettant de comparer les capteurs plasmoniques entre eux, quelque soit leur type, baptisé intensité seuil à la limite de détection (TILD pour "Threshold Intensity at the Limit of Detection"). Grâce au paramètre TILD, nous sommes en mesure de comparer directement la sensibilité d'un capteur LSPR avec un SPR. Nous avons montré que la TILD d'un dimère est proche de celle du capteur SPR de Zayats et al. [Kabashin et al., 2009] montrant une sensibilité exceptionnelle de plus de 30000 nm/RIU.

Bibliographie

- [Acosta et al., 2008] Acosta, A. A., Raimundo, D. S., Huanca, D. R., and Salcedo, W. J. (2008). Nanocomposite of porous silicon and methylene blue molecules for optical gas sensor application. *ECS Transactions*, 14(1) :57–62.
- [Adato et al., 2010] Adato, R., Yanik, A. A., Wu, C.-H., Shvets, G., and Altug, H. (2010). Radiative engineering of plasmon lifetimes in embedded nanoantenna arrays. *Opt. Express*, 18(5) :4526–4537.
- [Agbor et al., 1997] Agbor, N., Cresswell, J., Petty, M., and Monkman, A. (1997). An optical gas sensor based on polyaniline langmuir-blodgett films. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 41(1) :137–141.
- [Ameling et al., 2010] Ameling, R., Langguth, L., Hentschel, M., Mesch, M., Braun, P. V., and Giessen, H. (2010). Cavity-enhanced localized plasmon resonance sensing. *Appl. Phys. Lett.*, 97(25) :253116.
- [Angel and Myrick, 1990] Angel, S. M. and Myrick, M. L. (1990). Wavelength selection for fiber optic Raman spectroscopy. Part 1. *Appl. Opt.*, 29(9) :1350–1352.
- [Aouani et al., 2011] Aouani, H., Mahboub, O., Bonod, N., Devaux, E., Popov, E., Rigneault, H., Ebbesen, T. W., and Wenger, J. (2011). Bright unidirectional fluorescence emission of molecules in a nanoaperture with plasmonic corrugations. *Nano Letters*, 11(2) :637–644.
- [Arbouet et al., 2004] Arbouet, A., Christofilos, D., Del Fatti, N., Vallée, F., Huntzinger, J., Arnaud, L., Billaud, P., and Broyer, M. (2004). Direct Measurement of the Single-Metal-Cluster Optical Absorption. *Physical Review Letters*, 93(12) :127401.
- [Baralia et al., 2006] Baralia, G. G., Pallandre, A., Nysten, B., and Jonas, A. M. (2006). Nanopatterned self-assembled monolayers. *Nanotechnology*, 17(4) :1160–1165.
- [Barbillon et al., 2008] Barbillon, G., Bijeon, J.-L., Léron del, G., Plain, J., and Royer, P. (2008). Detection of chemical molecules with integrated plasmonic glass nanotips. *Surface Science*, 602 :L119.
- [Bardin et al., 2009] Bardin, F., Bellemain, A., Roger, G., and Canva, M. (2009). Surface plasmon resonance spectro-imaging sensor for biomolecular surface interaction characterization. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(7) :2100–2105.
- [Behrens and Grier, 2001] Behrens, S. H. and Grier, D. G. (2001). The charge of glass and silica surfaces. *Journal of chemical physics*.
- [Bidault et al., 2008] Bidault, S., García de Abajo, F. J., and Polman, A. (2008). Plasmon-Based Nanolenses Assembled on a Well-Defined DNA Template. *J Am Chem Soc*, 130(9) :2750–2751.

- [Bilić et al., 2002] Bilić, A., Reimers, J., and Hush, N. (2002). Adsorption of Pyridine on the Gold (111) Surface : Implications for “Alligator Clips” for Molecular Wires. *J Phys Chem B*, 106(26) :6740–6747.
- [Boyd et al., 1986] Boyd, G., Yu, Z., and Shen, Y. (1986). Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces. *Physical Review B*, 33(12) :7923–7936.
- [Busson et al., 2011] Busson, M. P., Rolly, B., Stout, B., Bonod, N., Larquet, E., Polman, A., and Bidault, S. (2011). Optical and Topological Characterization of Gold Nanoparticle Dimers Linked by a Single DNA Double Strand. *Nano Letters*, 11(11) :5060–5065.
- [Cai et al., 2010] Cai, D., Ren, L., Zhao, H., Xu, C., Zhang, L., Yu, Y., Wang, H., Lan, Y., Roberts, M. F., Chuang, J. H., Naughton, M. J., Ren, Z., and Chiles, T. C. (2010). A molecular-imprint nanosensor for ultrasensitive detection of proteins. *Nature Nanotechnology*, pages 1–5.
- [Calizo et al., 2007] Calizo, I., Balandin, A. A., Bao, W., Miao, F., and Lau, C. N. (2007). Temperature Dependence of the Raman Spectra of Graphene and Graphene Multilayers. *Nano Letters*, 7(9) :2645–2649.
- [Cattoni et al., 2011] Cattoni, A., Ghenuche, P., Haghiri-Gosnet, A.-M., Decanini, D., Chen, J., Pelouard, J.-L., and Collin, S. (2011). $\lambda/1000$ Plasmonic Nanocavities for Biosensing Fabricated by Soft UV Nanoimprint Lithography. *Nano Letters*, 11(9) :3557–3563.
- [Chen et al., 2010] Chen, G., Wang, Y., Yang, M., Xu, J., Goh, S. J., Pan, M., and Chen, H. (2010). Measuring Ensemble-Averaged Surface-Enhanced Raman Scattering in the Hotspots of Colloidal Nanoparticle Dimers and Trimers. *J Am Chem Soc*, 132(11) :3644–3645.
- [Chen et al., 2008] Chen, H., Kou, X., Yang, Z., Ni, W., and Wang, J. (2008). Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 24(10) :5233–5237.
- [Chen et al., 2009] Chen, S., Svedendahl, M., Kall, M., and Gunnarsson, L. (2009). Ultrahigh sensitivity made simple : nanoplasmonic label-free biosensing with an extremely low limit-of-detection for bacterial and cancer diagnostics.
- [Chen et al., 2004] Chen, Z., Taflove, A., and Backman, V. (2004). Photonic nanojet enhancement of backscattering of light by nanoparticles : a potential novel visible-light ultramicroscopy technique. *OptiCS EXPRESS*, 12(7) :1214–1220.
- [Chiang et al., 2001] Chiang, H. P., Wang, Y. C., Leung, P. T., and Tse, W. S. (2001). A theoretical model for the temperature-dependent sensitivity of the optical sensor based on surface plasmon resonance. In *Lasers and Electro-Optics, 2001. CLEO/Pacific Rim 2001. The 4th Pacific Rim Conference on*.
- [Chicanne et al., 2002] Chicanne, C., David, T., Quidant, R., Weeber, J., Lacroute, Y., Bourillot, E., Dereux, A., Colas des Francs, G., and Girard, C. (2002). Imaging the Local Density of States of Optical Corrals. *Physical Review Letters*, 88(9) :097402.
- [Chinowsky et al., 1996] Chinowsky, T. M., Saban, S. B., and Yee, S. S. (1996). Experimental data from a trace metal sensor combining surface plasmon resonance with anodic stripping voltammetry. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 35(1) :37–43.
- [Choumane et al., 2005] Choumane, H., Ha, N., Nelep, C., Chardon, A., Reymond, G. O., Goutel, C., Cerovic, G., Vallet, F., Weisbuch, C., and Benisty, H. (2005). Double interference fluorescence enhancement from reflective slides : Application to bicolor microarrays. *Appl. Phys. Lett.*, 87(3) :031102.

- [Chuang et al., 2012] Chuang, T.-L., Wei, S.-C., Lee, S.-Y., and Lin, C.-W. (2012). A polycarbonate based surface plasmon resonance sensing cartridge for high sensitivity HBV loop-mediated isothermal amplification. *Biosensors and Bioelectronics*, 32(1) :89–95.
- [Chung et al., 2011] Chung, T., Lee, S.-Y., Song, E. Y., Chun, H., and Lee, B. (2011). Plasmonic Nanostructures for Nano-Scale Bio-Sensing. *Sensors*, 11(12) :10907–10929.
- [Curto et al., 2010] Curto, A. G., Volpe, G., Taminiau, T. H., Kreuzer, M. P., Quidant, R., and Van Hulst, N. F. (2010). Unidirectional Emission of a Quantum Dot Coupled to a Nanoantenna. *Science*, 329(5994) :930–933.
- [Dabbousi et al., 1997] Dabbousi, B. O., Rodriguez-Viejo, J., Mikulec, F. V., Heine, J. R., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K. F., and Bawendi, M. G. (1997). (CdSe) ZnS core-shell quantum dots : synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(46) :9463–9475.
- [Dahlin et al., 2006] Dahlin, A. B., Tegenfeldt, J. O., and Höök, F. (2006). Improving the Instrumental Resolution of Sensors Based on Localized Surface Plasmon Resonance. *Anal Chem*, 78(13) :4416–4423.
- [De Angelis et al., 2011] De Angelis, F., Gentile, F., Mearini, F., Das, G., Moretti, M., Candeloro, P., Coluccio, M. L., Cojoc, G., Accardo, A., Liberale, C., Zaccaria, R. P., Perozziello, G., Tirinato, L., Toma, A., Cuda, G., Cingolani, R., and Di Fabrizio, E. (2011). Breaking the diffusion limit with super-hydrophobic delivery of molecules to plasmonic nanofocusing SERS structures. *Nature Photonics*.
- [de Dood et al., 2001] de Dood, M., Slooff, L., Polman, A., Moroz, A., and van Blaaderen, A. (2001). Local optical density of states in SiO₂ spherical microcavities : Theory and experiment. *Phys. Rev. A*, 64(3) :033807.
- [Deeb et al., 2013] Deeb, C., Zhou, X., PLAIN, J., Wiederrecht, G. P., Bachelot, R., Russell, M., and Jain, P. K. (2013). Size Dependence of the Plasmonic Near-Field Measured via Single-Nanoparticle Photoimaging. *J. Phys. Chem. C*, 117(20) :10669–10676.
- [Delarue, 1995] Delarue, M. (1995). Aminoacyl-tRNA synthetases. *Current Opinion in Structural Biology*, 5(1) :48–55.
- [DeVoe, 1964] DeVoe, H. (1964). Optical Properties of Molecular Aggregates. I. Classical Model of Electronic Absorption and Refraction. *J. Chem. Phys.*, 41(2) :393.
- [Dhawan et al., 2011] Dhawan, A., Canva, M., and Vo-Dinh, T. (2011). Optics InfoBase : Optics Express - Narrow groove plasmonic nano-gratings for surface plasmon resonance sensing. *OptiCS EXPRESS*.
- [Dittmer et al., 2009] Dittmer, P. J., Miranda, J. G., Gorski, J. A., and Palmer, A. E. (2009). Genetically encoded sensors to elucidate spatial distribution of cellular zinc. *Journal of Biological Chemistry*, 284(24) :16289–16297.
- [Dodson et al., 2013] Dodson, S., Haggui, M., Bachelot, R., PLAIN, J., Li, S., and Xiong, Q. (2013). Optimizing Electromagnetic Hotspots in Plasmonic Bowtie Nanoantennae. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(3) :496–501.
- [Drude, 1900] Drude, P. (1900). Zur Elektronentheorie der Metalle - Drude - 2006 - Annalen der Physik - Wiley Online Library. *Ann. Phys.*
- [Duval et al., 2011] Duval, A., Nakkach, M., Bellemain, A., Moreau, J., Canva, M., Dhawan, A., and Vo-Dinh, T. (2011). Nanostructured substrates for surface plasmon resonance sensors. pages 1–3.

- [Ellis, 2008] Ellis, D. (2008). Cavity-enhanced radiative emission rate in a single-photon-emitting diode operating at 0.5 GHz. pages 1–11.
- [Enoch et al., 2004] Enoch, S., Quidant, R., and Badenes, G. (2004). Optical sensing based on plasmon coupling in nanoparticle arrays. *Opt. Express*, 12(15) :3422–3427.
- [Evenepoel et al., 1998] Evenepoel, P., Geypens, B., Luypaerts, A., Hiele, M., Ghoois, Y., and Rutgeerts, P. (1998). Digestibility of cooked and raw egg protein in humans as assessed by stable isotope techniques. *The Journal of nutrition*, 128(10) :1716–1722.
- [Fair, 2007] Fair, R. B. (2007). Digital microfluidics : is a true lab-on-a-chip possible? *Microfluid Nanofluid*, 3(3) :245–281.
- [Fano, 1961] Fano, U. (1961). Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Phys. Rev.*, 124(6) :1866–1878.
- [Fleischmann et al., 1974] Fleischmann, M., Hendra, P. J., and McQuillan, A. J. (1974). Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26 :163–166.
- [Foley et al., 2005] Foley, T. J., Johnson, C. E., and Higa, K. T. (2005). Inhibition of Oxide Formation on Aluminum Nanoparticles by Transition Metal Coating. *Chem. Mater.*, 17(16) :4086–4091.
- [Gandubert and Lennox, 2005] Gandubert, V. J. and Lennox, R. B. (2005). Assessment of 4-(Dimethylamino)pyridine as a Capping Agent for Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 21(14) :6532–6539.
- [Ganesh et al., 2007] Ganesh, N., Zhang, W., Mathias, P. C., and Chow, E. (2007). Access : Enhanced fluorescence emission from quantum dots on a photonic crystal surface : Nature Nanotechnology. *Nature*.
- [Gans, 1912] Gans, R. (1912). Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen. *Ann. Phys.*, 342(5) :881–900.
- [Gao et al., 2010] Gao, H., Hyun, J. K., Lee, M. H., Yang, J.-C., Lahun, L. J., and Odom, T. W. (2010). Broadband Plasmonic Microlenses Based on Patches of Nanoholes. *Nano Letters*, 10(10) :4111–4116.
- [Gaponenko, 2010] Gaponenko, S. V. (2010). *Introduction to nanophotonics*. Cambridge University Press.
- [Gaponenko and Guzatov, 2009] Gaponenko, S. V. and Guzatov, D. V. (2009). *Chemical Physics Letters*. *Chemical Physics Letters*, 477(4-6) :411–414.
- [Gerard et al., 2009] Gerard, D., Devilez, A., Aouani, H., Stout, B., Bonod, N., Wenger, J., Popov, E., and Rigneault, H. (2009). Efficient excitation and collection of single-molecule fluorescence close to a dielectric microsphere. *JOSA B*, 26(7) :1473–1478.
- [Girard and Dujardin, 2006] Girard, C. and Dujardin, E. (2006). Near-field optical properties of top-down and bottom-up nanostructures. *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.*, 8(4) :S73–S86.
- [Girard et al., 2008] Girard, C., Dujardin, E., Baffou, G., and Quidant, R. (2008). Shaping and manipulation of light fields with bottom-up plasmonic structures. *New J. Phys.*, 10(10) :105016.
- [Gottschalck and Hammer, 2002] Gottschalck, J. and Hammer, B. (2002). A density functional theory study of the adsorption of sulfur, mercapto, and methylthiolate on Au(111). *J. Chem. Phys.*, 116(2) :784.
- [Granito et al., 1996] Granito, C., Wilde, J., Petty, M., Houghton, S., and Iredale, P. (1996). Toluene vapour sensing using copper and nickel phthalocyanine langmuir-blodgett films. *Thin Solid Films*, 284 :98–101.
- [Grosjean et al., 2007a] Grosjean, T., Courjon, D., and Bainier, C. (2007a). Smallest lithographic marks generated by optical focusing systems. *Opt. Lett.*, 32(8) :976.

- [Grosjean et al., 2007b] Grosjean, T., Saleh, S., Suarez, M., and Ibrahim, I. (2007b). Fiber microaxicons fabricated by a polishing technique for the generation of Bessel-like beams. *Applied . . .*
- [Haes et al., 2005] Haes, A. J., Chang, L., Klein, W. L., and Van Duyne, R. P. (2005). Detection of a Biomarker for Alzheimer's Disease from Synthetic and Clinical Samples Using a Nanoscale Optical Biosensor. *J Am Chem Soc*, 127(7) :2264–2271.
- [Haes and Duyne, 2004] Haes, A. J. and Duyne, R. P. V. (2004). Preliminary studies and potential applications of localized surface plasmon resonance spectroscopy in medical diagnostics. *Expert Rev Mol Diagn*, 4(4) :527–537.
- [Haes et al., 2004] Haes, A. J., Stuart, D. A., Nie, S., and Van Duyne, R. P. (2004). Using solution-phase nanoparticles, surface-confined nanoparticle arrays and single nanoparticles as biological sensing platforms. *J Fluoresc*.
- [Hell and Wichmann, 1994] Hell, S. W. and Wichmann, J. (1994). Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission : stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy. *Optics Letters*, 19(11) :780–782.
- [Hellwege, 1982] Hellwege, K. (1982). *Semiconductors : Subvolume B : Physics of II-IV and I-VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors*. Springer-Verlag.
- [Homola et al., 1999] Homola, J., Yee, S. S., and Gauglitz, G. (1999). Surface plasmon resonance sensors : review. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 54(1) :3–15.
- [Hosokawa et al., 2007] Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., and Yokoyama, T. (2007). Nanoparticle technology handbook.
- [Israelachvili, 2011] Israelachvili (2011). *Intermolecular and surface forces : revised third edition*. Academic Press.
- [Jágorská et al., 2010] Jágorská, J., Zhang, H., Diao, Z., Thomas, N. L., and Houdré, R. (2010). Refractive index sensing with an air-slot photonic crystal nanocavity. *Optics Letters*, 35(15) :2523–2525.
- [Jain et al., 2006] Jain, P. K., Lee, K. S., El-Sayed, I. H., and El-Sayed, M. A. (2006). Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition : Applications in Biological Imaging and Biomedicine. *J Phys Chem B*, 110(14) :7238–7248.
- [Jana et al., 2001] Jana, N. R., Gearheart, L., and Murphy, C. J. (2001). Evidence for Seed-Mediated Nucleation in the Chemical Reduction of Gold Salts to Gold Nanoparticles. *Chemical Material*, 13 :2313–2322.
- [Jiang et al., 2008] Jiang, J., Oberdörster, G., and Biswas, P. (2008). Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. *J Nanopart Res*, 11(1) :77–89.
- [Joly et al., 2004] Joly, L., Ybert, C., Trizac, E., and Bocquet, L. (2004). Hydrodynamics within the Electric Double Layer on slipping surfaces. *arXiv*.
- [Jorgenson and Yee, 1993] Jorgenson, R. and Yee, S. (1993). A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 12(3) :213–220.
- [Josephs and Ye, 2013] Josephs, E. A. and Ye, T. (2013). Nanoscale spatial distribution of thiolated dna on model nucleic acid sensor surfaces. *ACS nano*, 7(4) :3653–3660.
- [Kabashin et al., 2009] Kabashin, A. V., Evans, P., Pastkovsky, S., Hendren, W., Wurtz, G. A., Atkinson, R., Pollard, R., Podolskiy, V. A., and Zayats, A. V. (2009). Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing. *Nature Materials*, 8(11) :867–871.

- [Kinkhabwala et al., 2009] Kinkhabwala, A., Yu, Z., Fan, S., Avlasevich, Y., Müllen, K., and Moerner, W. E. (2009). Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nature Photonics*, 3(11):654–657.
- [Kittel, 1983] Kittel, C. (1983). *Physique de l'état solide*. Paris : DUNOD.
- [Kittel and McEuen, 1996] Kittel, C. and McEuen, P. (1996). Introduction to solid state physics.
- [Koenderink, 2010] Koenderink, A. F. (2010). On the use of Purcell factors for plasmon antennas. *arXiv*.
- [Kotlyar et al., 2011] Kotlyar, V. V., Stafeev, S. S., O'Faolain, L., and Soifer, V. A. (2011). Tight focusing with a binary microaxicon. *Optics Letters*, 36(16):3100–3102.
- [Kretschmann, 1978] Kretschmann, E. (1978). The ATR method with focused light — Application to guided waves on a grating. *Optics Communications*, 26(1):41–44.
- [Kruchinin and Vlasov, 1996] Kruchinin, A. and Vlasov, Y. G. (1996). Surface plasmon resonance monitoring by means of polarization state measurement in reflected light as the basis of a dna-probe biosensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 30(1):77–80.
- [Lagendijk and Van Tiggelen, 1996] Lagendijk, A. and Van Tiggelen, B. A. (1996). Resonant multiple scattering of light. *Physics Reports*.
- [Lakard et al., 2011] Lakard, B., Magnin, D., Deschaume, O., Vanlancker, G., Glinel, K., Demoustier-Champagne, S., Nysten, B., Jonas, A. M., Bertrand, P., and Yunus, S. (2011). Urea potentiometric enzymatic biosensor based on charged biopolymers and electrodeposited polyaniline. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(10):4139–4145.
- [Lamprecht et al., 2000] Lamprecht, Schider, Lechner, Ditlbacher, H., Krenn, J. R., Leitner, A., and Aussegg, F. R. (2000). Metal nanoparticle gratings : influence of dipolar particle interaction on the plasmon resonance. *Physical Review Letters*.
- [Larson et al., 1997] Larson, I., Chan, D. Y. C., Drummond, C. J., and Grieser, F. (1997). Use of Atomic Force Microscopy Force Measurements To Monitor Citrate Displacement by Amines on Gold in Aqueous Solution. *Langmuir*, 13(9):2429–2431.
- [Laven, 2008] Laven, P. (2008). Mieplot v4. 0.01.
- [Lee et al., 2013] Lee, Y.-J., Schade, N. B., Sun, L., Fan, J. A., Bae, D. R., Mariscal, M. M., Lee, G., Capasso, F., Sacanna, S., Manoharan, V. N., and Yi, G.-R. (2013). Ultrasoft, Highly Spherical Monocrystalline Gold Particles for Precision Plasmonics. *ACS Nano*, page 131118132241000.
- [Lermusiaux et al., 2012] Lermusiaux, L., Sereda, A., Portier, B., Larquet, E., and Bidault, S. (2012). Reversible Switching of the Interparticle Distance in DNA-Templated Gold Nanoparticle Dimers. *ACS Nano*, page 121108132039005.
- [Li et al., 2011a] Li, C.-T., Chen, H.-f., and Yen, T.-J. (2011a). Enhanced sensitivity of localized surface plasmon resonance biosensor by phase interrogation. In Baldini, F., Homola, J., Lieberman, R. A., and Kalli, K., editors, *SPIE Optics + Optoelectronics*, pages 80730K–80730K–6. SPIE.
- [Li et al., 2011b] Li, M., Johnson, S., Guo, H., Dujardin, E., and Mann, S. (2011b). A Generalized Mechanism for Ligand-Induced Dipolar Assembly of Plasmonic Gold Nanoparticle Chain Networks. *Adv. Funct. Mater.*, 21(5):851–859.

- [Li et al., 2011c] Li, W.-D., Ding, F., Hu, J., and Chou, S. Y. (2011c). Three-dimensional cavity nanoantenna coupled plasmonic nanodots for ultrahigh and uniform surface-enhanced Raman scattering over large area. *Opt. Express*, 19(5) :3925–3936.
- [Liedberg et al., 1993] Liedberg, B., Lundström, I., and Stenberg, E. (1993). Principles of biosensing with an extended coupling matrix and surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 11(1) :63–72.
- [Liedberg et al., 1995] Liedberg, B., Nylander, C., and Lundström, I. (1995). Biosensing with surface plasmon resonance—how it all started. *Biosensors and Bioelectronics*, 10(8) :i–ix.
- [Liedberg et al., 1983] Liedberg, B., Nylander, C., and Lunström, I. (1983). Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing. *Sensors and Actuators*, 4 :299–304.
- [Lindfors et al., 2004] Lindfors, K., Kalkbrenner, T., Stoller, P., and Sandoghdar, V. (2004). Detection and Spectroscopy of Gold Nanoparticles Using Supercontinuum White Light Confocal Microscopy. *Physical Review Letters*, 93(3) :037401.
- [Lipkowski et al., 1994] Lipkowski, J., Stolberg, L., Yang, D. F., and Pettinger, B. (1994). Molecular adsorption at metal electrodes. *Electrochimica . . .*
- [Liu et al., 2011] Liu, N., Tang, M. L., Hentschel, M., Giessen, H., and Alivisatos, A. P. (2011). Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus. *Nature Materials*, 10(8) :631–636.
- [Love et al., 2005] Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., and Whitesides, G. M. (2005). Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.*, 105(4) :1103–1170.
- [Lubbers and Opitz, 1975] Lubbers, D. and Opitz, N. (1975). Die pco₂/po₂-optode : eine neue pco₂ bzw. po₂-messsonde zur messung des pco₂ oder po₂ von gasen and flussigkeiten. *Z Naturforsch*, 30 :532–533.
- [Lupan et al., 2009] Lupan, O., Ursaki, V. V., Chai, G., Chow, L., Emelchenko, G. A., Tiginyanu, I. M., Gruzintsev, A. N., and Redkin, A. N. (2009). *Sensors and Actuators B: Chemical*, pages 1–11.
- [Magde et al., 1972] Magde, D., Elson, E., and Webb, W. W. (1972). Thermodynamic fluctuations in a reacting system—measurement by fluorescence correlation spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 29 :705–708.
- [Malinsky et al., 2001] Malinsky, M. D., Kelly, K. L., Schatz, G. C., and Van Duyne, R. P. (2001). Chain Length Dependence and Sensing Capabilities of the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles Chemically Modified with Alkanethiol Self-Assembled Monolayers. *J Am Chem Soc*, 123(7) :1471–1482.
- [Manuel et al., 1993] Manuel, M., Vidal, B., López, R., Alegret, S., Alonso-Chamarro, J., Garces, I., and Mateo, J. (1993). Determination of probable alcohol yield in musts by means of an spr optical sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 11(1) :455–459.
- [Marcus, 1998] Marcus, Y. (1998). The properties of solvents.
- [Markov et al., 2002] Markov, D., Begari, D., and Bornhop, D. J. (2002). Breaking the 10⁻⁷Barrier for RI Measurements in Nanoliter Volumes. *Anal Chem*, 74(20) :5438–5441.
- [Martin et al., 2012] Martin, J., proust, j., Gerard, D., Bijeon, J.-L., and PLAIN, J. (2012). Intense Bessel-like beams arising from pyramid-shaped microtips. *Optics Letters*, 37(7) :1274–1276.
- [Martin et al., 2013] Martin, J., proust, j., Gerard, D., and PLAIN, J. (2013). Localized surface plasmon resonances in the ultraviolet from large scale nanostructured aluminum films. *Opt. Mater. Express*, 3(7) :954.

- [Martin and Falicov, 1983] Martin, R. and Falicov, L. (1983). *Light Scattering in Solids I - Resonant Raman Scattering*. Springer.
- [Matsubara et al., 1988] Matsubara, K., Kawata, S., and Minami, S. (1988). Optical chemical sensor based on surface plasmon measurement. *Applied Optics*, 27(6) :1160–1163.
- [Mayer and Hafner, 2011] Mayer, K. M. and Hafner, J. H. (2011). Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Chem. Rev.*, 111(6) :3828–3857.
- [Mayer et al., 2010] Mayer, K. M., Hao, F., Lee, S., and Nordlander, P. (2010). A single molecule immunoassay by localized surface plasmon resonance. *Nanotechnology*.
- [McFarland and Van Duyne, 2003] McFarland, A. D. and Van Duyne, R. P. (2003). Single Silver Nanoparticles as Real-Time Optical Sensors with Zeptomole Sensitivity. *Nano Letters*, 3(8) :1057–1062.
- [McLeod, 1960] McLeod, J. (1960). Axicons and their uses. *JOSA*, 50(2) :166.
- [McPhillips et al., 2011] McPhillips, J., McClatchey, C., Kelly, T., Murphy, A., Jonsson, M. P., Wurtz, G. A., Winfield, R. J., and Pollard, R. J. (2011). Plasmonic Sensing Using Nanodome Arrays Fabricated by Soft Nanoimprint Lithography. *J. Phys. Chem. C*, 115(31) :15234–15239.
- [McQuillan, 2009] McQuillan, A. J. (2009). The discovery of surface-enhanced Raman scattering. *Notes and Records of the Royal Society*, 63(1) :105–109.
- [Mie, 1908] Mie, G. (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.*, 330(3) :377–445.
- [Mubeen et al., 2007] Mubeen, S., Zhang, T., Yoo, B., Deshusses, M. A., and Myung, N. V. (2007). Palladium Nanoparticles Decorated Single-Walled Carbon Nanotube Hydrogen Sensor. *J. Phys. Chem. C*, 111(17) :6321–6327.
- [Murray and Barnes, 2007] Murray, W. A. and Barnes, W. L. (2007). Plasmonic Materials. *Adv. Mater*, 19(22) :3771–3782.
- [Naujok et al., 1993] Naujok, R. R., Duevel, R. V., and Corn, R. M. (1993). Fluorescence and Fourier Transform surface-enhanced Raman scattering measurements of methylene blue adsorbed onto a sulfur-modified gold electrode. *Langmuir*, 9(7) :1771–1774.
- [Nelson et al., 1996] Nelson, S., Johnston, K. S., and Yee, S. S. (1996). High sensitivity surface plasmon resonance sensor based on phase detection. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 35(1) :187–191.
- [Nicolas et al., 2013] Nicolas, R., Maurer, T., and Leveque, G. (2013). Enhanced gold film-coupled graphene-based plasmonic nanosensor. *SPIE*
- [Nikitin et al., 1999] Nikitin, P., Beloglazov, A., Kochergin, V., Valeiko, M., and Ksenevich, T. (1999). Surface plasmon resonance interferometry for biological and chemical sensing. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 54(1) :43–50.
- [Nirmal et al., 1996] Nirmal, M., Dabbousi, B. O., Bawendi, M. G., Macklin, J. J., Trautman, J. K., Harris, T. D., and Brus, L. E. (1996). Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature*, 383(6603) :802–804.
- [Nusz et al., 2008] Nusz, G. J., Marinakos, S. M., Curry, A. C., and Dahlin, A. (2008). Label-Free Plasmonic Detection of Biomolecular Binding by a Single Gold Nanorod - Analytical Chemistry (ACS Publications). *Analytical*

- [Nylander et al., 1983] Nylander, C., Liedberg, B., and Lind, T. (1983). Gas detection by means of surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators*, 3 :79–88.
- [Offermans et al., 2011] Offermans, P., Schaafsma, M. C., Rodriguez, S. R. K., Zhang, Y., Crego-Calama, M., Brongersma, S. H., and Gómez Rivas, J. (2011). Universal Scaling of the Figure of Merit of Plasmonic Sensors. *ACS Nano*, 5(6) :5151–5157.
- [Oh et al., 1993] Oh, Y.-S., Hamagami, J.-I., Watanabe, Y., Takata, M., and Yanagida, H. (1993). A novel palladium thin film hydrogen-detector. *Nippon seramikusu kyokai gakujuutsu ronbunshi*, 101(6) :618–620.
- [Otto, 1968] Otto, A. (1968). Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Z. Physik*, 216(4) :398–410.
- [Paine et al., 1999] Paine, D. C., Whitson, T., Janiac, D., Beresford, R., Yang, C. O., and Lewis, B. (1999). A study of low temperature crystallization of amorphous thin film indium–tin–oxide. *J. Appl. Phys.*, 85(12) :8445–8450.
- [Palik, 1998] Palik, E. D. (1998). *Handbook of Optical Constants of Solids : Index*, volume 3. Access Online via Elsevier.
- [Pallandre et al., 2004] Pallandre, A., Glinel, K., Jonas, A. M., and Nysten, B. (2004). Binary Nanopatterned Surfaces Prepared from Silane Monolayers. *Nano Letters*, 4(2) :365–371.
- [Paria and Khilar, 2004] Paria, S. and Khilar, K. C. (2004). A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 110(3) :75–95.
- [Pauling, 1932] Pauling, L. (1932). The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *J Am Chem Soc*, 54(9) :3570–3582.
- [PLAIN et al., 2006] PLAIN, J., Pallandre, A., Nysten, B., and Jonas, A. M. (2006). Nanotemplated Crystallization of Organic Molecules. *Small*, 2(7) :892–897.
- [Pockrand et al., 1978] Pockrand, I., Swalen, J., Gordon II, J., and Philpott, M. (1978). Surface plasmon spectroscopy of organic monolayer assemblies. *Surface Science*, 74(1) :237–244.
- [Podgorsek et al., 1998] Podgorsek, R., Franke, H., Woods, J., and Morrill, S. (1998). Monitoring the diffusion of vapour molecules in polymer films using sp-leaky-mode spectroscopy. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 51(1) :146–151.
- [Punj et al., 2013] Punj, D., Mivelle, M., Moparthi, S. B., Van Zanten, T. S., Rigneault, H., van Hulst, N. F., Garcia-Parajo, M. F., and Wenger, J. (2013). A plasmonic ‘antenna-in-box’ platform forenhanced single-molecule analysis atmicromolar concentrations. *Nature Nanotechnology*, pages 1–5.
- [Purcell et al., 1946] Purcell, E. M., Torrey, H. C., and Pound, R. V. (1946). Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Phys. Rev.*, 69 :37–38.
- [Raether, 1988] Raether, H. (1988). *Surface plasmons on smooth surfaces*. Springer.
- [Raman, 1928] Raman, C. V. (1928). A new radiation. *Indian Journal of physics*, 2 :387–398.
- [Rasband, 1997] Rasband, W. S. (1997). Imagej, us national institutes of health, bethesda, maryland, usa.
- [Rigler et al., 1993] Rigler, R., Mets, Ü., Widengren, J., and Kask, P. (1993). Fluorescence correlation spectroscopy with high count rate and low background : analysis of translational diffusion. *European Biophysics Journal*, 22(3) :169–175.

- [Rigneault et al., 2005] Rigneault, H., Capoulade, J., Dintinger, J., Wenger, J., Bonod, N., Popov, E., Ebbesen, T., and Lenne, P.-F. (2005). Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Detection in Subwavelength Apertures. *Physical Review Letters*, 95(11) :117401.
- [Riskin et al., 2010] Riskin, M., Tel-Vered, R., and Willner, I. (2010). Imprinted Au-Nanoparticle Composites for the Ultrasensitive Surface Plasmon Resonance Detection of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX). *Adv. Mater.*, pages NA–NA.
- [Ritchie, 1957] Ritchie, R. (1957). Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. *Phys. Rev.*, 106(5) :874–881.
- [Robin et al., 2009] Robin, K., Reverchon, J.-L., Mugerli, L., Fromant, M., Plateau, P., and Benisty, H. (2009). Detection of biological macromolecules on a biochip dedicated to UV specific absorption. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(6) :1585–1591.
- [Sagle et al., 2011] Sagle, L. B., Ruvuna, L. K., Ruemmele, J. A., and Van Duyne, R. P. (2011). Advances in localized surface plasmon resonance spectroscopy biosensing. *Nanomedicine*, 6(8) :1447–1462.
- [Sarkar et al., 2014] Sarkar, M., Chamtour, M., Moreau, J., Besbes, M., and Canva, M. (2014). Sensors and Actuators B : Chemical. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 191 :115–121.
- [Scheinfein et al., 1985] Scheinfein, M., Muray, A., and Isaacson, M. (1985). Electron energy loss spectroscopy across a metal-insulator interface at sub-nanometer spatial resolution. *Ultramicroscopy*, 16(2) :233–239.
- [Schoch et al., 2008] Schoch, R. B., Han, J., and Renaud, P. (2008). Transport phenomena in nanofluidics. *Rev. Mod. Phys.*, 80 :839–883.
- [Schubert et al., 1992] Schubert, E. F., Vredenberg, A. M., Hunt, N. E. J., Wong, Y. H., Becker, P. C., Poate, J. M., Jacobson, D. C., Feldman, L. C., and Zydzik, G. J. (1992). Giant enhancement of luminescence intensity in Er³⁺-doped Si/SiO₂ resonant cavities. *Appl. Phys. Lett.*, 61(12) :1381–1383.
- [Shambat et al., 2013] Shambat, G., Kothapalli, S.-R., Provine, J., Sarmiento, T., Harris, J., Gambhir, S. S., and Vučković, J. (2013). Single-Cell Photonic Nanocavity Probes. *Nano Letters*, page 130214144922009.
- [Shegai et al., 2012] Shegai, T., Johansson, P., Langhammer, C., and Käll, M. (2012). Directional Scattering and Hydrogen Sensing by Bimetallic Pd–Au Nanoantennas. *Nano Letters*, 12(5) :2464–2469.
- [Sherry et al., 2005] Sherry, L. J., Chang, S.-H., Schatz, G. C., Van Duyne, R. P., Wiley, B. J., and Xia, Y. (2005). Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Nanocubes. *Nano Letters*, 5(10) :2034–2038.
- [Sönnichsen et al., 2002] Sönnichsen, C., Franzl, T., Wilk, T., von Plessen, G., and Feldmann, J. (2002). Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. *Physical Review Letters*, 88(7) :077402.
- [Steinmann, 1960] Steinmann, W. (1960). Experimental verification of radiation of plasma oscillations in thin silver films. *Phys. Rev. Lett.*, 5 :470–472.
- [Stockman et al., 1995] Stockman, M. I., Pandey, L. N., Muratov, L. S., and George, T. F. (1995). Comment on “photon scanning tunneling microscopy images of optical excitations of fractal metal colloid clusters”. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :2450–2450.
- [Stolberg et al., 1986] Stolberg, L., Richer, J., Lipkowski, J., and Irish, D. (1986). Adsorption of pyridine at the polycrystalline gold–solution interface. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 207(1) :213–234.

- [Sun and Xia, 2002] Sun, Y. and Xia, Y. (2002). Increased sensitivity of surface plasmon resonance of gold nanoshells compared to that of gold solid colloids in response to environmental changes. *Anal Chem.*
- [Swalen et al., 1980] Swalen, J., Gordon II, J., Philpott, M., Brillante, A., Pockrand, I., and Santo, R. (1980). Plasmon surface polariton dispersion by direct optical observation. *American Journal of Physics*, 48 :669.
- [Sychugov et al., 2006] Sychugov, I., Galeckas, A., Elfström, N., Wilkinson, A. R., Elliman, R. G., and Linnros, J. (2006). Effect of substrate proximity on luminescence yield from Si nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 89(11) :111124.
- [Tanaka et al., 2004] Tanaka, T., Nakajima, A., Watanabe, A., Ohno, T., and Ozaki, Y. (2004). Surface-enhanced Raman scattering of pyridine and p-nitrophenol studied by density functional theory calculations. *Vibrational Spectroscopy*, 34(1) :157-167.
- [Thomsen and Reich, 2000] Thomsen, C. and Reich, S. (2000). Double resonant Raman scattering in graphite. *Physical Review Letters*, 85(24) :5214.
- [Toderas et al., 2007] Toderas, F., Baia, M., BAIA, L., and ASTILEAN, S. (2007). Controlling gold nanoparticle assemblies for efficient surface-enhanced Raman scattering and localized surface plasmon resonance sensors. *Nanotechnology*, 18 :255702.
- [Tonks and Langmuir, 1929] Tonks, L. and Langmuir, I. (1929). Oscillations in Ionized Gases. *Phys. Rev.*, 33(2) :195-210.
- [van Gent et al., 1990] van Gent, J., Lambeck, P. V., Kreuwel, H. J., Gerritsma, G. J., Sudhölter, E. J., Reinhoudt, D. N., and Popma, T. J. (1990). Optimization of a chemooptical surface plasmon resonance based sensor. *Appl. Opt.*, 29(19) :2843-2849.
- [Van Hulst et al., 2013] Van Hulst, N. F., Garcõa-Parajó, M. F., and Wenger, J. (2013). A plasmonic 'antenna-in-box' platform for enhanced single-molecule analysis at micromolar concentrations.
- [Viarbitskaya et al., 2013] Viarbitskaya, S., Teulle, A., Marty, R., Sharma, J., Girard, C., Arbouet, A., and Dujardin, E. (2013). Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms. *Nature Materials*, 12(5) :426-432.
- [Vukusic et al., 1992] Vukusic, P., Bryan-Brown, G., and Sambles, J. (1992). Surface plasmon resonance on gratings as a novel means for gas sensing. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 8(2) :155-160.
- [Vukusic and Sambles, 1992] Vukusic, P. and Sambles, J. (1992). Cobalt phthalocyanine as a basis for the optical sensing of nitrogen dioxide using surface plasmon resonance. *Thin Solid Films*, 221(1) :311-317.
- [Watanabe, 1983] Watanabe, T. (1983). Teratogenic effects of biotin deficiency in mice. *The Journal of nutrition*, 113(3) :574-581.
- [Wei et al., 2003] Wei, Q. H., Zhang, X., Mock, J. J., Smith, D. R., and Schultz, S. (2003). Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles - Nano Letters (ACS Publications). *Nano Letters*.
- [Willets and Van Duyne, 2007] Willets, K. A. and Van Duyne, R. P. (2007). Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58(1) :267-297.
- [Yatabe et al., 2013] Yatabe, R., Onodera, T., and Toko, K. (2013). Highly Sensitive Detection of 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT) Using Poly (vinylamine-co-N-vinylformamide)-Based Surface Plasmon Resonance (SPR)

- [Yin et al., 2009] Yin, H.-s., Zhou, Y.-l., and Ai, S.-y. (2009). Preparation and characteristic of cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode for bisphenol A detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 626(1-2) :80-88.
- [Yonzon et al., 2004] Yonzon, C. R., Jeoung, E., Zou, S., Schatz, G. C., Mrksich, M., and Van Duyne, R. P. (2004). A Comparative Analysis of Localized and Propagating Surface Plasmon Resonance Sensors : The Binding of Concanavalin A to a Monosaccharide Functionalized Self-Assembled Monolayer. *J Am Chem Soc*, 126(39) :12669-12676.
- [You et al., 2008] You, N.-H., Suzuki, Y., Yorifuji, D., Ando, S., and Ueda, M. (2008). Synthesis of High Refractive Index Polyimides Derived from 1,6-Bis(p-aminophenylsulfanyl)-3,4,8,9-tetrahydro-2,5,7,10-tetrathiaanthracene and Aromatic Dianhydrides. *Macromolecules*, 41(17) :6361-6366.
- [Zeng et al., 2011] Zeng, X., Jradi, S., Proust, J., Bachelot, R., and Zhang, Z. (2011). Direct functionalization of optical fiber by plasmonic nanosensor. *opticsinfobase.org*.
- [Zhang and Uttamchandani, 1988] Zhang, L.-M. and Uttamchandani, D. (1988). Optical chemical sensing employing surface plasmon resonance. *Electronics Letters*, 24(23) :1469-1470.
- [Zhu et al., 1990] Zhu, D., Petty, M., and Harris, M. (1990). An optical sensor for nitrogen dioxide based on a copper phthalocyanine langmuir-Blodgett film. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 2(4) :265-269.
- [Zhuang et al., 2007] Zhuang, Z., Cheng, J., Jia, H., Zeng, J., Han, X., Zhao, B., Zhang, H., Zhang, G., and Zhao, W. (2007). Density functional theory calculation of vibrational spectroscopy of trans-1,2-bis(4-pyridyl)-ethylene. *Vibrational Spectroscopy*, 43(2) :306-312.
- [Zlatanovic et al., 2009] Zlatanovic, S., Mirkarimi, L. W., Sigalas, M. M., Bynum, M. A., Chow, E., Robotti, K. M., Burr, G. W., Esener, S., and Grot, A. (2009). *Sensors and Actuators B : Chemical*, pages 1-7.
- [Zorić et al., 2011] Zorić, I., Zäch, M., Kasemo, B., and Langhammer, C. (2011). Gold, Platinum, and Aluminum Nanodisk Plasmons : Material Independence, Subradiance, and Damping Mechanisms. *ACS Nano*, 5(4) :2535-2546.
- [Zou et al., 2013] Zou, Y., Chakravarty, S., Lai, W.-C., Hsieh, C.-C., and Chen, R. T. (2013). High yield silicon photonic crystal microcavity biosensors with 100fM detection limit. In Miller, B. L. and Fauchet, P. M., editors, *SPIE BiOS*, pages 857008-857008-7. SPIE.
- [Zuloaga et al., 2009] Zuloaga, J., Prodan, E., and Nordlander, P. (2009). Quantum Description of the Plasmon Resonances of a Nanoparticle Dimer. *Nano Letters*, 9(2) :887-891.

Fabrication et intégration des cuves microfluidiques sur de l'or nanostructuré



ous détaillons, dans ce chapitre annexe, la fabrication des cuves microfluidiques et leur intégration sur des nano-structures, afin de réaliser de la microscopie Raman dynamique. Les manipulations et résultats sont présentés dans le chapitre 5. Les différentes étapes de la fabrication de la cuve sont schématisées sur la figure A.1. Nous verrons dans un premier temps la conception de l'empreinte de la cuve par insolation d'une résine photosensible à travers un masque. Puis nous réalisons sur cette empreinte la cuve elle même. La fabrication des nano-structures est ensuite détaillée, et enfin l'association de la cuve sur les nanoparticules.

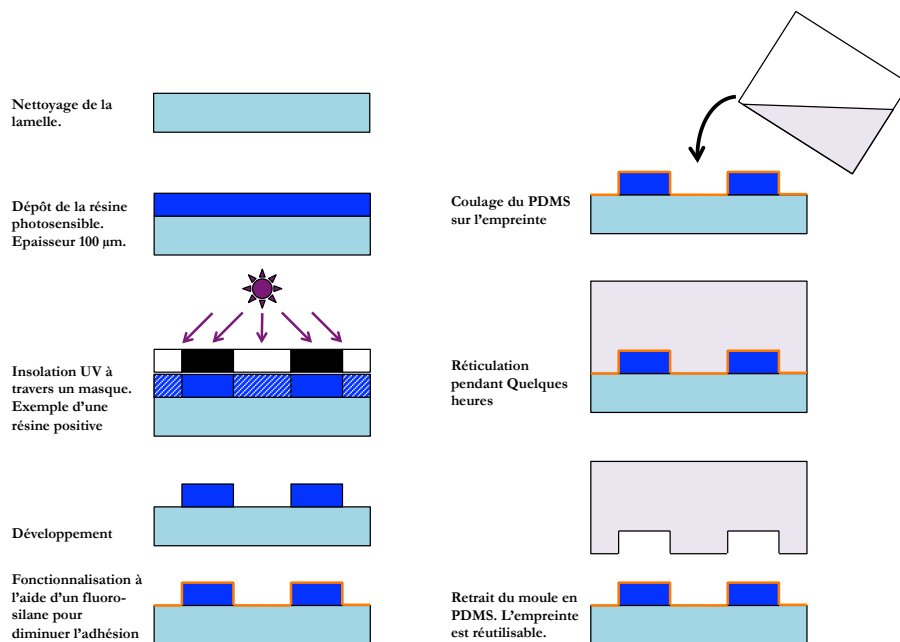


FIGURE A.1 – Schéma du processus de fabrication de l'empreinte de la cuve (à gauche) et du moulage de la cuve en PDMS sur cette empreinte (à droite).

Les canaux de la cuve sont tout d'abord réalisés dans une résine photosensible. Il s'agit d'un négatif de la cuve et les canaux sont en relief positif. La résine utilisée est une résine photosensible d'épaisseur $100\ \mu\text{m}$. Elle est insolée à travers un masque puis développée, rincée et séchée. La surface de verre et de résine est alors fonctionnalisée à l'aide d'un perfluoro-silane ($1\text{H}, 1\text{H}, 2\text{H}, 2\text{H}$ -perfluorodecyltrichlorosilane) en phase gaz afin d'obtenir une surface hydrophobe et une faible adhésion. Cette propriété est importante car elle permet de décoller la cuve de son empreinte et cette dernière peut alors être réutilisée par la suite. Une fois fonctionnalisée, l'empreinte est recouverte de PDMS (polydiméthylsiloxane), qui réticule pendant quelques heures à 70°C en étuve. La cuve est ensuite retirée de son empreinte et est prête à être utilisée.

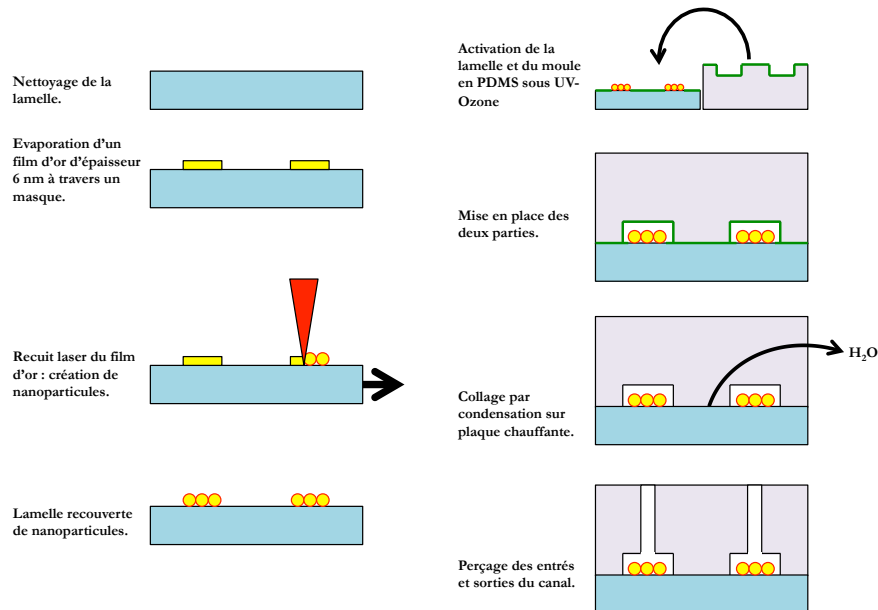


FIGURE A.2 – Schémas du processus de fabrication des nanoparticules d'or par recuit laser (à gauche) et de l'intégration de la cuve en PDMS sur les nanoparticules (à droite).

La fabrication des nano-structures qui vont être intégrées dans la cuve microfluidique est schématisée sur la figure A.2, à gauche. Tout d'abord, la surface de la lame est nettoyée. Puis $6\ \text{nm}$ d'or sont évaporés sous vide à travers un masque afin de n'avoir que de toutes petites zones, typiquement inférieures à $500\ \mu\text{m}$. Le but est que l'or se trouve uniquement dans le canal microfluidique. Ensuite ce film d'or est recuit à l'aide d'un laser pulsé femtoseconde à $780\ \text{nm}$ de longueur d'onde afin de créer des nanoparticules. L'avantage d'un recuit par laser, comparé à un recuit RTA ("rapid thermal annealing") est que la longueur d'onde de résonance des nanoparticules ainsi créées est facilement ajustable par la vitesse d'écriture du laser ou par sa puissance. La longueur d'onde ciblée est $633\ \text{nm}$, c'est à dire la longueur d'onde du laser He-Ne utilisé sur le dispositif Raman. Les nanoparticules ainsi créées ont un diamètre moyen de $64\ \text{nm}$, avec une densité surfacique de 21% (caractérisations faite par MEB).

L'intégration de la cuve microfluidique créée précédemment sur les nanoparticules nouvellement formées est schématisée sur la figure A.2 à droite. Les deux parties sont exposées quelques minutes à l'UV-ozone afin de créer des groupement hydroxyles à la surface. Lorsque la cuve est positionnée sur la lamelle contenant les nanoparticules, les groupements hydroxyles de chaque partie se trouvent en contact et se condensent en libérant des molécules d'eau. Ce processus est accéléré sur plaque chauffante. Une fois condensées, la cuve et

la lamelle sont reliées par liaisons covalentes Si-O-Si et ne peuvent plus se décrocher. Ceci assure l'étanchéité du dispositif. Des ouvertures sont alors réalisées dans la cuve afin de connecter les tuyaux d'entrée et de sortie. Les entrées sont reliées à des seringues contenant les liquides d'études (solutions aqueuses de BPE), raccordées à des pousses seringues pour obtenir des débits constants et contrôlés.

Calcul du nombre de molécules s'organisant sur les surfaces des nanoparticules d'or



Calculer le nombre de molécules maximum qui peuvent se fixer sur une nanoparticule est important afin de connaître la sensibilité des capteurs plasmoniques. En effet, lors des tests de détection présentés dans le chapitre 3, nous avons utilisé à plusieurs reprises cette quantité de molécules. Les détails de ce calcul sont présentés dans ce chapitre annexe. Le nombre de molécules maximum nous a permis d'estimer la concentration de pyridine à saturation et ainsi d'établir une gamme de mesure, allant de 10^{-15} mol.L⁻¹ à 10^{-7} mol.L⁻¹. Nous avons également défini le nombre de molécules nécessaires à la création d'une monocouche de pyridine autour des nanoparticules. Ceci nous a permis de déconvoluer les deux affinités obtenues dans les isothermes de Langmuir, appartenant à l'affinité avant la monocouche et après celle-ci. Le nombre maximum de molécules nécessaire à la saturation du champ proche a permis d'estimer l'indice effectif environnant les nanoparticules en fonction du nombre de molécules présentes. Nous avons ainsi calculé que la présence de 60 molécules de pyridine détectées par le dimère correspondent à une variation d'indice de $7 \cdot 10^{-7}$ RIU.

Le calcul du nombre de molécules suit la logique suivante : la surface nue de la nanoparticule correspond à une valeur notée " S_{GNP_0} ". Le nombre de molécules, de surface d'empreinte " S_{Pyr} ", pouvant cristalliser en feuillets est égal à $\frac{S_{GNP_0}}{S_{Pyr}}$. Le nombre ainsi calculé correspond à la quantité de molécules nécessaires afin de former une monocouche dense. Nous réitérons ce calcul sur la nouvelle surface, composé cette fois d'une couche de pyridine cristallisée. La valeur de la surface est alors noté " S_{GNP_1} " et $S_{GNP_1} > S_{GNP_0}$ car le rayon de la nanoparticule a augmenté d'une valeur correspondant à la longueur de la pyridine, soit $L_{Pyr} = 0,5$ nm. Le nombre de molécules admissibles sur cette nouvelle couche est calculé par le ratio $\frac{S_{GNP_1}}{S_{Pyr}}$ et est supérieur au nombre de molécules admissibles à la couche précédente. Le calcul est réitéré, couche par couche, et est schématisé sur la figure B.1. Le nombre de molécules correspondant à n couches est donné par l'équation suivante :

$$Nb_{n \text{ couches}} = \sum_{i=0}^n \frac{S_{GNP_i}}{S_{Pyr}} \quad (\text{B.1})$$

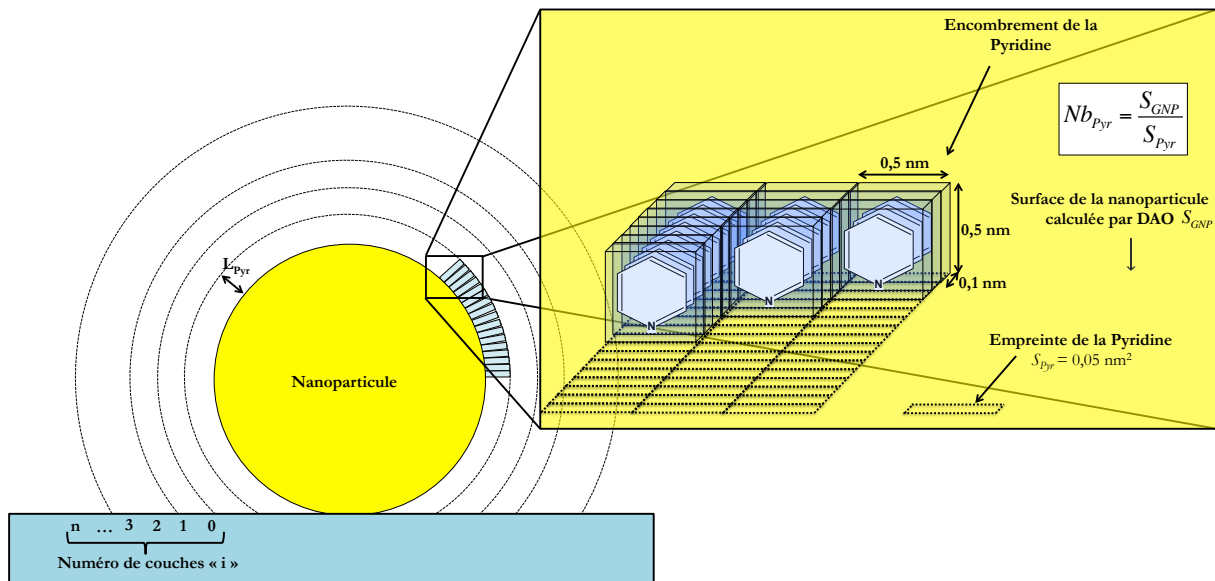


FIGURE B.1 – Schéma explicatif du calcul du nombre de molécules de pyridine sur chaque couche pour l'équation B.1.

La surface des nanoparticules n'est pas toujours simple à calculer. Lorsqu'il s'agit d'un monomère, cela est assez simple puisqu'il suffit de calculer la surface d'une sphère moins la surface masquée par le substrat. Cette dernière augmentant avec le nombre de couches. Lorsqu'il s'agit d'un dimère, le calcul est moins trivial. En effet, il y a une zone d'interaction entre les deux sphères où les molécules ne peuvent pas s'adsorber (au-delà de la première couche). Dans les cas plus complexes, la surface est calculée en modélisant les structures en DAO (dessin assisté par ordinateur). Ces logiciels mesurent les surfaces des objets dessinés. Les mesures ont été réalisées sur le monomère et comparées au calcul analytique. Les valeurs concordent et le modèle DAO est alors validé. Cet outils nous permet ainsi de calculer les surfaces de tout type de structure, même très complexes.

Les quantités de molécules ainsi trouvées nous ont permis de calculer les indices effectifs environnant les nano-structures. Nous trouvons $Nb_{max_{monomère}} = 2,0 \cdot 10^7$ molécules et $Nb_{max_{dimère}} = 2,4 \cdot 10^7$ molécules.

Table des figures

1.1	Schéma de l'oscillation du nuage électronique dans un métal sous une excitation électromagnétique. Les électrons sont soumis à deux forces : la force de Lorentz \vec{F} et une force d'amortissement $\vec{\Gamma}$	14
1.2	Courbe de dispersion plasma du métal. En courbe pointillée, la courbe de lumière.	17
1.3	Courbe de dispersion, en rouge, des plasmons de surface selon l'équation 1.17. Les courbes noire et bleue correspondent aux courbes de lumière dans l'air et dans le verre respectivement.	19
1.4	Deux configurations possibles pour l'excitation des plasmons de surface par prisme : Kretschmann et Otto.	19
1.5	Les deux polarisations de la lumière : TE et TM. Dans le cas de TE, la composante z du champ électrique est nulle et n'excite pas le plasmon de film.	20
1.6	Schéma d'une nanoparticule soumise à une onde électromagnétique. Le dipôle induit crée des lignes de champ autour de la nanoparticule et le champ électrique est confiné dans le champ proche.	22
1.7	a) Schéma de principe de mesure de la résonance de plasmon de surface à l'aide d'un prisme en configuration de Kretschmann. b) Spectre de réflectivité en fonction de l'angle d'incidence de la source lumineuse monochromatique. c) Spectre de réflectivité en fonction de la longueur d'onde à un angle d'incidence fixe.	23
1.8	a) Schéma de principe de mesure de la résonance de plasmon de surface localisé de nanoparticules en suspension colloïdale. b) Spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde. c) Photo représentant différentes couleurs de solutions colloïdales de nanoparticules d'or de différentes tailles et formes.	24
1.9	a) Sensibilité de sphères d'or et d'argent calculée par simulations DDA. b) Spectres d'extinctions simulés par DDA pour une sphère d'or de 50 nm de diamètre dans trois indices optiques. c) Idem pour une sphère d'argent.	28
1.10	Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur plasmonique, à gauche une nanoparticule sans molécule, à droite avec molécules : la longueur d'onde de la résonance plasmon se décale.	30
1.11	Décroissance de l'intensité du champ en fonction de la distance de propagation de l'onde.	31

1.12	Courbes représentant le décalage en longueur d'onde de la résonance plasmon en fonction de l'épaisseur de pyridine d'indice 1,507, résultant de l'équation 1.28, a) pour un monomère et un dimère ayant pour sensibilité respective $m=168$ nm/RIU et $m=221$ nm/RIU, et b) pour un film d'or	31
1.13	Schéma de la diffusion Raman, a) stokes et b) anti-stokes sur une molécules de CO ₂ . c) Schéma des niveaux énergétiques mis en jeu dans la diffusion.	34
2.1	Schémas représentant l'image obtenue avec différentes distances entre deux objets. En dessous de la résolution, les objets sont confondus.	41
2.2	a) Simulation FDTD 2D d'une micro-lentille axicon. Carte de l'intensité du champ. b) Vecteur de Poynting à $3,5 \mu\text{m}$ au-dessus de la pointe. Cette coupe de l'intensité du champ est ajustée par une fonction de Bessel d'ordre zéro.	42
2.3	Paramètres utilisés lors des simulations FDTD en 2D.	43
2.4	Simulation FDTD 2D, avec une variation de l'angle d'ouverture de la micro-lentille de 90° à 172° . Cartographies de l'intensité du champ électrique	45
2.5	Simulation FDTD 2D, avec une variation de pas entre deux pointes allant de $4\mu\text{m}$ à une pointe unique. Image du carré de l'intensité du champ électrique	47
2.6	Simulation FDTD 2D sur une très grande distance, de deux pointes avec un angle de 157° , en conditions périodiques puis avec des PML pour simuler une pointe unique.	47
2.7	Schéma montrant le double effet améliorant le SNR, focalisation et faible ouverture numérique.	48
2.8	Schéma de principe de la fabrication des micro-lentilles axicon.	48
2.9	Schéma de greffage d'un silane sur une surface de verre, suivis du greffage d'une nanoparticule fonctionnalisée à l'aide de citrate de sodium, sur l'amine protonée.	50
2.10	Schéma de greffage d'une nanoparticule d'aluminium sur une surface de verre, grâce à une liaison électrostatique thiol-amine	51
2.11	Images MEB montrant la répartition de nanoparticules d'environ 60 nm d'or greffées sur une surface de verre à l'aide d' amino-silanes, après rinçage "violent" à la tournette. Différentes formes d'objets sont présentées, le greffage n'étant pas sélectif. Barre d'échelle $1 \mu\text{m}$	51
2.12	Courbe d'absorbance de la résine photosensible Shipley S1813	53
2.13	Schéma du montage d'interférences à deux ondes.	53
2.14	a) Topographie, obtenue par microscopie à force atomique de la structuration en motif carré de la résine S1813 après insolation et développement. b) Image de l'erreur d'amplitude de la pointe de la résine S1813 après attaque RIE. Nous pouvons constater qu'il ne reste plus de résine dans les zones ouvertes.	55
2.15	a)-d) Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de pointes avec respectivement aucune nanoparticules, une nanoparticule de 50 nm de diamètre, deux nanoparticules de 50 nm de diamètre espacées de 0,6 nm, et un nano-bâtonnet de 110 nm de longueur sur 50 nm de largeur, greffés à leur sommet. e) Image de microscopie optique en champ sombre d'un réseau de micro-lentilles. L'imagerie de la diffusion en champ sombre permet de "voir" les nano-structures. La barre d'échelle mesure 500 nm sur les quatre images MEB et $4 \mu\text{m}$ sur l'image optique.	56

2.16 a) Topographie AFM d'un réseau de pointes obtenu après gravure. Barre d'échelle 2 μm . b) Profil de la pointe nommée "tip1", ne contenant pas de nanoparticules au sommet. c) Profil de la pointe nommée "tip2", possédant une nanoparticule d'or de 40 nm de diamètre à son sommet. d) Représentation en 3D d'un réseau de pointes 58

2.17 A gauche : schéma du montage d'épifluorescence utilisé pour la mesure d'exaltation de photoluminescence de boîtes quantiques en sommet de pointe. A droite : spectres de luminescence obtenus. En haut à droite : la mesure de photoluminescence des boîtes quantiques sur lamelle et en bas à droite : la mesure de photoluminescence des boîtes quantiques en sommet de pointe. Dans chaque courbe en encart : deux images des boîtes quantiques sondées obtenues par AFM. La première à gauche représente la topographie, la seconde, l'erreur d'amplitude. Leur barre d'échelle est de 100 nm. 59

2.18 Simulation FDTD d'une pointe d'angle d'ouverture de 150° . Image de l'intensité du champ électromagnétique. A gauche, l'excitation provient de la base de la pointe, à droite elle provient du sommet de la pointe. La génération de faisceau de Bessel a bien lieu dans les deux cas. 60

2.19 a) Schéma du montage utilisé pour imager la lentille arrière de l'objectif. Une lentille est ajoutée après la lentille de tube afin de passer du plan image traditionnel à ce nouveau plan au niveau de la caméra CCD ("charge-coupled device"). b) Exemple de deux images obtenues, à gauche photoluminescence sur une zone sans pointe et à droite sur une zone avec des pointes (environ 600 pointes). Nous remarquons l'augmentation de l'intensité de la lumière au centre dans le deuxième cas. c) Profils normalisés des images obtenues, représentés en fonction de l'angle. 61

2.20 a) Schéma du montage utilisé pour la reconstruction 3D du faisceau de Bessel, ainsi que pour la mesure de photoluminescence (PL) des boîtes quantiques. b) Spectres obtenus par la mesure de photoluminescence. Nous voyons une augmentation nette de la photoluminescence lorsqu'il y a une pointe en dessous de la sonde. En encart, la soustraction entre le signal de PL obtenu avec pointes par celui de référence sans pointe. Nous remarquons une exaltation visible de l'émission aux sommets des pointes. 64

2.21 a) Faisceau de Bessel reconstruit à l'aide des images de PL des Qdots prises à différentes hauteurs. A droite, nous pouvons voir des exemples d'images utilisées pour la reconstruction. b) Simulation FDTD 2D effectuée en utilisant le profil topographique de la pointe en question. c) Coupe à $X=0$ de l'exaltation du champ, soit l'exaltation de photoluminescence. Les valeurs expérimentales (Data) sont légèrement plus faibles que le calcul FDTD. 65

2.22 a) Schéma du montage utilisé pour la collection du signal sur une pointe unique. b) Spectre d'extinction obtenu sur une nanoparticule de 40nm de diamètre en or, greffée au sommet d'une pointe. En rouge les data brutes, en bleu un ajustement prenant en compte l'absorption due à la résonance plasmon et aux transitions inter-bande de l'or, et en noir pointillés, la déconvolution du précédent ajustement ne montrant que l'absorption du plasmon. 66

2.23 Courbes représentant les coefficients d'absorption et de diffusion des nanoparticules d'or, en fonction de leur diamètre, calculés d'après la théorie de Mie [Mie, 1908], [Laven, 2008]. 67

2.24	Images de microscopie des mêmes pointes : a) et b) par MEB et c) et d) par AFM. Un film d'aluminium recouvre les pointes pour l'observation MEB, puis est retiré pour l'observation AFM. b) et d) sont des zooms du dimère (pointe de gauche). La barre d'échelle est de 100 nm sur les zoom et 2 μ m sur les images de gauche. c) est une image de topographie et d) une image de l'erreur d'amplitude.	68
3.1	a) Première configuration avec une charge positive sur l'azote due à sa protonation par un ion oxonium. b) Deuxième configuration avec une charge négative sur l'azote due à la délocalisation des électrons du cycle aromatique. Les différentes mésoméries possibles sont présentées.	74
3.2	Schéma présentant le positionnement théorique de la pyridine sur la surface d'or dans l'isopropanol puis dans l'air après séchage. Nous utilisons la forme la plus stable de la pyridine, soit une charge négative sur l'azote et une charge positive en opposition. Deux types de liaisons peuvent être déduites : la liaison de la pyridine sur la nanoparticule d'or et la liaison de la pyridine sur une autre pyridine.	75
3.3	Schéma du dispositif de mesure de l'extinction de nanoparticules sur des pointes. Le filtrage confocal permet de ne collecter que le signal provenant d'une seule micro-lentille.	76
3.4	Schémas représentant le dépôt d'une goutte de pyridine sur les structures et l'adsorption des molécules sur les surfaces d'or.	76
3.5	Schéma des échanges électroniques de surface créant la couche de Stern.	77
3.6	Courbes représentant l'indice optique effectif autour des nano-structures en fonction du nombre "Nb" de molécules de pyridine présente dans le champ proche selon l'équation 3.2. En insert, un zoom sur les faibles quantités de molécules.	78
3.7	Images MEB de micro-lentilles axicon avec des nano-structures d'or au sommet et le spectre d'extinction correspondant. La barre d'échelle mesure 1 μ m. a) Pointe nue, servant de référence. b) Pointe avec une nanoparticule d'or de 40 nm de diamètre à son sommet. Le spectre d'extinction est superposé à un calcul d'extinction obtenue par la théorie de Mie. c) Pointe surmontée d'un dimère constitué de deux nanoparticules d'or de 40 nm de diamètre accolées à son sommet. Le spectre est superposé à un calcul obtenu par la méthode DDA ("discret dipole approximation") de deux particules de 40 nm avec un espacement de 0,7 nm entre les deux. d) Pointe avec un amas de nanoparticules à son sommet. Le spectre est ajusté par une régression de type moyenne.	80
3.8	Spectres d'extinction obtenus par calcul DDA d'un dimère composé de deux nano-sphères d'or de 40 nm de diamètre, dont la distance de gap "d" varie de 0 nm (sphères au contact) à 1 nm. Nous voyons le mode de couplage (à l'origine vers 620 nm) disparaître avec l'augmentation de la distance entre les sphères, pour ne laisser que le mode des particules isolées.	81
3.9	Spectres d'extinction des nano-structures étudiées en sommet de micro-lentilles axicon. Les spectres sont positionnés les uns au-dessus des autres, au fur et à mesure que la concentration en pyridine augmente, de façon à facilement observer le décalage vers de plus grandes longueurs d'onde des résonances plasmon. Un repère vertical en pointillés est ajouté afin de faciliter la lecture. a) les spectres d'extinction proviennent d'un monomère de 50 nm de diamètre. b) les spectres d'extinction proviennent d'un dimère composé de deux nanoparticules de 50 nm de diamètre espacés de 0,6 nm d'après des simulations DDA.	83

3.10	Courbes représentant le décalage en longueur d'onde de la position de la résonance de plasmon de surface localisé (" $\Delta\lambda$ ") en fonction de la concentration de pyridine ajoutée ("[Pyridine]"). En a) la courbe du monomère, en b) les courbes du dimère, selon les deux polarisations longitudinale et transverse. c) Courbes isothermes de Langmuir normalisées pour la région 1 des courbes en a) et b), soit $[\text{Pyridine}] < 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$. d) Courbes isothermes de Langmuir normalisées pour la région 2 des courbes en a) et b), soit $[\text{Pyridine}] > 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$	84
3.11	Energies d'attraction $W(d)$ calculées à partir de l'équation 3.8. L'attraction sur la surface d'or est calculée avec une constante de Hamaker $A = 455 \text{ zJ}$. L'attraction sur une surface de pyridine est calculé avec $A = 110 \text{ zJ}$	88
3.12	Schéma représentant le volume du mode dipolaire d'une nanoparticule d'or.	91
3.13	Schéma représentant le calcul, tranche par tranche, du volume effectif.	93
3.14	Reconstitution 3D du mode dipolaire d'une nanoparticules de 50 nm excitée par une onde polarisée en X.	94
3.15	Reconstitution 3D du mode dipolaire d'un dimère. A gauche, excité selon une polarisation en Y (mode transverse). A droite, excité selon une polarisation en X (mode longitudinal).	94
3.16	a) Spectre théorique d'extinction du mode longitudinal du dimère. b) Schéma de la polarisation et désignation des différentes parties. c) Courbes représentant l'intensité moyenne du champ électromagnétique dans les lobes extérieurs (en rouge) et dans le gap (en bleu)	95
3.17	Paramètres et géométrie utilisés lors des simulations FDTD pour la détermination du nombre exact de molécules.	98
3.18	Simulations FDTD. a) Spectres d'extinction du monomère. b) Somme des spectres d'extinction du dimère selon les deux polarisation X et Y. c) et d) Décalage de la position LSPR en fonction de l'épaisseur de pyridine simulée, pour le monomère et les deux modes du dimère respectivement.	99
3.19	Superposition des données normalisées expérimentales au-delà de la monocouche avec les simulations FDTD. a) Pour le monomère, b) pour le mode transverse du dimère et c) pour le mode longitudinal du dimère.	99
3.20	Courbes de détection de la pyridine, représentant le décalage LSPR en fonction de la concentration de la goutte de pyridine ajoutée et du nombre de molécules estimé à partir des simulations FDTD. En a) pour le monomère, en b) pour le mode transverse du dimère et en c) pour le mode longitudinal.	100
4.1	a) Schéma de la structure d'étude. b) et c) Cartographies du champ électrique en simulation FDTD 2D en polarisation transverse magnétique (TM). b) Structure de référence, nanoparticule d'or de 80 nm de diamètre sur film d'or de 50 nm, c) ajout d'une cavité de 75 nm entre la nanoparticule et le film d'or. Le champ électrique est beaucoup plus intense dans le cas c). . . .	106
4.2	a), c) et e) : Schéma des structures utilisées pour l'étude. b), d) et f) : Les mêmes structures recouvertes d'une couche de bleu de méthylène. a) et b) : Réflecteur d'aluminium et cavité optique. c) et d) : Réflecteur d'aluminium, cavité optique et nanoparticules d'or. e) et f) : Réflecteur d'or, cavité optique et nanoparticules d'or.	107

4.3	a) Molécule de bleu de méthylène utilisée en Raman. b) Spectre d'absorption du bleu de méthylène. Une ligne pointillée est ajoutée à 633 nm correspondant à la longueur d'onde du laser excitateur utilisé ici en Raman.	108
4.4	Schéma des différentes étapes de fabrication des structures étudiées. Trois méthodes de fabrication sont présentées afin d'aboutir aux structures "A", "B" et "C".	110
4.5	a) Spectres de diffusion Raman du BdM sur les "structures A" à différentes épaisseurs de cavité. b) Intensité du pic à 447 cm^{-1} en fonction de l'épaisseur de la cavité.	111
4.6	a) Schéma du montage optique utilisé pour la mesure de la réflexion et de la transmission. b) Spectres d'absorption de quelques épaisseurs de cavité. La ligne en pointillée correspond à une longueur d'onde de 632,8 nm c) Images en réflexion des échantillons "structure A". La couleur est modulée. d) Superposition de l'exaltation de la diffusion Raman (courbe bleue) et du pourcentage d'absorption (courbe rose). La ligne pointillée correspond à une exaltation de 16.	112
4.7	Principe d'interférences de l'excitation et de la diffusion Raman.	114
4.8	a) Spectres d'extinction des nanoparticules d'or de 12 nm et 80 nm de diamètre selon la théorie de Mie. b) Spectres Raman obtenus sur les "structures B" avec des nanoparticules de 80 nm, 12 nm et sans nanoparticules : "structures A". c) Estimation de la variation de LDOS induite par les nanoparticules (12 nm et 80 nm). La ligne pointillée correspond à une F_{DOS} de 1. d) Schéma de la "structure B".	115
4.9	a) Estimation des valeurs de F_{DOS} à l'aide de l'équation 4.21, pour deux tailles de nanoparticules. b) Intensités moyennes du champ proche normalisées pour deux tailles de particules sur les "structures C" calculées par simulation FDTD. c) Cartographies FDTD pour des nanoparticules de 12 nm et des cavités de 0, 10, 20, 30, 50, 60, 65, 100, 125 et 150 nm d'épaisseur.	118
4.10	a-e) : Cartographies du champ électrique en simulations FDTD d'une nanoparticule d'or de 80 nm de diamètre sur les "structures C" avec différentes épaisseur de cavité, 0 nm, 25 nm, 75 nm, 100 nm et 150 nm. f) Estimation des valeurs de F_{DOS} à l'aide de l'équation 4.21 pour les particules de 80 nm.	118
4.11	Histogramme représentant l'intensité des pics Raman à 447 cm^{-1} en fonction de la structure utilisée. L'intensité est relative à l'intensité Raman simple de valeur 1.	120
4.12	Schéma de montage utilisé pour la mesure des résonances plasmon des structures avec différents indices.	121
4.13	Cartographies du champ électrique en FDTD 2D de la "structure C" avec des GNP de 80 nm de diamètre et trois épaisseurs de cavité : a) 40 nm, b) 80 nm et c) 160 nm. Les spectres correspondent à deux mesures de la résonance plasmon de nanoparticules de 80 nm de diamètre à deux indices effectifs différents : 1,4 et 1,63.	122
4.14	Courbe représentant la sensibilité en fonction de la F_{DOS} à 650 nm mesurée en Raman.	122
4.15	Schéma représentant la FWHM du spectre d'extinction en fonction de l'amortissement du plasmon. en a) une structure de référence et en b) la même structure avec une cavité diminuant l'amortissement et par conséquent la FWHM.	123
5.1	a)-f) Images MEB montrant la synthèse des nanoparticules d'argent pour différents temps d'exposition variant de 50 s à 1000 s sous $1 \mu\text{W}$. g)-l) Temps variant de 0,5 s à 40 s sous $25 \mu\text{W}$. La barre d'échelle (sauf f)) mesure $2 \mu\text{m}$	129

5.2	Photolyse de l'Irgacure 819 sous exposition lumineuse.	130
5.3	Les deux méthodes de mesure des résonances plasmon des nanoparticules créées en extrémité de fibre : à gauche en réflexion, à droite en transmission. Les courbes représentent le décalage en longueur d'onde du LSPR en fonction de l'indice optique pour les deux techniques (réflexion et transmission).	131
5.4	Schéma représentant la fabrication des échantillons utilisés pour le test de détection de BPA. a) Des nanoparticules d'or sont greffées sur le substrat de verre fonctionnalisé à l'aide d'aminosilanes. b) Des molécules de CoPc sont évaporées sous vide sur le substrat afin de créer une couche d'environ 2 nm d'épaisseur. c) L'échantillon est divisé en deux parties : la première est immergée dans de l'eau et sert de témoin, la seconde dans une solution de BPA.	132
5.5	Courbes d'extinction des deux échantillons, en rouge le témoin, en bleu celui ayant été en contact de BPA.	133
5.6	Simulations FDTD 2D de micro-lentilles axicon en verre (haut) et en ITO (bas) fonctionnant dans différents milieux d'indices croissants (gauche à droite).	134
5.7	Comparaison de faisceaux de Bessel créés dans l'air et dans l'eau calculés par simulation FDTD et mesurés expérimentalement par tomographie.	135
5.8	Schéma de la cuve microfluidique au dessus des nano-structures d'or. La BPE est injectée par l'un des orifices et ressort par l'autre. A gauche est représenté un agrandissement montrant une configuration possible de l'organisation de la BPE sur les nano-structures d'or.	136
5.9	a) Spectres Raman obtenus à différents temps après le début de l'injection de la BPE dans la cuve microfluidique. Nous voyons une augmentation du signal avec le temps. b) et c) Intensité des pics Raman à 1197cm^{-1} et 1605cm^{-1} en fonction du temps. Nous remarquons une augmentation de l'intensité des pics, puis une saturation entre 4 min et 6 min.	137
A.1	Schéma du processus de fabrication de l'empreinte de la cuve (à gauche) et du moulage de la cuve en PDMS sur cette empreinte (à droite).	153
A.2	Schémas du processus de fabrication des nanoparticules d'or par recuit laser (à gauche) et de l'intégration de la cuve en PDMS sur les nanoparticules (à droite).	154
B.1	Schéma explicatif du calcul du nombre de molécules de pyridine sur chaque couche pour l'équation B.1.	158

Liste des tableaux

1.1	Comparaison entre capteurs SPR et LSPR, [Mayer and Hafner, 2011]	27
3.1	Estimation de la concentration de pyridine nécessaire afin d'avoir un nombre connu de molécules sur une nanoparticule d'or de 50 nm de diamètre. Les calculs sont effectués en utilisant l'équation 3.3.	79
3.2	Nombre de molécules estimées par pointe en fonction de la concentration de pyridine ajoutée. Les valeurs sont incrémentées et représentent la somme totale des molécules déposées.	79
3.3	Paramètres de régression utilisés dans l'équation 3.6 pour les courbes de la figure 3.10.	85
3.4	Tableau récapitulatif des différentes variables mesurées ou calculées sur le monomère et les deux modes du dimère. La colonne SPR correspond aux travaux de Zayats et al. [Kabashin et al., 2009].	89

Julien PROUST

Doctorat : Optique et Nanotechnologies

Année 2014

Etude, caractérisation et optimisation expérimentales de nano-capteurs plasmoniques

Venir sonder de faibles quantités de molécules nécessite des capteurs ultra-sensibles. Il a été démontré que les capteurs plasmoniques pouvaient remplir ce rôle. Toutefois, même après trente ans de recherches, beaucoup de questions restent sans réponses. Dans cette étude nous tentons d'y répondre : que se passe-t-il lorsqu'une molécule s'adsorbe sur la surface d'une nanoparticule ? Lorsqu'une monocouche de molécule s'adsorbe ? Et que se passe-t-il pour les molécules suivantes ? Peut-on améliorer simplement la sensibilité et la lisibilité des nano-capteurs plasmoniques ? Nous démontrons expérimentalement un comportement singulier lorsque la quantité de molécules dans le champ proche des nanoparticules est très faible, typiquement de quelques zeptogrammes. Afin de mesurer cette infime quantité de matière, des solutions d'amplification des signaux sont étudiées comme l'intégration de capteurs sur des micro-lentilles axicon, ou encore sur des nano-cavités de type Fabry-Perot.

Nous avons développé les micro-lentilles axicon afin de palier la faible intensité du signal émanant de nanoparticules uniques. Elles ont pour but de redistribuer le champ électromagnétique, en faisceau de Bessel de faible ouverture numérique, donc facilement mesurable. Les nano-cavités optiques ont, quant à elles, été développées afin de diminuer l'amortissement des résonances plasmon et ainsi affiner les résonances et augmenter la lisibilité des capteurs. Toutes ces études ont un même but : détecter in-situ les marqueurs de maladies à des concentrations infinitésimales afin de traiter les patients avant les premiers symptômes.

Mots clés : biocapteurs - nanoparticules - plasmons - Raman. effet augmenté en surface.

Experimental Study, Characterization and Optimization of Plasmonic Nanosensors

Ultra sensitive sensors are required to probe very low concentrations of molecules. It has been shown that plasmonic nano-sensors could play this role. Nevertheless, even after thirteen years of research, a lot of questions remain unanswered. We will try to answer them in this study: what happens when a single molecule is adsorbed on a nanoparticle surface? In a monolayer? And what happens for the next layer of molecules? Can we easily enhance the sensitivity and the readability of sensors? We demonstrate experimentally a singular behavior when the quantity of molecules in the near-field region is very low, typically in the zeptogram level. To measure the low quantity of matter, different techniques to enhance the signal are studied: integration of sensor on axicon micro-lenses of Fabry-Perot like nano-cavities. We developed axicon micro-lenses to increase the intensity of unique nanoparticle signal. They redistribute the electromagnetic field into a Bessel beam with low numerical aperture, allowing an easy collection in far field. Nano-cavities have been designed to decrease the damping and refine the plasmonic resonance to increase the readability of the sensors. All these studies have the same target: to detect in-situ disease markers at very low concentrations in order to treat the patients before the first symptoms.

Keywords: biosensors - nanoparticles - plasmons - Raman effect, surface enhanced.

Thèse réalisée en partenariat entre :

