



HAL
open science

Etudes de surfaces métalliques nanolithographiées : application à la diffusion Raman exaltée de surface

Mathieu Edely

► **To cite this version:**

Mathieu Edely. Etudes de surfaces métalliques nanolithographiées : application à la diffusion Raman exaltée de surface. Physique [physics]. Le Mans Université, 2016. Français. NNT : 2016LEMA1020 . tel-03510278

HAL Id: tel-03510278

<https://theses.hal.science/tel-03510278>

Submitted on 4 Jan 2022

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

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

Thèse de Doctorat

Mathieu EDELY

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de Le Mans Université
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : 3MPL – Matières, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire

Discipline : Physique

Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants (section 28)

Unité de recherche : *Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR CNRS 6283*

Soutenue le 13 décembre 2016

Etudes de surfaces métalliques nanolithographiées : Application à la diffusion Raman exaltée de surface

JURY

Rapporteurs : **Marc LAMY DE LA CHAPELLE**, Professeur d'Université, Université Paris 13
Véronique VIE, Maître de conférences, Université Rennes 1

Examineurs : **Nordin FELIDJ**, Professeur d'Université, Université Paris 7
Ludovic DOUILLARD, Chercheur, CEA Saclay

Directeur de Thèse : **Jean-François BARDEAU**, Directeur de recherche, CNRS

Co-directeur de Thèse : **Nicolas DELORME**, Professeur d'Université, Université du Maine
Guy LOUARN, Professeur d'Université, Université du Maine

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Véronique VIE et Marc LAMY DE LA CHAPELLE d'avoir accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteurs ainsi que Nordin FELIDJ pour avoir présidé le jury de cette thèse. Je tiens également à remercier Ludovic DOUILLARD pour avoir accepté d'être membre du jury et pour son aide lors de l'exploitation des mesures de microscopie par photoémission électronique.

Je suis reconnaissant à mes directeurs de thèse, Jean-François BARDEAU, Nicolas DELORME et Guy LOUARN de m'avoir formé, soutenu et accompagné dans l'aboutissement de ce projet personnel.

Je remercie Chantal DAMIA et Valérie COUDERT pour leur accueil lors des expérimentations à Limoges ainsi que Michel BELLEIL pour son aide lors des mesures des spectres Raman et de leur analyse.

Je tiens à remercier Jean-Marc GRENECHE, Florent CALVAYRAC, Christophe CHASSENIEUX et Gilles DUJARDIN pour m'avoir soutenu dans ma démarche.

Je suis également reconnaissant à tous les chercheurs et enseignants-chercheurs qui m'ont associé à leurs projets de recherche et tout particulièrement à Patrick LAFFEZ et Pascal RUELO.

Je remercie l'ensemble de mes collègues de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans et plus particulièrement ceux de l'équipe Physique des Interfaces et MésoStructures pour leur aide et leur soutien.

Je tiens également à remercier Michael LEBARS pour son soutien et son indéfectible amitié.

Je remercie mes parents et ma sœur pour m'avoir soutenu et encouragé pendant toutes ces longues années où j'ai cherché ma voie.

Enfin je tiens à remercier chaleureusement Céline pour sa patience, sa confiance et son soutien tout au long de ce projet et notamment pendant la rédaction de ce manuscrit où je n'étais pas souvent disponible. Je lui dédie ce travail ainsi qu'à mes enfants, Elise et Simon, à qui je souhaite de grandir joyeux et confiants afin de trouver le chemin de la réussite et de l'épanouissement à l'école et dans la vie.

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	1
Chapitre 1 : Etat de l'art	3
Introduction.....	5
1 - Raman - Principes.....	6
2 - Exaltation du signal Raman - effet DRES	10
2-1 Effet Electromagnétique-Plasmonique	11
2-1-1 - Plasmons - Définitions	12
2-1-2 - Plasmons de volume	13
2-1-3 - Plasmons de surface	13
a) Plasmons de surface délocalisés ou propagatifs.....	14
b) Cas de la particule métallique - plasmons de surface localisés	17
2-2 - Effet Chimique.....	18
3 - Fabrication de Substrats DRES	20
3-1 - Choix du métal	21
3-2 - Techniques "bottom-up"	22
3-2-1 - Voie physique	22
3-2-2 - Voie chimique	25
3-2-3 - Structuration de surface à partir de nanoparticules	26
3-3 - Techniques "top-down"	33
3-3-1 - Lithographie électronique (Electron Beam Lithography ou EBL)	34
3-3-3 - Lithographie par faisceau d'ions.....	38
3-3-4 - Lithographie par nanosphère (Nanosphere Lithography ou NSL).....	40
3-4 - Procédés de fabrication utilisant différentes techniques.....	44
3-4-1 - Alumine poreuse.....	44
3-4-2 - Superstructures	44
3-4-3 - Template stripping.....	46
Conclusion sur les méthodes de nanofabrication de substrats DRES.....	48

Chapitre 2 : Fabrication de motifs métalliques par lithographie douce	51
Introduction.....	53
1 - Description du procédé de fabrication	55
1-1 - Dépôt d'un film polymère	56
1-2 - Structuration du film polymère	60
1-2-1 - Lithographie de force AFM	60
1-2-2 - Indentation	62
1-3 - Protocole de nettoyage	64
1-3-1 - Influence du temps de nettoyage.....	66
1-3-2 - Relation vitesse d'indentation/dimension des structures indentées	67
1-4 - Dépôt métallique	68
1-5 - Transfert.....	70
1-6 - Résolution de la méthode de lithographie	74
2 - Motifs nanostructurés.....	76
2-1 - Reproductibilité de motifs uniformes.....	76
2-2 - Motifs à géométrie complexe	78
3 - Réseau de nanostructures : application DRES	79
Conclusion et perspectives.....	85
Chapitre 3 : Etude des propriétés optiques en champ proche et champ lointain : Etudes expérimentales et simulation numérique.....	87
Introduction.....	89
1 - Etudes du confinement localisé du champ électromagnétique	90
1-1 - Etudes expérimentales par microscopie par photoémission d'électrons	90
1-1-1 - Cartographie de points chauds.....	93
1-1-2 - Dépendance spectrale	95
1-2 - Simulation numérique par éléments finis.....	102
1-2-1 - Profil et Maillage.....	102
1-2-2 - Calcul du champ électrique	104
1-2-3 - Calcul du facteur d'exaltation.....	105
a) Influence de l'orientation du champ - effet de polarisation.....	106
b) Influence de la longueur d'onde du champ incident	107

1-2-4 - Effet de l'espacement entre les nanostructures	108
a) Modélisation de l'espacement entre les nanostructures	108
b) Calcul à partir des profils de structures lithographiées.....	111
1-2-5 - Etude de l'effet de taille des nanostructures	113
2 - Etude expérimentale : Analyses Raman.....	118
2-1 - Etude en Raman non résonant : Benzèthiol	118
2-2- Etude de la dépendance spectrale de l'exaltation.....	120
2-2-1 - Etude Raman à 785 nm.....	120
2-2-2 - Etudes Raman à 638 et 647 nm	123
2-2-3 - Dépendance spectrale	124
3 - Microscopie champ sombre.....	128
Conclusion	134
Conclusion	135
Bibliographie	139

Introduction

Les fondements de la nanotechnologie ont été énoncés par Richard Feynman en 1959 lors d'un discours visionnaire où il abordait la miniaturisation extrême des ordinateurs mais également la possibilité de manipuler des atomes. Aujourd'hui, les nanotechnologies ont modifié la manière d'appréhender les matériaux et leurs fonctionnalités. Les nanomatériaux, qui sont définis comme ayant au moins une de leurs dimensions inférieure à la centaine de nanomètres, voient leurs propriétés modifiées par rapport aux matériaux massifs, ouvrant la voie à de nouvelles fonctionnalités (catalyse, biocompatibilité, optique..).

En 1998 Ebbesen et al. ont découvert que les nanostructures métalliques possédaient des propriétés optiques remarquables. En effet, des réseaux de trous nanométriques sur des films métalliques comme l'or ou l'argent possèdent des propriétés de transmission optique plus importante qu'attendue. Cette découverte a ouvert un nouveau champ d'application, la plasmonique.

Mon travail de thèse s'inscrit dans ce contexte et a pour principal objectif de contrôler et d'utiliser ces propriétés optiques particulières pour exalter le signal de molécules afin qu'elles puissent être détectées en très faible quantité par spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman est une technique basée sur la diffusion inélastique de la lumière qui permet de caractériser la structure et la composition de la matière en exploitant les caractéristiques vibrationnelles qui sont spécifiques à des groupements ou à des arrangements moléculaires. C'est une technique non destructive qui ne nécessite qu'une faible quantité de matière et qui peut être utilisée avec des échantillons solides, liquides ou gazeux mais malgré ces nombreux avantages le signal de diffusion Raman est très faible.

Depuis les années 1970 et la découverte de la possibilité d'exalter le signal Raman des molécules en présence de particules métalliques de rugosités particulières, phénomène dénommé Diffusion Raman Exaltée de surface ou DRES (Surface Enhanced Raman Scattering ou SERS en anglais), l'utilisation de nanoparticules et de surfaces métalliques nanostructurées a connu un véritable essor.

Le premier chapitre de ce manuscrit expose les fondements théoriques de la diffusion Raman exaltée de surface et les concepts d'effet électromagnétique et d'effet chimique

associés à ce phénomène. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux propriétés électroniques et optiques des métaux qui nous conduiront à décrire les plasmons de surface comme réponse optique des nanostructures métalliques. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'état de l'art sur la diffusion Raman exaltée et les différents systèmes qui ont été développés afin de tenter de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de ce phénomène.

Le deuxième chapitre décrit la méthodologie de fabrication originale que nous avons mis en œuvre pour réaliser des supports métalliques nanostructurés pour lesquels les formes des nanostructures et leur périodicité peuvent être contrôlées. L'optimisation des différentes étapes de ce procédé d'élaboration basé sur l'utilisation d'un microscope à force atomique (AFM) sont décrites dans ce chapitre. Une fois la méthodologie optimisée nous montrons qu'il est possible de réaliser des réseaux de motifs nanométriques à géométrie et à espacement contrôlés. La réalisation d'un support multi-structuré permet ensuite de vérifier expérimentalement les propriétés DRES de nos supports.

Le troisième chapitre présente une étude approfondie des facteurs influençant l'effet DRES. Pour cela différentes approches expérimentales et de simulation permettant d'étudier et de mettre en évidence les corrélations entre la géométrie de la surface nanostructurée et les facteurs d'exaltation ont été utilisées. Nous avons modélisé par éléments finis le confinement du champ électromagnétique au voisinage de la surface en prenant en compte les profils des nanostructures tirés des images de microscopie à force atomique. L'étude de nos systèmes par microscopie par photoémission électronique (PEEM) a permis de localiser précisément les zones de forte exaltation électromagnétique. La réponse spectrale des différentes structures a été mesurée ce qui nous permis de montrer que le maximum d'exaltation était dans la gamme 580 - 630 nm.

Les résultats des études en spectrométrie Raman avec deux molécules cibles, le cristal violet et le benzenethiol, ont permis de vérifier les propriétés d'exaltation Raman. L'étude de nos surfaces a permis de montrer les relations entre l'exaltation observée et la morphologie des nanomatériaux et la longueur d'onde d'observation.

Pour finir, la prédiction des facteurs d'exaltation sera discutée en comparant les réponses optiques en champ sombre des surfaces nanostructurées et les intensités intégrées Raman de molécules cibles adsorbées sur ces mêmes surfaces.

CHAPITRE 1 : Etat de l'art

Introduction

Les spectroscopies optiques constituent un ensemble de méthodes qui analysent la répartition en énergie (dans la gamme optique) de la réponse d'un échantillon suite à son interaction avec un rayonnement incident. En fonction de l'énergie de ce rayonnement incident, différents types de niveaux d'énergie de la matière seront concernés. La spectroscopie Raman fait partie, avec la spectroscopie infrarouge, des techniques de spectroscopies vibrationnelles qui permettent de caractériser les modes de vibrations moléculaires liées à la composition chimique de la molécule observée. Ces deux techniques sont non destructives et ne nécessitent qu'une faible quantité d'échantillon à analyser, qu'il soit liquide, solide ou gazeux. Elles diffèrent par les mécanismes mis en jeu pour révéler les niveaux énergétiques de vibration de la molécule. Pour qu'une vibration moléculaire soit active en infrarouge elle doit induire une variation du moment dipolaire électrique de la molécule alors qu'en Raman la vibration doit entraîner une modification de polarisabilité. Les vibrations actives dans l'infrarouge ne le seront pas en Raman et inversement.

Détecter des molécules dans des solutions extrêmement diluées, que ce soit pour des applications biologiques (marqueurs) ou environnementales (polluants) constitue une problématique majeure. Lors des caractérisations vibrationnelles en infrarouge, l'eau doit être évitée car elle possède un signal important du fait de la polarité de ses liaisons. Le signal de l'eau en Raman est faible mais dans le cas de solutions diluées compte-tenu du nombre extrêmement faible de molécules participant au signal, l'acquisition de spectres avec une bonne résolution reste difficile. Le phénomène de diffusion Raman est inefficace et le signal très faible. Même avec des instruments micro-raman, qui utilisent une détection confocale, le seuil de détection des molécules d'intérêt demeure trop élevé. L'augmentation de la puissance d'excitation ne constitue pas non plus une solution car elle peut activer des processus de photodégradation ou de dégradation thermique par échauffement local.

Il est possible d'augmenter la sensibilité de la diffusion en utilisant des surfaces métalliques qui peuvent permettre d'exalter le signal Raman jusqu'à 10^6 fois : c'est la diffusion Raman exaltée de surface ou DRES (en anglais Surface Enhanced Raman Scattering ou SERS)

Après la présentation des fondements théoriques de la diffusion Raman, je décrirai dans ce chapitre l'effet DRES et les principaux mécanismes le gouvernant. Nous nous attacherons ensuite à décrire de manière non exhaustive les principales techniques de fabrication de surfaces pour promouvoir l'effet DRES qui ont été développées depuis la découverte du phénomène.

1 - Raman - Principes

La spectroscopie Raman étudie des transitions vibrationnelles à partir de processus de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une lumière monochromatique, la quasi-totalité des photons est diffusée élastiquement, sans perte ou gain d'énergie, c'est la diffusion Rayleigh. La diffusion inélastique de la lumière fut observée pour la première fois dans les liquides par Sir C.V. Raman en 1928.[1] Dans ce cas la différence d'énergie entre les photons incidents et les photons diffusés correspond à l'écart entre deux niveaux vibrationnels de la molécule. Quand l'onde électromagnétique interagit avec la matière, les orbitales électroniques des molécules qui constituent le matériau sont perturbées à la même fréquence que le champ électrique de l'onde incidente. L'oscillation ou la perturbation du nuage électronique engendre une séparation périodique des charges dans les molécules qui est appelée moment dipolaire induit oscillant. Le moment dipolaire induit oscillant se comporte alors comme une source de radiation électromagnétique. La majorité de la lumière diffusée est émise à la même fréquence que la lumière incidente. Une faible partie (0,00000001%) de la lumière est aussi diffusée à d'autres fréquences, on parle alors de diffusion inélastique. Pour qu'un rayonnement monochromatique donne lieu à une diffusion Raman il faut que la vibration moléculaire entraîne une variation de la polarisabilité (α) de la molécule; cette grandeur caractérise la capacité de déformation du nuage électronique par un champ électrique extérieur. C'est une propriété du matériau qui dépend de la structure moléculaire et de la nature des liaisons. La polarisabilité est liée au moment dipolaire induit par la relation :

$$\vec{P} = \bar{\alpha} \vec{E} \quad \text{Eq.1}$$

où \vec{E} est le champ électrique de l'onde électromagnétique incidente et $\bar{\alpha}$ le tenseur de polarisabilité (tenseur symétrique de rang 2) de la molécule.

$$\bar{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{bmatrix}$$

Si l'on considère un rayonnement incident de fréquence ω_0 , le champ électrique peut s'exprimer:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad \text{Eq.2}$$

d'où :

$$\vec{P} = \bar{\alpha} \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad \text{Eq.3}$$

La capacité à perturber le nuage électronique local d'une structure moléculaire et donc sa polarisabilité dépend de la position relative des atomes. Pour toutes les liaisons chimiques les atomes sont confinés à des modes de vibration spécifiques dans lesquels les niveaux d'énergie vibrationnels sont quantifiés de la même manière que les énergies électroniques. L'énergie vibrationnelle d'un mode particulier est donnée par :

$$E_{vib} = (j + 1/2) h \nu_{vib} \quad \text{Eq.4}$$

j est le nombre quantique de vibration, ν_{vib} est la fréquence du mode de vibration et h la constante de Planck.

Le déplacement dQ des atomes à partir de leur position d'équilibre dû à un mode de vibration particulier est donné par :

$$dQ = Q_0 \cos(2\pi \nu_{vib} t) \quad \text{Eq.5}$$

Q_0 est le déplacement maximum à partir de la position d'équilibre. Typiquement pour une molécule diatomique, ce déplacement maximum est d'environ 10% de la longueur de liaison. Pour de si petits déplacements la polarisabilité peut être approchée par une série de Taylor :

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_0 + \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q} dQ \quad \text{Eq.6}$$

où α_0 est la polarisabilité du mode moléculaire à la position d'équilibre

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_0 + \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q} Q_0 \cos(2\pi\nu_{vib}t) \quad \text{Eq.7}$$

Et donc

$$\vec{P} = \bar{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\omega_0 t) + \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q} Q_0 \cos(2\pi\nu_{vib}t) \vec{E}_0 \cos(2\pi\omega_0 t) \quad \text{Eq.8}$$

$$\vec{P} = \bar{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\omega_0 t) + \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q} \frac{Q_0 \vec{E}_0}{2} \right) \{ \cos(2\pi[\omega_0 - \nu_{vib}]t) + \cos(2\pi[\omega_0 + \nu_{vib}]t) \} \quad \text{Eq.9}$$

$$P = P(\omega_0) + P(\omega_0 - \nu_{vib}) + P(\omega_0 + \nu_{vib}) \quad \text{Eq.10}$$

Ces équations montrent que pour un mode de vibration de fréquence ω_0 le dipôle induit donne naissance à trois raies situées à des fréquences distinctes: $\omega_0, \omega_0 - \nu_{vib}$ et $\omega_0 + \nu_{vib}$.

Un mode sera actif en Raman si l'un des termes $\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q}$ du tenseur de polarisabilité est différent de 0.

D'un point de vue quantique l'effet Raman est un phénomène de diffusion des photons par des quanta de vibration qui peut être schématisé dans un diagramme énergétique représenté sur la Figure 1.

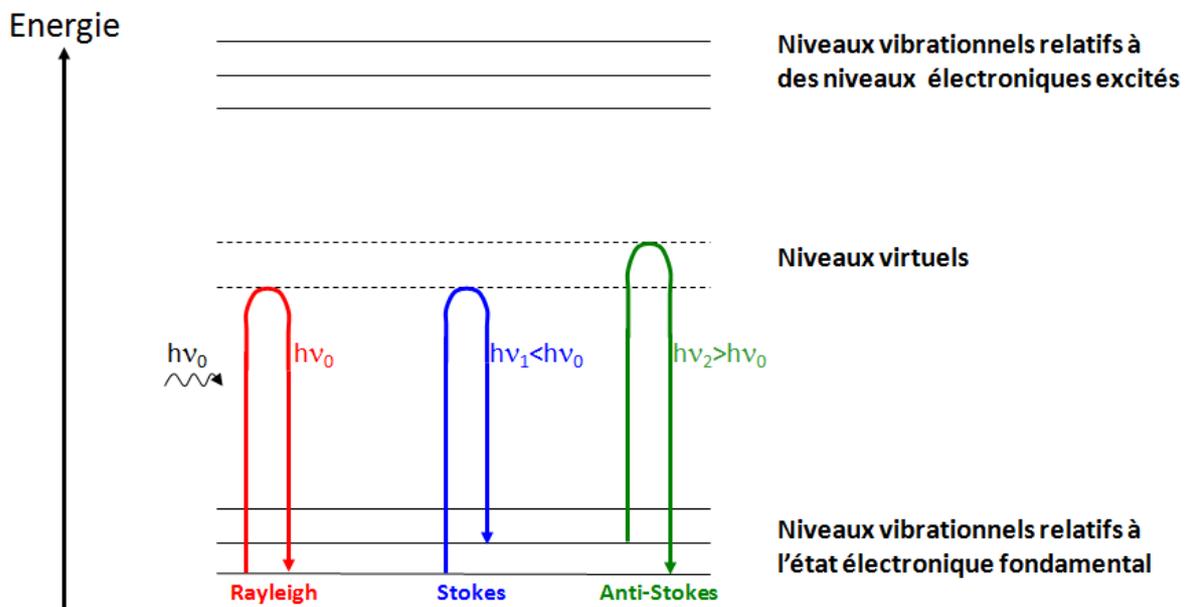


Figure 1 : Schéma d'excitation et de désexcitation de l'énergie des photons Rayleigh, Raman Stokes et Raman Anti-Stokes

Le photon incident d'énergie $E = h\nu_0$ porte le système étudié à l'état initial E_i dans un état virtuel d'énergie $\bar{E} = E_i + h\nu_0$. Le système peut ensuite revenir dans un état de plus basse énergie E_f .

Si la molécule ne peut se trouver dans un état énergétique stable, plusieurs modes de désexcitation sont possibles. La transition la plus probable est celle qui ramène le système dans son état initial par diffusion d'un photon $h\nu_0$. Cette raie intense qui aura la fréquence incidente s'appelle la raie Rayleigh. Une transition existe entre l'état vibrationnel fondamental vers un état final qui est le premier état vibrationnel excité. Le photon diffusé dans ce cas a une énergie $h\nu_1$ plus faible que le photon incident $h\nu_0$. Il a cédé de l'énergie à la molécule l'amenant ainsi à un niveau vibrationnel plus élevé. La différence de fréquence entre la raie Rayleigh et la fréquence obtenue est la raie de vibration appelée raie Raman Stokes.

Une autre possibilité est la transition à partir d'un état initial qui correspond au premier état vibrationnel excité vers l'état vibrationnel fondamental. Dans ce cas le photon diffusé a une énergie $h\nu_2$ plus grande que le photon incident. La raie correspondante est la raie Raman Anti-Stokes qui correspond à l'annihilation d'un mode de vibration. [2, 3]

Le peuplement des modes de vibration de plus basse énergie étant plus important, la quantité de lumière diffusée par le processus Stokes est beaucoup plus importante que par le processus anti-Stokes.

La spectroscopie Raman est une technique très intéressante car elle fournit de nombreuses informations physico-chimiques sur l'échantillon étudié. Toutefois elle présente des inconvénients majeurs : la fluorescence ainsi que la faible intensité du signal.

Le phénomène de fluorescence intervient lorsque l'énergie du rayonnement incident permet d'atteindre un niveau électronique excité de la molécule. La désexcitation se fait alors sous forme d'émission de lumière qui masque le signal Raman. Ce phénomène peut être amoindri en choisissant des longueurs d'onde excitatrices moins énergétiques mais dans ce cas l'intensité du signal Raman, déjà faible, diminue.

Les photons issus de la radiation excitatrice sont réfléchis, absorbés ou diffusés sans changement d'énergie. Peu de photons sont diffusés inélastiquement ($1/10^8$). On mesure

l'efficacité du phénomène de diffusion à partir de la section efficace qui représente la probabilité du phénomène de se produire et qui correspond au nombre de photons de diffusion par unité de surface et par stéradian. La section efficace pour le Raman est très faible (environ 10^{-30} cm²) et elle dépend de l'intensité et de la fréquence des photons incidents et diffusés. Il est donc nécessaire d'avoir un grand nombre de molécules pour avoir des taux de conversion des photons du laser incident en photons Raman importants.

2 - Exaltation du signal Raman - effet DRES

Il a été montré que le signal Raman d'une molécule pouvait être fortement exalté lorsqu'elle était au contact d'une surface métallique où existe une forte exaltation du champ électrique local.

La première observation du phénomène DRES est attribué à Fleischman et al. en 1974. [4] Les auteurs ont étudié par spectroscopie Raman l'adsorption de pyridine sur des électrodes d'argent en fonction de leur état de surface. Le spectre Raman obtenu sur une électrode ayant subi des cycles d'oxydoréduction (la surface métallique d'argent a été successivement oxydée puis réduite) et plongée dans une solution de pyridine ($5 \cdot 10^{-2}$ M) avait une intensité plus importante que celle obtenue avec la solution seule. Ne soupçonnant pas l'existence d'un effet DRES, cette augmentation d'intensité a été attribuée par les auteurs à l'augmentation de la surface spécifique de l'électrode induite par la modification de sa topographie lors des cycles d'oxydo-réduction.

En 1977 Albrecht et Creighton ont reproduit l'expérience de Fleischman et al. en appliquant un seul cycle d'oxydoreduction à l'électrode. [5] Ils ont estimé l'augmentation de la surface spécifique de l'électrode à environ 10-20%. Avec une solution de pyridine diluée à 10^{-2} M au contact de l'électrode un signal Raman 5 fois plus intense que le signal obtenu avec une solution de pyridine pure avait pu être mesuré. Indépendamment de ce résultat, Jeanmaire et Van Duyne ont étudié les spectres de diffusion Raman d'une solution de pyridine à la surface d'électrodes d'argent. [6] Ils ont confirmé les résultats obtenus par Fleischman et calculé à partir des surfaces spécifiques que l'intensité Raman obtenue était 5 à 6 fois plus importante qu'attendue.

Les travaux de ces deux équipes ont donc démontré que la forte augmentation du signal Raman des modes de vibration de la pyridine ne pouvait être expliquée à elle seule par l'augmentation de surface spécifique de l'électrode mais qu'elle devait être due à une véritable exaltation de l'efficacité de la diffusion Raman elle-même. Van Duyne a nommé ce nouveau phénomène : Diffusion Raman Exaltée de Surface (DRES) ou SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) en anglais. [7] En 1978 Moskovits explique que l'origine de l'exaltation du signal Raman provient de l'augmentation du champ électromagnétique aux alentours des "petites" particules métalliques (en regard de la longueur d'onde lumineuse) illuminées à des fréquences résonantes avec les plasmons. [8, 9] Depuis, la compréhension et la description de ce phénomène d'exaltation ont fait l'objet de nombreuses études. [10-13] Bien que tous les facteurs à l'origine de ce phénomène n'aient pas tous été révélés, la communauté s'accorde sur l'existence de deux contributions principales à l'effet DRES : un effet électromagnétique ou plasmonique (ensemble des mécanismes qui conduit à une exaltation du champ électromagnétique) et un effet chimique qui englobe pour sa part les phénomènes qui engendrent une variation de l'effet d'exaltation en fonction de la nature de la molécule sondée.[14]

2-1 Effet Electromagnétique-Plasmonique

Lors d'expériences de spectroscopie Raman classique l'intensité du signal détecté en champ lointain est proportionnelle au carré du champ électrique incident diffusé par la molécule. [15] Dans le cas particulier de la DRES, l'illumination de la surface métallique par ce même champ électrique exciteur incident E_{inc} (à la fréquence ω_{inc}) va provoquer une réponse optique du métal qui peut engendrer un champ local E_{loc} autour de la molécule sondée beaucoup plus important en intensité que le champ incident. Le facteur d'exaltation $F_{\omega_{inc}}$ correspondant peut être estimé par :

$$F_{\omega_{inc}} = \left[\frac{E_{loc}}{E_{inc}} \right]^2 \quad \text{Eq.11}$$

Le champ local exalté excite la molécule qui va diffuser un signal Raman à la fréquence ω_R . La réponse optique de la surface métallique va également affecter le champ diffusé E_R .

Ce phénomène appelé re-radiation engendre une exaltation du signal Raman. [16] Le facteur d'exaltation à la fréquence ω_R est F_{ω_R}

$$F_{\omega_R} = \left[\frac{E_R}{E_{loc}} \right]^2 \quad \text{Eq.12}$$

Le facteur d'exaltation final de DRES dépend des facteurs d'exaltation associés aux fréquences ω_{inc} et ω_R . Si les deux fréquences sont proches il est admis que les deux facteurs sont proches. L'intensité Raman dans le cas du DRES est donc proportionnelle à la puissance 4 du rapport d'intensité entre le champ local et le champ incident. [15] Cette approximation, largement utilisée dans la littérature, offre un moyen simple de calculer le facteur d'exaltation à partir du calcul du champ électrique local aux fréquences d'excitation et Raman.

Il est admis que l'origine de l'augmentation du champ électromagnétique local dans la zone proche de la surface métallique est liée à l'excitation des plasmons de surface des nanoparticules ou nanostructures. [14]

2-1-1 - Plasmons - Définitions

Dans un matériau les électrons peuvent être liés à un atome (diélectrique) ou être libres de se déplacer (métal). Pour un métal les électrons libres occupent partiellement la bande de conduction ce qui facilite les transitions intrabandes de faible énergie. Ces électrons de valence, considérés comme un gaz d'électrons libres, peuvent osciller sous illumination par une radiation lumineuse, créant ainsi une distribution de charge à travers le métal comme cela est illustré sur la Figure 2.

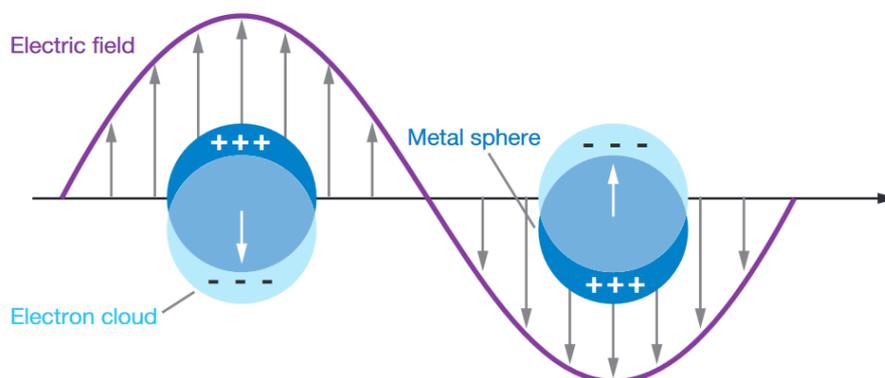


Figure 2 : Oscillation collective d'électrons à la surface d'une nanoparticule métallique [17]

Le mouvement des électrons peut être assimilé à celui d'un oscillateur harmonique. Il sera décrit dans le cas d'un métal par le modèle de Drude et dans le cas d'un diélectrique par le modèle de Lorentz. En mécanique quantique ces modes de résonance qui impliquent une interaction entre la lumière et des particules conductrices sont appelés plasmon. [18]

2-1-2 - Plasmons de volume

Les oscillations longitudinales de plasma peuvent se propager dans le volume du métal, on parle alors de plasmons de volume. La résonance électronique des matériaux métalliques massifs ne dépend que de leurs propriétés physiques et la fréquence de résonance des plasmons ω_p est donnée par :

$$\omega_p = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \quad \text{Eq.13}$$

où m et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron libre, n étant la densité d'électrons (valeur caractéristique propre à chaque métal) et ϵ_0 la permittivité relative du vide.

Si une onde électromagnétique incidente a une fréquence inférieure à la fréquence de résonance plasmon, elle provoquera un mouvement des porteurs de charges qui tendra à écranter le champ incident : l'onde sera réfléchie.

Au-dessus de la fréquence de résonance plasmon les charges ne peuvent répondre assez rapidement pour écranter le champ incident et les ondes sont transmises. La conductivité, la perméabilité magnétique et la constante diélectrique du métal dépendent dans ce cas de la fréquence de la lumière incidente.

2-1-3 - Plasmons de surface

A l'interface entre un métal et un diélectrique la surface métallique peut supporter des plasmons, appelés plasmons de surface, qui peuvent être de deux types :

- les plasmons de surface délocalisés qui se propagent sur des surfaces métalliques planes

- les plasmons de surface localisés qui concernent les petites structures (dimensions inférieures à une dizaine de nanomètres) dans lesquelles sont localisées les excitations du plasma électronique.

a) Plasmons de surface délocalisés ou propagatifs

Il s'agit d'un état couplé entre les photons et les électrons de surface. Ils sont également appelés polaritons de plasmons de surface. Ils correspondent à la fois à une excitation collective des électrons (oscillation longitudinale) et à une onde électromagnétique existant à la surface du métal.

Les plasmons polaritons de surface peuvent se propager dans le plan de la surface métallique sur des dizaines voire des centaines de nanomètres. [19]

Ils vont être excités à des énergies inférieures à celles des plasmons de volume. Les oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal donnent naissance à un champ électrique perpendiculaire à l'interface métal-diélectrique qui décroît exponentiellement avec la distance dans les deux milieux. [20] Cela correspond à un champ évanescent au-dessus de la surface (Figure 3).

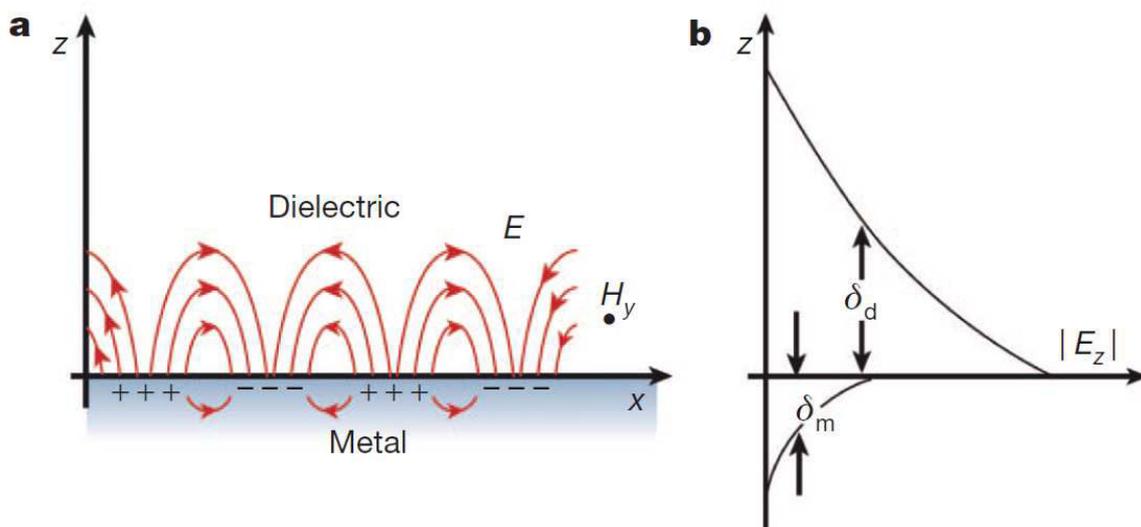


Figure 3 :

a - Représentation schématique de l'onde électromagnétique générée par les déplacements des charges de surface entre le métal et le diélectrique.

b - Le champ électromagnétique exalté décroît exponentiellement dans le diélectrique avec une longueur caractéristique δ_d et dans le métal avec une longueur caractéristique δ_m [21]

L'existence de plasmons propagatifs à l'interface métal-diélectrique a permis de développer une technique de résonance plasmonique de surface (ou SPR) particulièrement sensible pour détecter la modification de l'interface. Cette technique a été mise à profit dans le cas de ligands (molécules organiques, biologiques..) se fixant à un récepteur immobilisé sur une surface.[22]

Dans ce cas l'interaction moléculaire entre la surface d'or et le ligand va entraîner une modification des conditions de résonance qui peut être observée de plusieurs manières : décalage en angle (la variation de l'angle de résonance est proportionnelle à la quantité d'analyte fixée sur le ligand immobilisé), ou en longueur d'onde. [23]

En optique les équations de Maxwell décrivent la propagation des ondes électromagnétiques dans le vide. Dans la matière il faut ajouter l'effet des interactions entre les photons et les particules chargées (essentiellement les électrons) grâce à la permittivité diélectrique qui caractérise les propriétés électromagnétiques du matériau. La permittivité diélectrique décrit comment un matériau est polarisé par un champ électrique. Cette polarisation n'étant pas instantanée, elle est décalée par rapport au champ appliqué. Cela implique que la permittivité dépend de la fréquence du champ appliqué. Elle est écrite comme une grandeur complexe afin de représenter la différence de phase entre le champ électrique appliqué et la réponse de polarisation du matériau. La constante diélectrique d'un métal s'écrit :

$$\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon''_m \quad \text{Eq.14}$$

La partie réelle décrit comment le métal est polarisé par le champ électrique externe. La partie imaginaire décrit les pertes énergétiques dues au métal. Si on considère les plasmons de surface comme une onde électromagnétique se propageant à l'interface plane entre un milieu diélectrique et un métal la condition de propagation est une solution des équations de Maxwell. Le vecteur d'onde du plasmon de surface k_{spp} est de la forme :

$$k_{spp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_m}} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_m}} \quad \text{Eq.15}$$

avec ε_m et ε_d constantes diélectriques respectivement du métal et du diélectrique, c est la vitesse de la lumière dans le vide et k_0 vecteur d'onde de la lumière dans le vide à la même énergie. Le plasmon ne se propage pas à l'infini à cause des pertes énergétiques dues au métal. Son vecteur d'onde est donc complexe et comporte une partie dissipative (partie imaginaire) et une partie propagative (partie réelle). La racine carré de l'équation 14 est dans ce cas positive et supérieure à 1. Cela implique que le vecteur d'onde du plasmon est toujours plus grand que celui de la lumière à la même fréquence. La relation de dispersion représentée sur la Figure 4 montre la variation de l'énergie du plasmon en fonction de son vecteur d'onde. La dispersion de la lumière dans le diélectrique de l'interface métal/diélectrique a également été tracée en pointillés.

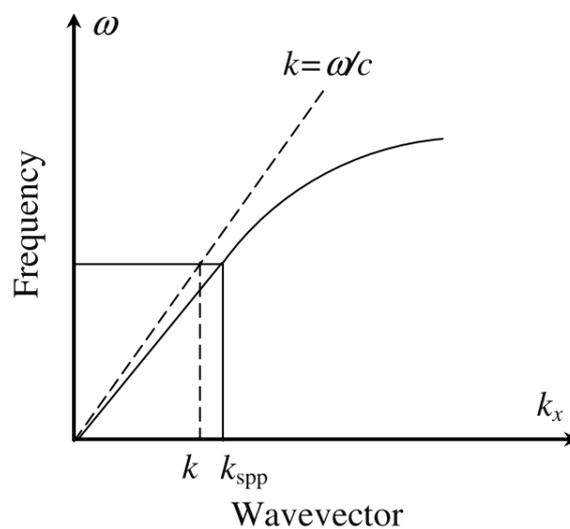


Figure 4 : Courbe de dispersion du vecteur d'onde du plasmon de surface[24]

Le plasmon de surface est une onde non-radiative. Il ne peut y avoir de couplage entre la lumière radiative et le plasmon de surface. Pour combler la différence entre les deux vecteurs d'onde et exciter les plasmons de surface il faut donc utiliser des systèmes avec des géométries particulières. Otto et Kretschmann ont développé des montages optiques avec un prisme. [25, 26] Le principe est d'exciter le plasmon de surface à l'aide d'un prisme d'indice n , supérieur à celui du diélectrique de l'interface métal/diélectrique. Dans la configuration de Kretschmann la base du prisme est accolée à la surface du métal. Pour les angles supérieurs à celui de la réflexion totale si la projection de l'onde lumineuse incidente suivant l'interface est égale au vecteur d'onde du plasma de surface une partie de la lumière peut se coupler avec lui.

Une autre méthode pour favoriser ce couplage est de structurer la surface métallique. Cette structuration va permettre d'une part de favoriser le couplage entre la lumière incidente et le plasmon de surface et d'autre part de modifier la propagation de ces derniers. Si le rapport de forme (c'est à dire le rapport entre les dimensions latérales et la hauteur) des motifs structurés est suffisamment grand, les effets de localisation deviennent plus importants. En effet, dans une crevasse profonde et étroite, deux surfaces métalliques peuvent se faire face. Quand ces surfaces sont suffisamment proches l'une de l'autre il peut y avoir couplage des champs associés aux plasmons : la structuration de surface génère alors un plasmon de surface localisé.

b) Cas de la particule métallique - plasmons de surface localisés

Les nanoparticules métalliques présentent des résonances plasmons qui dépendent non seulement du matériau considéré, mais aussi de la géométrie des particules et de leur environnement. [27] A partir de la théorie électromagnétique plusieurs méthodes de calculs avec différents degrés de complexité (sphère isolée, ellipsoïde..) ont été proposées afin de relier la fréquence de résonance plasmon d'une nanoparticule métallique à la constante diélectrique. Dans le cas d'une particule sphérique dont le rayon est inférieur à la longueur d'onde de la lumière à laquelle elle est soumise, le champ électrique peut être considéré comme constant. C'est l'approximation quasi-statique : les interactions entre le champ et la particule sont dans cette approximation gouvernées par l'électrostatique plutôt que par l'électrodynamique. Le champ induit E_{induit} autour de la particule est alors relié au champ extérieur E_{ext} par la relation suivante :

$$E_{induit} = \{[\varepsilon_m - \varepsilon_d] / [\varepsilon_m + 2\varepsilon_d]\} E_{ext} \quad \text{Eq.16}$$

ε_m est la fonction diélectrique du métal et ε_d la permittivité relative de l'environnement.

Cette fonction est résonante lorsque la partie réelle de la constante diélectrique métallique $\text{Re}(\varepsilon_m)$ est égale à $-2\varepsilon_d$. Dans ce cas l'excitation du plasmon de surface augmente le champ local. Pour l'or et l'argent cette condition peut être respectée dans la partie visible du spectre électromagnétique.

La fréquence de résonance plasmon localisé λ_{LSPR} (LSPR pour localized surface plasmon resonance en anglais) d'une surface métallique nanostructurée ou d'une solution colloïdale

peut être obtenue à partir d'une mesure UV-visible en transmission. Le spectre présente une bande d'absorption qui correspond à la fréquence de résonance plasmon du système.

2-2 - Effet Chimique

L'effet chimique regroupe les mécanismes qui engendrent une variation de l'effet d'exaltation de la DRES en fonction de la molécule sondée. Il a ainsi été observé que lors d'expériences DRES menées dans des conditions expérimentales identiques les intensités Raman de deux molécules ayant des polarisabilités quasiment identiques, CO et N₂, différaient d'un facteur d'environ 200. [14] Cette sélectivité de l'effet DRES en fonction de la molécule chimique dépend des interactions entre les nuages électroniques de la molécule cible adsorbée et des atomes du substrat métallique. Un tel couplage entre la molécule et la surface implique que les molécules sont directement adsorbées sur la surface. Cet effet a d'ailleurs été nommé "first layer effect" par Otto et Mroczek. [28, 29] Les auteurs ont démontré cet effet à courte distance après avoir mesuré le spectre Raman de deux isotopes de la pyridine (deutéree et hydrogénée) sur des films d'argent déposé sous ultra-vide. Les films ont été recouverts avec une monocouche de l'isotope hydrogénée sur laquelle plusieurs couches de l'isotope deutérée ont été condensées. Seule la signature de l'isotope présent dans la première monocouche a été observée dans les signaux Raman. Les auteurs ont ensuite chauffé leur échantillon permettant ainsi le réarrangement dans les différentes couches. Après chauffage, les mesures Raman montrent la présence des deux isotopes.

Il est largement admis que la contribution de l'effet chimique à la forte exaltation du signal Raman lors du phénomène DRES est plus faible que celle de l'effet électromagnétique.[14] Les expériences Raman menées sur des surfaces métalliques planes ne pouvant supporter de plasmons avec une molécule cible comme la pyridine ont montré des facteurs d'exaltation très faibles, de l'ordre de 10¹-10². [30, 31]

L'effet chimique correspond à l'ensemble des interactions entre la molécule et la surface qui modifient la polarisabilité de la molécule[9]. Les processus impliqués ne sont pas encore complètement connus et sont encore soumis à discussion. Campion et al. ont proposé deux hypothèses :

- les états électroniques de l'adsorbé sont déplacés et élargis du fait de leur interaction avec la surface

- il y a création de nouveaux états électroniques engendrés par la chimisorption et qui servent d'états intermédiaires résonnant dans la diffusion Raman. [14, 32]

Le mécanisme le plus étudié dans l'effet chimique est celui qui a été proposé par Otto et al. [28] Il implique l'existence d'un état de transfert de charge entre la surface métallique et la molécule adsorbée sur cette dernière. L'exaltation intervient si ces nouveaux états électroniques sont résonants avec l'énergie incidente. Lorsque l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO) et l'orbitale inoccupée la plus basse de l'adsorbat (LUMO) sont disposées de manière symétrique par rapport au niveau de Fermi du métal, il peut y avoir transfert de charge.

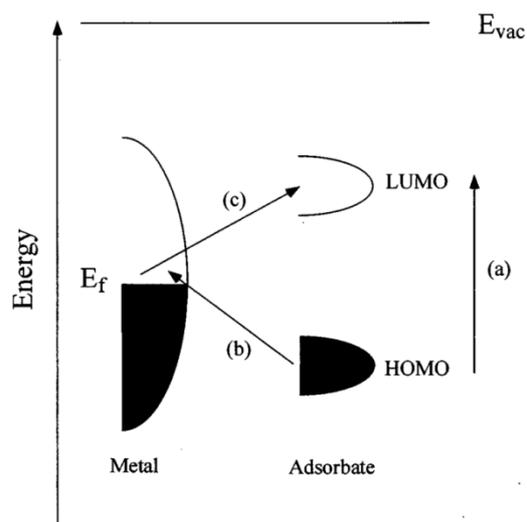


Figure 5 - Diagramme de niveaux d'énergie pour une molécule adsorbée sur une surface métallique[14]

Les mécanismes décrits sont délicats à démontrer expérimentalement mais Bjerneld et al. ont expliqué les changements de spectres Raman de tyrosine sur des nanoparticules d'argent par les différents modes de chimisorption de la molécule. [33]

La difficulté de compréhension des mécanismes conduisant à l'effet chimique est liée à celle de mener des études expérimentales systématiques et des études de simulation sont nécessaires. Jensen et al. ont utilisé la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer le facteur d'exaltation Raman en comparant la section efficace Raman d'une molécule, la pyridine, lorsqu'elle est libre et lorsqu'elle est liée à un cluster d'atomes d'argent. [34, 35] En

changeant la position du groupe fonctionnel en meta ou en para du noyau de la pyridine la liaison et donc les interactions chimiques entre la molécule et le cluster sont modifiées. Les auteurs ont ainsi démontré que l'importance de l'effet chimique dépendait de la différence d'énergie entre le niveau d'énergie du métal occupé le plus haut et le niveau d'énergie inoccupé le plus bas de la molécule.

3 - Fabrication de Substrats DRES

Pour fabriquer des nanostructures plasmoniques deux approches distinctes sont généralement utilisées. Dans les techniques dites *bottom-up* de petits blocs élémentaires (comme des nanoparticules) sont assemblés pour construire des structures plus larges. A l'inverse dans un procédé de fabrication *top-down* les nanostructures sont formées par élimination d'éléments sur un matériau massif.

Depuis la découverte de l'effet DRES en 1974, le développement de systèmes métalliques nanostructurés capables de produire des exaltations de champ électromagnétique localisé importantes et reproductibles reste une problématique majeure pour réussir à développer à terme des applications dans une large gamme de domaines. De nombreuses études ont montré les possibilités de différents systèmes : des solutions colloïdales de nanoparticules métalliques, des nanoparticules métalliques isolées sur des substrats plans, des surfaces métalliques aux rugosités aléatoires et des réseaux structurés de motifs nanométriques.

Malgré ces différentes stratégies, des variations importantes du facteur d'exaltation, souvent de plusieurs ordres de grandeur, sont généralement observées lors des analyses Raman. Ces variations sont attribuées à la distribution aléatoire des zones de forte exaltation électromagnétique entre deux ou plusieurs nanoparticules par exemple.

Historiquement, le phénomène DRES a été observé la première fois sur des électrodes d'Argent qui avaient été modifiées électrochimiquement. Il est également possible de modifier la topographie d'une surface métallique par une attaque chimique. [4] Dans le cas de surfaces d'argent attaquées avec de l'acide nitrique concentré, Norrod et al. ont montré qu'il était possible de créer des points chauds. [36]

3-1 - Choix du métal

Le choix du métal utilisé pour les applications DRES dépend en grande partie de ses propriétés optiques. Sous illumination par un champ extérieur E_{ext} à la longueur d'onde λ_{ext} Le champ électrique E_{induit} créé autour d'une particule sphérique est de la forme (Eq 15) :

$$E_{induit}(\lambda_{ext}) = \left\{ \frac{[\varepsilon_m - \varepsilon_d]}{[\varepsilon_m + 2\varepsilon_d]} \right\} E_{ext} \quad \text{Eq.17}$$

Pour une longueur d'onde donnée l'absorption par le métal doit être faible, c'est à dire que la partie imaginaire de la constante diélectrique $\text{Im}(\varepsilon_m)$ doit être faible ($\ll 2$) alors que la partie réelle doit satisfaire la condition de résonance $\text{Re}(\varepsilon_m) \approx -2\varepsilon_d$.

Etchegoin et Le Ru ont comparé les propriétés optiques de plusieurs métaux dans le visible. Les parties réelle et imaginaire des constantes diélectriques ont été calculées à partir du modèle de Drude et tracées en fonction de la longueur d'onde (Figure 6, à gauche en haut et en bas). [15] A partir de ces données les auteurs ont calculé un facteur de qualité des plasmons localisés de surface en fonction de la longueur d'onde (Figure 6 en haut à droite).

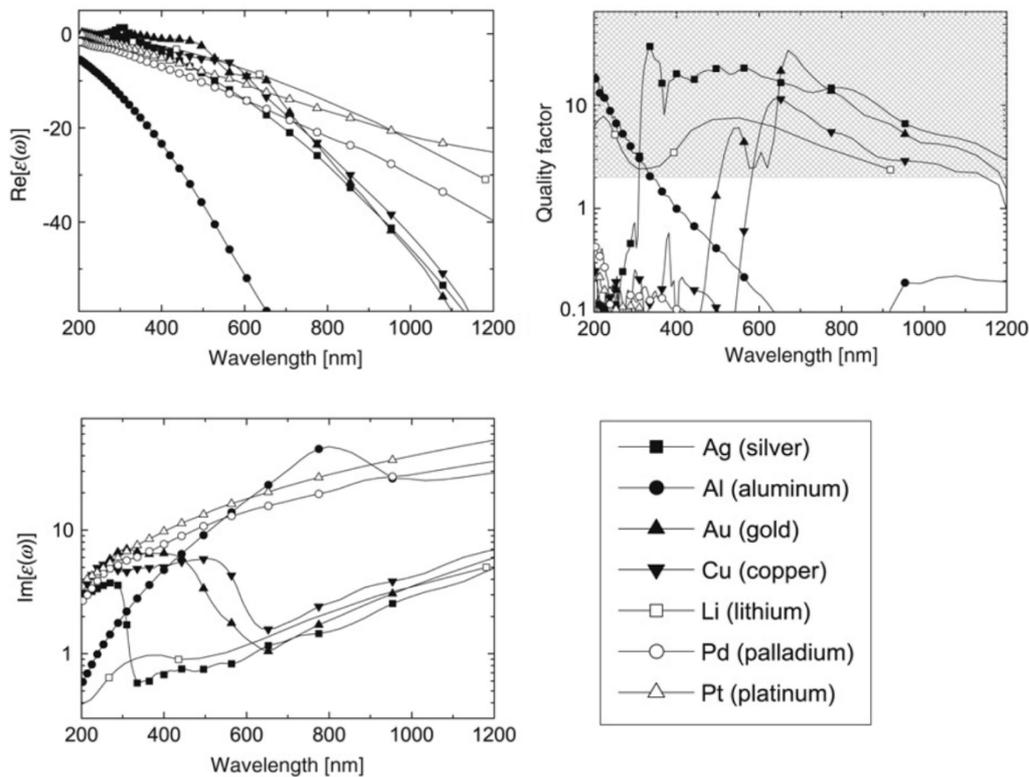


Figure 6 : Vue d'ensemble des propriétés optiques d'une sélection de métaux dans le visible. Parties réelle (en haut) et imaginaire (en bas) de la fonction diélectrique en fonction de la longueur d'onde. Facteur de qualité de la bande de résonance plasmon en haut à droite[15]

Ce facteur de qualité caractérise la largeur de la bande plasmon : plus ce facteur est important et plus la largeur de bande est étroite. La partie grisée correspond à la zone d'intérêt pour les applications de plasmonique.

Ces données montrent que l'aluminium, le platine et le palladium absorbent trop dans le visible. L'or et le cuivre possèdent les propriétés requises mais seulement pour la fin du spectre visible (600 nm) alors que pour l'argent, l'optimum se situe autour de 400 nm. Au-delà de ces propriétés physiques, les aspects de coût, de toxicité, de disponibilité et de vieillissement doivent être pris en compte. C'est pour ces raisons que l'or et l'argent sont les métaux les plus couramment utilisés pour les applications DRES.

3-2 - Techniques "bottom-up"

Les techniques « bottom-up » impliquent la synthèse de nanoparticules par des processus de nucléation et de croissance à partir d'atomes isolés puis leur assemblage en suspension ou sur une surface. Ces nanoparticules métalliques peuvent être synthétisées par voie physique en phase vapeur ou par voie chimique.

3-2-1 - Voie physique

La synthèse de nanoparticules par voie physique est basée sur une nucléation homogène de vapeur sursaturée suivie d'une croissance des particules par condensation. Cette vapeur peut croître de manière homogène dans la phase gazeuse ou de manière hétérogène au contact de la surface d'un substrat comme dans le cas des techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) : pulvérisation cathodique, évaporation thermique, ablation laser. Ces méthodes présentent l'avantage de pouvoir déposer des nanoparticules sur une grande variété de supports mais nécessitent des équipements coûteux. [37] Goulet et al. ont ainsi déposé par évaporation thermique un film d'Argent d'épaisseur inférieure à 100 nm sur un substrat de verre. [38]

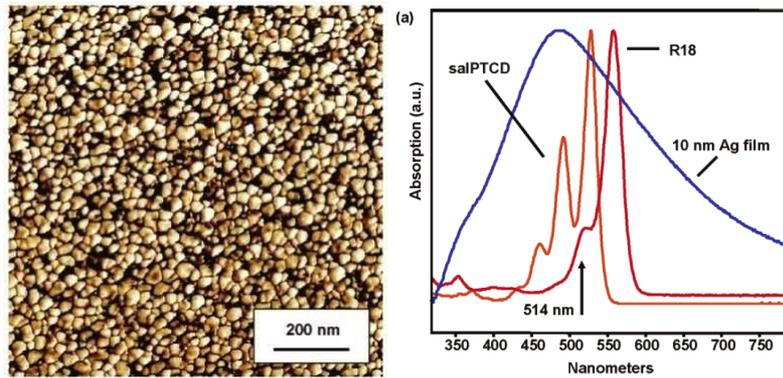


Figure 7 - Image AFM et spectre d'absorption d'un film d'argent[38]

La distribution du diamètre des particules formées lors du dépôt est inhomogène et va de 20 à 80 nm ce qui se traduit par un spectre d'absorption du film très large dans le domaine visible avec un maximum à 488 nm.

Les molécules cibles utilisées lors de cette étude sont le n-pentyl-5-salicylimidoperylene (salPTCD) et l'octadecylrhodamineB chloride (R18) qui présentent des pics d'absorption respectivement à 528, 491 et 459 nm pour salPTCD et 558, 520 et 491 nm pour R18 (Figure 7). Les molécules cibles sont déposées sous forme de films de Langmuir Blodgett afin d'obtenir des concentrations surfaciques sur les nanostructures d'or allant de 1 à 10^4 molécules par μm^2 . Les auteurs sont parvenus avec cette technique à obtenir un spectre Raman pour des films contenant une molécule par μm^2 . [39].

Domingo et al. ont déposé par ablation laser des nanoparticules d'or sur des substrats de verre. Les nanoparticules formées sont elliptiques avec des tailles très différentes (entre 2 et 7 nm). [40]

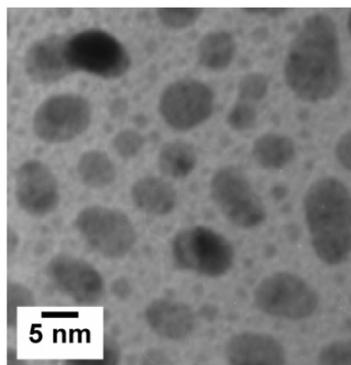


Figure 8 - Image MET substrat d'or[40]

Comme dans l'étude précédente la dispersion en taille des nanoparticules formées engendre un large spectre d'absorption du film dans le domaine visible centré sur 585 nm. Les auteurs n'ont pas précisé la rugosité des surfaces obtenues mais ont réussi à obtenir grâce à elles des spectres Raman (633 nm) avec des solutions diluées à 0,001% de disulfure de tétraméthylthiurame (ou thirame) dans le méthanol.

Une autre technique PVD utilisée pour fabriquer des substrats DRES est la pulvérisation cathodique. Avec cette technique Merlen et al. ont déposé de l'or sur des substrats de verre pendant des temps plus ou moins longs, entre 10 et 60 s. [41] La bande d'absorption des films est centrée sur 530 nm pour les temps de dépôts courts. Pour des temps de dépôt plus longs, et donc des tailles de nanoparticules d'or formées plus grandes, cette bande s'élargit et se déplace vers les longueurs d'onde plus importantes (Figure 9). Ils ont ensuite comparé l'efficacité DRES des différents substrats en choisissant comme molécules cibles le Cristal Violet et le Bleu de Méthylène (solution $10^{-4}M$). Les signaux DRES sont toujours plus importants pour les substrats obtenus avec des temps de dépôt compris entre 20 et 50 s. Pour ces temps de déposition la taille des particules est d'environ 20 nm.

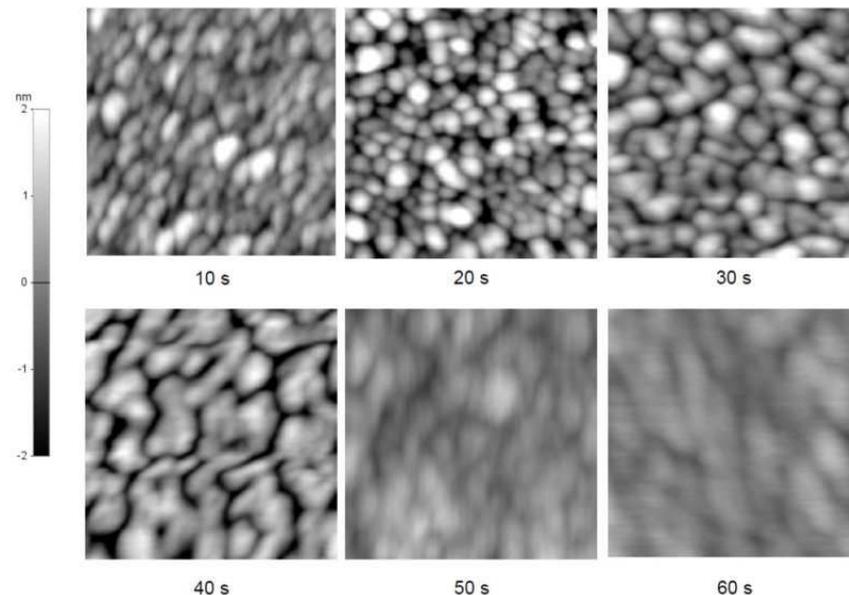


Figure 9 - Images AFM des surfaces d'or pour différents temps de dépôt

Toutes les méthodes physiques présentées ont permis de déposer du métal sur un substrat et de trouver des conditions expérimentales permettant d'obtenir des propriétés DRES. En revanche, il apparaît clairement que ces techniques ne permettent pas un contrôle précis de l'arrangement des nanoparticules rendant les résultats difficilement reproductibles.

3-2-2 - Voie chimique

Les synthèses chimiques peuvent produire des nanoparticules métalliques de différentes formes et de différentes tailles. En effet, les premières solutions colloïdales d'or ont été préparées par Faraday dès 1857. [42] Introduite un siècle plus tard par Turkevich [43] la méthode de réduction d'un sel d'or par le citrate de sodium en solution aqueuse est aujourd'hui la méthode de synthèse de nanoparticules la plus utilisée. Développée en solution aqueuse la méthode est également transposable dans les liquides organiques. [44] De nombreuses études ont été menées afin d'améliorer la méthodologie pour obtenir des particules stables de taille et de formes contrôlées par ces techniques. [45] En modifiant les conditions de réaction (température, temps de réaction, nature des agents réducteurs, ratio entre les différentes espèces chimiques...) il est possible de modifier la taille, la structure cristalline et de réaliser des formes aussi variées que des cubes, des étoiles mais aussi des triangles, des prismes, des tétraèdres ou encore des bipyramides, permettant ainsi de modifier leurs propriétés optiques. [46-50]

Une fois synthétisées, si les nanoparticules ne sont pas stabilisées par répulsion électrostatique ou exclusion stérique elles ont tendance à s'agréger. Cet inconvénient majeur pour la monodispersité en forme et en taille des nanoparticules formées, a été utilisée pour des applications DRES à cause de la présence de nombreuses zones de forte exaltation électromagnétique à la surface des agrégats formés au sein d'une solution colloïdale. [51, 52] Ainsi, en 1997 Kneipp et al ont réussi à détecter en spectroscopie Raman une molécule unique de Cristal Violet au sein d'une solution colloïdale de particules d'argent (agrégats compris entre 100 et 150 nm). Ce résultat a grandement participé au développement de la technique DRES car il a démontré qu'elle pouvait atteindre la détection de molécules individuelles. [51, 53]

L'agrégation de deux ou plusieurs nanoparticules va favoriser un couplage électromagnétique entre elles et engendrer une exaltation du champ électromagnétique plus intense que dans le cas d'une nanoparticule isolée. Cette zone de forte localisation du champ électromagnétique est appelée point chaud. L'exaltation dépend de l'espace interparticulaire et peut diminuer de manière drastique si la distance varie d'un nanomètre. Il est donc primordial de contrôler cet espacement pour obtenir une bonne reproductibilité

des mesures. Récemment Haidar et al. ont réussi à contrôler l'assemblage de dimères de nanocylindres d'or en solution par chimisorption via des molécules de cystéine. Les mesures Raman ont montré une forte exaltation du signal de la cystéine sur ces dimères [54]. Principalement utilisées pour la détection de molécules en solution où l'arrangement des agrégats métalliques est difficilement contrôlable, les nanoparticules métalliques peuvent également être déposées sur une surface. La formation d'un réseau de nanoparticules sur un substrat à partir d'une solution de nanoparticules est une méthode simple pour fabriquer une structure efficace pour l'effet DRES. Plusieurs stratégies décrites dans la littérature sont exposées dans la suite.

3-2-3 - Structuration de surface à partir de nanoparticules

La méthode la plus simple pour organiser des particules sur une surface est de déposer une suspension colloïdale de nanoparticules en solution sur celle-ci par centrifugation ou par évaporation. Dans les deux cas les nanoparticules vont s'agréger pour former des structures de différentes tailles et géométries sur le substrat.

Parallèlement à l'équipe de Kneipp qui avait mené des études en solution Nie et al. ont réussi à obtenir des spectres Raman d'une molécule unique de Rhodamine 6G immobilisée sur un substrat constituée de nanoparticules d'argent déposées sur une surface de verre elle-même recouverte de poly-Lysine. La densité d'agrégats formés à la surface est limitée de manière à n'avoir au maximum qu'une seule structure dans le volume sondé. [53] [55] La faible concentration des molécules de Rhodamine 6G (10^{-10} M) engendre une proportion molécule/agrégat inférieure à 1. Les mesures Raman réalisées à 514,5 nm ont montré que les agrégats exaltants avaient des tailles comprises entre 100 et 120 nm.

Afin d'étudier l'effet de la taille des agrégats sur l'effet DRES, Freeman et al. ont filtré une solution de nanoparticules d'or (taille monodisperse de 50 nm). Les mesures Raman ont été effectuées en solution en mélangeant les solutions colloïdales filtrées avec une solution diluée ($5 \cdot 10^{-5}$ M) de trans-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène(BPE). [56] Le signal Raman le plus important a été obtenu à partir de la solution non filtrée et décroît graduellement après passage dans les différents filtres. La quantification du pourcentage d'exaltation du signal global en fonction des tailles des filtres montre que ce sont les agrégats dont la taille est inférieure à 200 nm qui participent majoritairement à l'effet DRES.

Les nanoparticules formées en phase liquide peuvent également s'agréger dans un solvant organique. Par exemple lorsque le chlorure d'argent est mélangé avec du diméthyl formaldéhyde (DMF) il y a formation de particules d'argent de taille nanométrique. [57] L'immersion de lames de verre dans la solution permet de déposer les particules sur le substrat. En augmentant le temps d'immersion de ces substrats dans la solution, la surface obtenue présentera des agrégats de différentes tailles et des particules dispersées répartis de manière hétérogène. Après immersion de ces surfaces dans une solution de Rhodamine 6G diluée dans le méthanol ($5 \cdot 10^{-6} \text{M}$), les mesures Raman effectuées à 514,5 nm ont montré une forte exaltation.

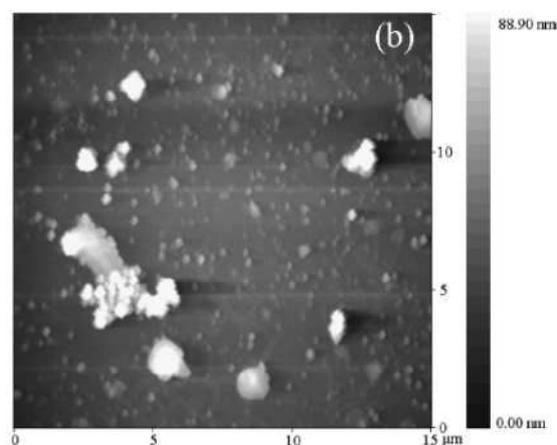


Figure 10 : Image AFM de la surface présentant le facteur d'exaltation le plus important[57]

Bien que simple à mettre en œuvre toutes ces méthodes de dépôt de nanoparticules sur des surfaces ne permettent pas de contrôler l'organisation des arrangements formés de manière reproductible. L'exaltation Raman qui en résulte n'est donc pas uniforme sur l'ensemble de la surface.

Une méthode plus complexe consiste à utiliser la structuration tridimensionnelle de sphères de polymère pour engendrer une organisation des nanoparticules entre elles. Après élimination des sphères de cette structure un réseau organisé de nanoparticules est obtenu. Kuncicky et al. ont ainsi mélangé des nanoparticules métalliques ($12 \pm 2 \text{ nm}$ de diamètre) avec des sphères de latex de 650 nm de diamètre et après dépôt de cette solution sur une surface de verre les sphères de latex sont éliminées dans du chlorure de méthylène. [58] Les agrégats de nanoparticules d'or occupent les lacunes d'un réseau micrométrique de pores et forment une structure stable (film ou réseau 3D).

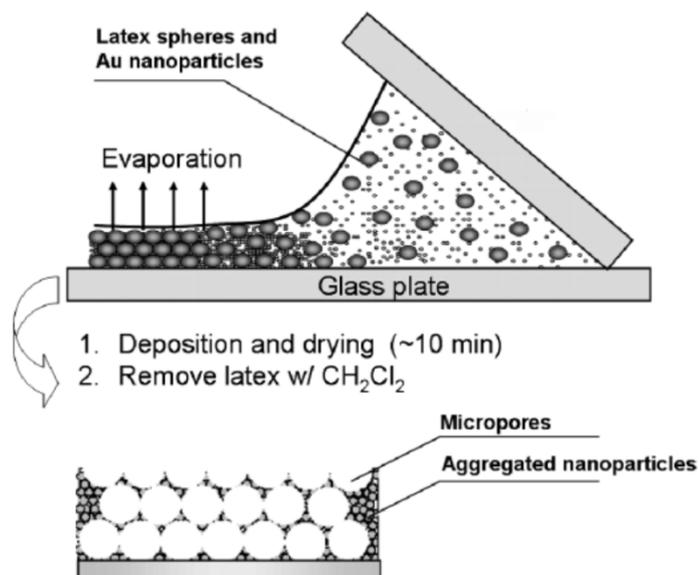


Figure 11 : Stratégie d'organisation de NP par structuration de sphères de latex[58]

La structure de nanoparticules possède deux niveaux d'organisation. La première organisation est liée à la porosité créée par élimination des sphères de latex. La taille des billes et donc la porosité peuvent être modifiées. La seconde échelle correspond aux nanoparticules elles-mêmes et à l'espacement entre elles.

Les mesures Raman ont été effectuées dans une cuve dans laquelle circule un flux de solutions diluées (75 ppb dans NaOH) de cyanide (pics à 2125 et 2133 cm^{-1}).

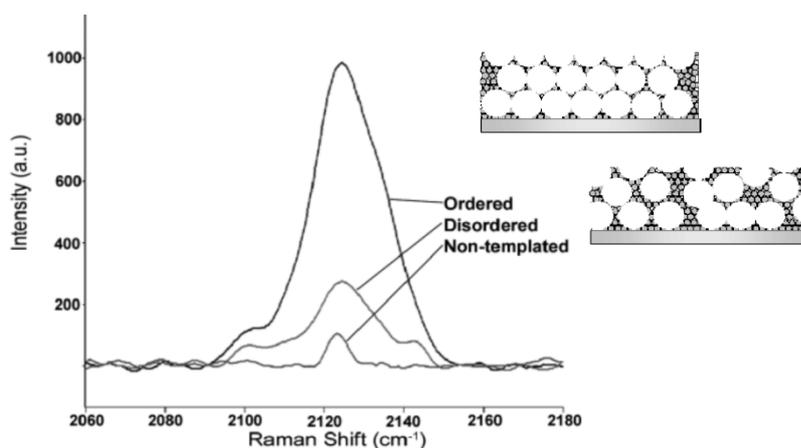


Figure 12 : Spectres Raman du cyanide de sodium - en haut le réseau des pores est périodique et le signal plus intense - au milieu il n'y a pas d'organisation des pores - en bas en l'absence de pores

Les auteurs attribuent l'exaltation du signal Raman aux faibles distances entre les particules d'or mais leur principale conclusion concerne l'organisation à plus longue distance. Pour une excitation à 785nm, le signal Raman augmente avec la périodicité microscopique du réseau

des pores laissés par les sphères de latex : leur taille de 650 nm est proche de la longueur d'onde excitatrice.

Lu et al. ont développé une méthode d'élaboration de substrats actifs pour le DRES à partir de particules de silice. [59] Après avoir greffé des molécules de 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) à la surface des particules de silice (de 207 nm de rayon) celles-ci sont assemblées sur un substrat de verre. Le film formé est plongé dans une solution contenant des nanoparticules d'or (3 nm de diamètre) qui vont se fixer via les fonctions amine qui recouvrent les particules de silice.

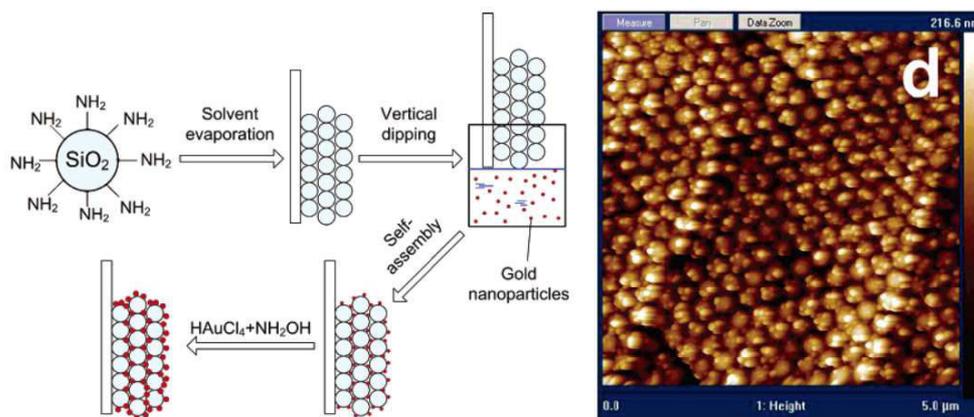


Figure 13 : Schéma du procédé de fabrication des substrats - Image AFM structure ordonnée[59]

Ces nanoparticules vont ensuite croître après immersion dans une solution d'hydrochlorure d'hydroxylamine et d' HAuCl_4 pour atteindre des tailles comprises entre 26 et 58 nm. Afin d'étudier les effets DRES, les auteurs ont utilisé la Rhodamine 6G (R6G) comme molécule cible : les films nanostructurés sont plongés dans une solution diluée (10^{-7}M) puis rincés à l'eau avant d'être étudiés en Raman. Les sphères recouvertes d'or peuvent être assimilées à des particules métalliques dont la taille (270 nm) est proche de la longueur d'onde excitatrice (632,8 nm). La forte exaltation du signal Raman observée est attribuée à la formation de points chauds entre les nanoparticules d'or. Le rayonnement incident va exciter les plasmons piégés dans les crevasses formées lorsque les sphères sont en contact, créant ainsi un champ électrique intense à cet endroit.

Une autre méthode consiste à immobiliser de manière contrôlée des nanoparticules d'or sur des surfaces sous forme d'une monocouche. [6-8]

Les couches monomoléculaires auto-assemblées ou SAM (Self Assembled Monolayers en anglais) sont des assemblages moléculaires ordonnés formés par adsorption d'une espèce sur une surface solide. La première observation de SAM a été faite en 1946 par Zisman. [60] Beaucoup de systèmes auto-assemblés ont été étudiés et ont démontré leurs possibilités pour l'effet DRES. [61-64] La méthode utilise des molécules bifonctionnelles pour fixer les nanoparticules métalliques sur un substrat. La molécule organique sera fixée à la surface par un de ces groupes fonctionnels laissant l'autre groupe fonctionnel en bout de chaîne libre pour fixer les nanoparticules.

Le verre, des films polymères, du silicium ainsi que des surfaces métalliques peuvent être utilisés comme substrat. [63] Dans tous les cas, la surface est fonctionnalisée avec des groupements amine ou thiol car ces groupements possèdent une forte affinité pour les surfaces de métaux nobles. Après fonctionnalisation le substrat est plongé dans une solution de nanoparticules métalliques qui vont spontanément s'assembler sur la surface fonctionnalisée. Plusieurs paramètres vont influencer les propriétés DRES du substrat : les fonctions chimiques à la surface du substrat, le temps d'incubation des nanoparticules métalliques ainsi que la concentration des nanoparticules en solution.

La Figure 14 schématise le procédé utilisé par Grabar et al. [65]

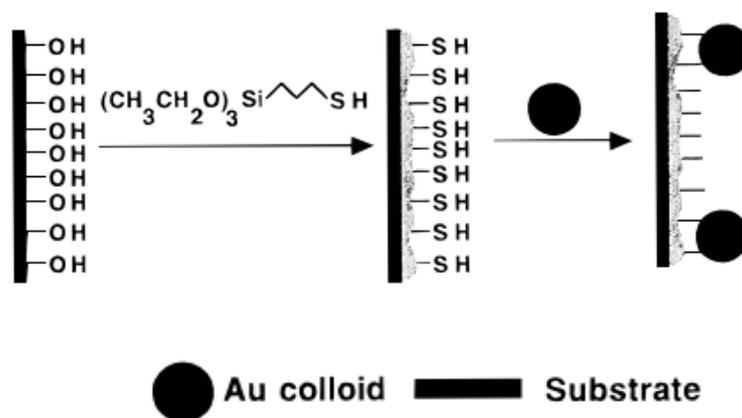


Figure 14 : Procédé utilisé par Grabar[65]

A partir d'un substrat de verre fonctionnalisé avec des molécules de (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane (MPTMS) et des nanoparticules d'or de 12 nm de diamètre Grabar et al ont obtenu des réponses SERS reproductibles sur la molécule trans-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène (BPE, solution à 10^{-3}M).

Le résultat est d'autant plus remarquable que la reproductibilité du signal Raman a été vérifiée entre différents échantillons élaborés de la même manière.

En 2004 Moskovits et al. ont mené l'expérience suivante : ils ont fonctionnalisé une surface de silicium (et sa couche d'oxyde native) avec une monocouche de (3-aminopropyl)triméthoxysilane afin d'empêcher les nanoparticules de diffuser et de s'agréger. [66] La surface a été plongée dans un bain de nanoparticules d'Argent puis lavée. Les nanoparticules fixées à la surface ont ensuite été plongées dans une solution de 1,4-benzédithiol qui peut, grâce à ses deux fonctions thiol, se lier à deux nanoparticules par liaison covalente. Une première mesure Raman est effectuée après cette étape. Ensuite le substrat est de nouveau immergé dans une solution de nanoparticules d'Argent. Les nanoparticules d'argent vont se lier entre elles par l'intermédiaire de ponts disulfure. Un deuxième spectre Raman est enregistré après cette étape.

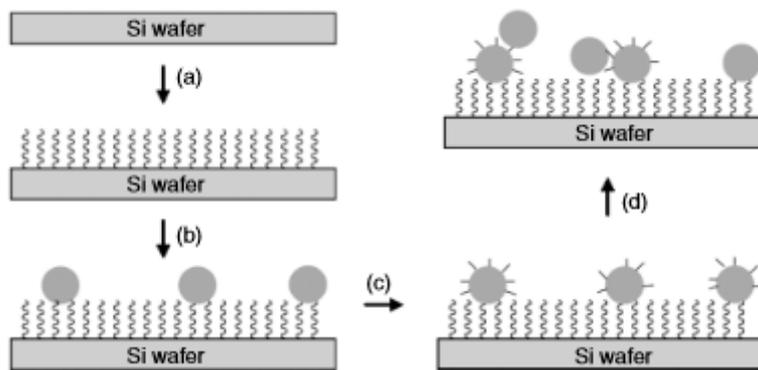


Figure 15 : Procédé de fabrication [66]

Avant la deuxième exposition aux nanoparticules d'argent le signal Raman du thiol est très faible (Figure 16) alors qu'après l'exposition, de nombreux petits clusters d'argent ont été observés et présentent une forte exaltation du signal Raman figure à droite.

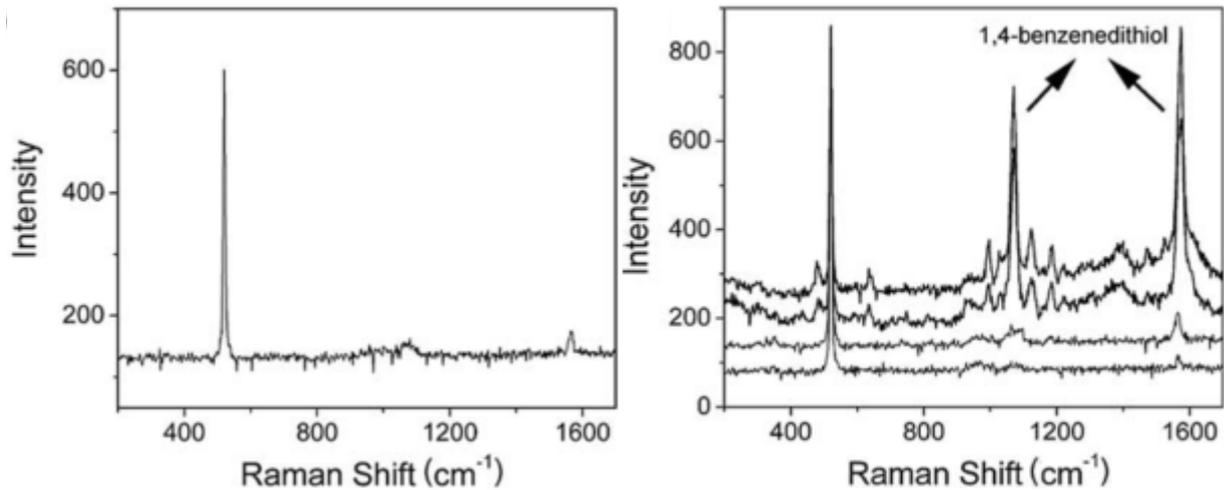


Figure 16 : Spectres Raman avant et après dépôt de la deuxième couche de nanoparticules d'argent[66]

La forte augmentation du signal après le second dépôt de nanoparticules s'explique par la formation de clusters dont les distances inter-particules sont très faibles (de l'ordre de 2 nm). Le champ électromagnétique local est amplifié dans cet interstice. [67]

Zhu et al ont formé des superstructures 3D à partir de nanoparticules d'or dodecaédrique rhombique d'environ 70 nm. Ces nanoparticules s'organisent en structure multicouche sur un substrat de silicium par une méthode d'auto-assemblage. Chaque couche formée est un triangle dont les côtés diminuent avec l'épaisseur. Les tailles de ces structures varient entre 1 et 6 μm et chaque nanoparticule a la même orientation.

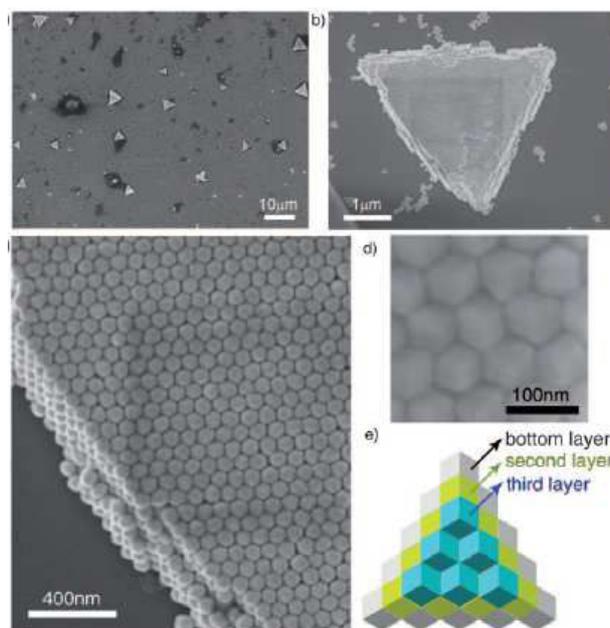


Figure 17 : Superstructure formée par auto assemblage vertical[68]

Les mesures Raman effectuées à 633 et 785 nm sur des solutions diluées de *p*-Mercaptoaniline ($1,76 \cdot 10^{-4} \text{M}$) dans l'éthanol ont montré un effet DRES. Cet effet n'est pas uniforme sur toute la structure et est plus important sur les coins et sur les bords des couches où l'effet d'antenne est plus important.

3-3 - Techniques "top-down"

Alors que la synthèse chimique de nanoparticules offre la possibilité de fabriquer de grandes quantités de nanoparticules, grâce aux techniques de nano lithographie il est possible de structurer sur des surfaces des réseaux périodiques de motifs métalliques nanométriques.

Pour une particule unique le phénomène de résonance dépend de sa forme, du matériau qui la constitue et de son environnement. Pour un ensemble de particules la résonance est également influencée par l'interaction électromagnétique avec les autres particules. En principe deux types d'interactions peuvent être distingués : le couplage champ proche et le couplage en champ lointain. Le couplage champ proche s'applique pour des distances d'interaction très faibles, de l'ordre de la dizaine de nanomètres. [69] Les interactions en champ lointain sont fonction des champs diffusés par les nanostructures; dans ce cas les particules interagissent via leurs champs dipolaires. [70]

Ainsi le contrôle précis des paramètres de nanofabrication offert par ces techniques a permis d'ouvrir de nouveaux champs d'investigation notamment dans la compréhension de la contribution électromagnétique de l'effet DRES.

Plusieurs groupes ont réussi en faisant varier la géométrie des systèmes à moduler les propriétés optiques de leurs surfaces et notamment la valeur de leur fréquence de résonance plasmon. Le mécanisme d'exaltation électromagnétique du signal Raman étant lié à l'excitation de ces plasmons, les relations entre la longueur d'onde excitatrice, la valeur de la fréquence de résonance et la position du mode Raman ont été étudiées grâce à différentes techniques. [71-73]

Comme pour les nanoparticules en solution le couplage entre les nanoparticules et surtout l'effet de la distance entre elles sur l'effet d'exaltation ont été étudiés.

3-3-1 - Lithographie électronique (Electron Beam Lithography ou EBL)

La méthode de nanolithographie la plus utilisée est la lithographie électronique. Cette méthode utilise un faisceau d'électrons (10-50kV) focalisé sur une résine électrosensible déposée sur un substrat, généralement du silicium, dont on veut structurer la surface. La résine la plus utilisée est le poly(méthylmethacrylate) ou PMMA. Le faisceau électronique va graver cette résine suivant un motif défini. Après la gravure il existe deux procédures pour obtenir des substrats actifs pour l'effet DRES (Figure 18):

- il est possible de graver la surface de silicium en utilisant des bains d'acide fluorhydrique ce qui permet d'augmenter la profondeur des surfaces exposées. Ensuite la résine est éliminée et le dépôt métallique permet de former un film métallique nanostructuré
- le dépôt métallique intervient juste après l'étape de gravure. La résine et la couche métallique au-dessus d'elle sont éliminées pour ne laisser que la partie en contact avec le support (mis à nu par la lithographie électronique)

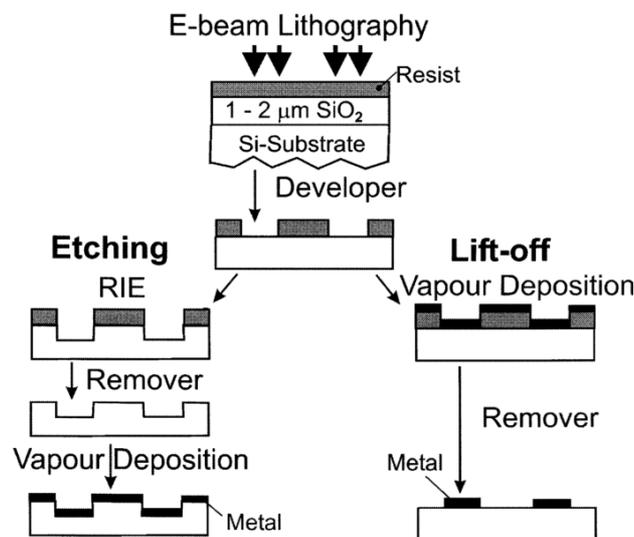


Figure 18 : Schéma représentant les deux stratégies de fabrication de substrats métalliques par lithographie électronique[74]

L'avantage de cette technique réside dans la possibilité de contrôler la taille, la forme et la distance inter-motif avec une grande précision. Ainsi au début des années 80 Craighead et al. ont réussi à fabriquer des réseaux de nanoparticules cylindriques de 10 nm de diamètre. [75] La résolution de la technique est cependant limitée par la distance inter-motif minimale qui est d'environ 20 nm. [76]

Gunnarson et al. ont étudié l'effet de séparation de motifs d'argent réalisés par lithographie électronique sur l'exaltation Raman. [77] Plusieurs formes de motifs (circulaire, triangulaire et carré) de différentes tailles (30 nm de hauteur) séparées d'une distance allant de 75 à 250 nm ont été testées avec deux molécules cibles : la Rhodamine 6G (solution diluée à 10^{-8} M) et le thiophenol (solution diluée à 10^{-5} M). Les auteurs ont noté que la forme des structures et la diminution des tailles des motifs n'avaient que peu d'influence sur les mesures Raman réalisées à une longueur d'onde excitatrice égale à 514,5 nm. En revanche comme pour les solutions colloïdales et les nanoparticules déposées sur un substrat, la diminution de la distance interparticule engendre une forte exaltation du signal (signal 50 fois plus élevé pour une distance de 75 nm que pour une distance de 250 nm). Bien que la distance entre les motifs soit supérieure (75 nm) aux zones de fortes exaltation entre les nanoparticules formées lors de l'agrégation des nanoparticules colloïdales (quelques nm) cette étude a confirmé l'importance du paramètre qu'est la distance interparticule pour l'efficacité des substrats DRES. L'importance de la distance interparticule a également été étudiée par Liu et al.. Ces auteurs ont fabriqué par EBL des réseaux carrés de motifs d'or cylindriques (100 nm de diamètre, 55 nm de hauteur) espacés de 60 à 235 nm [78]. Les spectres Raman mesurés à 785 nm sur des solutions diluées (10^{-4} M) de trans-1,2-bis(4-pyridil)ethene (BPE) ont là encore montré une augmentation du signal Raman avec la diminution de la distance inter-motifs. Ces résultats expérimentaux ont été corroborés par des études de modélisation du champ électromagnétique sur leurs structures en utilisant la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD). Cette méthode de simulation permet de calculer et d'exprimer les solutions en fonction du temps et de la position dans l'espace. Grâce à cette méthode le champ électrique induit, solution des équations de Maxwell, peut être calculé à la surface du support en fonction du temps.

Ainsi les auteurs ont discriminé l'effet d'exaltation du champ électromagnétique à la périphérie et au sommet de leurs structures. [78]

L'exaltation au sommet (zone en pointillés blancs sur la Figure 19-b) des structures reste constante avec l'augmentation de la distance inter-motif alors qu'elle diminue fortement sur leur pourtour (zone en pointillés noirs sur la Figure 19-b).

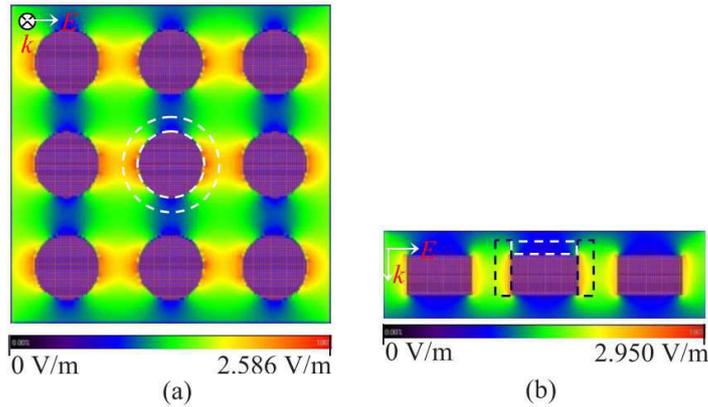


Figure 19 - Modélisation du champ électromagnétique par FDTD[78] (a) Vue du haut (b) Vue de côté

En faisant varier la géométrie des systèmes, la distance entre les motifs ou les rapports d'aspect des nanoparticules il a été démontré qu'il était possible de contrôler la valeur de la fréquence de résonance plasmon. [71, 79]

A Troyes, le groupe de P.M. Adam et M. Lamy de La Chapelle a ainsi démontré que la variation de la forme des motifs lithographiés modifiait la fréquence de résonance plasmon plus fortement que la distance entre les motifs. [80, 81] Grand et al. ont ainsi comparé l'effet d'exaltation de différents motifs, cylindriques et ellipsoïdaux, sur le BPE ($10^{-3}M$) à 632,8 nm. [73] Ils ont uniquement fait varier une dimension de leurs structures (le grand axe elliptique ou le diamètre des cylindres), les autres caractéristiques géométriques (largeur 60 nm, hauteur 50 nm, espacement 200 nm) restant constantes. La fréquence de résonance des plasmons localisés de surface varie alors dans une large gamme spectrale entre 550 et 800 nm.

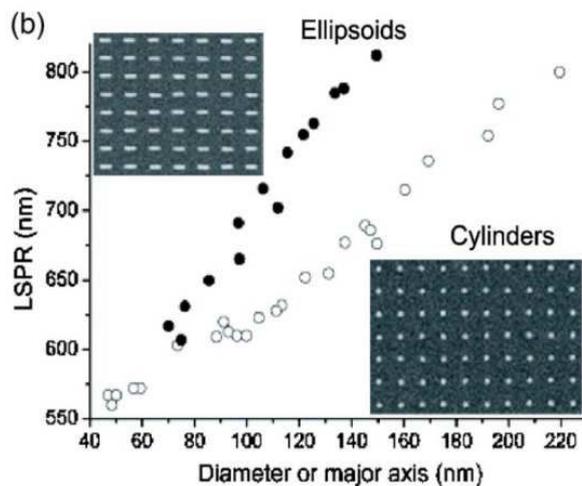


Figure 20 : Variation de la fréquence de résonance plasmon en fonction du diamètre des cylindres (cercles vides) ou du grand axe de l'ellipse (cercles pleins)[80]

Ils ont ensuite montré que pour une longueur d'onde excitatrice à 632,8 nm le maximum d'intensité Raman du BPE est obtenu pour des structures ayant une résonance plasmon à 687 nm. Les auteurs expliquent l'écart de 54 nm entre la valeur de la fréquence de résonance plasmon et la longueur d'onde excitatrice par le fait que les mécanismes d'exaltation interviennent dans le champ proche des nanoparticules alors que les mesures des fréquences de résonance sont faites en champ lointain. [80]

Les auteurs ont étudié l'influence de la fréquence de résonance de la bande plasmon vis à vis de la longueur d'onde excitatrice mais également vis à vis de la position du mode Raman de la molécule étudiée. Le maximum d'intensité est obtenu pour les valeurs de fréquence plasmon proches de la position du mode Raman. Les auteurs expliquent ce phénomène par l'effet d'antenne intervenant au sommet de leur cylindre : les charges électriques s'accumulent dans les zones où le rayon de courbure est faible. Cette accumulation engendre l'effet de ré-émission qui est optimale à la longueur d'onde du mode Raman.

Lorsque la taille des nanoparticules est supérieure à 200 nm, de nouveaux modes plasmons apparaissent notamment dans le cas de motifs avec de forts rapports d'aspect comme des nanofils. [82] La polarisation du champ incident a dans ce cas une importance primordiale pour l'exaltation Raman : si la polarisation est suivant l'axe du fil il y a exaltation alors que si elle lui est perpendiculaire le signal reste faible.

Felidj et al. ont synthétisé des réseaux carrés de nanosphères d'or (40 nm de haut et 110 nm de section) plus ou moins espacées (200-220 nm) sur des substrats d'oxyde d'indium-étain (ITO) et d'or. [83] Les spectres d'extinction montrent pour une même structure deux fréquences de résonance plasmon sur le film d'or alors qu'il n'y en a qu'une sur l'ITO. Lorsque les expériences DRES sont réalisées sur les substrats d'ITO l'exaltation du champ électromagnétique local provient seulement des nanoparticules car le couplage dipolaire entre particules est très faible. Les deux bandes obtenues avec le substrat d'or situées à 520 et 650 nm (550-570 nm et 650-670 nm dans l'eau, qui possède une constante diélectrique plus élevée que l'air) sont attribuées respectivement à des plasmons à l'interface or-verre et à un mode plasmon collectif attribué à un ensemble de particules couplées. Les mesures Raman ont été réalisées avec différentes longueurs d'onde excitatrices (514, 633, 647 et 674 nm) sur des solutions diluées ($5 \cdot 10^{-5} \text{M}$) de BPE. Il n'y a pas d'effet DRES lorsque la longueur

d'onde excitatrice est située sur la bande plasmon la plus faible. A l'inverse, lorsque la longueur d'onde excitatrice est proche de la résonance plasmon la plus élevée l'exaltation est importante. Cette exaltation augmente lorsque la longueur d'onde excitatrice varie de 633 à 676 nm pour atteindre un gain de 10^8 . L'absence d'exaltation à 514 nm lorsque les plasmons à l'interface air-or sont excités s'explique par le fait qu'il n'y aurait pas de couplage avec la molécule adsorbée à cause de l'épaisseur du film d'or (20 nm).

3-3-3 - Lithographie par faisceau d'ions

Il est également possible d'utiliser non plus un faisceau d'électrons mais un faisceau d'ions (Focused Ion Beam ou FIB en anglais) pour structurer les surfaces. Ce faisceau peut être généré à partir de plusieurs éléments comme l'aluminium, l'or, le béryllium, le cuivre, le gallium, le germanium, le fer, l'indium, le phosphore ou le plomb. Le gallium est le plus utilisé notamment à cause de sa température de fusion qui est relativement basse (30°C), sa faible volatilité et sa faible pression de vapeur. [84] Les ions sont ensuite accélérés par haute tension et sont focalisés sur l'échantillon à travers un système de lentilles. Comparativement à la lithographie électronique et grâce à leur masse effective supérieure à celle des électrons, les ions diffusent moins dans la matière et ont donc une longueur de pénétration moins importante. [16] Pour une même taille de sonde la résolution spatiale accessible grâce à cette technique est meilleure que celle de la lithographie électronique et peut être inférieure à 10 nm. L'autre avantage de la lithographie FIB est qu'il est possible d'écrire non seulement sur la résine mais aussi directement sur les surfaces métalliques. [85] Brolo et al. ont fabriqué des réseaux de trous nanométriques dans un film d'or déposé sur verre. [86] Ces réseaux de trous sur des films métalliques plasmoniques comme l'or ou l'argent possèdent des propriétés de transmission optique remarquables : l'intensité transmise à travers ces substrats est beaucoup plus importante qu'attendue grâce au couplage de la lumière et des plasmons de surface qui transmettent une part de leur champ à travers les trous. [87]

Les auteurs ont réussi à obtenir des signaux DRES en effectuant des mesures en transmission à 632,8 nm sur des solutions diluées ($10^{-5}M$) d'oxazine 720. Le faisceau est focalisé sur l'interface verre-or et le signal est collecté à l'interface or-air où les molécules cibles sont adsorbées. L'intensité Raman obtenue dépend de la périodicité des trous dans la structure.

Le mécanisme d'exaltation implique dans ce cas le couplage des plasmons des deux cotés des interfaces or-diélectrique.

Plusieurs structures ont été étudiées pour améliorer les signaux obtenus avec ces réseaux de trous et notamment des réseaux de trous doublés. Dans le cas des "dimères" de trous lorsque ceux-ci sont suffisamment rapprochés il y a recouvrement entre eux et formation de pointes à la base et au sommet de cette zone. Lesuffleur et al. ont mesuré l'effet de la distance entre les trous sur les signaux Raman à 632,8 nm pour des solutions diluées ($10^{-5}M$) d'oxazine 720. [88] Une distance de 175 nm entre les deux centres des trous de 250 nm permet d'obtenir des signaux Raman 12 fois plus intenses que lorsqu'il n'y a pas recouvrement entre eux. C'est en effet pour cette distance que les pointes formées par le recouvrement des trous sont les plus fines.

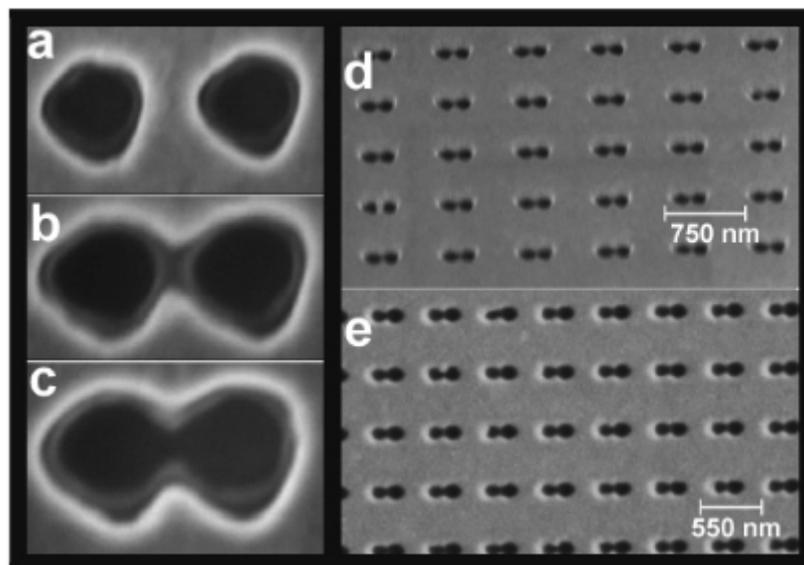


Figure 21 : Image MEB des structures obtenues par recouvrement des trous formés par FIB[88]

Les techniques EBL et FIBL offrent une grande résolution de fabrication des nanostructures mais elles nécessitent un investissement coûteux. Le développement de techniques de fabrication de substrats DRES à bas coût a fait et fait toujours l'objet de nombreuses études. La technique de lithographie par nanosphères est une méthode peu coûteuse qui permet de synthétiser rapidement des réseaux de nanostructures métalliques.

3-3-4 - Lithographie par nanosphère (Nanosphere Lithography ou NSL)

Une autre voie de structuration de nanoparticules d'or sur une surface est d'utiliser la lithographie par nanosphère proposée pour la première fois par Deckman et Dunsmuir et développée par Hulteen et Van Duyne. [89] [90]

La première étape de cette méthode est de créer un masque constitué par des nanosphères de polystyrène sur une surface. Il existe différentes méthodes pour déposer les nanosphères. Cela peut notamment être réalisé à partir de gouttes de la solution de nanoparticules ou simplement en déposant les nanoparticules par spin-coating. [90, 91] Après dépôt, l'arrangement structuré des sphères sur la surface laisse des sites interstitiels qui présentent deux géométries suivant le nombre de couches déposées. Sur la Figure 22, dans le cas d'une monocouche de nanoparticules, les sites interstitiels ont une forme (a), s'il y a deux couches, ils prennent une forme (b).

Le nombre de couches déposées est optimisé en jouant sur la concentration des nanoparticules en solution.

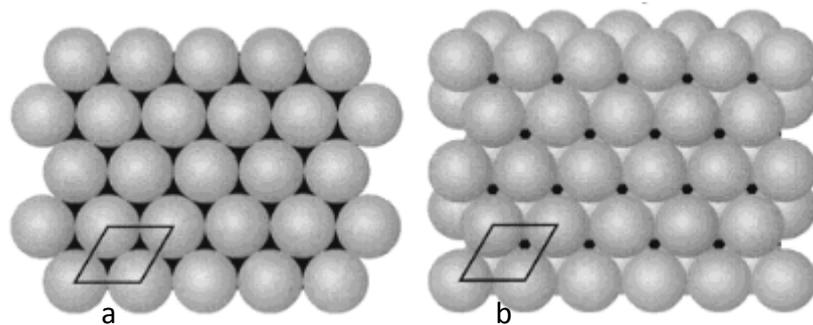


Figure 22 : Masques pour la lithographie par nanosphère

Cette étape est suivie par un dépôt métallique en phase vapeur. [23] Les nanosphères de polystyrène sont ensuite dissoutes dans du CH_2Cl_2 laissant une surface métallique structurée avec des motifs d'or régulièrement arrangés sur les sites interstitiels de la structure du masque.

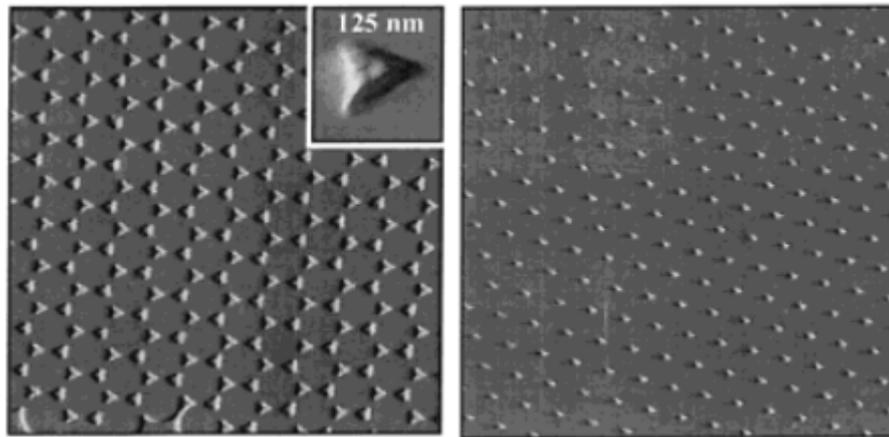


Figure 23 : Images AFM des motifs obtenus par NSL[92]

Cette méthode permet d'obtenir un réseau structuré de motifs nanométriques métalliques triangulaires. [72]

Il est également possible de former des réseaux de dimères avec des motifs plus ou moins espacés les uns des autres en effectuant deux dépôts métalliques : le premier en conservant le substrat à l'horizontale, le second en le désorientant d'un certain angle.

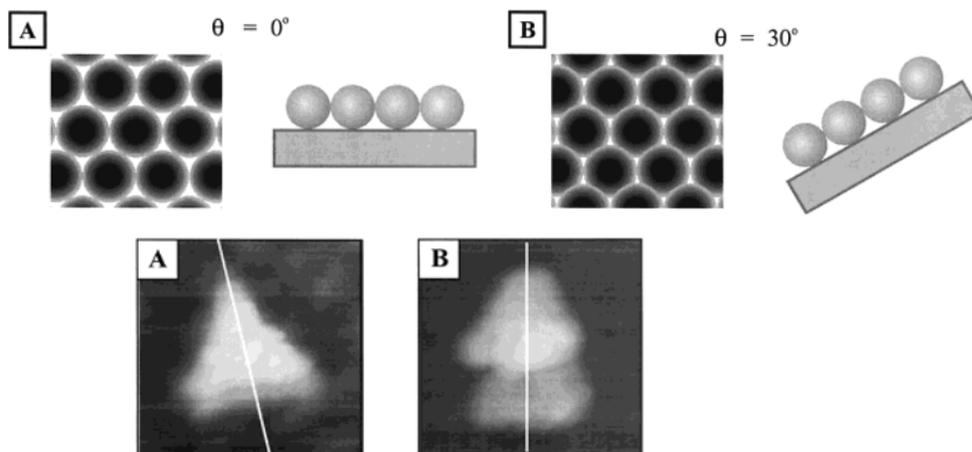


Figure 24 : Images AFM des dimères obtenus par NSL

Les dimensions des motifs métalliques créés peuvent être modulées en modifiant la taille des nanoparticules utilisées pour le masque. En déposant des couches métalliques plus épaisses il est possible d'obtenir non plus des triangles plans mais des tétraèdres pyramidaux avec des hauteurs comprises entre 340 et 420 nm (Figure 25). [93]

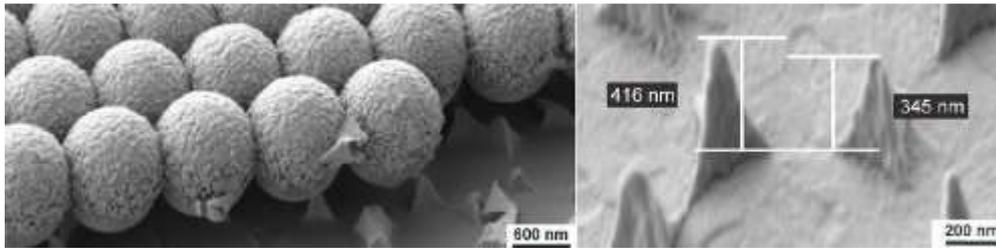


Figure 25 : Image MEB des motifs tétraédriques obtenus par NSL[93]

L'efficacité DRES de ces motifs (tétraèdres) a ainsi été comparée à celle obtenue avec des motifs triangulaires (provenant d'un dépôt métallique moins épais). Les substrats ont été immergés dans une solution diluée à 10^{-3} M de 4-nitrothiophenol pendant 24 heures puis rincés à l'éthanol. Les auteurs ont montré que les spectres Raman obtenus à 632,8 nm sont systématiquement plus intenses pour les motifs pyramidaux que pour les motifs triangulaires. Par ailleurs le signal Raman obtenu est plus intense à 632,8 qu'à 532 nm. D'après les auteurs cela s'explique par la nécessité d'avoir un accord entre la longueur d'onde excitatrice et la valeur des fréquences de résonance plasmon qui sont pour ces structures en or à 585 et 1100 nm (respectivement 550 et 1035 pour les structures en argent).

Afin de mieux comprendre la dépendance de la fréquence de résonance plasmon sur l'effet DRES, les auteurs ont adopté deux démarches. [72] Dans les deux cas ils ont mesuré le spectre Raman du benzenethiol et se sont plus particulièrement intéressés au mode à 1081 cm^{-1} . Leur première démarche a été de conserver une longueur d'onde excitatrice Raman constante, fixée à 632.8 nm, et de mesurer le signal Raman sur des structures triangulaires avec différentes fréquences de résonance plasmon. Les signaux DRES les plus importants ont été obtenus lorsque la fréquence de résonance plasmon de la surface nanostructurée était comprise dans un intervalle de 120 nm qui contenait à la fois la longueur d'onde excitatrice et la longueur d'onde correspondante au mode Raman [17].

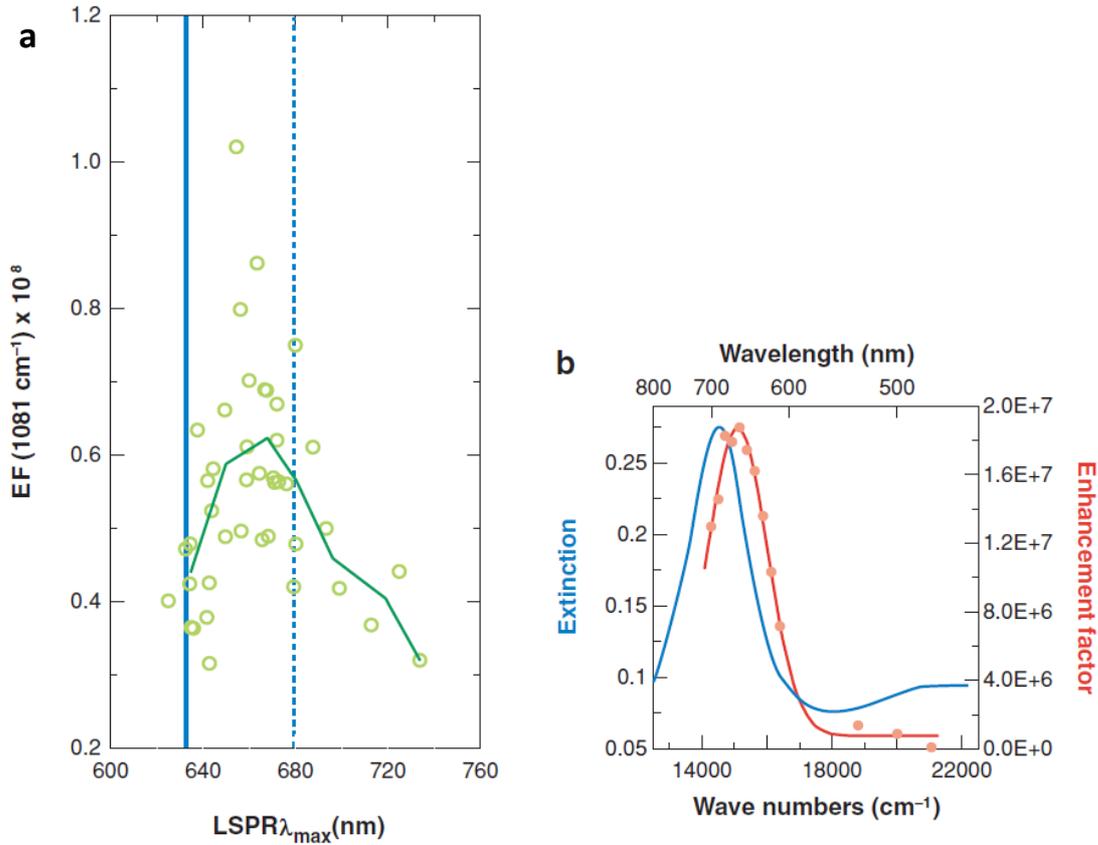


Figure 26 : (a) Facteur d'exaltation du mode Raman à 1081 cm^{-1} (ligne pointillés) en fonction de la fréquence de résonance plasmon des arrangements de nanoparticules d'argent synthétisés par NSL pour une longueur d'onde excitatrice égale à $632,8\text{ nm}$ (ligne pleine)[17]. Le maximum d'exaltation est obtenu lorsque la fréquence de résonance est comprise entre l'excitatrice et le mode Raman.
 (b) Facteur d'exaltation du mode Raman à 1081 cm^{-1} en fonction de la longueur d'onde excitatrice en rouge. En bleu le spectre d'extinction du substrat étudié.[17]

La seconde étude a consisté à travailler avec un substrat identique (même fréquence de résonance plasmon) et de faire varier la longueur d'onde excitatrice. Les mesures Raman ont montré sur deux modes Raman de la molécule que le maximum d'intensité était obtenu lorsque la longueur d'onde correspondante à la fréquence de résonance plasmon λ_{LSPR} était comprise entre la fréquence excitatrice λ_{exc} et la longueur d'onde du mode Raman λ_{R} correspondant :

$$\lambda_{\text{exc}} < \lambda_{\text{LSPR}} < \lambda_{\text{R}}$$

Une alternative à cette technique de fabrication consiste à déposer un film métallique directement sur des réseaux de nanosphères. Des films d'argent sur nanosphères de 390 nm de diamètre ont ainsi permis d'obtenir des signaux DRES du lactate en solution aqueuse (10^{-4} Mol/l) à 532 nm . [94]

3-4 - Procédés de fabrication utilisant différentes techniques

De nombreux procédés de fabrication de surfaces efficaces pour le DRES ont été développés en utilisant différentes techniques de dépôt ou de structuration de surface. Dans ce cas un moule, généré par une technique de nanostructuration, est exposé à un métal (dépôt d'un film, immersion dans une solution de nanoparticules). La structure est ensuite transférée sur un autre support pour obtenir une surface nanostructurée.

3-4-1 - Alumine poreuse

Une structure organisée d'alumine poreuse est formée par oxydation anodique d'un film d'aluminium en milieu acide. L'évaporation d'un métal sur cette structure permet d'obtenir, après élimination de l'alumine, un réseau métallique colonnaire ordonné. Wang et al. ont ainsi fabriqué des substrats d'argent par cette méthode. [95] En contrôlant le temps d'immersion dans l'acide phosphorique (5%) après oxydation anodique il est possible de modifier l'ouverture des pores, c'est à dire la taille des parois et au final le diamètre des particules et l'espacement entre elles après dépôt.

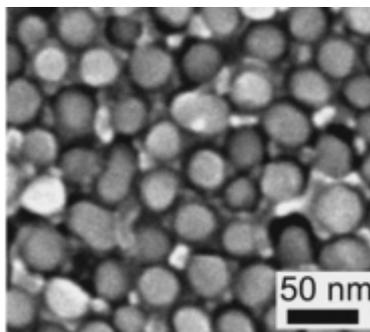


Figure 27 : Image MEB d'une structure obtenue par Wang et al[95]

Les mesures Raman sur des solutions diluées d'adénine (10^{-4} M) à 514,5 nm pour une taille donnée de nanoparticules (25nm) ont montré que la diminution de la distance interparticule de 50 à 25 nm engendre une augmentation du facteur d'exaltation.

3-4-2 - Superstructures

Plus récemment Alba et al. ont développé une technique permettant de structurer des surfaces en agglomérant de manière régulière des nanoparticules d'or. [96] Des moules en forme de pyramide inversée sont préparés par lithographie laser et gravure chimique

directement sur des wafers de silicium (type-p). Les pyramides formées font $4,5\ \mu\text{m}$ de côté et $3,3\ \mu\text{m}$ de haut et sont régulièrement espacées (réseau carré) de $8\ \mu\text{m}$. Une solution concentrée de nanoparticules d'or est ensuite déposée sur les motifs. Après séchage, les particules sont transférées sur un support pour obtenir un réseau carré de pyramides. De nombreux types de supports ont été utilisés pour le transfert (verre, silicium, scotch double face et films souples de polydiméthylsiloxane de $1\ \text{mm}$ d'épaisseur).

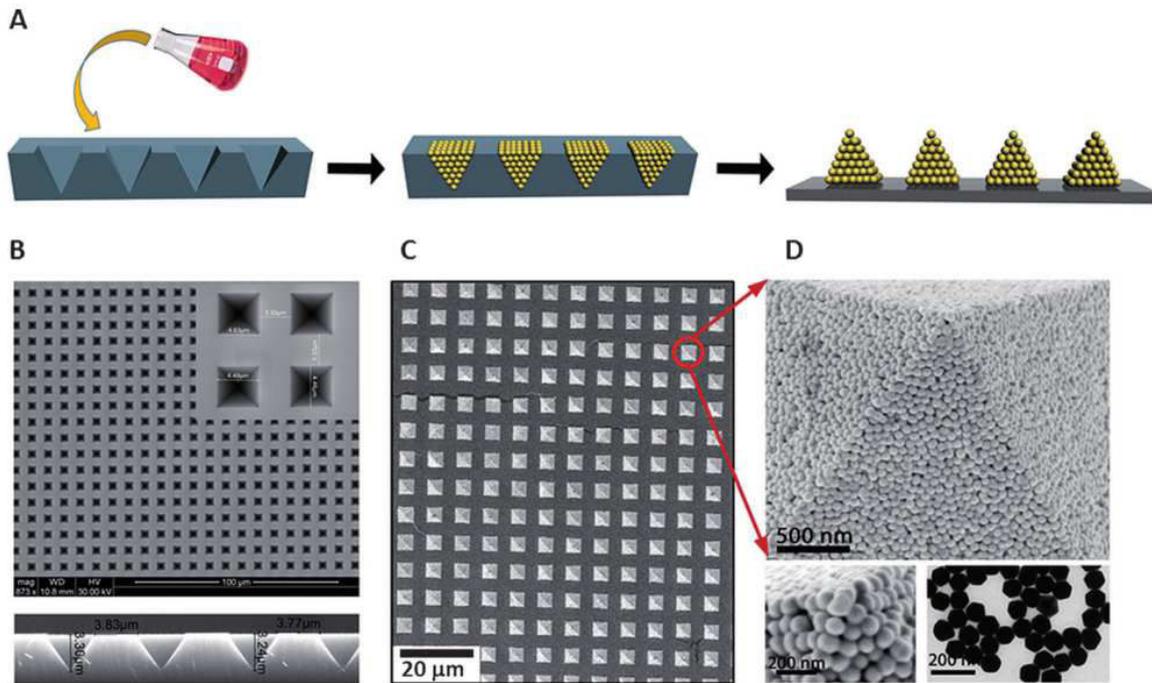


Figure 28 : Structures obtenues par la méthode développée par Alba[96]

Les spectres d'absorption de la solution de nanoparticules ($100\ \text{nm}$ de diamètre) et du substrat montrent un décalage de la résonance plasmon de $540\ \text{nm}$ à $590\ \text{nm}$. L'apparition d'une nouvelle fréquence de résonance entre 700 et $950\ \text{nm}$ est attribuée à l'accumulation d'un champ électrique intense à la surface et sur la pointe de la pyramide.

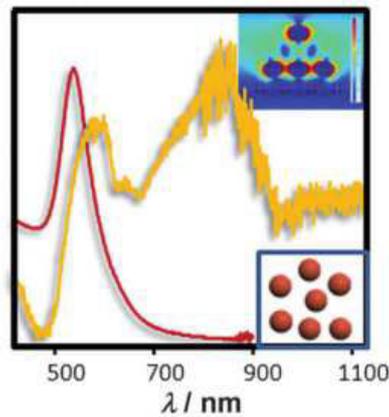


Figure 29 : Spectre UV vis PIR normalisé, en rouge : nanoparticules en solution; en jaune : substrat nanostructuré

Les mesures de cartographie Raman (réalisées avec une résolution de 500 nm) avec une solution diluée de 1-naphthalenethiol (10^{-8} M) à 785 nm montrent une concentration du signal sur la pointe de la pyramide.

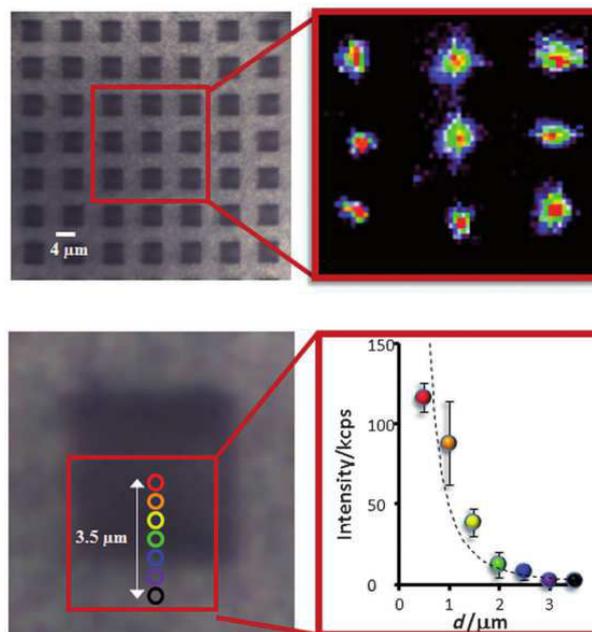


Figure 30 : Images optiques et imagerie DRES (1368cm^{-1})

3-4-3 - Template stripping

Nagpal et al. ont utilisé des moules de silicium nanostructuré avec des sillons de formes triangulaires par photolithographie suivie d'une attaque chimique. [97] Ils ont ensuite utilisé la technique développée en 1993 par Hegner pour obtenir des surfaces nanostructurées d'Argent. [98] Cette technique dite de template stripping avait été développée pour

fabriquer des surfaces métalliques lisses et a depuis été utilisée pour fabriquer des structures plasmoniques. [99] La méthode d'Hegner consiste à déposer un film métallique sur un substrat de mica fraîchement clivé. La partie exposée du film est ensuite reliée à un autre substrat à l'aide d'une résine époxy. Lorsque le mica et le substrat sont séparés, le film d'or reste fixé à l'époxy et l'ancienne interface métal-mica ultraplaine est exposée. Les auteurs ont ainsi réalisé des surfaces d'argent nanostructurées avec des lignes présentant un profil triangulaire inverse des moules de silicium initiaux. Après immersion du substrat pendant 16 heures dans une solution de benzenethiol ils ont obtenu des signaux DRES à 514 nm qui étaient plus importants sur les sommets des pyramides.

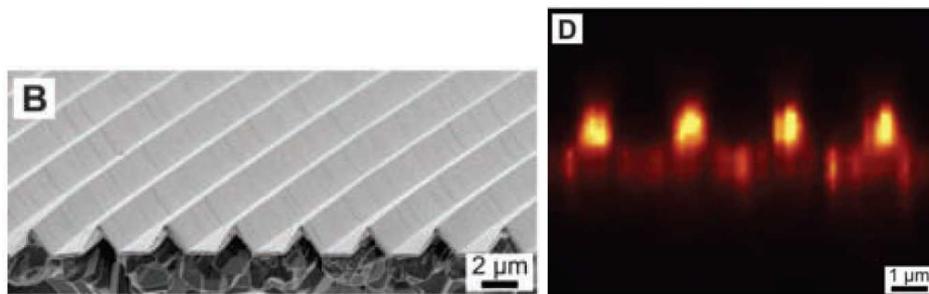


Figure 31 : Image MEB de la surface d'argent obtenue par template stripping et image Raman des motifs après immersion dans le benzenethiol[97]

Conclusion sur les méthodes de nanofabrication de substrats DRES

Il existe de nombreuses méthodes de nanofabrication de surfaces métalliques plasmoniques. Le tableau suivant résume les principales caractéristiques des méthodes décrites dans ce chapitre avec leurs avantages et leurs inconvénients.

Systèmes DRES	Avantages	Inconvénients
Dépôts physiques	- Facilité de mise en œuvre	- Reproductibilité aléatoire - Taille des agrégats formés hétérogène
Solution colloïdales	- Facteur d'exaltation important - Signal Raman molécule unique - Possibilité de fonctionnalisation pour formation de dimères	- Sans fonctionnalisation arrangement des nanoparticules difficilement contrôlable - Distribution des points chauds aléatoire
Nanoparticules immobilisées sur surface	- Difficulté de préparation	- Contrôle des arrangements difficile
Lithographie électronique, par faisceau d'ions	- Contrôle précis de la géométrie des nanostructures formées (résolution ~10nm) - Contrôle des fréquences de résonance	- Technique coûteuse - Espacement entre nanostructures suffisant pour effet DRES mais limité techniquement
Lithographie par nanosphères	- Technique peu coûteuse - Contrôle des fréquences de résonance	- Géométrie des motifs limitée - Espacement entre nanostructures limité
Techniques mixtes	- Contrôle précis de nanostructuration - Accès à plusieurs échelles d'organisation	- Techniques multiples pouvant nécessiter une technologie coûteuse (masque, moule) type photolithographie, FIB

L'un des objectifs de mon travail de thèse a consisté à proposer et développer une méthode simple et peu coûteuse de structuration de surface qui permette d'obtenir des substrats

stables sous le faisceau laser incident et générant des signaux Raman d'intensités reproductibles.

Les travaux cités dans cette étude permettent de mettre en évidence l'importance de plusieurs paramètres. L'efficacité DRES du substrat est dépendante de la concentration en zones de forte exaltation électromagnétique ou points chauds. Comme cela a été décrit il s'agit de zones de quelques nanomètres comprises entre deux ou plusieurs nanoparticules dont la forme peut varier. Les nanoparticules ayant de forts rapports d'aspect comme des pointes ou des triangles concentreront d'autant plus le champ électromagnétique.

Les résultats de la littérature démontre la nécessité d'accorder la fréquence de résonance plasmon des substrats avec la longueur d'onde excitatrice et le mode Raman étudié en faisant varier la géométrie des systèmes : forme et taille des nanostructures, distance interparticulaire, nature du substrat.

Ce contrôle est accessible avec des techniques coûteuses comme la lithographie électronique ou la lithographie par faisceau d'ions. Il est cependant difficile de fabriquer plusieurs structures avec des formes et des tailles différentes sur un même substrat.

Des techniques moins coûteuses comme la lithographie par nanosphères ont été développées mais les possibilités de modification des formes sont limitées.

Dans le chapitre suivant je décrirai la méthodologie de nanofabrication qui a été développée au cours de ma thèse et qui a fait l'objet d'un brevet.

Chapitre 2 : Fabrication de motifs métalliques par lithographie douce

Introduction

Comme cela a été décrit au premier chapitre les techniques conventionnelles de lithographie comme la lithographie électronique, par faisceau d'ions mais également la photolithographie (technique la plus utilisée actuellement dans l'industrie microélectronique) permettent de fabriquer de manière reproductible des surfaces avec des architectures complexes. Le principe de la photolithographie est décrit sur la Figure 32. Un substrat de silicium ou de quartz recouvert d'un film de résine photosensible est exposé de manière sélective, à travers un masque, à un flux de photons. Suivant le type de résine (positive ou négative) les zones exposées au rayonnement lumineux vont devenir solubles (pour les résines positives) ou insolubles (pour les résines négatives) dans un solvant appelé développeur. Les surfaces mises à nu après le développement peuvent être gravées chimiquement (par une attaque acide par exemple) ou physiquement (par faisceau d'ions notamment) alors que les zones recouvertes par la résine restent protégées. La résine résiduelle est ensuite éliminée pour révéler la surface nanostructurée.

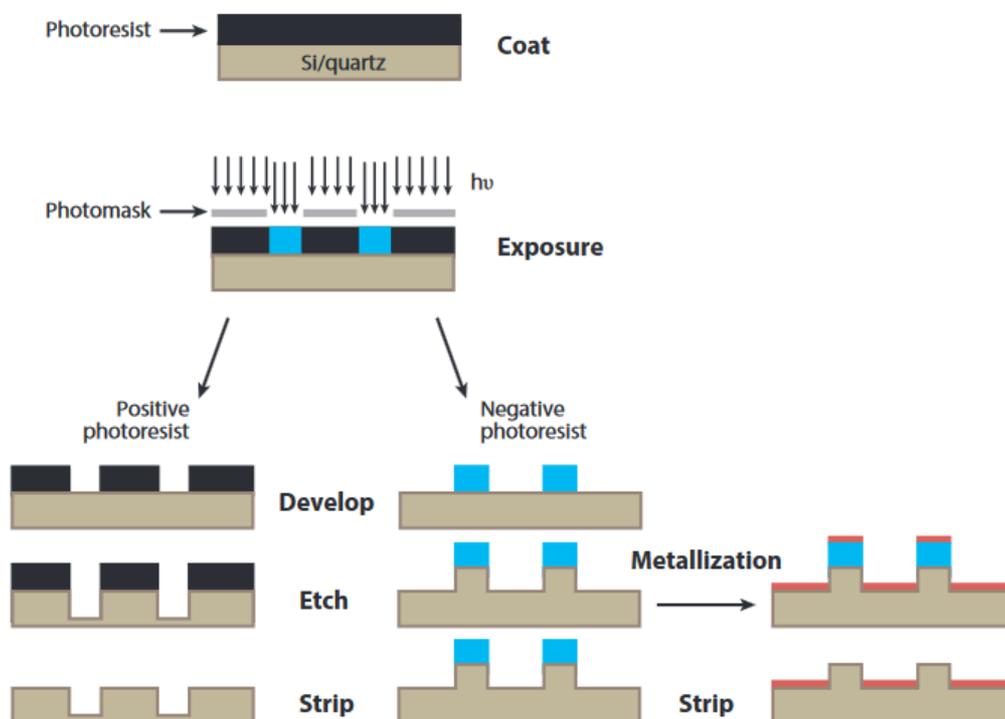


Figure 32 : Schéma du procédé de lithographie optique[100]

Ces techniques nécessitent des investissements lourds : équipements, salle blanche avec filtration de l'air, contrôle de l'humidité et de la température. Afin de réduire ces coûts de

fabrication de nouvelles techniques de lithographie douce comme la lithographie par nanoimpression (nanoimprint lithography ou NIL) ou l'impression par microcontact (microcontact printing) ont été développées dans les années 2000. [100-102]

Dans ces méthodes, les motifs à lithographier sont transférés par pression d'un moule sur un film polymère en contrôlant la pression appliquée et la température du film. Les motifs du moule, généralement en silicium ou en silice, sont créés par des techniques de photolithographie décrites précédemment. Ces méthodes de lithographie douce offrent - si on exclut la fabrication du moule - une simplicité de mise en œuvre la rendant accessible au monde académique. D'un point de vue industriel, comparativement à la photolithographie, elles permettent de réduire le nombre d'étapes et donc les coûts. Ces méthodes ont trouvé de nombreuses applications dans différents domaines : l'électronique, la photonique, le photovoltaïsme ainsi que la biologie.[103-106] Cependant tous ces procédés nécessitent une étape de fabrication, que ce soit du masque pour la photolithographie ou du moule pour la lithographie douce, associée à des équipements coûteux. Une première partie de mon travail de thèse a été de développer une nouvelle méthodologie de nanostructuration de surface reproductible, sans utilisation de masque, de moule ou de salle blanche. Récemment Whitesides et al. ont développé une technique de structuration de surface par lithographie par indentation. [107] Les auteurs utilisent deux nanoindenteurs équipés de pointes diamant conique de 1 μm de rayon de courbure pour l'une et d'une pointe type berkovich (pyramide triangulaire) pour l'autre. Ces pointes permettent de structurer une couche de silice et former un moule sur lequel seront déposées ensuite des couches métalliques. Cette technique permet de fabriquer de manière reproductible des nanostructures métalliques avec des largeurs (2 μm) et des hauteurs (170 nm) importantes. Un des inconvénients de cette technique réside néanmoins dans la résolution et la précision de positionnement du nanoindenteur.

Compte-tenu des résolutions à atteindre (inférieures au μm) et du savoir faire de notre groupe dans l'étude des propriétés de surfaces et d'interfaces, nous avons développé un procédé de lithographie en utilisant un microscope à force atomique (AFM). Comparativement au nanoindenteur utilisé par Whitesides et al., l'utilisation de l'AFM permet d'augmenter la résolution des motifs reproduits. En revanche, la charge pouvant être appliquée sur le levier est beaucoup plus faible que celle du nanoindenteur, ce qui

implique que la lithographie par force atomique concernera des matériaux plus mous et nous l'avons mise en œuvre sur des films polymères.

1 - Description du procédé de fabrication

Les différentes étapes du procédé que nous avons développé sont présentées sur la Figure 33.

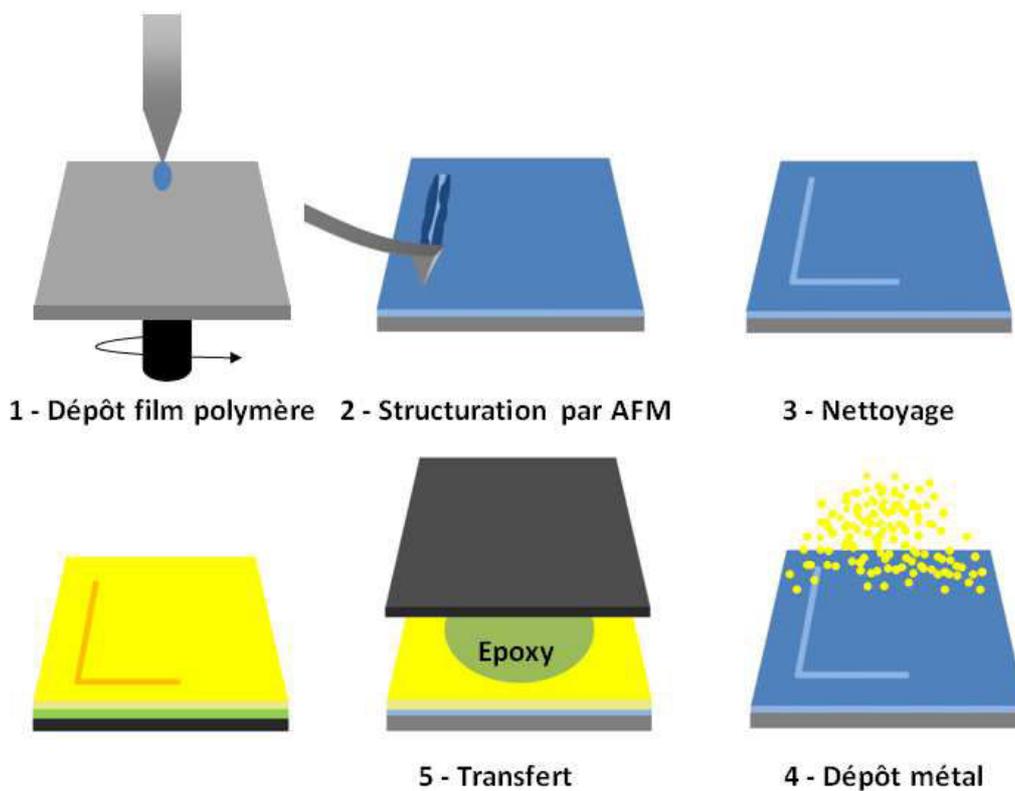


Figure 33 : Principales étapes du procédé de fabrication de supports nanostructurés

La première étape consiste à déposer sur un substrat solide un film polymère d'épaisseur nanométrique par la technique du spin-coating à partir d'une solution de concentration contrôlée. Une pointe AFM est ensuite utilisée pour lithographier sur ce film les nano- ou micro-structures. Des particules métalliques sont ensuite déposées sur la surface du polymère nanostructuré pour former un film en utilisant une méthode de dépôt en phase vapeur conventionnelle. Finalement, en utilisant la méthode du « template stripping » le film métallique est transféré sur un autre substrat. [98] Dans la suite, nous allons décrire

précisément chaque étape du processus de fabrication qui est protégé par un brevet depuis 2014. [108]

1-1 - Dépôt d'un film polymère

Pour réaliser un moule de bonne qualité, le film polymère déposé sur le substrat solide doit présenter deux propriétés essentielles : une rugosité de surface relativement faible pour permettre de réaliser des structures homogènes avec une grande résolution et une épaisseur adaptée au regard des hauteurs de structuration finales souhaitées. Si l'on veut contrôler ces propriétés, le poids moléculaire (M_w), la température de transition vitreuse (T_g) et la viscosité du polymère en solution sont des facteurs importants.

Notre choix s'est porté sur le poly-méthylméthacrylate PMMA (Figure 34) pour sa capacité à produire des couches uniformes et d'épaisseur contrôlée. En effet il est très utilisé dans d'autres techniques de lithographie où il permet d'atteindre une résolution proche de 10 nm. [109]

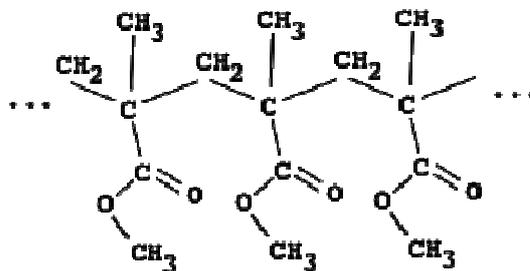


Figure 34 : Représentation de la structure chimique du PMMA

La méthode la plus répandue dans les laboratoires de recherche pour déposer des films minces de PMMA sur des substrats plans est le spin-coating. Une solution liquide, dans laquelle le polymère est dissout, est déposée sur un substrat maintenu par aspiration sur un plateau tournant. L'épaisseur finale du film est contrôlée par les différents paramètres de dépôt (accélération et vitesse) et par ceux de la solution initiale (concentration dans le solvant, masse moléculaire, viscosité...).

Un PMMA atactique de masse molaire en poids $M_w = 15000$ g/mol (Aldrich) et caractérisé par une T_g proche de 100 °C a été utilisé dans cette étude. Différents solvants peuvent être utilisés pour dissoudre le PMMA. [110] Selon les conditions de dépôt, la nature du solvant

utilisé va influencer sur l'épaisseur et la rugosité des films obtenus. Le chloroforme et le toluène ont été utilisés pour la préparation de solutions afin de réaliser des films minces sur des substrats en silicium par spin-coating. Le chloroforme est un composé chimique hautement volatil de formule brute CHCl_3 . Sa température d'ébullition est de 62°C , sa pression de vapeur est $0,26 \text{ atm}$ à 25°C . Le toluène est un hydrocarbure aromatique, de formule brute C_7H_8 . Sa température d'ébullition est de $110,5^\circ\text{C}$, sa pression de vapeur est $0,036 \text{ atm}$ à 25°C . Le PMMA, sous forme de poudre, débarrassé de toute trace d'humidité après avoir été chauffé 1h en étuve sous vide à 100°C , est pesé puis dissout avec le solvant choisi dans un contenant fermé. Afin de favoriser la dissolution du polymère, le flacon contenant la solution est plongé dans un bain à ultrasons pendant 2 heures. La solution obtenue est ensuite filtrée à l'aide d'une seringue équipée de filtres de $1 \mu\text{m}$ et $0,2 \mu\text{m}$ avant le dépôt sur le substrat.

Afin d'obtenir des films polymère de faible rugosité, nous avons utilisé des substrats très peu rugueux : des wafers de silicium (<100>N-type, épaisseur $500\text{-}550 \mu\text{m}$ fournis par Siltronic) qui possèdent une rugosité de surface inférieure au nanomètre.

Le nettoyage du substrat joue un rôle crucial dans l'élaboration des films homogènes et de faible rugosité. Les surfaces de silicium de dimension $15 \times 15 \text{ mm}^2$ sont trempés dans un mélange chaud de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et d'acide sulfurique H_2SO_4 en proportion volumique [1:2] (appelé traitement Piranha) pour éliminer les résidus organiques sur les substrats. Ils sont ensuite rincés avec de l'eau dé-ionisée puis séchés sous azote. Avant le dépôt, les échantillons sont mis dans un four UV-ozone afin d'éliminer les contaminations organiques et favoriser la présence de fonction hydroxyle sur la surface des substrats.

Afin d'étudier l'effet du solvant, de la concentration et de la vitesse de rotation sur l'épaisseur et la qualité des films élaborés, plusieurs solutions de PMMA ont été préparées dans du chloroforme et du toluène. Les temps de dépôt ont été fixés à 60 secondes avec des vitesses variant de 1000 à 5000 rpm. Après le dépôt, les échantillons ont été recuits 3 heures dans un four sous vide ($0,1 \text{ mbar}$) à une température de 130°C (supérieure à la T_g du PMMA) afin d'évaporer les résidus de solvant et pour diminuer les contraintes intrinsèques créées lors du dépôt. [111]

Nous avons étudié la qualité des films élaborés par microscopie à force atomique. La rugosité de surface a été calculée à l'aide du logiciel Gwyddion à partir d'images de

topographie de dimension $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Quelles que soient les conditions de dépôt, la rugosité RMS (Sq) des films était inférieure au nanomètre.

Les mesures d'épaisseur des films polymère ont été déterminées par AFM à partir d'une rayure faite dans le film à l'aide d'un scalpel. La Figure 35-a montre l'image AFM réalisée en mode contact intermittent pour le film déposé à une vitesse de 1000 tours/min à partir d'une solution de PMMA à 1% de concentration en masse dans le toluène. La méthode consiste simplement à mesurer la différence de hauteur de marche entre le substrat et le film à partir du profil de hauteur (Figure 35-b). La répétition de la mesure sur différents profils permet de déterminer une valeur moyenne de l'épaisseur du film .

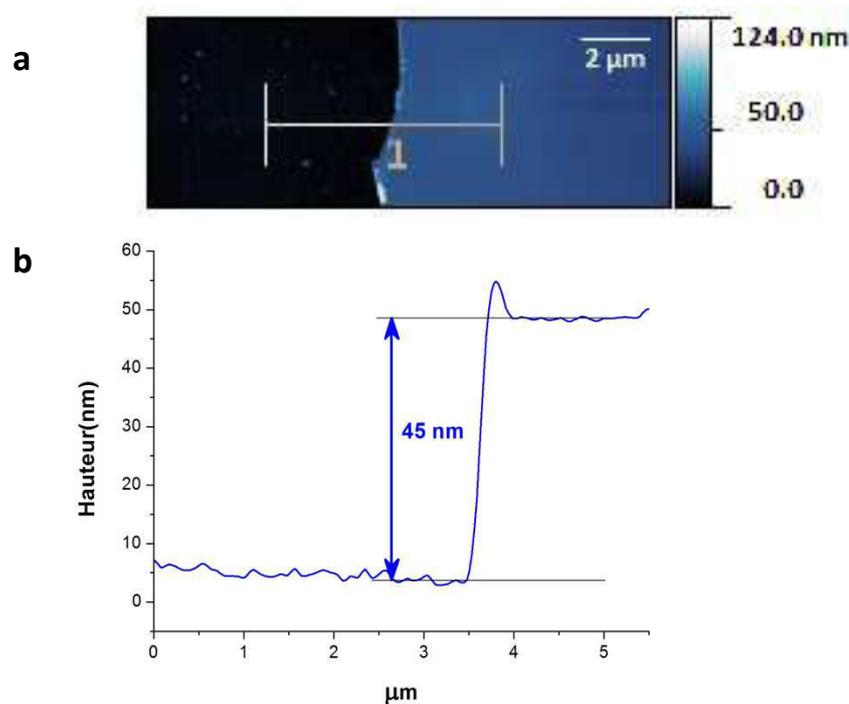


Figure 35 : a - Image AFM d'un film déposé à partir d'une solution à 1% en masse de PMMA dans le toluène en noir le silicium, en bleu le film polymère b - Profil de hauteur extrait de l'image

La Figure 36 montre l'évolution de l'épaisseur des films (après recuit) en fonction de la vitesse de rotation pour les différentes solutions réalisées. On remarque que l'épaisseur du film est influencée par la nature du solvant, la concentration de la solution initiale et la vitesse de rotation. Pour des conditions comparables de concentration, de vitesse et de temps de dépôt, on remarque que les films élaborés à partir des solutions de toluène sont entre quatre et cinq fois moins épais que ceux élaborés à partir de la solution de chloroforme. Ceci peut être expliqué par le fait que le toluène est beaucoup moins volatil que le chloroforme. En effet, durant le dépôt, le chloroforme s'évapore plus rapidement à

cause de sa pression de vapeur élevée ce qui forme un film de PMMA plus épais que celui formé à partir du toluène.

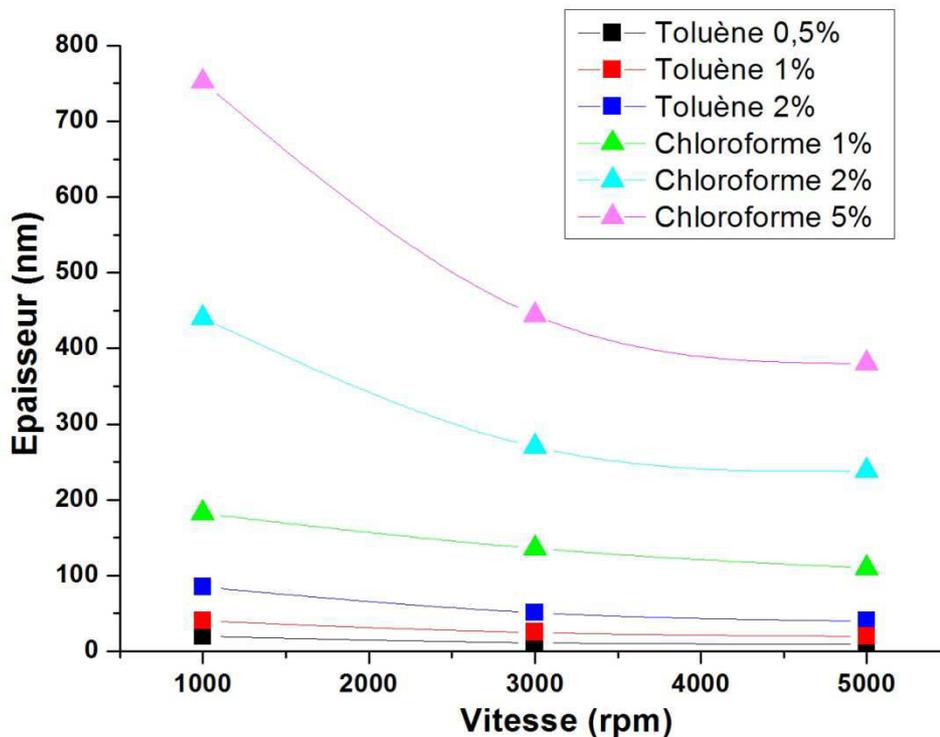


Figure 36 : Evolution de l'épaisseur des films de PMMA en fonction de la vitesse de rotation et de la concentration en masse de la solution pour le chloroforme et le toluène

Quel que soit la concentration ou le solvant, l'épaisseur du film diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation. L'effet de concentration dépend de la viscosité de la solution, qui à son tour dépend de la masse molaire en poids du polymère donné. Sachant que les hauteurs des architectures que nous souhaitons réaliser sont comprises entre 10 et 300 nm nous avons décidé de déposer des films de polymère d'une épaisseur de l'ordre de 750 nm. Les résultats de notre étude (Figure 36) permettent donc de choisir les conditions expérimentales pour atteindre cette épaisseur : vitesse de 1000 tours/min à partir d'une solution de PMMA à 5% en masse dans le chloroforme.

La Figure 37 montre une image AFM d'un film de PMMA déposée dans ces conditions. Le film obtenu est homogène et la rugosité (RMS) est inférieure au nanomètre.

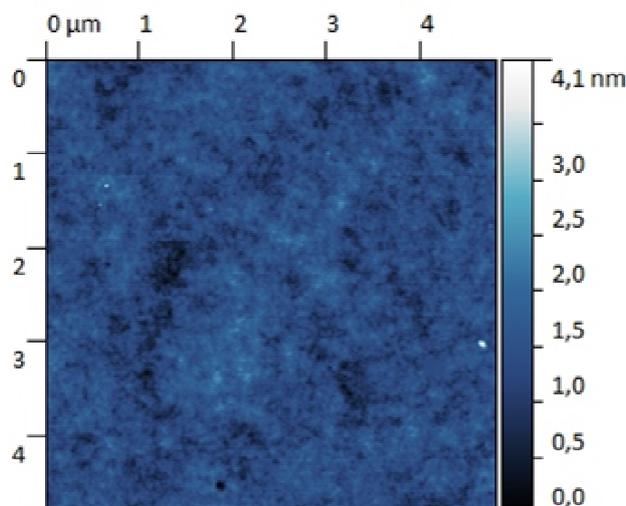


Figure 37 : Image AFM 5x5 μm^2 d'un film de PMMA de 700 nm d'épaisseur

1-2 - Structuration du film polymère

Plusieurs méthodes ont été reportées dans la littérature pour lithographier des matériaux polymère telles que la lithographie par nanoimpression et ses variantes (nanoimpression thermique et la nanoimpression assistée par UV) déjà évoquées en début de chapitre. Dans le procédé que nous avons développé, nous avons utilisé la lithographie de force par sonde locale ou nanoscratching en utilisant un AFM. [112-114]

1-2-1 - Lithographie de force AFM

La structuration du film polymère peut se faire par nanoindentation à l'aide d'une pointe AFM. Le profil et la profondeur de l'empreinte dans le PMMA sont fonction de la forme de la pointe et de la charge appliquée sur le levier. [115] Ainsi, en fonction du profil souhaité le choix de la pointe sera primordial. La forme de la pointe peut être vérifiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par AFM en imageant un échantillon de référence constitué de nanostructures très fines. [116, 117]

La résolution latérale de l'AFM dépend du rayon de courbure des pointes. Quand ce rayon de courbure est supérieur à celui de l'objet à étudier, on observe une convolution échantillon/pointe qui augmente artificiellement la taille des nanostructures étudiées. Dans le cas de structures suffisamment fines l'imagerie AFM fournira non pas une image des nanostructures mais une image de la pointe. [118] Dans le cadre de nos études, la pointe utilisée est une pointe de forme pyramidale à base triangulaire (la base mesure entre 12 et

14 μm et la hauteur est comprise entre 12 et 14 μm) avec un rayon de courbure d'environ 32 nm. Cette valeur a été estimée en analysant le profil obtenu sur un échantillon étalon (Figure 38).

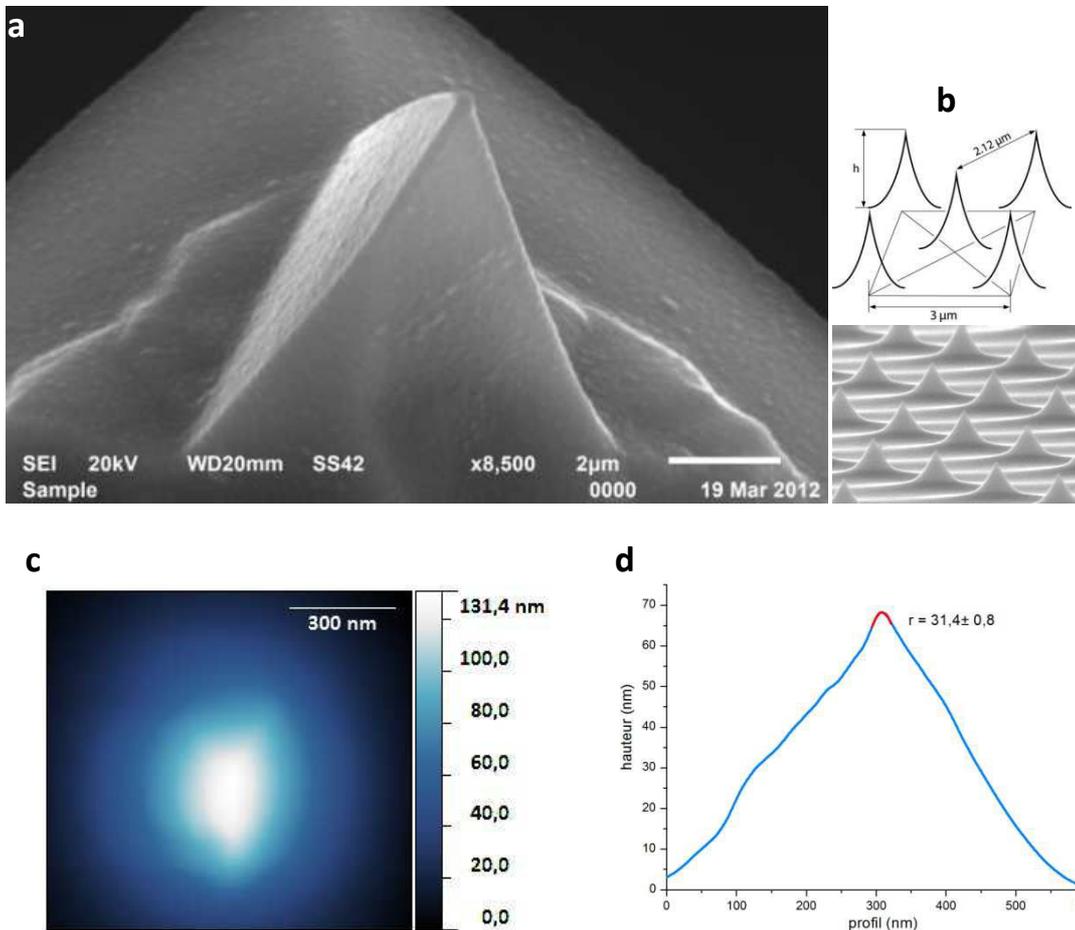


Figure 38 : (a) Image MEB de la pointe (b) schéma et image MEB de l'échantillon étalon (c) Image AFM d'un échantillon de référence montrant la géométrie de la pointe (d) Profil extrait de l'image AFM avec estimation du rayon de courbure

Dans notre procédé, le contrôle de la force appliquée sur l'échantillon et le positionnement du micro-levier sont assurés par une boucle d'asservissement électronique appelée closed-loop. Sans rentrer dans les détails, ce système utilise un capteur de position intégré qui permet au contrôleur d'atteindre et de maintenir une position avec une grande précision. Comme le montre la Figure 39 sans ce système la lithographie AFM ne permet pas de réaliser des structures régulières dans le plan.

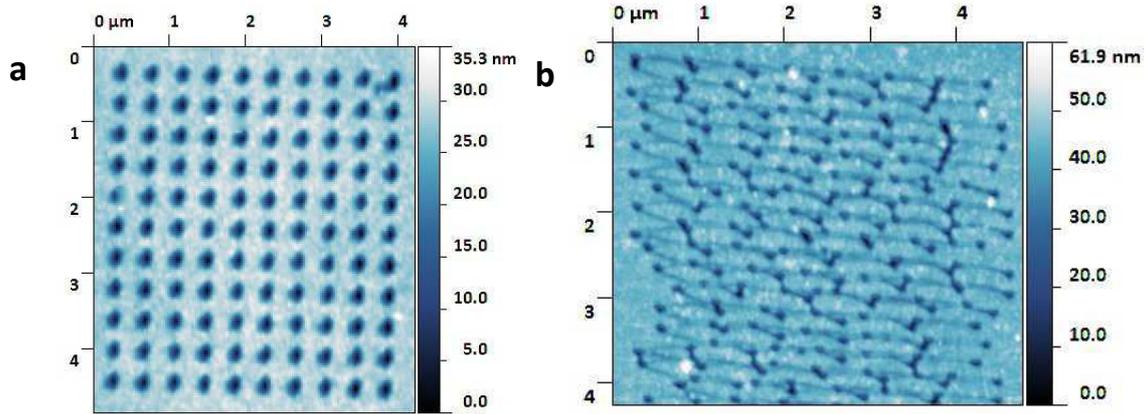


Figure 39 : Structures périodiques lithographiées (a) avec et (b) sans système closed-loop

Afin de contrôler précisément la force appliquée sur le levier en AFM, il est nécessaire de déterminer au préalable la constante de force du micro-levier. Elle dépend à la fois des dimensions et de la forme du levier ainsi que de la nature du matériau qui le constitue. Les fabricants de pointe fournissent en général une gamme de tolérance pour cette constante de force mais elle peut être estimée plus précisément grâce à la méthode de calibration développée par Sader. [119] En fonction de la fonction hydrodynamique du milieu considéré Γ (toutes les structurations de polymère étant effectuées dans l'air), des dimensions du levier (b sa largeur, L sa longueur), de la fréquence de résonance de la pointe ω_f et de son facteur de qualité Q_f (rapport de la fréquence de résonance sur la largeur du pic à mi-hauteur), de la masse volumique ρ_f , la constante de force du micro levier noté k s'écrit :

$$k = 0,1906 \rho_f b^2 L Q_f \Gamma(\omega_f) \omega_f^2 \quad \text{Eq.18}$$

La constante de force des pointes constituées de silicium et recouvert d'un film polycristallin de carbone utilisées dans notre étude ont ainsi été estimées entre 30 et 40 (+/- 10%) N/m.

1-2-2 - Indentation

La profondeur d'indentation est liée non seulement à la force appliquée sur le levier mais aussi aux propriétés mécaniques du polymère et à la vitesse de déplacement vertical de la pointe. [120] Lors de l'indentation, le déplacement de la pointe dans le film provoque la déformation du PMMA. [121] La matière déplacée s'accumule autour de l'empreinte comme cela peut être observé sur la Figure 40.

Afin d'avoir une meilleure définition des structures, toutes les images présentées dans la suite de ce chapitre ont été réalisées avec une pointe AFM dédiée à l'imagerie ; le rayon de courbure de ces pointes en silicium est de l'ordre de la vingtaine de nanomètres.

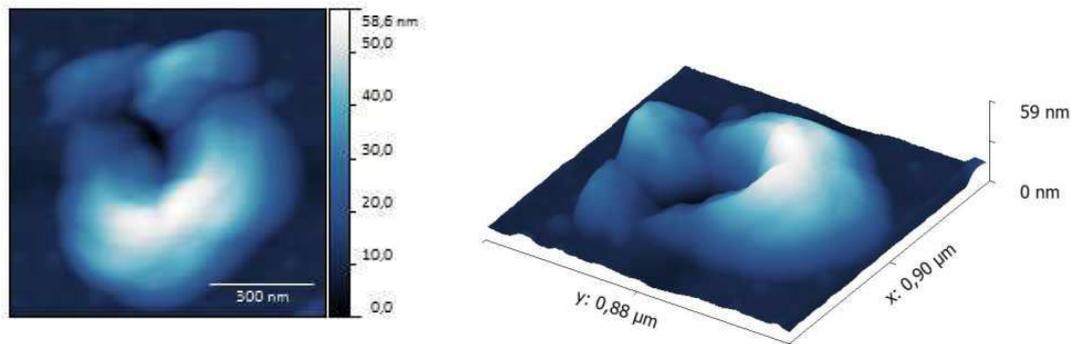


Figure 40 : Image AFM et image 3D du film après indentation

Le phénomène d'accumulation de matière lors de l'indentation de films polymère (pile-up) est bien connu des mécaniciens qui ont mesuré les propriétés mécaniques (dureté, module d'Young) de films minces de PMMA. [115, 122]

Plusieurs groupes travaillant notamment sur le stockage de données par nanoindentation du PMMA ont également observé ce phénomène d'accumulation lorsque le polymère est chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse. [123, 124] Dans le cas du stockage de données, la présence de ces accumulations n'est pas un inconvénient mais pour notre application il est essentiel de mettre au point un protocole de nettoyage des surfaces performant pour éliminer cette matière accumulée autour des empreintes et ceci sans modifier les formes des structures indentées.

La Figure 41-a montre l'image AFM de la surface du film polymère après 4 indentations successives réalisées à 20°C avec une force appliquée de 10 μN . On remarque la bonne reproductibilité des modifications de surface. En effet, entre les quatre empreintes la variation de la profondeur maximale (mesurée à partir des profils de hauteur Figure 41-b) est de 3,5%. Les profils mettent aussi en évidence la reproductibilité de l'accumulation de matière autour des empreintes. A partir d'une image AFM il est possible de calculer (via un module dans le logiciel Gwyddion) le volume d'objets au-dessus et en-dessous d'un plan moyen de hauteur choisie. En considérant l'image AFM de l'empreinte de la Figure 41-c et en fixant la hauteur de ce plan moyen à la surface du film polymère le calcul met en évidence que le volume occupé par la matière accumulée autour de l'empreinte ($5,15 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$) est

supérieur au volume creusé dans le film polymère (3.10^3 nm^3). Ce résultat est en accord avec d'autres travaux dans lesquels il a pu être montré que dans les zones d'accumulation de matière le polymère est moins rigide et que les chaînes polymère, moins contraintes que dans le film, occupent un volume plus important que dans le matériau massif. [125]

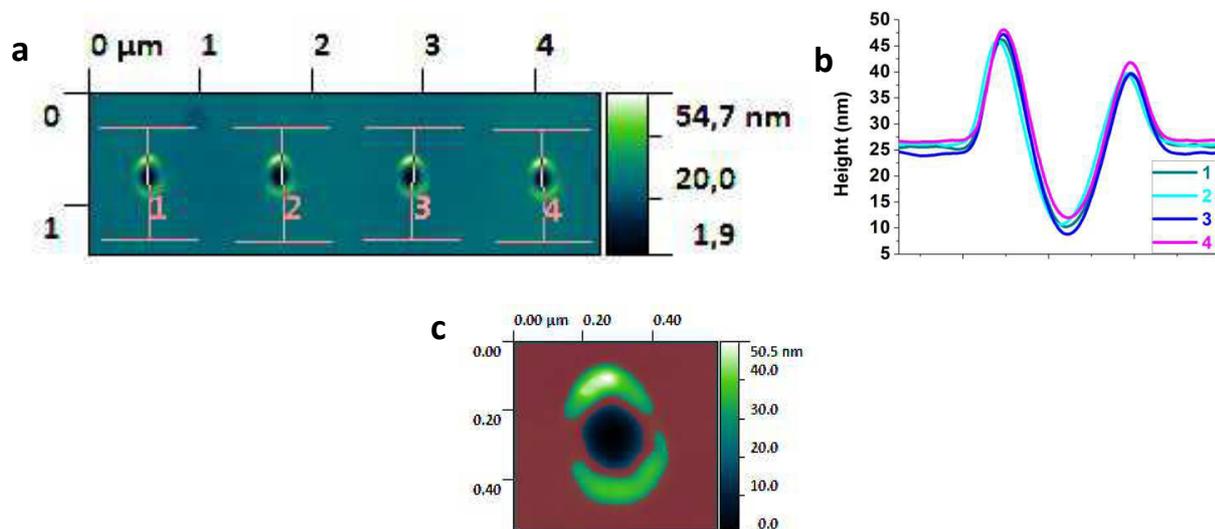


Figure 41 : (a) Image AFM et (b) profils de hauteur de 4 indentations obtenues avec la même force appliquée (c) Image indentation AFM pour le calcul des volumes au-dessus et au-dessous du plan de la surface en rouge

Ces accumulations de matière autour de l'empreinte ou bourrelets posent problème pour la réalisation de nos structures. Il a donc été nécessaire de développer un protocole de nettoyage de nos surfaces visant à éliminer ces accumulations sans altérer la qualité des nanostructures réalisées.

1-3 - Protocole de nettoyage

Capella et al. ont démontré, que le processus d'indentation d'un film polymère par une pointe AFM provoque une rupture d'une partie des chaînes polymère. [125] On observe le même phénomène en photolithographie conventionnelle après exposition de la résine polymère. En effet, les liaisons chimiques sont rompues par le rayonnement incident ce qui a pour conséquence de diminuer le poids moléculaire moyen de la résine. Dans ce procédé, l'étape suivante consiste à "nettoyer" le support en utilisant un développeur. [126] Son rôle est de dissoudre le polymère irradié, c'est à dire les fractions de chaînes de poids moléculaire plus faibles, tout en préservant le reste de la résine. Comme le PMMA est le polymère le plus utilisé dans les procédés de photolithographie de nombreux développeurs

ont été étudiés. [127, 128] Afin d'optimiser la sensibilité de la dissolution sélective des chaînes polymère en fonction de la longueur des chaînes l'emploi d'un mélange binaire est généralement proposé. Le plus utilisé est un mélange de méthyl-isobutylcétone (MIBK), solvant fort du PMMA, et d'isopropanol (IPA). [128]

Nous avons lithographié un film de PMMA en réalisant plusieurs empreintes avec des profondeurs croissantes (force de $1,8\mu\text{N}$ à $3,6\mu\text{N}$) (Figure 42-a). Nous avons ensuite plongé ces films 30 secondes dans un mélange [MIBK : IPA] en proportion volumique égale [1 : 1].

Après séchage à 50°C pendant 2h l'image AFM du film (Figure 42-b) montre la disparition des bourrelets et la conservation des structures.

L'analyse de la rugosité de la surface du film après le protocole de nettoyage montre une augmentation de la rugosité de $0,8\text{ nm}$ à $1,5\text{ nm}$. Ce résultat semble indiquer que le mélange MIBK élimine également des chaînes polymères présentes en surface du film. Cependant le temps de nettoyage court permet de limiter cet effet comme l'atteste l'augmentation relativement faible de la rugosité de surface.

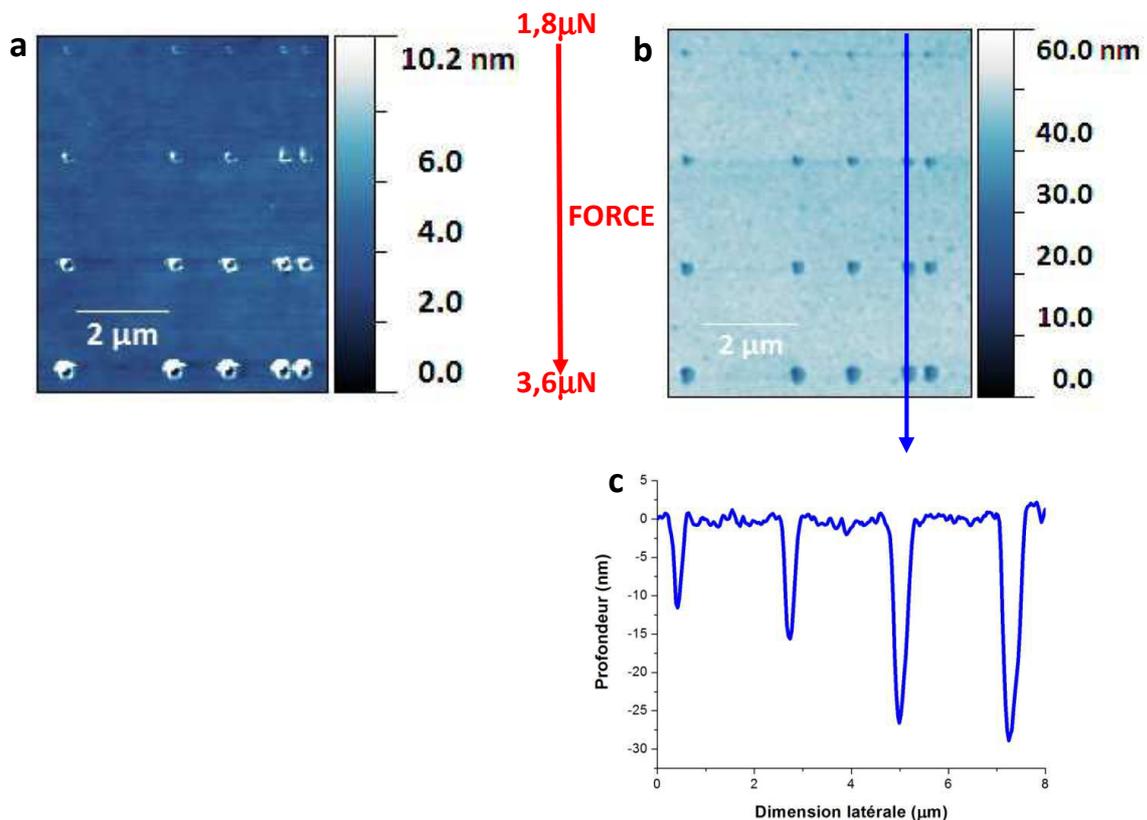


Figure 42 : Images AFM du film de PMMA (a) après indentation (b) après nettoyage dans le mélange MIBK : IPA pendant 30 s (c) profil issu de 4 empreintes réalisées avec 4 forces appliquées après nettoyage

1-3-1 - Influence du temps de nettoyage

Afin d'étudier l'influence du temps d'immersion sur la qualité des structures indentées, trois films de PMMA ont été lithographiés en appliquant une série de force entre 0,8 et 3,6 μN . Ces films ont ensuite été plongés dans le mélange pendant 15, 30 et 60 secondes.

Compte tenu de l'existence des bourrelets amassés sur les bords des structures après la procédure d'indentation, la pointe ne peut plus imaginer la topographie réelle et aller au fond des trous ce qui rend la mesure de la profondeur difficile. Nous avons donc comparé les profondeurs et les profils des empreintes laissées sur des systèmes nettoyés après les trois temps de nettoyage. Les dimensions des empreintes (profondeur et largeur) sont mesurées à partir des profils de hauteurs extraits des images AFM.

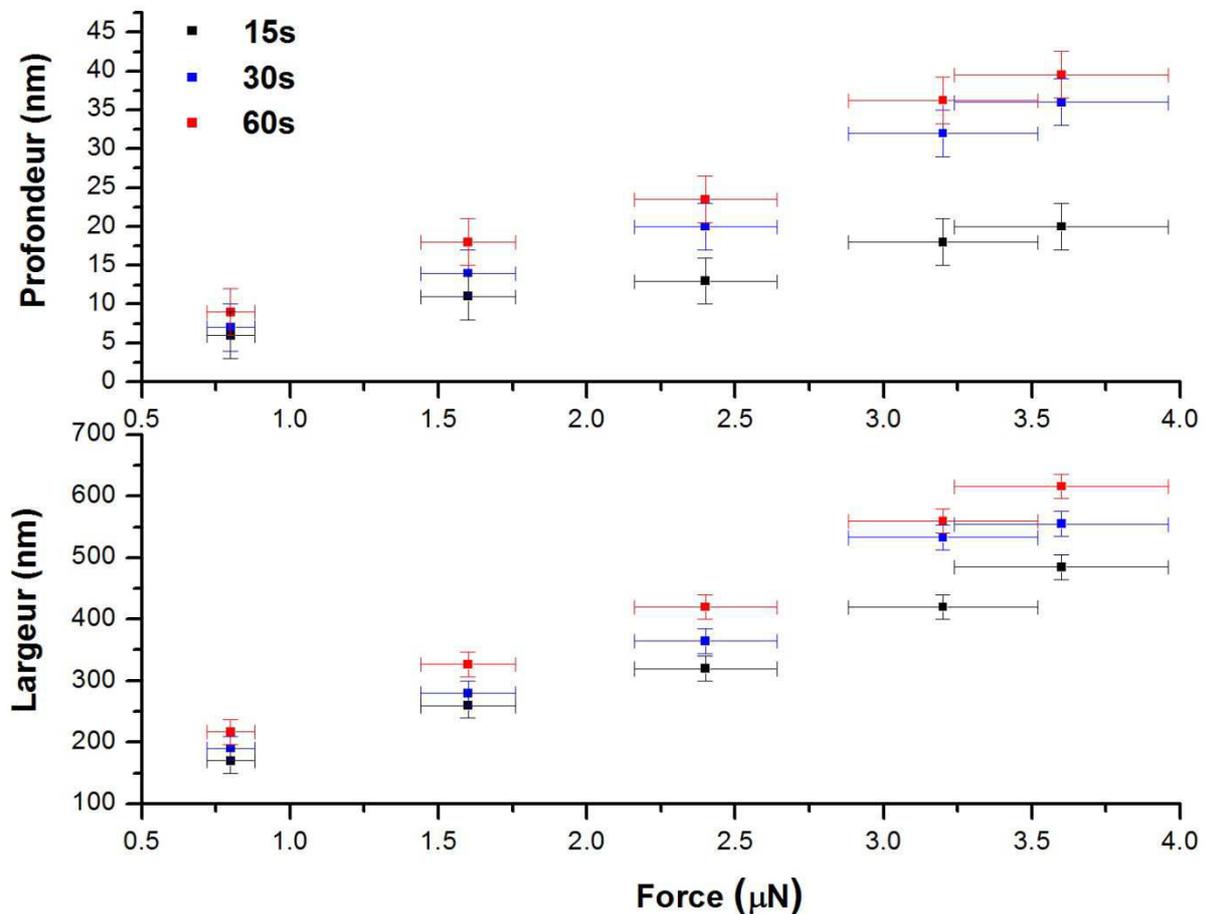


Figure 43 : Evolution de la profondeur et de la largeur des empreintes en fonction de la force appliquée et du temps de nettoyage

Sur la Figure 43 il apparaît clairement que :

- l'augmentation de la force appliquée dans le processus d'indentation conduit à des dimensions de nanostructures plus importantes. Ce résultat est attendu car que ce soit pour

des matériaux à caractère plastique ou élastique la courbe charge-pénétration obtenues lors d'un essai de nano-indentation montre une augmentation de la profondeur de pénétration avec la charge appliquée sur l'indenteur. Ce comportement a été également confirmé dans le cas de polymères amorphes comme le PMMA par Mazeran et al. [129]

- plus le temps d'immersion dans une solution de MIBK : IPA [1:1] est grand plus la taille des motifs augmente et ceci quelle que soit la force appliquée. En effet l'augmentation du temps de contact entre le film et le solvant va favoriser la dissolution des chaînes polymères présentes en surface.

Il est donc possible de contrôler les dimensions des empreintes en faisant varier la force appliquée et le temps d'immersion.

Sachant que notre objectif est de fabriquer des structures ayant une réponse plasmonique dans le visible, la gamme des dimensions doit être de 20 à 500 nm. Nous avons étudié la relation entre la force appliquée et la taille des structures indentées après nettoyage.

1-3-2 - Relation vitesse d'indentation/dimension des structures indentées

Outre la force appliquée, Adams et Sheehan ont montré que la vitesse d'indentation pouvait avoir un effet sur la dimension des structures indentées dans du PMMA. [122] Afin de quantifier ces effets, nous avons réalisé deux séries d'empreintes avec des forces allant de 0,8 à 19 μN . La première série a été indentée avec une vitesse de 0.1 $\mu\text{m/s}$ et la seconde avec une vitesse de 0.5 $\mu\text{m/s}$. Les films ont ensuite été rincés avec le mélange [MIBK :IPA][1:1] pendant 15 s avant d'être analysés par AFM. La Figure 44 montre l'évolution de la profondeur de l'empreinte après nettoyage en fonction de la force appliquée et de la vitesse d'indentation. Dans la gamme des forces appliquées il a été possible de faire varier la profondeur des nanostructures de 5 à 325 nm. On remarque que la variation de la profondeur des empreintes après nettoyage n'est pas linéaire avec l'augmentation de la force appliquée.

On remarque également que pour les vitesses d'indentation étudiées, l'effet sur la taille des empreintes est négligeable. Afin de gagner du temps lors de l'étape d'indentation du polymère, la vitesse d'indentation a été fixée à 0.5 $\mu\text{m/s}$.

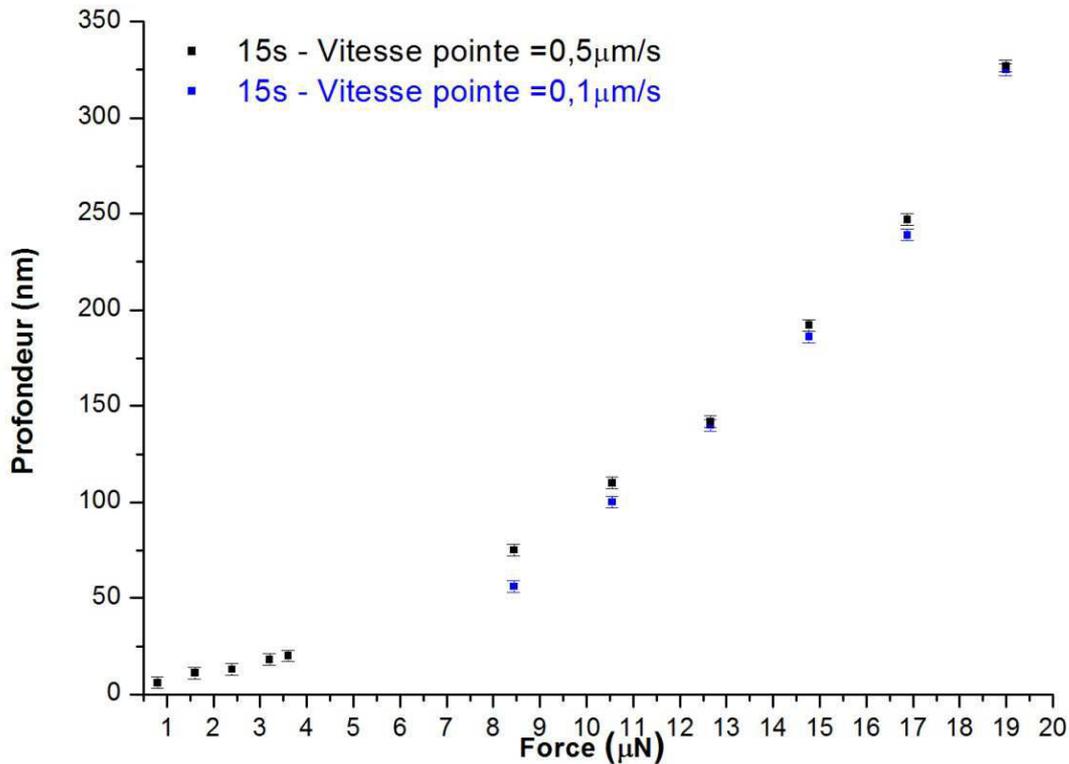


Figure 44 : Evolution de la profondeur des empreintes en fonction de la force appliquée et de la vitesse de déplacement vertical de la pointe

Il est important de noter qu'une étape de calibration de la force est nécessaire en lithographie pour chaque nouvelle pointe utilisée. Une fois le film polymère nanostructuré et rincé il peut être utilisé comme support pour le dépôt du film métallique.

1-4 - Dépôt métallique

Les dépôts d'or ont été réalisés par évaporation thermique. Cette technique fait partie des procédés de dépôt physique en phase vapeur et est généralement dédiée au dépôt de films métalliques ou d'alliages. Après avoir atteint un vide secondaire (10^{-6} mbar) dans une enceinte contenant le film polymère lithographié, la vaporisation se fait à partir d'or solide déposé dans un creuset en tungstène parcouru par un courant de haute intensité (entre 100 et 300 A) et donc chauffé par effet joule.

Les paramètres de dépôt ont été optimisés pour obtenir une rugosité de surface du film métallique qui soit la plus faible possible et pour ne pas dégrader la qualité de la structuration du film polymère générée par indentation. La vitesse de dépôt ainsi que l'épaisseur des films sont contrôlées par une microbalance à quartz. La calibration de la microbalance est effectuée en mesurant les épaisseurs des films déposées par réflectivité

des rayons X. Pour notre application, l'épaisseur du film d'or à déposer doit être choisie de manière à complètement remplir les nanostructures lithographiées dans le polymère. Contrairement aux méthodes de lithographie électronique qui permettent de structurer les motifs métalliques sur des substrats constitués d'un autre matériau (du verre ou de l'ITO) notre procédé impose le dépôt du même matériau sur les structures et les parties non structurées. [16, 73, 79-81, 83, 130, 131] Cette limitation technologique ne constitue cependant pas un handicap pour les futures applications DRES. En effet plusieurs groupes ont démontré que l'exaltation Raman était plus importante lorsque les nanostructures d'or étaient supportées par un film d'or plutôt que par un substrat de verre. [132, 133] Les auteurs attribuent l'accroissement de l'exaltation du signal Raman au couplage entre les plasmons de surface propagatifs du film d'or et les plasmons localisés des nanostructures. Afin de pouvoir comparer les propriétés des films nanostructurés les uns par rapport aux autres le dépôt a systématiquement été réalisé avec une épaisseur correspondant à la profondeur maximale des nanostructures à laquelle ont été ajoutés 30 nm. Cette épaisseur correspond à l'épaisseur de peau du métal dans laquelle le champ électromagnétique est exalté lors de l'excitation des plasmons de surface. C'est aussi avec cette épaisseur de film d'or supportant leurs nanostructures que Bryche et al. ont obtenu des facteurs d'exaltation plus importants que lorsqu'elles reposaient sur du verre. [132]

Le film d'or obtenu par évaporation thermique dans les conditions de dépôt optimisées est polycristallin. Le diagramme de diffraction obtenu sur un film épais (>300nm) présenté sur la Figure 45 montre néanmoins une orientation préférentielle (111) perpendiculaire au support en silicium.

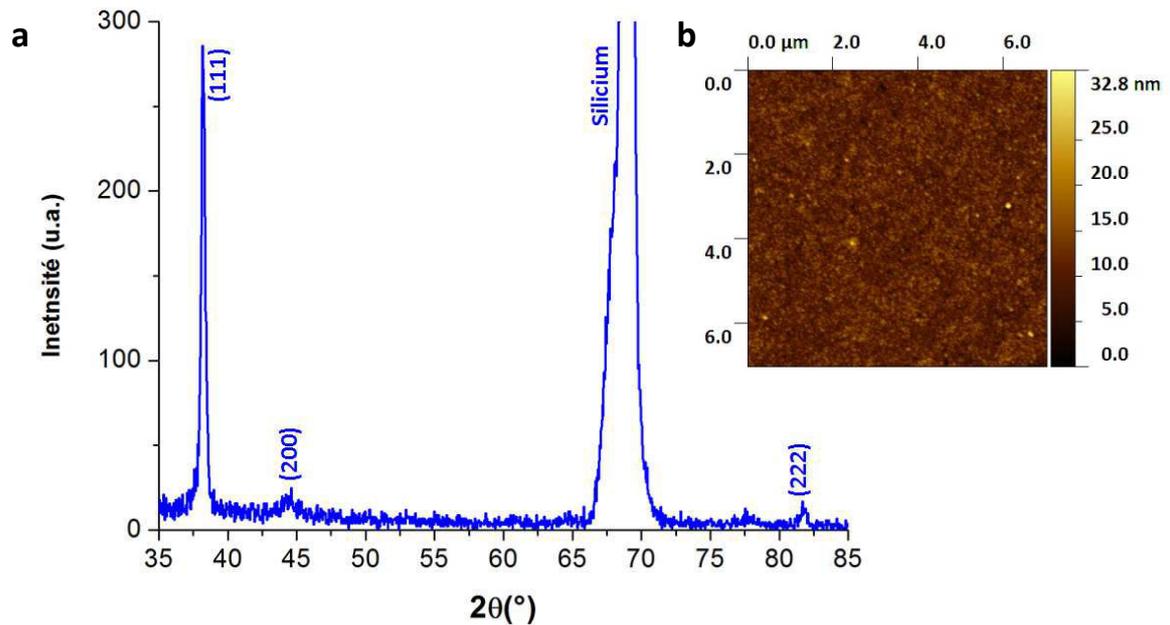


Figure 45 : (a) Diagramme de diffraction d'un film d'or épais de 300 nm (b) Image AFM de la surface du film d'or

1-5 - Transfert

Pour réaliser nos supports DRES, il est nécessaire de retirer le moule polymère et de transférer le film d'or structuré sur un substrat solide. Pour ce faire, nous nous sommes inspirés de la méthode développée par Hegner en 1993 dites du « template stripping », décrite dans le premier chapitre de ce manuscrit. [98] La méthode consiste à coller un nouveau substrat sur la partie exposée du film métallique en appliquant une résine époxy. Une fois la résine époxy réticulée il est possible de décoller le film d'or du moule de PMMA car l'adhésion entre l'or et le PMMA est faible. Afin d'éliminer les traces de PMMA ayant pu être enlevées lors du transfert, le film métallique transféré est plongé 15s dans un bain d'une solution [MIBK:IPA]. La Figure 46 montre le résultat du démoulage avec à gauche le moule et à droite le film d'or nanostructuré collée sur un substrat de silicium. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de modifier assez facilement le substrat sur lequel sera collé le film d'or structuré. Nous avons ainsi montré la possibilité de transférer le film d'or sur du verre.



Figure 46 - Photo du moule de PMMA recouvert d'or après transfert (à gauche) et du film d'or nanostructuré sur un substrat de silicium (à droite)

Afin d'étudier la qualité du transfert, nous avons mesuré par AFM les dimensions des nanostructures finales. La Figure 47 montre deux images AFM. La première image (Figure 47-a) est celle d'une nanostructure de PMMA obtenue après indentation (force = 8,4 μ N) et nettoyage et la seconde image (Figure 47-b) montre la nanostructure d'or correspondante obtenue après transfert sur silicium. Les profils de hauteur correspondants (Figure 47-c) mettent en évidence que la nanostructure d'or est plus large et plus grande que l'empreinte dans le PMMA.

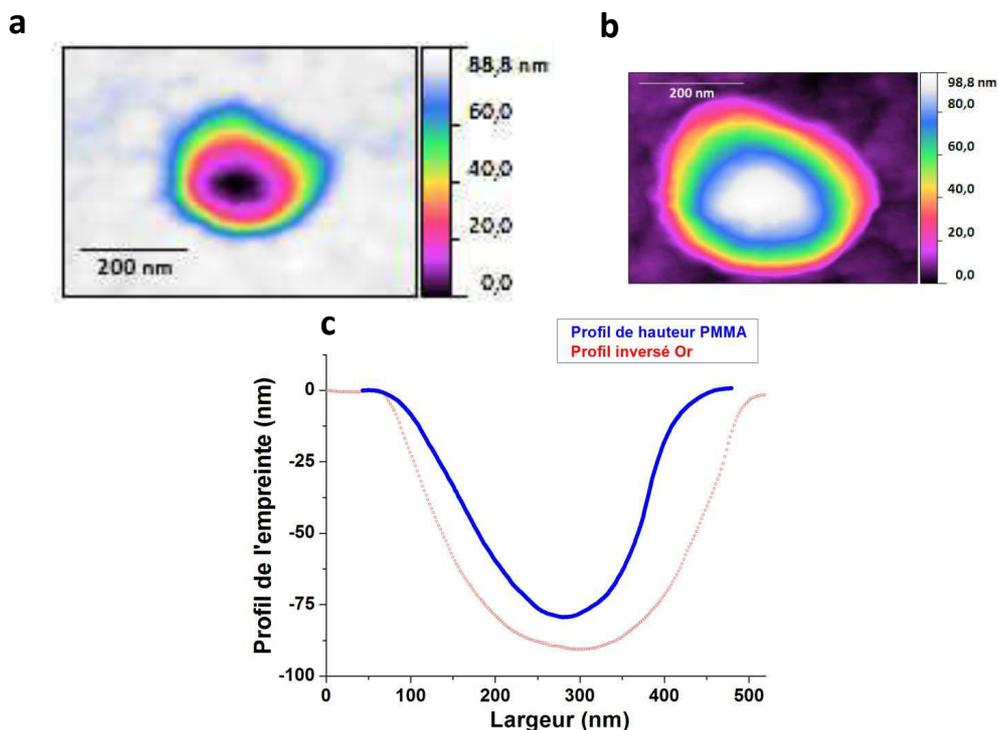


Figure 47 : Images AFM d'une empreinte dans le PMMA après nettoyage (a) et de la nanostructure d'or correspondante obtenue après transfert (b)

Afin d'évaluer cette augmentation les dimensions des empreintes dans le film polymère et des nanostructures métalliques correspondantes ont été mesurées pour différentes forces

appliquées (entre 8 et 18 μN). Comme le montre la Figure 48, les dimensions des nanostructures évoluent avec la force appliquée. En revanche, on peut remarquer sur la Figure 48-a que la différence entre le moule et la nanostructure reste constante avec la force appliquée, ce qui laisse présager que cette différence est liée à la procédure de dépôt d'or. La courbe de la Figure 48-c représente en ordonnée la hauteur et la largeur de la nanostructure d'or en fonction de la profondeur et la largeur de l'empreinte dans le polymère en abscisse. La hauteur (en noir) et la largeur (en rouge) suivent la même pente, mettant ainsi en évidence le caractère isotrope de l'augmentation des dimensions entre l'empreinte dans le polymère et la structure correspondante sur l'or. Cette augmentation peut être expliquée par l'échauffement du film de PMMA lors du dépôt métallique sous l'effet de la condensation des particules d'or.

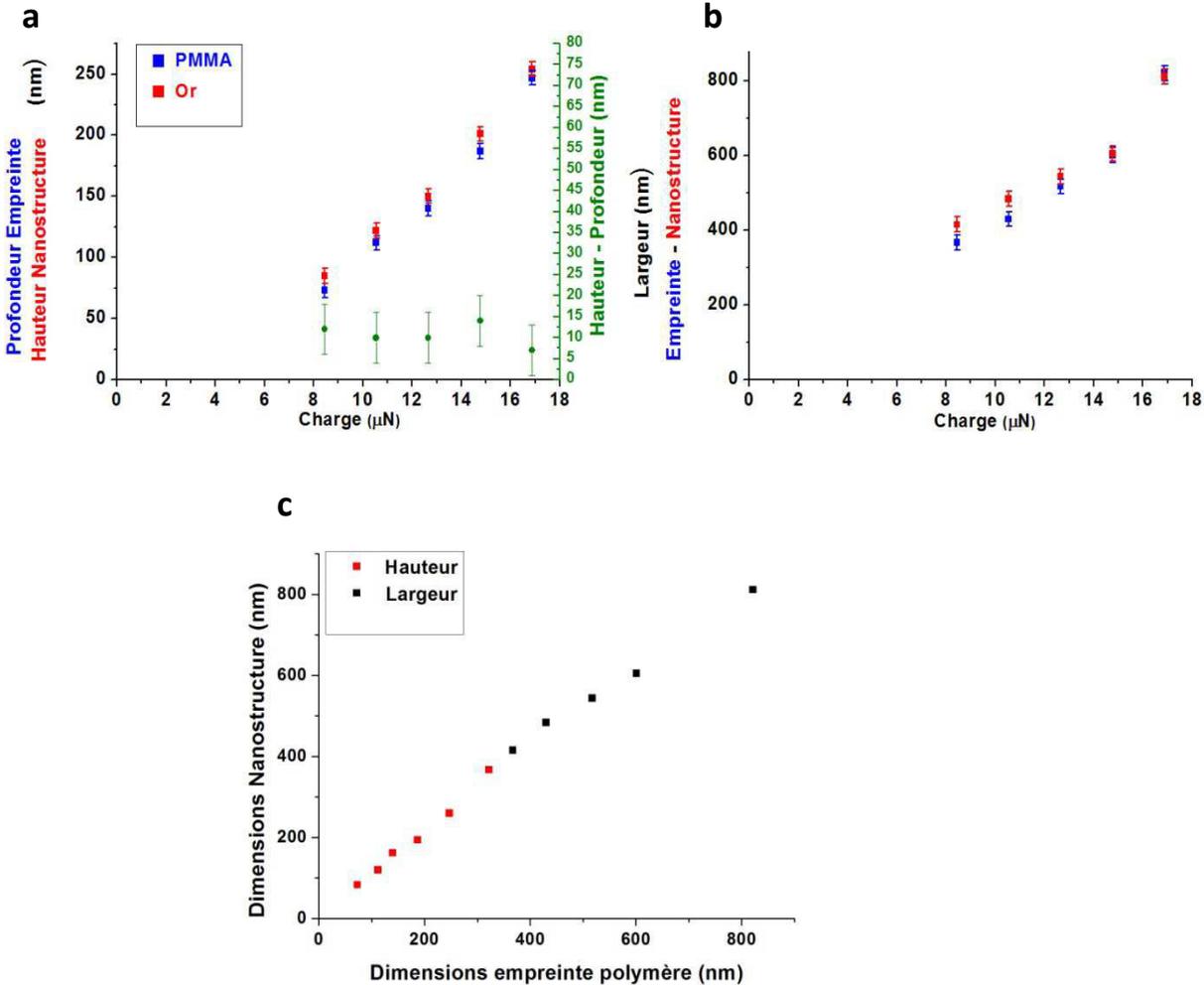


Figure 48 : Evolution des dimensions des nanostructures dans le moule de PMMA et sur les films d'or en fonction de la force appliquée

Pour expliquer ce phénomène, je souhaiterais rappeler les résultats d'autres études menées au sein de notre groupe. Nous avons étudié les propriétés des assemblages polymère-métal et notamment l'évolution de la structure de l'interface entre les deux matériaux lors du dépôt d'un film mince d'or par évaporation thermique sur des films minces de polystyrène. [134, 135] Les études menées par AFM et réflectivité des rayons X ont démontré une variation de l'organisation structurale dans un assemblage or-polymère en fonction de la température du substrat. Ainsi lorsque la température du substrat est inférieure à 24°C, la pénétration de l'or dans le matériau polymère est insignifiante. En revanche, lorsque la température augmente le polymère se ramollit et il y a pénétration de l'or.

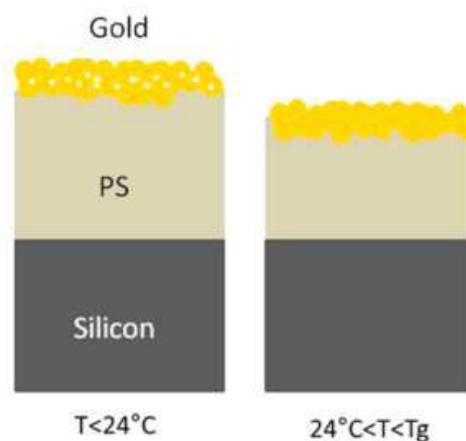


Figure 49 : Représentation schématique de l'assemblage or-polymère en fonction de la température de dépôt [134]

Dans notre procédé de nanostructuration de surface métallique le substrat n'est pas chauffé lors du dépôt de l'or et la faible rugosité de surface du film métallique est principalement contrôlée par la vitesse de dépôt. Cette vitesse de dépôt dépend du courant qui parcourt le creuset contenant le matériau à déposer. Si ce courant est suffisant, l'échauffement du creuset par effet joule provoque la vaporisation de l'or. L'augmentation du courant et donc de la température du creuset vaporise une plus grande quantité d'or et engendre une vitesse de dépôt plus importante. Les dépôts d'or sont réalisés à 0,1 nm/s. A cette vitesse la température du PMMA au cours du dépôt reste stable mais augmente avec la quantité d'or déposée. Les résultats présentés sur la Figure 47 correspondent à des films d'or de 300 nm d'épaisseur. Pour ces épaisseurs la température du substrat augmente jusqu'à 80°C. Cette valeur est certes inférieure à la température de transition vitreuse du PMMA mais elle favorise la pénétration des particules d'or dans le polymère et permet d'expliquer

l'augmentation des dimensions des nanostructures par rapport à celles du moule de PMMA. En fonction de la force appliquée, l'augmentation de la hauteur entre la nanostructure d'or et la profondeur de l'empreinte correspondante dans le PMMA (représentée en vert sur la Figure 48), est comprise entre 7 et 12 nm. Cette différence est du même ordre de grandeur que les résultats obtenus sur polystyrène.

Nous avons effectué plusieurs dépôts et plusieurs transferts à partir d'un même film polymère afin de tester la reproductibilité des structures obtenues. Comme les particules métalliques pénètrent dans le moule lors du dépôt les tailles des nanostructures et les distances les séparant augmentent avec son utilisation. Entre deux transferts les dimensions peuvent ainsi évoluer de 5 à 7%. Cette différence est moindre lorsque les nanostructures ont des dimensions plus faibles, les temps de dépôt pour les fabriquer étant plus courts.

Ainsi, la méthode de structuration de surface que nous avons développée permet de fabriquer des motifs avec des dimensions contrôlées. Elle offre l'avantage de pouvoir structurer des motifs nanométriques sur des échelles micrométriques sans utiliser de masque et de réaliser sur un même support plusieurs types d'architectures.

La Figure 50 présente une image 3D extraite à partir d'une image AFM d'une même surface d'or avec des motifs de différentes tailles (obtenus en modifiant la force appliquée).

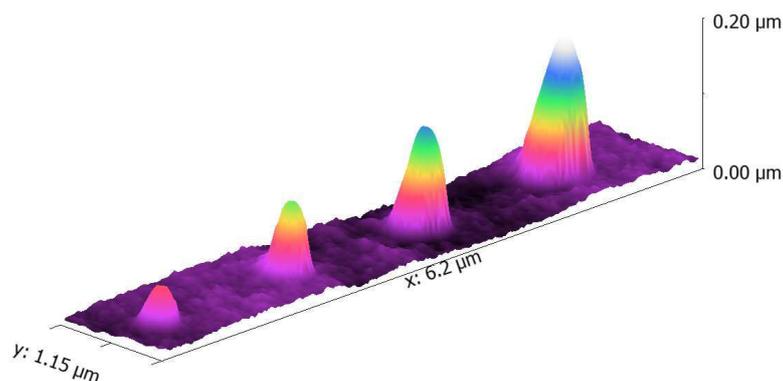


Figure 50 : Image 3D de motifs d'or nanostructurés de différentes tailles sur un même substrat

1-6 - Résolution de la méthode de lithographie

La résolution de notre méthode de nanostructuration peut être définie comme la distance minimale entre deux nanostructures que l'on peut atteindre. Cette distance est fortement dépendante des matériaux utilisés, des paramètres de lithographie (force) et de la géométrie de la pointe AFM (rayon de courbure et rapport d'aspect).

Afin d'estimer cette résolution, nous avons, pour deux pointes différentes et une profondeur fixée, réalisé des séries de deux empreintes en modifiant progressivement la distance qui les séparent. Après nettoyage dans le bain de MIBK:IPA, les profils de hauteurs (extraits à partir des images AFM) permettent de déterminer la distance minimale entre deux empreintes sans qu'il y ait recouvrement. La Figure 51 représente deux séries d'indentation avec deux empreintes séparées par des distances croissantes pour deux pointes aux rapports d'aspect différents. L'analyse des motifs (Figure 51-c) révèle clairement l'influence de la géométrie de la forme de la pointe sur la forme des nanostructures et la distance minimale entre deux motifs.

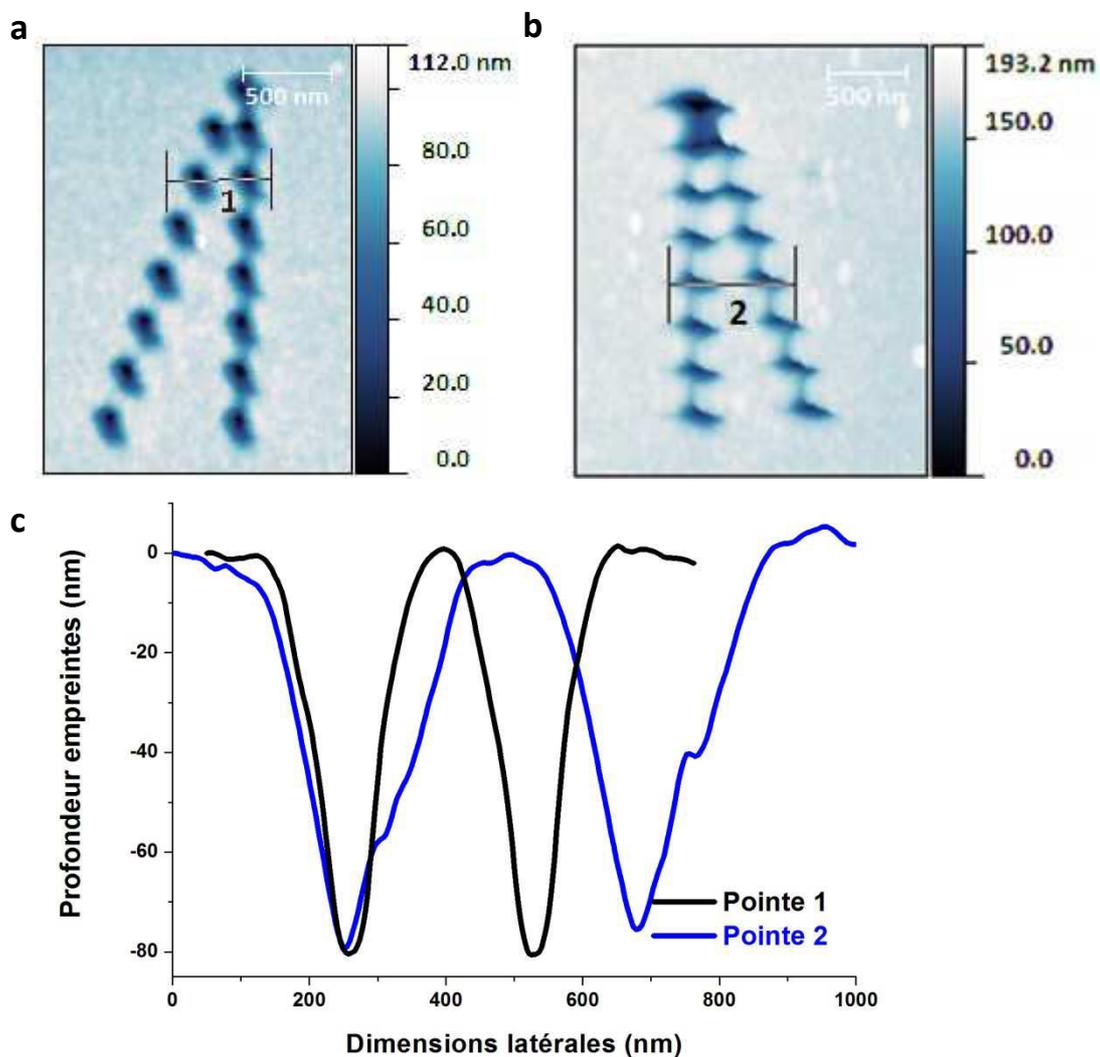


Figure 51 : Séries d'indentation réalisées avec deux pointes différentes : (a) pointe 1 (b) pointe 2 (c) profil des empreintes obtenues avec les deux pointes

Le rapport d'aspect est plus important pour la pointe 1 que pour la pointe 2. Ainsi pour une profondeur de 80 nm la résolution accessible est de 260 nm pour la pointe 1 et de 460 nm

pour la pointe 2. La diminution de la profondeur permet d'abaisser cette résolution latérale et pour des hauteurs de 6 nm la résolution atteint 90 nm (Figure 52).

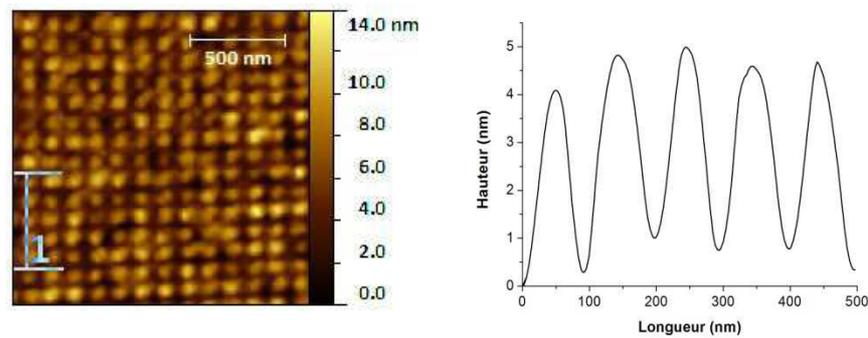


Figure 52 : Structure périodique en or

La résolution latérale est donc supérieure à celle des techniques de photolithographie ou de lithographie électronique où elle peut être inférieure à la dizaine de nanomètres mais la résolution n'est pas optimisée et elle peut être améliorée en utilisant des pointes avec des rapports d'aspect encore plus importants.

En revanche, nous allons voir qu'à l'inverse des techniques précédemment citées notre procédé offre l'avantage de pouvoir fabriquer toutes sortes de motifs.

2 - Motifs nanostructurés

La méthode de préparation a été optimisée à partir des empreintes laissées par une pointe AFM lors d'une indentation. Grâce au système closed-loop (qui offre une résolution nanométrique sur le positionnement de la pointe AFM dans les trois dimensions de l'espace), il est possible de créer de manière reproductible des formes diverses dans un film polymère et ainsi créer des architectures 3D complexes.

2-1 - Reproductibilité de motifs uniformes

La microscopie à force atomique permet d'imager la topographie de la surface de nombreux matériaux au travers de l'utilisation de différents modes d'imagerie. Pour l'un de ces modes (le mode contact), la pointe est en contact continu avec la surface. Ce mode, utilisé généralement pour faire de l'imagerie haute résolution, peut également être utilisé pour lithographier de grandes zones. [136] Dans le cadre de mon travail de thèse, nous avons

lithographié des zones carrés de 5 μm de côté. Le contrôle des géométries est assuré grâce à la précision du scanner AFM associé au système closed-loop dans les 3 directions (déplacement latéral et contrôle de la force). Afin de vérifier la précision des hauteurs des structures et la reproductibilité des motifs, nous avons répété sur un même support quatre fois le même motif carré en appliquant deux forces différentes. Les carrés indentés dans le film présentent donc deux profondeurs différentes (Figure 53-a). Comme le montrent les profils de hauteurs (Figure 53-c) après un nettoyage de 15 s dans le bain [MIBK:IPA] les profondeurs obtenues sur le film polymère, 11 et 17 nm, sont identiques d'un motif à l'autre. Après transfert, la rugosité de la surface du film entre les carrés est identique à celle des carrés ($R_a = 1,4 \text{ nm}$). Le support est nanostructuré avec 5 plots de 5 μm de côté et 11 et 17 nm de hauteur (Figure 53-b). Pour de faibles profondeurs dans le moule et de faibles épaisseurs d'or déposées, on remarque une très bonne correspondance entre les profondeurs indentées et les hauteurs des structures obtenues après transfert. Ce résultat peut sembler en désaccord avec la discussion du paragraphe 1-5 mais pour ces dimensions les temps de dépôts sont plus courts et la pénétration de l'or dans le PMMA est moindre. Le temps de dépôt est dans ce cas très court (de l'ordre de 2 min 30 s) et l'or pénètre peu dans le polymère.

Compte tenu des dimensions micrométriques dans le plan et de la précision des hauteurs perpendiculaires au plan de l'échantillon, ce type d'échantillon a été utilisé pour étalonner (calibrer) une technique d'analyse optique par interférométrie. Le détail de cette étude est décrit dans une publication de 2015. [137]

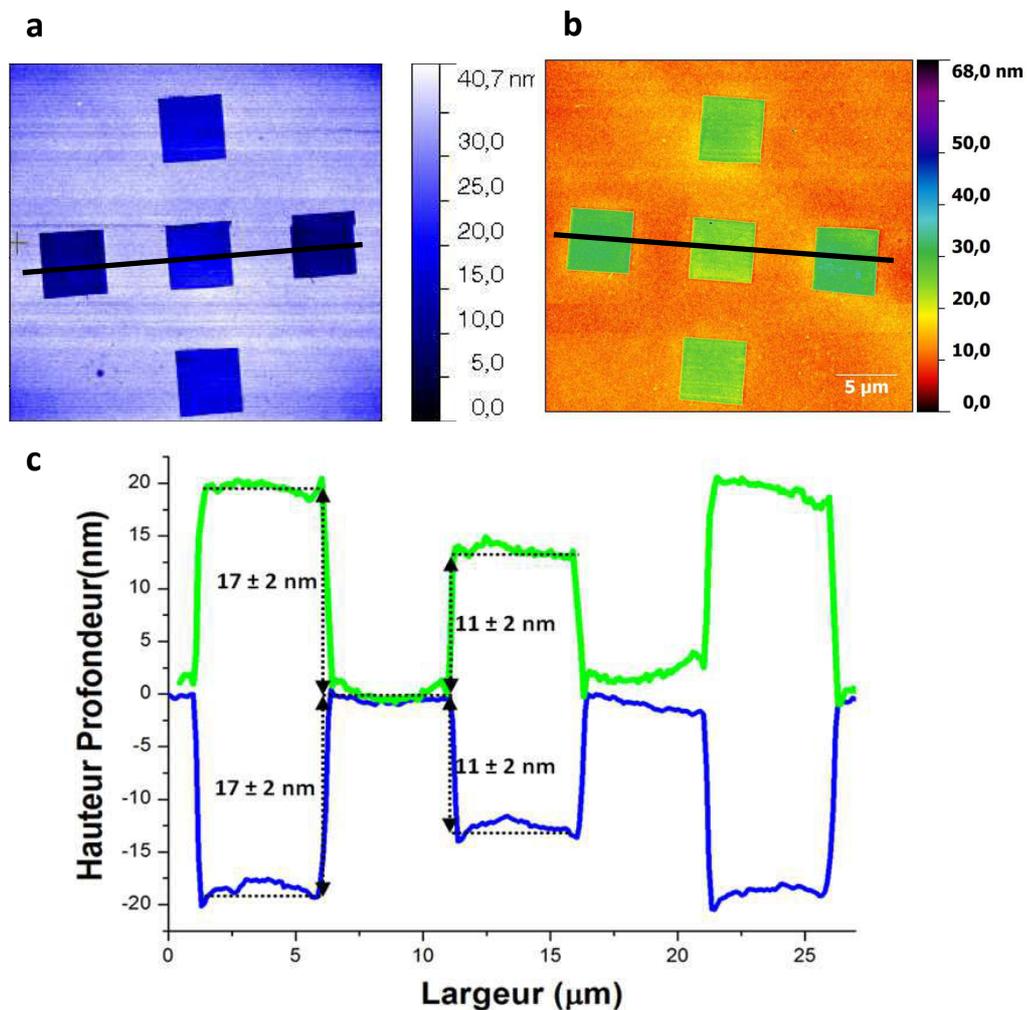


Figure 53 : Images AFM de motifs carré de 5 μm de coté dans le moule de PMMA (a) sur le film d'or en vert (b) et les profils de hauteur extraits de ces images (c)

2-2 - Motifs à géométrie complexe

Notre procédé permet d'obtenir des architectures plus complexes notamment en utilisant un logiciel de nanolithographie. Comme sur la plupart des appareillages AFM commerciaux, notre appareillage, est équipé d'un logiciel permettant de vectoriser n'importe quelle structure 2D (lignes, courbes ou cercles). Chaque point peut être associé à une vitesse de déplacement latérale de la pointe et une force appliquée. La Figure 54 présente quelques exemples des structures métalliques d'or que nous avons fabriquées grâce à notre procédé.

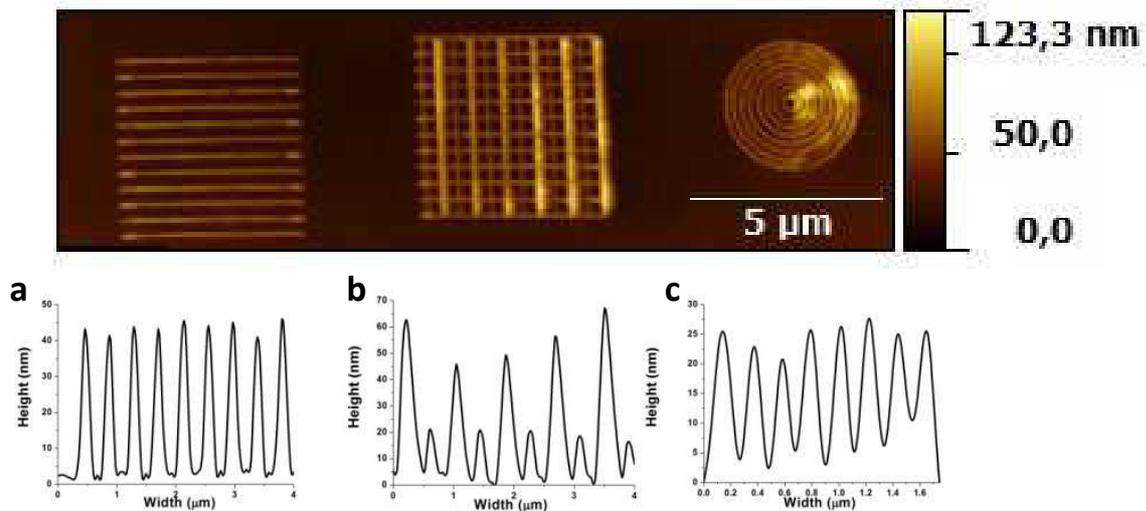


Figure 54 : Images AFM de nanostructures complexes nanofabriquées grâce au procédé développé (brevet 2014 [108]) et profils des nanostructures obtenues

Les profils de hauteur extraits à partir des images montrent la régularité des dimensions des nanostructures fabriquées. Les lignes de la Figure 54-a ont été réalisées en appliquant une force de $5 \mu\text{N}$ avec une vitesse de déplacement de la pointe de $0,5 \mu\text{m/s}$ ce qui conduit à des largeurs 300 nm et des hauteurs de 40 nm identiques d'une ligne à l'autre. Si on ajoute une deuxième série de lignes perpendiculaires à la précédente en augmentant la force appliquée jusqu'à $6 \mu\text{N}$, la structure obtenue est un réseau dont le profil suivant un axe horizontal met en évidence des différences de hauteur et de largeur des lignes formées.

L'utilisation de l'AFM permet également de lithographier des courbes. La difficulté pour former des cercles, mais c'est également le cas pour les carrés, les rectangles ou tout autre figure avec un point de départ confondu avec le point d'arrivée, réside justement dans le positionnement de la pointe qui doit à la fin de son mouvement revenir sur sa position initiale. Cette difficulté est levée avec l'utilisation d'un système closed-loop. La Figure 54-c montre des cercles concentriques fabriqués avec une force appliquée constante de $3 \mu\text{N}$.

3 - Réseau de nanostructures : application DRES

L'enjeu majeur pour la DRES est la reproductibilité du signal sur un même substrat. Comme l'exaltation dans la spectroscopie DRES est proportionnelle au champ électrique local à la puissance 4 (Chapitre 1 Paragraphe 2-1) il est crucial de développer des systèmes de

nanostructures aux dimensions contrôlées. Bien que des exaltations importantes aient été obtenues avec des réseaux de nanostructures apériodiques les techniques lithographiques pour la fabrication de substrats DRES s'attachent à fabriquer des nanostructures en réseaux périodiques afin d'éviter les fluctuations du signal. [76] Comme le montre la Figure 55, qui représente une vue en 3D d'un échantillon en or, il est possible avec notre méthode de fabriquer sur un même substrat des nanostructures en réseau avec des dimensions et des périodicités contrôlées.

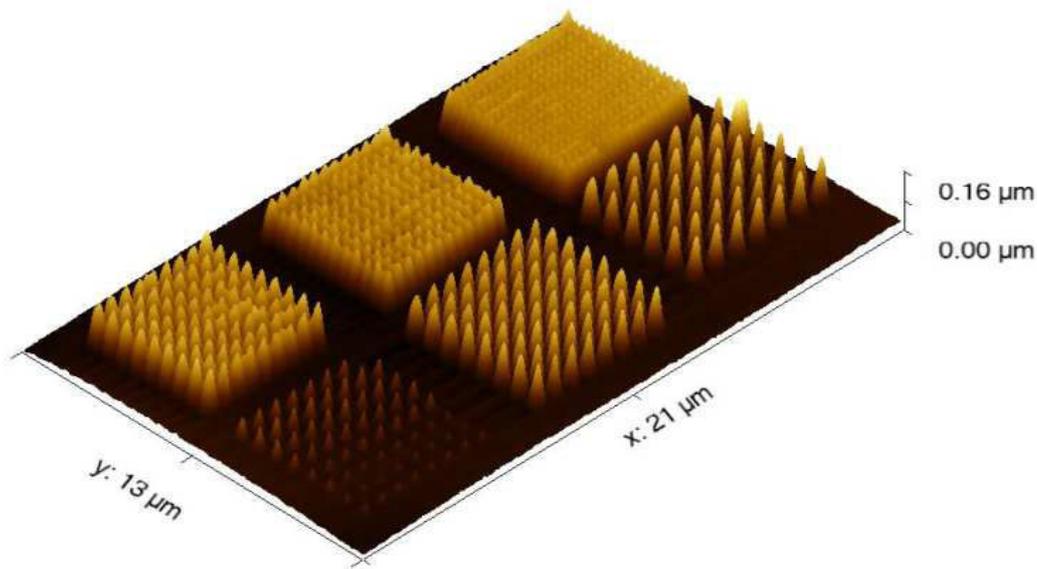


Figure 55 : Vue en 3D d'un substrat avec plusieurs réseaux de nanostructures

Nous avons testé les potentialités DRES de surfaces d'or lithographiés avec notre procédé en les plongeant dans une solution de cristal violet (CV) diluée à 10^{-6} M dans l'eau. Comme il s'adsorbe efficacement sur l'or et l'argent le CV est un colorant largement utilisé dans les expériences DRES et plus particulièrement pour vérifier l'effet d'exaltation. [6, 138] C'est aussi avec cette molécule que Kneipp et al. ont obtenu le spectre vibrationnel de la molécule unique. [53] Le spectre d'absorption d'une solution de CV dans le visible (Figure 56) montre un maximum d'absorption à 590 nm. Dès lors que la longueur d'onde excitatrice utilisée pour nos mesure (647 nm) est dans la bande d'absorption de la molécule sondée cela confère à cette molécule une propriété particulière en spectroscopie Raman : elle est considérée comme résonante.

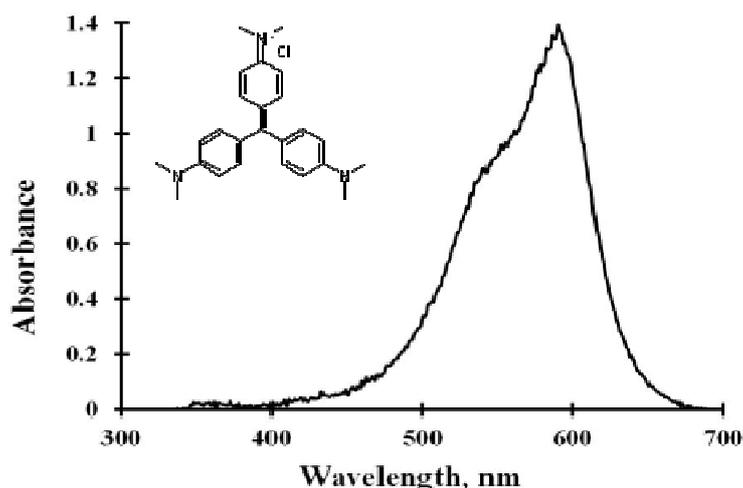


Figure 56 : Spectre d'absorption du Cristal Violet

Dans le cas particulier de la diffusion Raman, l'effet de résonance intervient lorsque la longueur d'onde de la radiation excitatrice est proche d'une transition électronique de la molécule étudiée. En pré-résonance le niveau virtuel dans le processus Raman se situe en-dessous de l'état électronique et il peut même être assimilé à l'état excité en résonance (Figure 57). Ces phénomènes entraînent une augmentation de l'efficacité de diffusion et une exaltation très importante des intensités des modes de vibrations de la molécule impliqués dans la transition électronique.

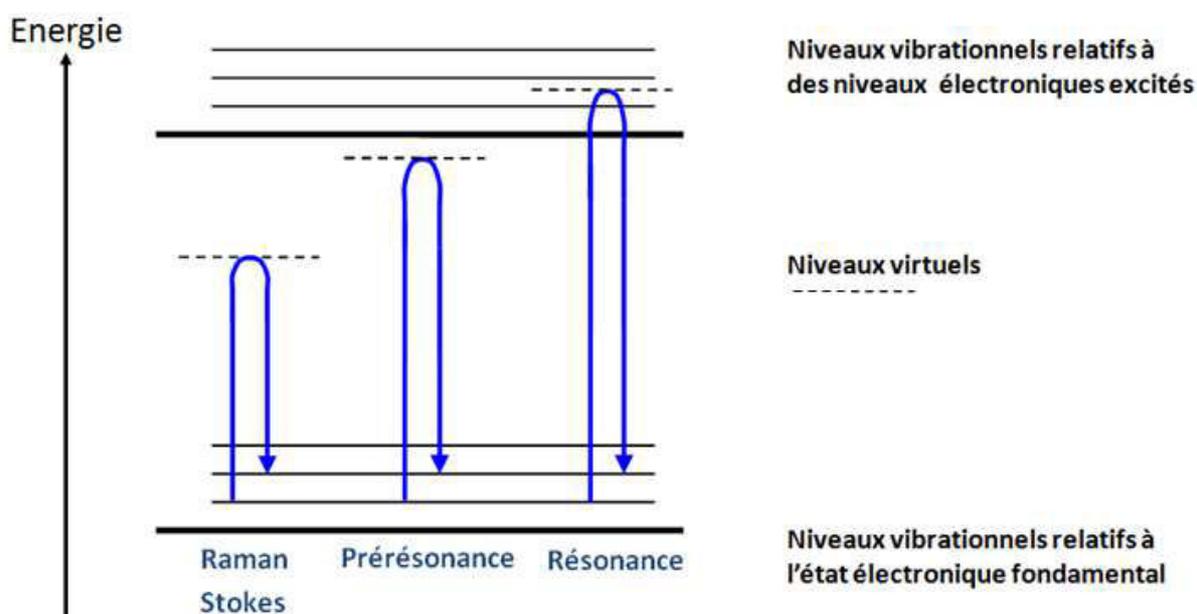


Figure 57 - Schéma des niveaux énergétiques d'excitation et de désexcitation dans le cas de la diffusion Raman résonante Stokes

Après immersion pendant 12 heures dans la solution contenant les molécules sondes, les surfaces sont laissées à l'air pendant 15 min avant d'effectuer les analyses par micro-

spectrométrie Raman. Nous avons mesuré le signal Raman sur les nanostructures pour une longueur d'onde excitatrice de 647 nm en intégrant l'intensité sur 20 s à une puissance de 10 mW. Afin de mesurer l'exaltation créée par nos nanostructures nous avons comparé ce signal avec celui obtenu sur les surfaces d'or lisses (rugosités égales à 1,5 nm) autour des motifs nanostructurés. A titre d'exemple les spectres Raman obtenus sur un réseau de nanostructures d'or et sur une surface lisse sont présentées sur la Figure 58.

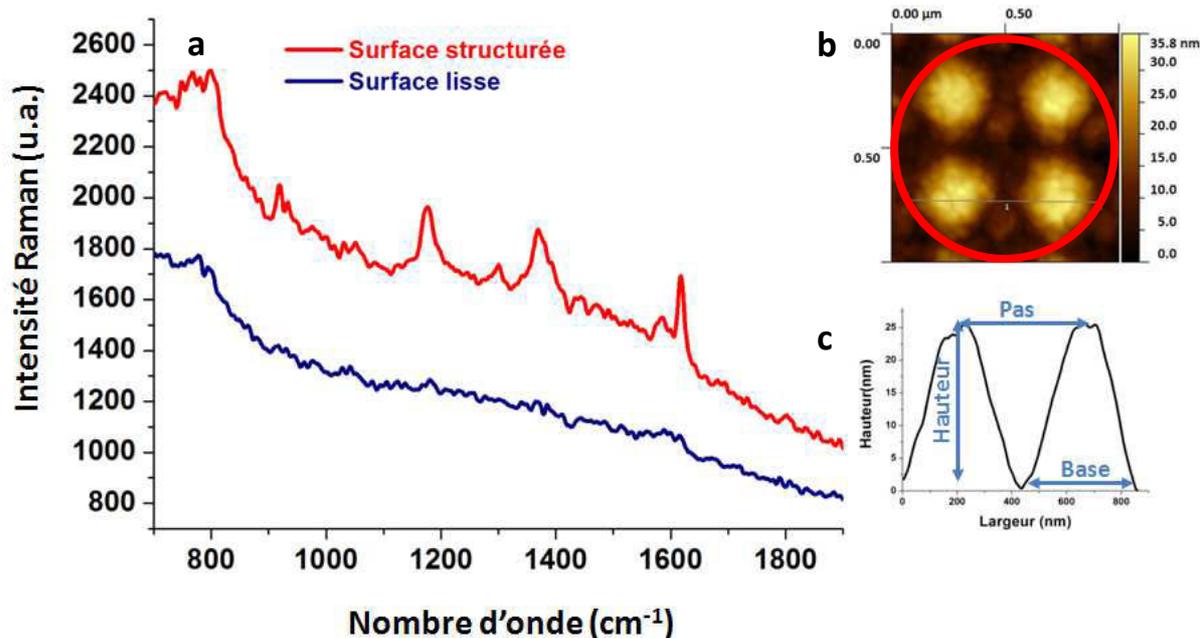


Figure 58 – Spectres Raman (a) enregistrés sur la surface nanostructurée, image AFM des structures (b) et profil de hauteur associé (c) Le cercle rouge sur l'image AFM correspond à la taille du spot laser pour l'objectif utilisé (x100)

Le spectre mesuré sur la surface nanostructurée de la Figure 58 présente les pics caractéristiques du cristal violet alors qu'aucun pic n'est observé sur le spectre mesuré dans les mêmes conditions sur la surface lisse. Le tableau 1 décrit les modes de vibration du cristal violet correspondants aux pics observés sur le spectre expérimental. [139]

Attribution	Nombre d'onde expérimental en cm ⁻¹
Elongation antisymétrique dans le plan C-H, C-Aromatique	1175
Déformation antisymétrique hors du plan Aromatique-H	799
Elongation antisymétrique Aromatique-C-Aromatique, C-N	1367
Respiration aromatique	917

Tableau 1 : Attribution des modes de vibration du cristal violet

Afin de démontrer que la géométrie des motifs nanostructurés influe sur l'exaltation du signal Raman, nous avons testé plusieurs réseaux. La première étude a porté sur des structures périodiques avec des tailles de base et de hauteur ainsi que le pas du réseau différents (Figure 58).

Nous avons estimé l'exaltation du signal en calculant le facteur d'exaltation analytique (AEF) défini par Le Ru et al. [140]

$$AEF = \frac{I_{DRES}/C_{DRES}}{I_{RS}/C_{RS}}$$

avec

I_{DRES} : l'intensité Raman dans les conditions d'exaltation, ici lorsque la mesure est effectuée sur les nanostructures,

C_{DRES} : la concentration de la molécule cible dans les conditions de mesure DRES, ici 10^{-6} M,

I_{RS} : l'intensité Raman dans les conditions de mesure classiques,

C_{RS} : la concentration de la molécule cible dans les conditions de mesure classiques, ici 10^{-2} M.

Afin d'obtenir I_{RS}/C_{RS} nous avons mesuré l'intensité Raman d'une solution de 10^{-2} M dans les mêmes conditions d'excitation : 647 nm, 10 mW, intégration du signal sur 20 s.

Enfin, afin de tenir compte de l'augmentation de la surface spécifique due à la structuration nous avons pondéré l'intensité intégrée par un facteur de correction pour chaque nanostructure. Celui-ci est calculé à partir d'une image AFM de $1\mu\text{m}^2$ et représente le rapport entre la surface spécifique et la surface projetée.

La Figure 59 représente l'évolution du facteur d'exaltation en fonction de la dimension de la base.

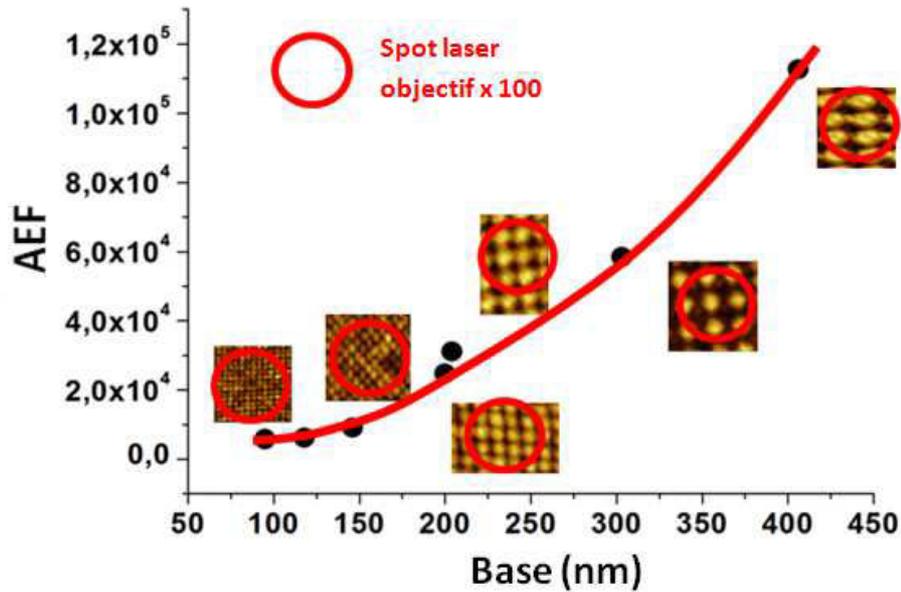


Figure 59 - Evolution du facteur d'exaltation en fonction de la taille de la base des nanostructures

Cette évolution confirme la dépendance de l'exaltation Raman avec les paramètres géométriques des structures. La courbe semble montrer qu'une augmentation de la base des nanostructures conduit à augmenter le signal DRES. Toutefois cette représentation ne tient pas compte des autres paramètres géométriques tels que la hauteur ou le pas du réseau qui conditionne la distance la plus proche entre deux nanostructures. Pour d'autres géométries, comme les disques ou les bâtonnets, il a été démontré que ces trois paramètres jouaient sur la fréquence de résonance et sur l'exaltation Raman. [141]

Dans le prochain chapitre nous explorerons plus précisément les propriétés d'exaltation optique des nanostructures en fonction de leurs caractéristiques géométriques et présenterons les résultats expérimentaux obtenus en Raman non résonant.

Conclusion et perspectives

Les potentialités de la technique de nanofabrication que nous avons développée ont été démontrées dans ce chapitre au travers de la réalisation de nanostructures en or. La calibration des différentes étapes du procédé permet une reproductibilité de la géométrie et de la taille des motifs nanostructurés sans utilisation de masque ou de salle blanche.

Notre procédé permet également, via l'utilisation de la pulvérisation cathodique, de déposer non seulement des métaux mais également des oxydes ou des semi-conducteurs. Nous avons ainsi pu appliquer notre procédé avec d'autres matériaux en utilisant les moules de PMMA nanolithographiés pour nanostructurer des films d'oxyde de titane TiO_2 et d'aluminium. Cet avantage ouvre le champ des applications possibles de notre procédé dans l'élaboration de substrats à propriétés spécifiques.

Les développements futurs s'attacheront à rigidifier le moule tout en conservant la résolution de lithographie et la qualité du transfert vers d'autres supports.

Bien que la résolution verticale de notre procédé soit excellente, les résolutions latérales atteignables restent supérieures à celles des techniques classiques de lithographie. Différentes pistes existent pour améliorer cette résolution, notamment en utilisant des pointes avec des rapports d'aspect plus importants. Vis à vis des techniques classiques notre méthode présente l'avantage de pouvoir lithographier sur un même substrat des structures avec des formes et des tailles différentes. Nous avons montré que cette possibilité peut être mise en valeur dans l'étude de l'influence de la géométrie des nanostructures sur les effets DRES qui va être présentée en détail dans la suite du manuscrit.

**Chapitre 3 : Etude des propriétés
optiques en champ proche et champ
lointain : Etudes expérimentales et
simulation numérique**

Introduction

Depuis la première observation de la diffusion Raman exaltée de surface, les équipes de recherche s'intéressent à mieux comprendre ce phénomène et développent des stratégies innovantes de fabrication de nanostructures afin de moduler la fréquence de résonance plasmon et de produire de façon déterministe de fortes exaltations du champ électrique.

Dans le domaine de la microélectronique, la recherche permanente de miniaturisation des composants électroniques a participé au développement de techniques de fabrication de plus en plus performantes qui ont permis d'atteindre des résolutions nanométriques. La possibilité d'accéder à ces dimensions de structuration a ouvert de nouveaux champs d'investigation dans différents domaines d'application non seulement en électronique ou en optique mais également en biologie ou en médecine.

Dans le domaine de la plasmonique, l'accès à ces technologies a facilité la création de nanoobjets sur des surfaces avec des géométries variées comme les nanobâtonnets, les étoiles, les triangles ou les croissants pour n'en citer que quelques-unes. La caractérisation des propriétés optiques de ces nano-objets peut être réalisée suivant deux approches : des mesures en champ lointain (diffusion, extinction ou absorption) ou des mesures en champ proche (amplitude et distribution du champ électrique local exalté). [47, 92, 142, 143]

D'un point de vue physique les caractérisations en champ proche sondent la capacité de l'objet à convertir la lumière incidente en champ électrique local alors que les mesures en champ lointain indiquent comment la particule absorbe la lumière et la convertit en onde radiative. [144] En champ lointain, la méthode de caractérisation la plus utilisée est la spectroscopie d'extinction. Cette mesure, réalisée en transmission, nécessite un substrat transparent ou un film suffisamment fin sur lequel repose les surfaces nanostructurées. Dans notre cas la présence de colle entre le support et le film nanostructuré empêche d'utiliser cette méthode.

Afin d'étudier l'influence des paramètres géométriques des architectures nanométriques sur le confinement de champ électromagnétique au voisinage des nanostructures et d'identifier les zones de forte exaltation électromagnétique, les points chauds, nous avons caractérisé expérimentalement nos échantillons par microscopie de photoémission d'électrons. Ces travaux ont été complétés par des calculs numériques du champ local par éléments finis.

1 - Etudes du confinement localisé du champ électromagnétique

1-1 - Etudes expérimentales par microscopie par photoémission d'électrons

Afin de localiser expérimentalement les points chauds sur nos structures, nous avons imagé des réseaux périodiques par microscopie de photoémission d'électrons (ou PEEM en anglais pour Photoemission Electron Microscopy). Les études ont été réalisées au CEA-Iramis en collaboration avec Ludovic Douillard. [145-147]

Le principe de la technique PEEM est basé sur l'effet photoélectrique, phénomène découvert pour la première fois par A.Becquerel (1839) et étudié par H. Hertz en 1887. Lorsqu'un électron du matériau absorbe un photon et que son énergie est supérieure à la somme de l'énergie de liaison et du travail de sortie du matériau il est éjecté dans le vide. Là où les techniques de spectroscopies photoélectroniques (photoémission par rayons X ou Ultra-violet) détectent les électrons photoémis en fonction de leurs énergies et de leurs angles d'émission, la microscopie de photoémission image la distribution spatiale des photoélectrons via un détecteur CCD (Figure 60). Sur une image PEEM le niveau de signal est proportionnel à l'émission électronique provenant du point considéré.

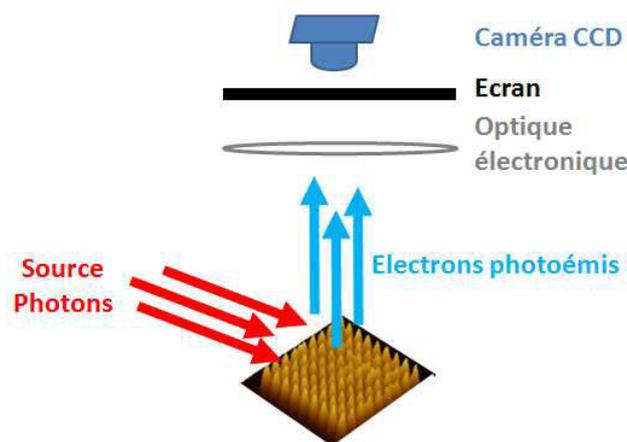


Figure 60 : Schéma de principe du PEEM

L'intérêt de cette technique pour la caractérisation de nos surfaces d'or nanostructurées réside dans le fait que le phénomène de photoémission est exalté en présence d'une excitation de plasmons de surface. [148, 149] Douillard et al. ont ainsi démontré, à travers l'étude de réseaux de disques d'or de différentes diamètres, qu'il y avait un lien physique

entre les fréquences de résonance mesurées par spectroscopie d'extinction optique et par photoémission d'électrons. [145] Les auteurs ont comparé les fréquences de résonance plasmon de différents réseaux obtenues à partir des spectres d'extinction et de mesures PEEM. La Figure 61 montre les similitudes entre les spectres d'extinction des réseaux et l'évolution du signal PEEM correspondant en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident. Les décalages observés sur les positions des maxima des pics ont été attribués au fait que le phénomène d'extinction provient essentiellement de la diffusion des disques alors que le signal PEEM correspond à un signal d'absorption à proximité immédiate de la surface métallique.

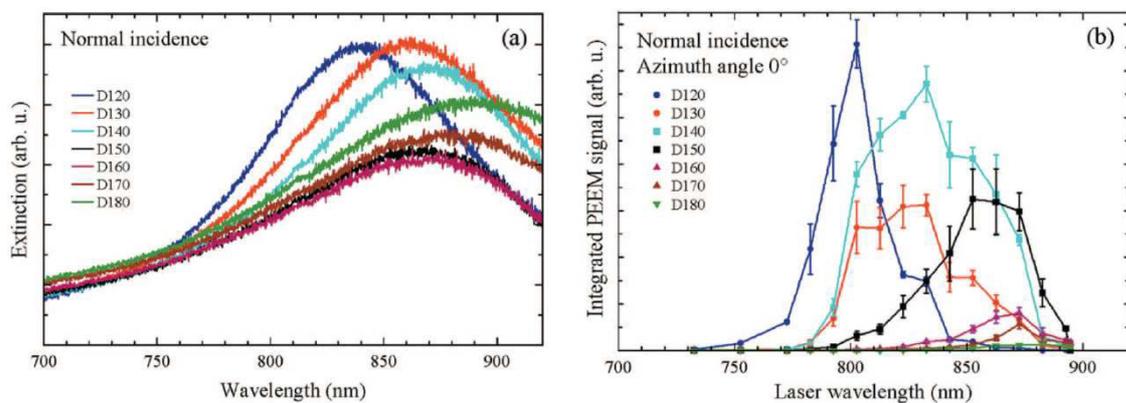


Figure 61 : Dépendance spectrale des réseaux de disques d'or en fonction du diamètre des disques mesurée par (a) spectroscopie d'extinction (b) et microscopie PEEM[145]

Comme pour les modes d'excitation décrits dans le premier chapitre, différentes voies de désexcitation des plasmons de surface sont possibles. Il faut distinguer un mode de désexcitation radiatif, qui correspond à la diffusion d'un photon de même énergie que le photon incident, et des modes de désexcitations non radiatifs. D'un point de vue physique, la durée de vie du plasmon, de l'ordre de quelques femtosecondes, est limitée par les collisions avec les défauts du cristal, les impuretés et les phonons. Il y a alors décohérence de l'oscillation collective du nuage d'électrons sous forme d'excitations individuelles d'électrons de conduction et de paires électron-trou (Figure 62) avec possibilité d'émission d'électrons chauds dans le vide.

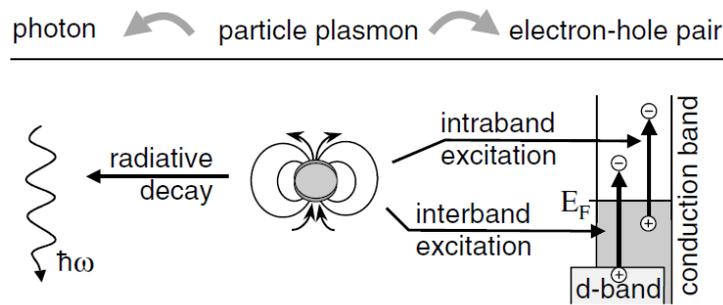


Figure 62 : Représentation schématique des désexcitations des plasmons sur une particule de métal noble : radiative à gauche et non radiative à droite[150]

La désexcitation non radiative d'un plasmon de surface peut se manifester par une émission d'électrons. Ce processus correspond à une cascade d'absorption de photons dans les zones de forte exaltation électromagnétique engendrée par l'excitation des plasmons. Les effets photoélectriques peuvent être linéaires ou non linéaires. Un processus de photoémission linéaire nécessite l'emploi de photons de grande énergie (supérieure au travail de sortie du matériau). Dans le cas d'un métal noble tel que l'or les résonances plasmons de surface sont situées dans la plage visible – proche infrarouge, soit 380 nm (3,26 eV) - 1400 nm (0,885 eV). [145] A ces longueurs d'onde, un effet photoélectrique linéaire ne pourra pas être observé pour les métaux nobles comme l'or puisque dans ce cas le travail de sortie du matériau est trop important (entre 4,6 et 5,1 eV pour l'or amorphe) au regard des énergies des photons excitateurs. En revanche, en régime ultrabref, lorsque la source laser excitatrice délivre des impulsions ultrarapides (femto- voire pico-seconde), une adsorption non linéaire de plusieurs photons est alors possible dans le visible et le proche infrarouge et le phénomène de photoémission non linéaire devient mesurable. Pour des photons incidents résonants avec la fréquence plasmon, l'exaltation du champ électrique local se traduit par une augmentation du rendement de photoémission.

Pour une nanostructure d'or supportant des plasmons de surface l'image PEEM permet d'accéder à deux informations :

- la localisation des zones de forte exaltation du champ électromagnétique local ou points chauds
- les caractéristiques spectrales de la résonance (longueur d'onde de la résonance plasmon) via la variation du rendement de photoémission avec la longueur d'onde du faisceau incident. [145]

1-1-1 - Cartographie de points chauds

Nous avons réalisé des structures d'or périodiques sur des carrés de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. La Figure 63 montre l'image AFM et deux images PEEM d'un réseau de structures. Comme cela est montré sur l'image AFM de la Figure 63-a ces structures ne sont pas symétriques : la dimension de la nanostructure suivant selon l'axe vertical, la longueur, égale à $720 \pm 20 \text{ nm}$, est plus grande que la distance suivant l'axe horizontal, la largeur, égale elle à $600 \pm 20 \text{ nm}$. Cette différence est liée à la géométrie de la pointe qui laisse une empreinte non symétrique lors de l'indentation. De ce fait, bien que le déplacement du scanner soit contrôlé par un système d'asservissement (closed-loop), l'espacement entre les nanostructures n'est pas identique selon les directions horizontale et verticale. Les motifs sont séparés dans le sens de la largeur par une distance comprise entre 25 et 90 nm alors qu'ils sont en contact selon l'autre direction. Nous avons étudié la photoémission électronique de nos structures sous irradiation à 541 nm avec deux polarisations différentes. La puissance nominale du laser est de $200 \text{ MW}/\text{cm}^2$. Sur la Figure 63-b est représentée l'image PEEM observée avec une irradiation incidente polarisée suivant l'axe horizontal et sur la Figure 63-c l'image PEEM enregistrée avec la polarisation incidente selon l'axe vertical.

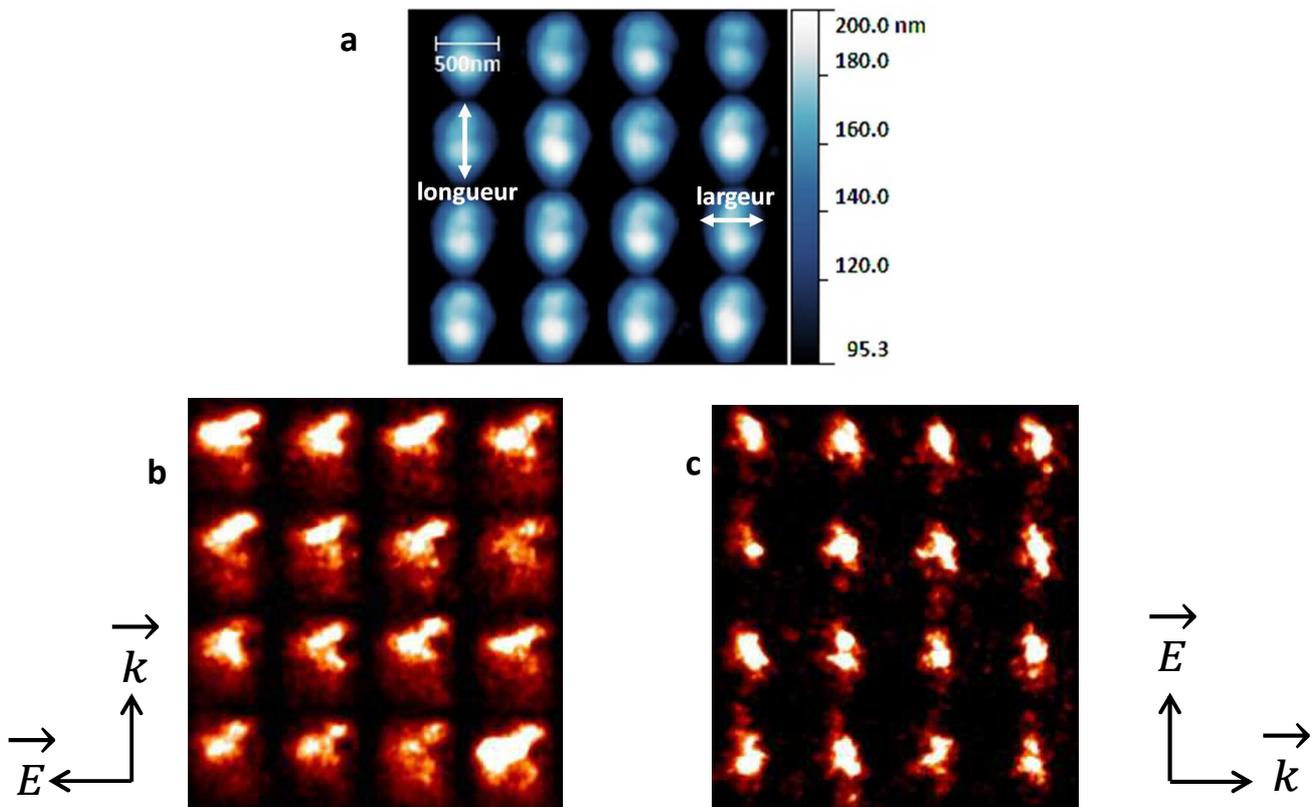


Figure 63 : Image AFM (a) d'un réseau nanostructuré et images PEEM à 541 nm pour une polarisation horizontale (b) et verticale (c)

Les images PEEM ont été traitées en soustrayant le bruit de fond (image sans signal) et en appliquant un étirement d'histogramme identique de type logarithmique afin de mieux visualiser le contraste entre les zones de forte exaltation du signal et les zones où il n'y en a pas.

Contrairement à ce qui a été observé avec d'autres systèmes (colloïdes ou surfaces structurées) la localisation des points chauds ne se situe pas dans l'espace confiné entre les motifs mais bien sur les structures elles-mêmes et ceci quelle que soit la polarisation.

L'intensité du signal de photoémission pour une même zone est différente en fonction de la polarisation incidente. Les images PEEM montrent une plus forte exaltation lorsque le vecteur d'onde est parallèle à l'axe vertical c'est à dire lorsque l'espacement entre les structures est plus faible. Ce résultat confirmerait donc la tendance généralement constatée dans la littérature qui décrit un accroissement de l'exaltation du champ électrique (et du signal Raman) lorsque l'espacement entre les structures diminue.

Afin de mieux comprendre l'origine de la localisation des points chauds sur nos structures, nous avons imagé les motifs structurés en haute résolution par AFM. La Figure 64 montre un exemple d'une image de topographie et de phase enregistrées par AFM (obtenue en mode contact-intermittent). L'image de phase est sensible à la variation d'interaction (dureté, adhésion) entre la pointe et la surface sondée. Elle permet d'identifier les différents matériaux constituant la surface. Dans notre cas elle met en évidence une autre échelle d'organisation sur la structure elle-même. La surface n'est pas lisse mais constituée de nanoparticules (avec des tailles comprises entre 3 et 10 nm) agglomérées les unes aux autres et séparées par des interstices et ceci quel que soit le motif considéré.

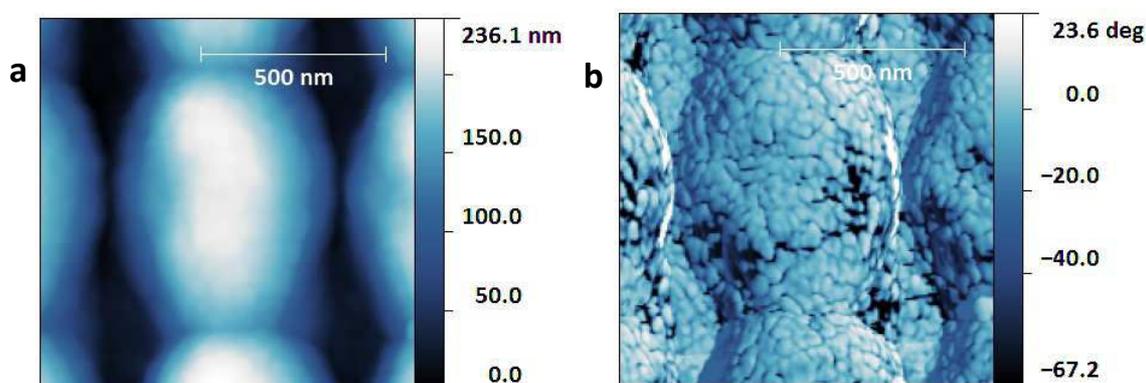


Figure 64 : Images AFM d'une nanostructure enregistrée en mode contact intermittent (a) image topographique, (b) image de phase

1-1-2 - Dépendance spectrale

Le signal PEEM est proportionnel au facteur d'exaltation du champ électrique local généré au voisinage immédiat de la surface lors de l'irradiation par des photons. Comme cela a été décrit dans le premier chapitre la fréquence de résonance plasmon d'une surface métallique est dépendante de l'arrangement et de la taille des motifs qui forment les nanostructures. L'exaltation du champ électrique étant une des conséquences de l'excitation de ces plasmons, elle sera également dépendante de la longueur d'onde excitatrice illuminant les nanostructures métalliques.

Nous avons fabriqué deux séries d'échantillons constitués d'arrangements périodiques carrés en modifiant l'espacement entre les nanostructures ceci afin de mettre en évidence l'influence de ce paramètre géométrique sur la dépendance du signal PEEM (spectre et niveau de signal).

La première série a été fabriquée à partir des motifs précédents (700 nm de longueur et 620 nm de largeur). La seconde série d'échantillons a été fabriquée en appliquant une force moins importante lors de la structuration, conduisant à des tailles de nanostructures plus faibles (600 ± 20 nm de longueur et 500 ± 20 nm de largeur).

Comme cela a été indiqué dans le paragraphe précédent, les structures ne sont pas symétriques et l'espacement entre deux structures n'est pas identique suivant les directions verticales et horizontales (respectivement dans le sens de la longueur et de la largeur des motifs). Les réseaux nanostructurés ont été numérotés de 1 à 5 de l'espacement vertical le plus faible, 10 nm, à l'espacement le plus important, 130 nm. La Figure 65 montre la variation de l'espacement entre les structures de la première série sur les images AFM de $1,4 \times 1,4 \mu\text{m}^2$ des réseaux 1 et 3.

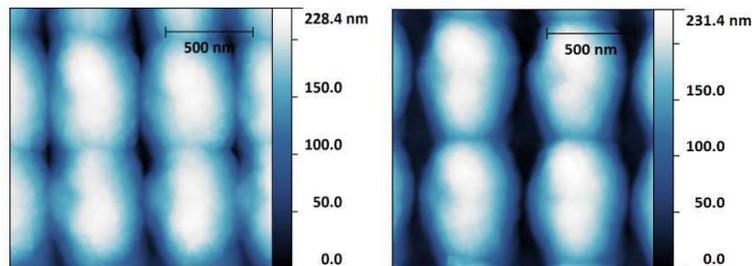


Figure 65 : Images topographiques AFM des structures 1 (espacement 10 nm) et 3 (20 nm)

Deux sources lumineuses ont été utilisées lors des mesures PEEM afin d'irradier les surfaces dans le domaine infrarouge (IR) - visible. Un laser titane:saphir accordable a été utilisé dans la gamme 700 - 900 nm. La gamme visible entre 530 et 632 nm est obtenue via le pompage d'un oscillateur paramétrique optique (OPO). Afin de comparer les intensités intégrées du signal PEEM dans les deux gammes de mesure il est nécessaire d'appliquer un facteur de correction tenant compte des paramètres instrumentaux et notamment de la puissance du faisceau incident qui va modifier l'irradiance I_0 (W/cm^2) sur l'échantillon. Le signal PEEM est relié au facteur d'exaltation $F(\lambda_0)$ et à la l'irradiance incidente I_0 par la relation :

$$\text{Signal PEEM} \propto (F(\lambda_0) \times (I_0))^{2n} \quad \text{Eq.19}$$

n représente l'ordre de non linéarité du processus de photoémission. Dans le cas de l'or et pour des longueurs d'onde supérieures à 540 nm, n est égal à 3. [151]

Quelle que soit la longueur d'onde et la polarisation de l'excitation aucun des réseaux de la seconde série avec les structures aux dimensions les moins importantes (600 nm de longueur et 520 nm de largeur) n'a montré de différence significative avec le signal photoémis par la surface non structurée. En revanche l'image PEEM obtenue à 540 nm avec une polarisation suivant l'axe longitudinal montre une exaltation du signal de photoémission pour les réseaux 1,3 et 4 de la première série (Figure 66).

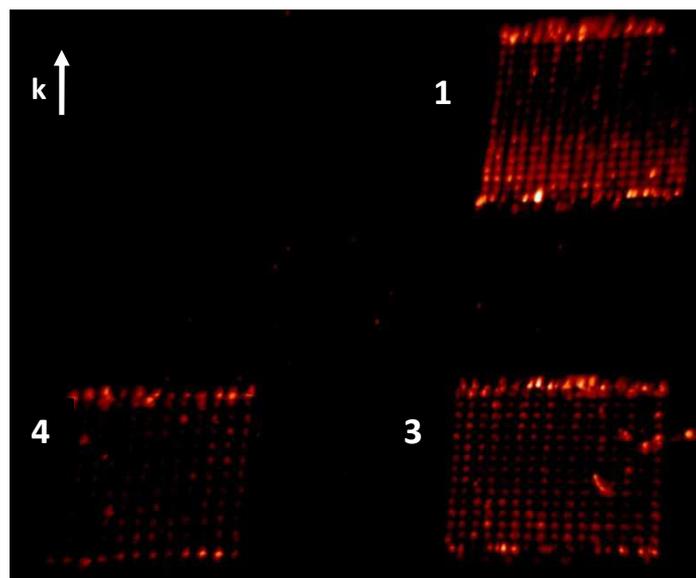


Figure 66 : Image PEEM des structures 1,3 et 4 irradiées à 540 nm

Sur cette figure, il apparait que la réponse des grilles 1 et 3 est plus importante que la grille 4; cette observation montre clairement l'effet de l'espacement sur le signal photoémis.

D'autre part, le signal photoémis est aussi plus important sur les bordures des réseaux. Ce résultat confirme l'hypothèse précédente car au niveau des bordures les motifs sont généralement très proches.

Afin de quantifier la réponse des différents réseaux le signal PEEM a été intégré au centre de chaque grille sur une surface de $1 \mu\text{m}^2$, qui correspond typiquement à la taille du spot laser avec un objectif x100 lors des analyses en spectrométrie Raman. Une fois le signal intégré il est possible de représenter l'évolution du signal PEEM en fonction de la longueur d'onde excitatrice (Figure 67). Les sources impulsionnelles disponibles ne permettant pas d'exciter nos structures entre 632 et 695 nm nous n'avons pas été en mesure d'obtenir l'intégralité de la courbe de résonance des plasmons pour les réseaux étudiés.

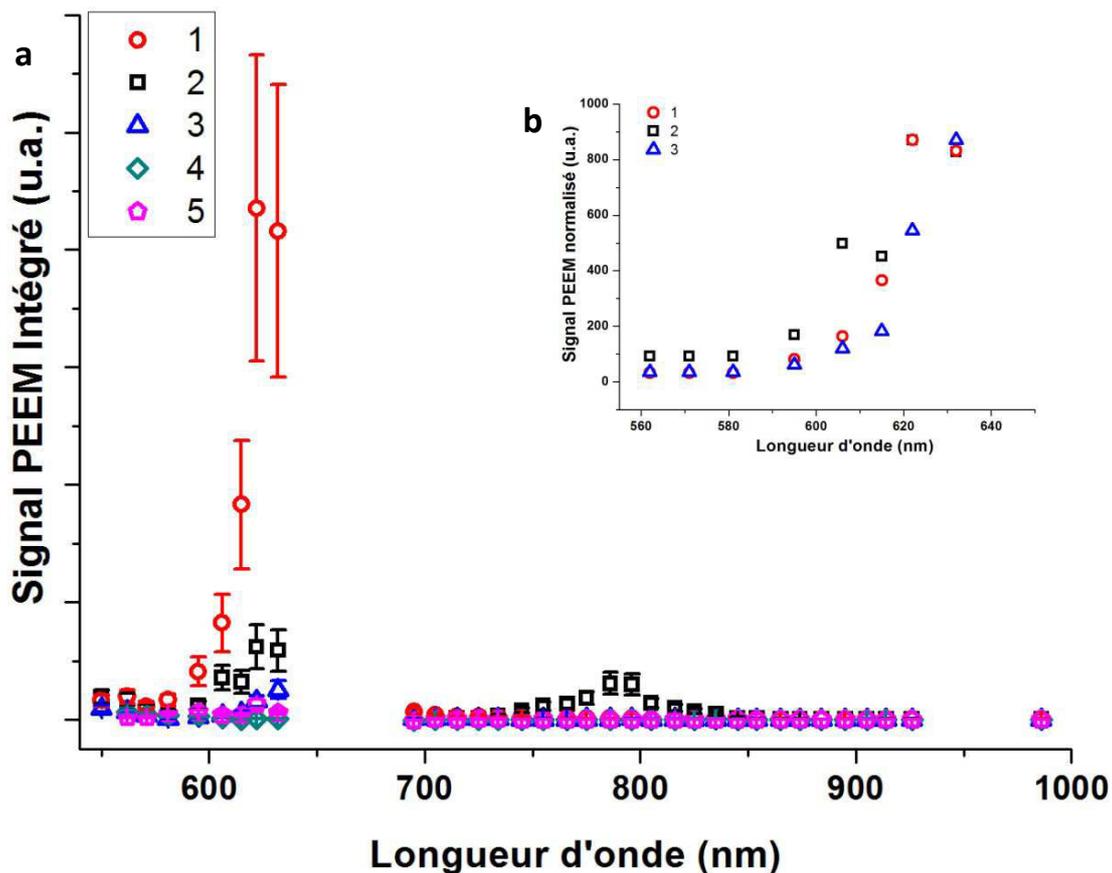


Figure 67 : (a) Evolution du signal PEEM intégré (moyenne sur $1\mu\text{m}^2$) pour les différents réseaux (pour une meilleure visibilité des résultats, une couleur a été attribuée à chaque réseau) en fonction de la longueur d'onde excitatrice pour une polarisation suivant la direction verticale
(b) Signal PEEM normalisé pour les réseaux 1,2 et 3 pour en fonction de la longueur d'onde excitatrice

Les réseaux 1,2 et 3 présentent une augmentation du signal photoémis qui n'est pas observée pour les autres réseaux. Cette augmentation est plus importante entre 600 et 640 nm et le maximum du signal semble intervenir pour une longueur d'onde comprise dans la zone non mesurée entre 640 et 690 nm.

Comme cela a été décrit dans le premier chapitre pour un réseau de plusieurs nanoparticules métalliques organisées sur une surface, la fréquence de résonance plasmon va dépendre de la taille et de la forme des nanoparticules ainsi que de l'espacement entre elles et de leur environnement (nature du substrat). Lorsqu'elles sont suffisamment éloignées les unes des autres (d'une distance au moins égale à la taille de la nanoparticule), la fréquence de résonance dépend uniquement de la taille et la forme des nanoparticules. Plusieurs études ont démontré avec différentes formes de nanoparticules (cercles, bâtonnets), que l'augmentation de la taille des nanoparticules (entre 60 et 800 nm) et du rapport d'aspect (pour les bâtonnets) engendraient un déplacement de la fréquence de résonance dans le rouge (entre 530 et 850 nm) dans le cas d'un signal de diffusion. [70, 73, 152, 153]

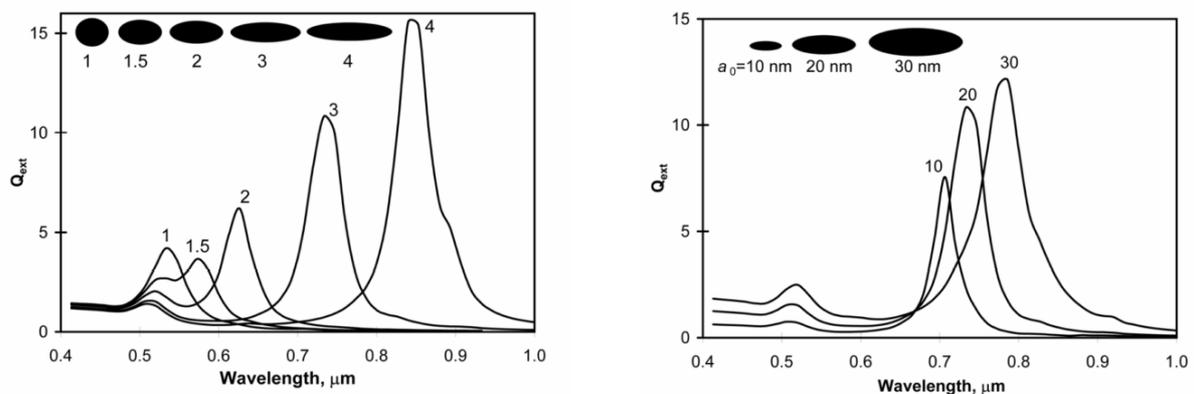


Figure 68 : Effet de la variation de la géométrie de nanobâtonnets sur la fréquence de résonance plasmon - calcul spectres d'extinction[152]

Par ailleurs, plusieurs études ont montré un décalage entre les mesures réalisées en champ lointain (comme la diffusion) et les mesures réalisées en champ proche. Le pic de résonance plasmon obtenu en champ proche est systématiquement décalé vers les énergies plus basses, vers le bleu, par rapport à celui obtenu en champ lointain. [144, 154, 155]

Pour nos réseaux, l'espacement entre les motifs est faible (inférieur à 130 nm) et la fréquence de résonance va être principalement influencée par le couplage en champ proche entre les particules qui constituent chaque motif. Dans le cas de deux particules, il a été

observé que la fréquence de résonance est décalée vers le rouge lorsque le champ incident est polarisé suivant l'axe reliant les deux particules et vers le bleu lorsque la polarisation est perpendiculaire. [156] Ces résultats ont été interprétés par les auteurs par l'effet de la polarisation sur les charges de surface des nanoparticules qui vont engendrer une augmentation (polarisation perpendiculaire) ou un affaiblissement (polarisation parallèle) des forces de répulsion.

Nous pouvons noter que le signal de la structure 1, possédant l'espacement vertical le plus faible, quitte la ligne de base pour une longueur d'onde plus faible (595 nm) que celui de la structure 2, qui quitte également la ligne de base pour une longueur d'onde plus faible que celle de la structure 3. Le réseau 2 présente la particularité de posséder une seconde zone d'exaltation du signal autour de 780 nm sans que nous ayons d'explication pour le moment. La Figure 67-b montre le signal PEEM normalisé pour les réseaux 1,2 et 3. Un décalage du maximum du signal normalisé entre 620 et 630 nm est observé entre les grilles 1 et 2 d'une part et la grille 3 d'autre part .

Plusieurs hypothèses peuvent être évoquées pour expliquer ces résultats. Une première interprétation est de relier le décalage de la résonance plasmon vers le bleu lorsque la distance entre les nanostructures diminue. Cet effet de la distance entre les nanostructures a également été constaté pour des espacements plus grands que la taille des nanostructures. [153] Félidj et al. ont fabriqué des réseaux rectangulaires de disques d'or de 120 nm en fixant la distance entre les disques dans une direction à 220 nm et en la faisant varier dans l'autre direction. Lorsque le champ incident est polarisé suivant l'axe où l'espacement entre les disques ne varie pas la fréquence de résonance varie entre 630 et 690 nm. Suivant l'autre axe la fréquence varie entre 240 et 540 nm. Cependant il est important de noter que ces résultats ont été obtenus sur des caractérisations en champ lointain (spectroscopie d'extinction) et concernent des surfaces nanostructurées avec des espacements entre les nanostructures bien supérieurs à leur taille.

Dans notre cas, les espacements sont très faibles par rapport à la taille des nanoparticules et le comportement attendu serait à l'opposé de celui qui a été observé pour des dimères de disques métalliques. [157] En effet pour des disques d'or de 100 nm de diamètre et de 40 nm de hauteur la fréquence de résonance se décale vers le rouge, variant entre 630 et 720 nm en fonction du gap (Figure 69).

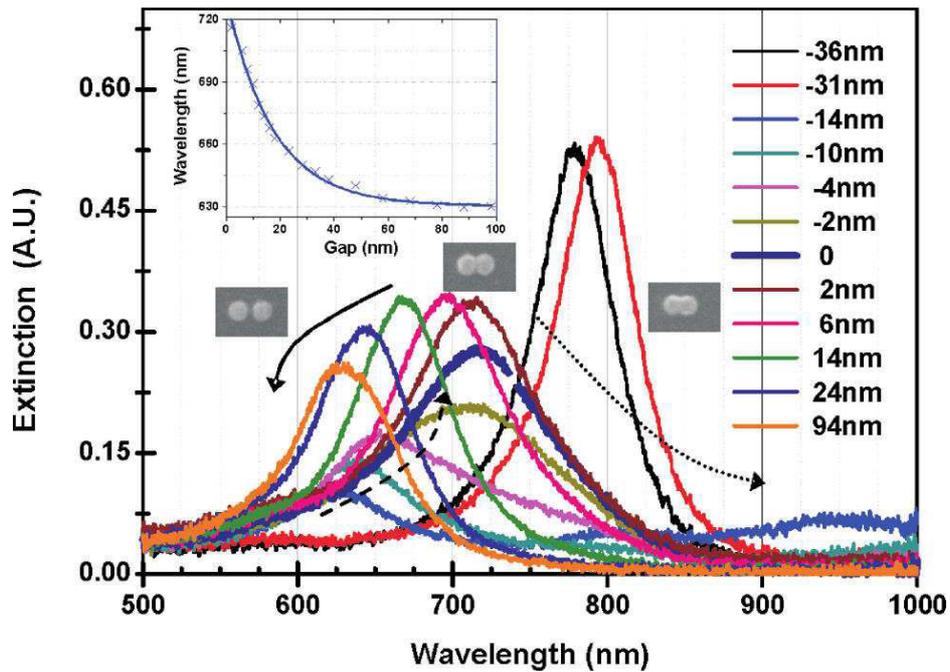


Figure 69 : Variation de la fréquence de résonance plasmon de dimères de disques métalliques en fonction de la distance entre les disques[157]

La seconde hypothèse consisterait à penser que le décalage en longueur d'onde est faible au regard de la distance entre les particules (entre 0 et 20 nm pour les 3 structures) et que l'augmentation du signal PEEM correspond plus à une augmentation du facteur d'exaltation qu'à un confinement du champ électromagnétique dans l'espace entre les structures.

Afin de mesurer l'effet de l'espacement entre les nanostructures sur l'intensité du signal PEEM (c'est à dire sur l'effet d'exaltation du phénomène de photoémission relié à celui du champ électrique local) nous avons représenté sur la Figure 70 l'évolution de l'intensité du signal PEEM en fonction de l'espacement vertical entre les nanostructures pour deux longueurs d'onde proches de celles utilisées lors des expériences de diffusion Raman, 632 et 785 nm.

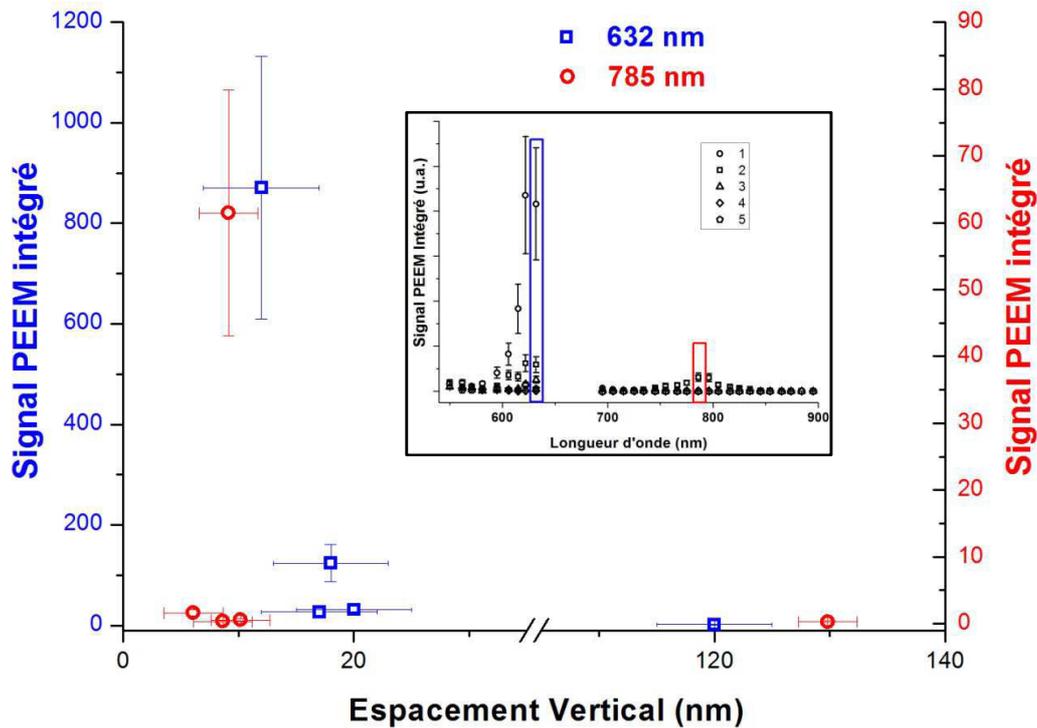


Figure 70 : Evolution du signal PEEM à 632 nm et 785 nm en fonction de l'espacement entre les nanostructures

Le signal PEEM étant beaucoup plus intense à 632 nm qu'à 785 nm, nous avons choisi de présenter les résultats sur deux échelles. Pour 632 nm, en bleu, il apparaît clairement que le rapprochement des structures est associé à une forte exaltation du signal. Pour 785 nm, en rouge, le maximum d'intensité ne correspond pas à l'espacement minimal entre les structures mais plutôt à un espacement de 10 nm.

Les mesures en PEEM ont donc permis de déterminer que les zones de fortes exaltations étaient localisées sur les nanostructures. Ces résultats sont en accord avec la présence sur nos motifs d'une structure de nanoparticules de 3 à 10 nm agglomérées et séparées par de faibles interstices. Malgré les mesures manquantes entre 640 et 700 nm il apparaît que la diminution de la distance entre les nanostructures entraîne une augmentation du facteur d'exaltation notamment pour 632 nm.

La photoémission donne accès au facteur d'exaltation coté métal uniquement. C'est le champ électrique engendré par l'excitation des plasmons à la surface du métal, coté diélectrique, qui est impliqué dans le processus Raman. Afin d'y avoir accès nous avons mené des calculs de distribution de ce champ sur les profils des structures réels avec COMSOL Multiphysics.

1-2 - Simulation numérique par éléments finis

La modélisation par éléments finis est une méthode numérique qui consiste à discrétiser un domaine initialement continu en un assemblage d'éléments élémentaires, les mailles, afin de calculer une solution approchée à des équations aux dérivées partielles, ici les équations d'Helmholtz. Pour chaque nœud de ce maillage le système d'équations est linéarisé. La solution sur l'ensemble du domaine correspond donc à l'ensemble des résultats des calculs numériques pour chaque nœud. Lors de ce travail nous avons utilisé le logiciel d'éléments finis COMSOL Multiphysics. Ce logiciel contient plusieurs modules dédiés à différents domaines physiques (électromagnétisme, thermodynamique, écoulement de fluides, mécanique, etc) pour lesquels différents systèmes d'équations et de variables sont prédéfinis. Pour notre étude nous avons utilisé les modules Radio Frequency et Wave Optics, adaptés aux ondes électromagnétiques. Les calculs ont été réalisés en deux dimensions à partir des géométries de nos nanostructures.

1-2-1 - Profil et Maillage

Notre but étant de calculer la distribution du champ sur les nanostructures, nous avons extrait un profil de hauteur suivant la longueur d'une nanostructure à partir de l'image AFM haute résolution. Nous avons choisi la longueur puisque c'est suivant cet axe qu'était polarisé le champ incident lors des mesures PEEM qui ont donné lieu à l'augmentation du signal photoémis.

Le maillage divise la surface d'étude en différents éléments finis. Plusieurs paramètres vont influencer sur la qualité de ce maillage et sur les solutions calculées. Le choix de la forme et de la taille des mailles est primordial pour le calcul afin d'obtenir une résolution optimale notamment sur la nanostructure où sont localisés les points de forte exaltation électromagnétique. Nous avons choisi un maillage triangulaire qui permet, grâce à sa liberté d'orientation et de structuration, d'épouser le profil en minimisant les erreurs. Nous avons imposé des tailles minimales (2 nm) et maximales (370 nm) pour la taille des triangles afin d'optimiser les résultats (si le maillage est trop grand la solution ne convergera pas) et les temps de calculs (si le maillage est trop fin les temps de calculs seront longs). Nous avons tout de même limité le degré de liberté de la taille des mailles en choisissant une vitesse de

croissance des triangles de manière à ce que le maillage soit régulier sur l'ensemble de la surface et que le calcul du champ soit homogène sur les éléments.

Afin de former une surface dans le plan d'étude, nous avons fermé le périmètre constitué par notre profil de hauteur extrait par AFM et ajouté un film de 30 nm d'épaisseur pour supporter la nanostructure (Figure 71-a). Dans notre procédé de fabrication ces 30 nm correspondent en effet à l'épaisseur supplémentaire qui est ajoutée à ce qui est nécessaire pour remplir les empreintes dans le polymère.

Dans le cadre du modèle et afin de limiter la surface d'étude nous avons introduit une couche absorbante parfaitement adaptée ou PML (Perfectly Matched Layer) tout autour du système à étudier. Le rôle de cette couche artificielle est d'absorber les ondes sortant du domaine de calcul sans les y renvoyer. Nous avons fixé l'épaisseur de cette couche à 1 μm afin qu'elle soit suffisamment épaisse pour absorber l'ensemble des longueurs d'onde entre 400 et 900 nm.

La surface d'étude est donc constituée de trois domaines représentés sur la Figure 71. La couche PML limite la surface d'étude et correspond au domaine 1. Le domaine 2 environnant la surface, entre le profil et la PML, est l'air, dont l'indice de réfraction est égal à 1. Enfin le domaine 3 représente le profil nanostructuré reposant sur son film d'or. Les propriétés physiques de l'or ont été décrites dans le modèle de la manière suivante : la perméabilité magnétique de l'or a été fixée à 1 et la fonction diélectrique complexe, qui dépend de la fréquence, a été extraite à partir des travaux de Johnson et Christy. [158]

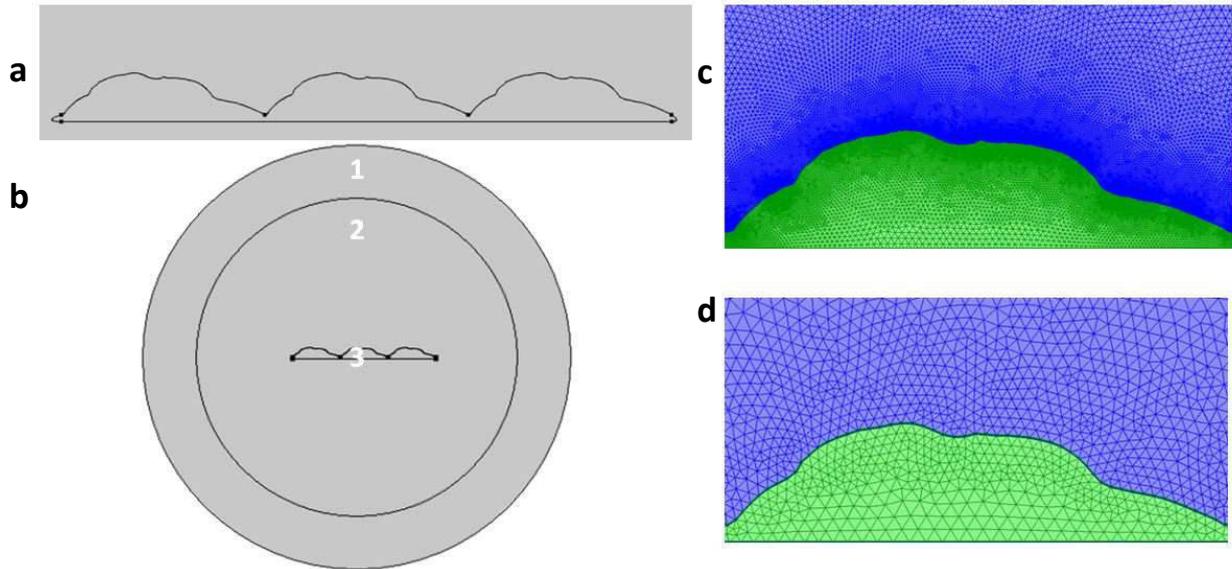


Figure 71 : (a) Exemple de profil constitué à partir de la répétition du profil réel avec un espacement nul entre les motifs
 (b) Surface d'étude avec 1 PML, 2 Air, 3 Surface en or nanostructurée
 Exemples de maillages d'une nanostructure, fin (c) et grossier (d)

1-2-2 - Calcul du champ électrique

Les études de modélisation visent à calculer le champ diffusé par les nanostructures illuminées par un champ électrique incident E_{inc} . Ce champ diffusé correspond donc au champ local E_{loc} , relié au champ total E et au champ incident E_{inc} par la relation :

$$E_{loc} = E - E_{inc} \quad \text{Eq.20}$$

Ce champ électrique diffusé est calculé à partir de l'équation d'onde harmonique :

$$\nabla \times (\mu_r^{-1} \nabla \times E_{loc}) - (\varepsilon' - j\varepsilon'')k_0^2 E_{loc} = 0 \quad \text{Eq.21}$$

Pour ce calcul il est nécessaire de définir le champ électromagnétique incident dans le logiciel de calcul. Ce champ se propage dans le plan (0xy) et illumine les nanostructures avec un angle θ par rapport à la normale de la surface (Figure 72).

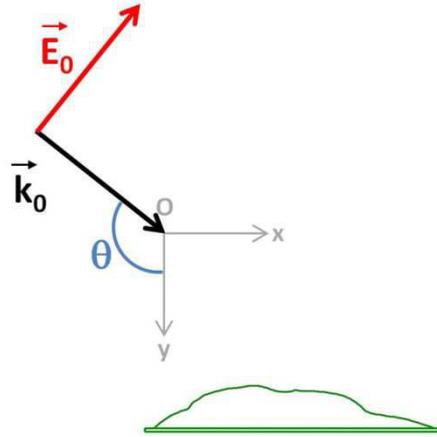


Figure 72 : Représentation du vecteur d'onde incident et du champ électrique associé

Le champ local calculé se décompose donc suivant les axes Ox (\vec{E}_x) et Oy (\vec{E}_y) et n'a pas de composante suivant l'axe z ($\vec{E}_z=0$).

$$E_x = E_0 \cos(\theta) \exp[-jk_0 y \cos(\theta)]$$

$$E_y = E_0 \sin(\theta) \exp[-jk_0 x \sin(\theta)]$$

avec :

- j le nombre imaginaire;
- $k_0 = 2\pi/f$ est le vecteur d'onde dans le vide et $f = c / \lambda_0$ la fréquence (c la vitesse de la lumière et λ_0 la longueur d'onde).

La partie solveur du logiciel permet d'effectuer le calcul du champ local en paramétrant la longueur d'onde du champ incident dans le visible entre 400 et 900 nm, ce qui autorise l'accès à la dépendance spectrale de l'exaltation en fonction de la géométrie des nanostructures.

1-2-3 - Calcul du facteur d'exaltation

Afin d'estimer le facteur d'exaltation du champ local le logiciel calcule le rapport entre la norme du champ local et celle du champ incident E_{loc} / E_{inc} en chaque nœud du maillage. L'amplitude du champ incident est prise à 1 V/m.

La représentation graphique des résultats avec une échelle de couleur permet de localiser les zones de forte exaltation électromagnétique.

Afin de comparer les résultats de modélisation pour les différents profils, nous avons défini une zone pour laquelle la moyenne du facteur d'exaltation sera automatiquement calculée.

Cette zone a été dimensionnée en tenant compte des conditions expérimentales DRES :

- pour un objectif x100 le diamètre du spot laser est d'environ $1\ \mu\text{m}$,
- le champ électromagnétique engendré par l'excitation des plasmons de surfaces et ressenti par la molécule à la proximité de la surface métallique est évanescent sur quelques dizaines de nanomètres.

Ainsi pour chaque nanostructure la moyenne du facteur d'exaltation est calculée sur une zone de $1\ \mu\text{m}$ de large et $20\ \text{nm}$ de hauteur au-dessus du profil métallique.

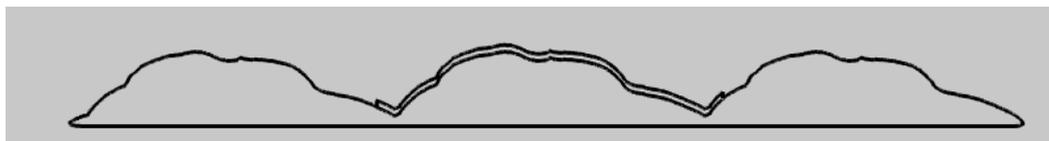


Figure 73 : Représentation de la zone utilisée pour le calcul de la moyenne du champ local

a) Influence de l'orientation du champ - effet de polarisation

La Figure 74 présente les résultats du calcul obtenus sur le profil avec un espacement nul entre les structures pour deux orientations du champ incident. Lorsque ce champ est polarisé suivant l'axe reliant les nanostructures la cartographie de champ révèle un effet d'ombrage créé par la première structure. A l'inverse une polarisation suivant la normale à la surface permet d'illuminer l'ensemble du profil et autorise le couplage entre les plasmons de surface des différentes nanostructures.

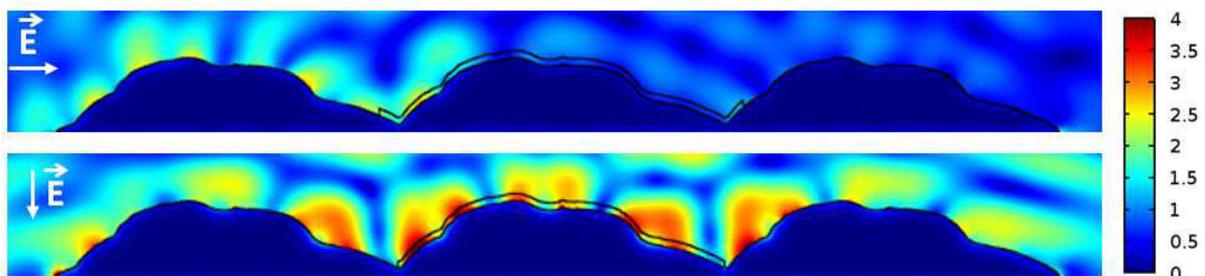


Figure 74 : Cartographie du champ local avec une polarisation longitudinale (haut) et verticale (bas)

Lors des expériences en micro-Raman, dont les résultats seront présentés dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons utilisé un objectif x100 avec une ouverture numérique de 0,8 ce qui correspond dans l'air à un demi-angle d'ouverture de 50°. Afin de tenir compte de ces conditions expérimentales nous avons fait varier θ dans notre référentiel entre 150 et 210° avec un pas de 30°. Le calcul du facteur d'exaltation correspond à la moyenne des valeurs obtenues pour ces angles.

b) Influence de la longueur d'onde du champ incident

La Figure 75 montre la représentation graphique du champ local calculé pour deux longueurs d'onde incidente, 500 et 640 nm. Le calcul a été réalisé pour un profil avec un espacement nul entre les motifs.

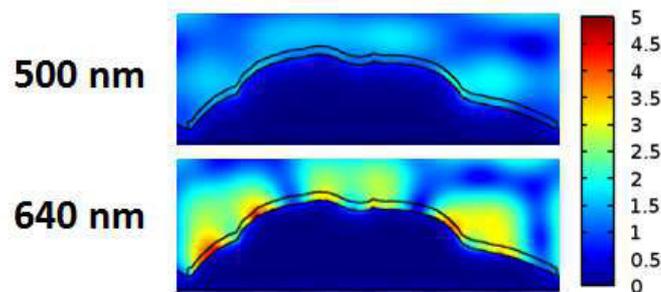


Figure 75 : Cartographies du champ local obtenues à 500 et 640 nm pour un espacement nul entre les nanostructures

Les résultats de modélisation corroborent les résultats expérimentaux obtenus en PEEM : les zones de forte exaltation électromagnétique sont localisées sur les nanostructures.

D'autre part la différence d'intensité du champ local calculé sur les points chauds entre 500 et 640 nm s'explique par le fait que la permittivité diélectrique de l'or varie en fonction de la longueur d'onde du champ incident.

Les calculs par modélisation vont donc pouvoir être utilisés pour visualiser le comportement des points chauds en fonction des géométries des structures mais également pour étudier l'effet de la longueur d'onde du champ incident sur l'exaltation du champ local.

1-2-4 - Effet de l'espacement entre les nanostructures

a) Modélisation de l'espacement entre les nanostructures

Les mesures en PEEM ayant montré une dépendance de l'intensité du signal avec la distance entre les nanostructures, nous avons souhaité étudier l'effet de ce paramètre géométrique par des modélisations. Les calculs ont été effectués sur des profils constitués de trois motifs nanostructurés identiques. Le motif provient d'un profil réel d'une image AFM qui a été copié et nous avons fait varier la distance entre les motifs entre 0 et 200 nm. La zone qui correspond à l'espacement entre deux nanostructures a été réalisée en dessinant une zone plane.

Pour cette zone reliant deux nanostructures des calculs préliminaires ont été menés non pas avec des traits rectilignes mais avec des profils issus d'images AFM de surfaces d'or non structurées. L'utilisation de tels profils n'a pas montré d'influence sur les résultats.

Les profils avec des espacements de 0, 20 et 50 nm ainsi réalisés sont présentés sur la Figure 76.

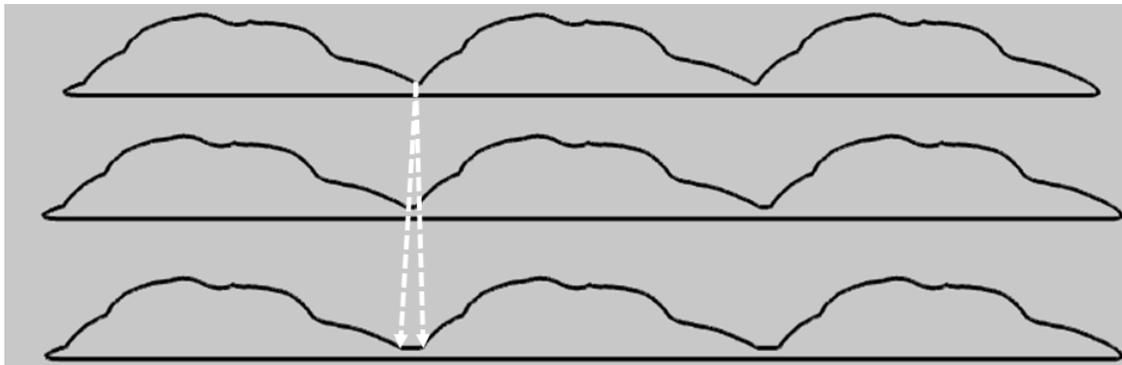


Figure 76 : Exemples de profils avec des espacements croissants de haut en bas entre 0, 20 et 50 nm

A 640 nm la cartographie du champ local pour les espacements de 0, 20 et 50 nm entre les motifs met en évidence l'affaiblissement de la norme du champ avec l'augmentation de la distance entre les structures. Le couplage entre les points chauds est moins important et le rapport E_{loc} / E_{inc} diminue (Figure 77).

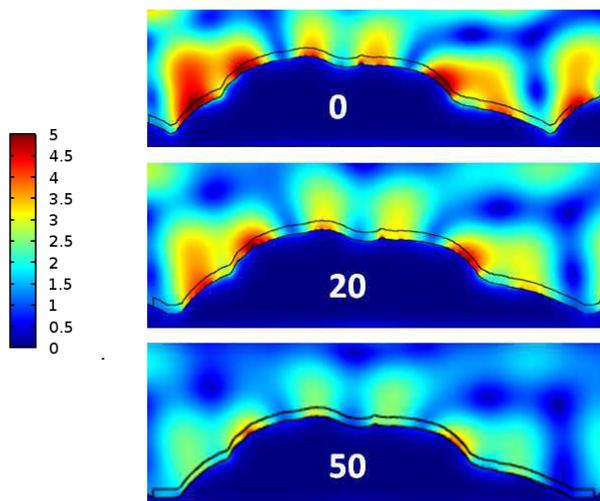


Figure 77 : Evolution de la cartographie du champ local en fonction de l'espacement entre les structures à 640 nm

Afin d'étudier la dépendance spectrale de l'exaltation en fonction de l'espacement entre les motifs, la moyenne de la norme du champ calculée dans la zone définie sur la Figure 73 a été représentée en fonction de la longueur d'onde du champ incident sur la Figure 78.

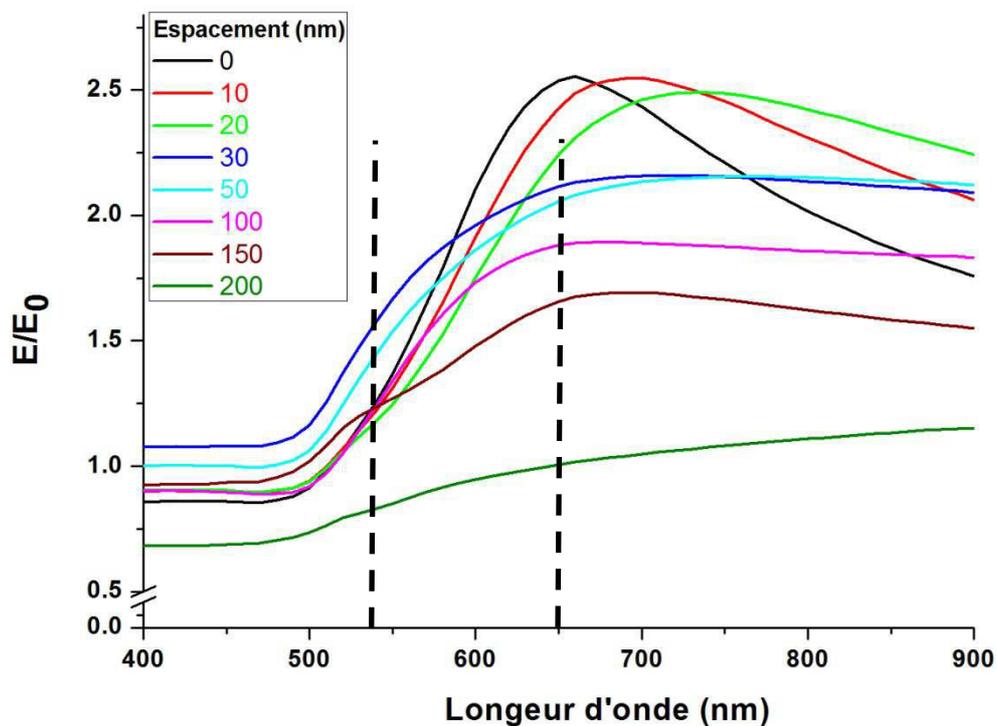


Figure 78 : Evolution de la norme du facteur d'exaltation en fonction de la longueur d'onde incidente

Pour des espacements compris entre 0 et 20 nm l'exaltation du champ présente un pic qui se déplace vers le rouge avec l'augmentation de l'espacement entre 640 et 700 nm. Ce

déplacement s'accompagne d'un élargissement du pic qui s'accroît avec l'augmentation de l'espacement entre 30 et 150 nm.

Lorsque l'espacement atteint 30 nm l'exaltation chute. Entre 30 et 200 nm l'exaltation diminue avec un maximum qui a de nouveau tendance à se déplacer vers le rouge lorsque l'espacement augmente pour atteindre 640 nm.

En considérant que l'exaltation du champ calculée est directement liée à l'excitation des plasmons de surfaces localisés, nous pouvons appréhender les courbes de la Figure 78 comme les courbes de résonance mesurées en champ proche. Sachant que des études ont montré qu'il y avait un décalage dans le rouge entre les mesures des propriétés plasmoniques en champ proche et en champ lointain nous pouvons comparer nos résultats de modélisation du champ local à ceux obtenus par Laurent et al. en champ lointain. [144, 154] Les auteurs ont fabriqué des nanobâtonnets d'or et ont mesuré (spectres d'extinction) la variation de la fréquence de résonance en fonction de la longueur du nanobâtonnet. Comme d'autres groupes, ils ont noté l'apparition de plusieurs modes plasmons avec l'augmentation de la longueur du nanobâtonnet lorsque le champ est polarisé suivant l'axe longitudinale de ce dernier. [159] La géométrie de nos nanostructures est différente de celle d'un nanobâtonnet mais comporte tout de même un rapport d'aspect entre la longueur et la largeur qui peut expliquer l'apparition d'un second mode plasmon à 540 nm. Dans notre cas celui-ci n'apparaît qu'à partir d'un espacement de 30 nm lorsque le couplage entre les points chauds de deux structures adjacentes s'affaiblit.

Afin de visualiser l'effet de l'espacement sur le facteur d'exaltation du champ électrique local, nous avons représenté le résultat du calcul de la moyenne de ce champ en fonction de l'espacement pour deux longueurs d'onde incidentes, 640 et 780 nm (Figure 79). La barre d'erreur correspond à l'écart-type provenant du calcul de la moyenne du champ en fonction de l'angle d'incidence.

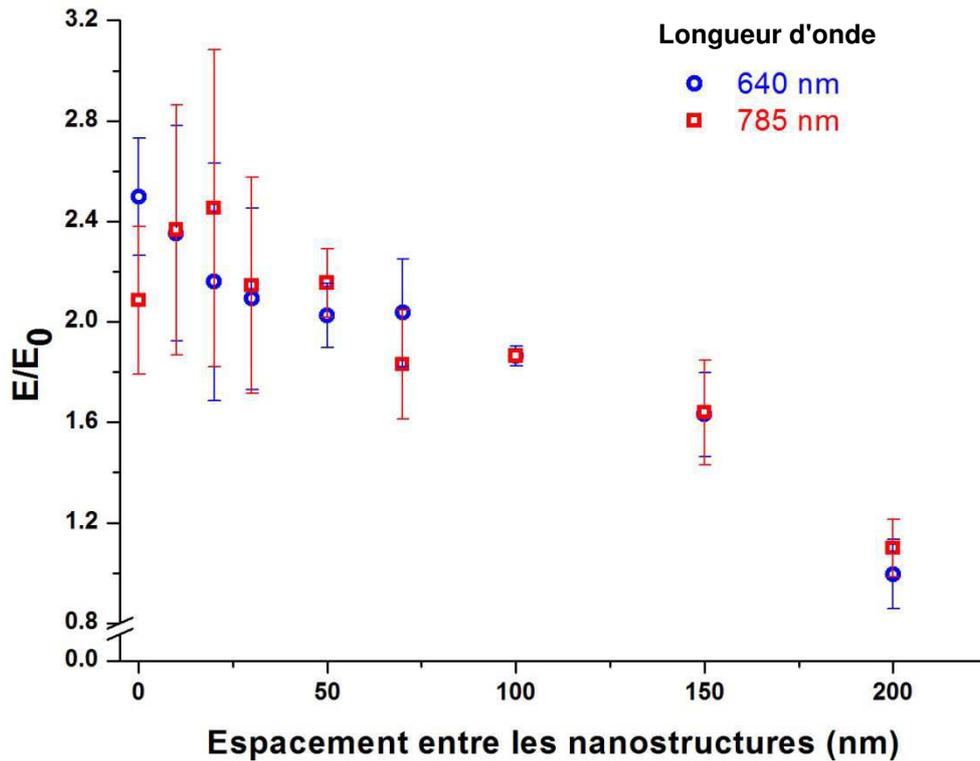


Figure 79 : Evolution du facteur d'exaltation en fonction de l'espacement pour 640 nm (en bleu) et 780 nm (en rouge)

Un comportement similaire est observé pour les deux longueurs d'onde. Il y a une diminution du facteur d'exaltation avec l'augmentation de l'espacement entre les nanostructures. Le maximum d'exaltation est obtenu lorsque l'espacement est nul à 640 nm, il est légèrement décalé, vers 25 nm, à 785 nm. Ce résultat confirme les résultats obtenus en PEEM. Le rapprochement entre les nanostructures va avoir deux conséquences : le couplage en champ proche entre les points de forte exaltation et un confinement du champ électrique.

Nous avons également effectué des calculs avec les profils issus des nanostructures caractérisés en PEEM.

b) Calcul à partir des profils de structures lithographiées

Les profils de hauteur issus des images AFM des structures 1, 2 et 3 (qui ont montré une exaltation du signal PEEM) ont été étudiés par éléments finis.

Les conditions aux limites ainsi que les paramètres d'orientation du champ et de PML sont identiques à ceux utilisés précédemment.

Les résultats des calculs de la moyenne du facteur d'exaltation en fonction de la longueur d'onde incidente sont présentés sur la Figure 80.

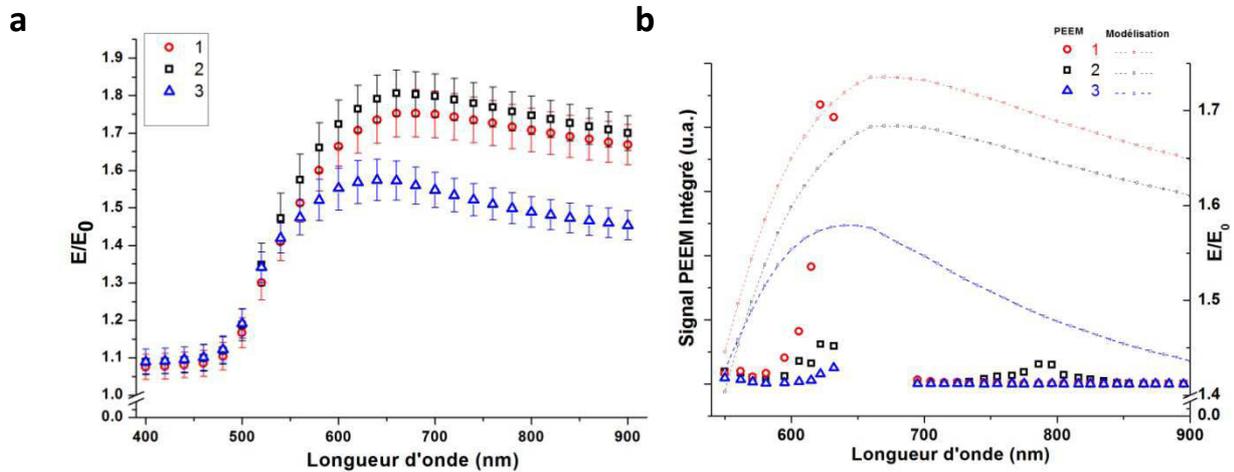


Figure 80 : Evolution du facteur d'exaltation calculé par éléments finis en fonction de la longueur d'onde (a) et comparaison avec le signal PEEM intégré (b) pour les structures 1, 2 et 3

La position des maxima d'exaltation du champ calculé est comprise entre 630 et 700 nm. C'est dans cette même gamme que l'exaltation du signal semblait intervenir lors des mesures PEEM (Figure 80-b).

Par contre le calcul dans la zone à proximité de la surface métallique (1 μm de large et 20 nm de hauteur) ne fournit pas une exaltation maximale pour la structure avec l'espacement entre les motifs le plus faible (12 nm) comme c'était le cas pour les mesures PEEM. Cependant il faut relativiser ce résultat car la différence entre les courbes des structures 1 et 2 est faible lorsqu'est prise en compte l'incertitude des mesures (courbes rouges et noires sur la Figure 80-a).

Les caractérisations de nos structures en champ proche ont démontré que les points de forte exaltation étaient localisés sur les nanostructures qui sont constitués de l'agglomération de nanoparticules dont les tailles sont comprises entre 3 et 10 nm. La géométrie des arrangements des nanostructures et notamment l'espacement entre elles a une influence sur l'exaltation du champ local. Le rapprochement des nanostructures entre 0 et 20 nm entraîne un confinement du champ électrique. Ce phénomène associé au couplage entre les points chauds engendre une exaltation plus importante du champ local pour ces valeurs d'espacement. Ces résultats vont être complétés par des expériences en spectrométrie Raman où l'effet de la taille des nanostructures (hauteur et base) sera également étudié.

1-2-5 - Etude de l'effet de taille des nanostructures

Nous avons montré une forte augmentation du signal PEEM et du champ local calculé lorsque l'espacement entre les structures diminue. Par ailleurs la diminution de la hauteur entraîne une chute du signal PEEM. En effet, la seconde série d'échantillons réalisée en appliquant une force moins importante n'avait pas montré de signaux de photoémission. Afin d'étudier numériquement l'effet de la réduction de hauteur des nanostructures sur l'exaltation localisée du champ électromagnétique nous avons extrait un premier profil de structure à partir d'une image AFM et avons tronqué ce motif au tiers et aux deux tiers de sa hauteur pour obtenir 2 nouveaux profils. La hauteur du profil initial était de 150 nm et celles des profils générés de 95 et 50 nm. La Figure 81 montre les profils correspondants à trois tailles de motifs ainsi que la représentation de la cartographie du champ calculée avec COMSOL pour un champ incident de longueur d'onde 640 nm polarisé suivant la normale à la surface lorsque l'espacement entre les nanostructures est nul.

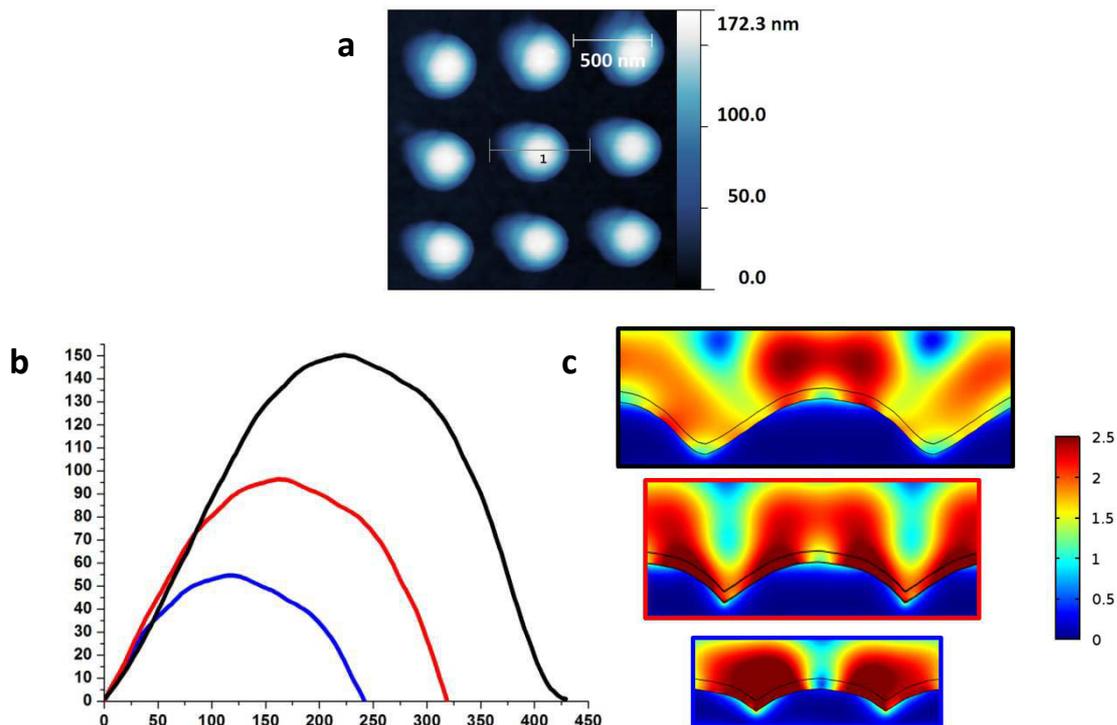


Figure 81 : (a) Image AFM d'un réseau nanostructuré (b) profils de hauteurs générés (rouge et bleu) en tronquant le profil réel (noir) (c) cartographies du champ local calculé à partir de ces profils à 640 nm

Ce résultat théorique peut s'expliquer simplement par la procédure que nous avons mis en œuvre pour construire artificiellement de nouvelles nanostructures.

L'analyse des cartographies confirme la localisation des points chauds sur le haut des nanostructures (et non entre elles). Le fait de tronquer le profil initial et d'éliminer la partie basse du profil réduit artificiellement les zones sans point chaud sur les nanostructures ce qui entraîne globalement une plus forte exaltation du champ local pour les structures avec les hauteurs les plus petites.

Pour remédier à cet artéfact géométrique, et effectuer un calcul sur des structures plus réalistes, nous avons donc du fabriquer des réseaux de structures de hauteurs différentes (en utilisant la même pointe) en appliquant une force moins importante. L'analyse haute résolution de ces structures par AFM nous a permis de déterminer précisément le profil réel des structures.

Les motifs ont été dénommés en fonction de leurs dimensions : le motif 1 correspond aux structures avec les dimensions les plus faibles (380 nm de large et 90 nm de hauteur), le motif 2 correspond aux structures de 450 nm de large et 150 nm de hauteur. Les profils des deux types de nanostructures avec un espacement nul entre elles sont présentés sur la Figure 82.

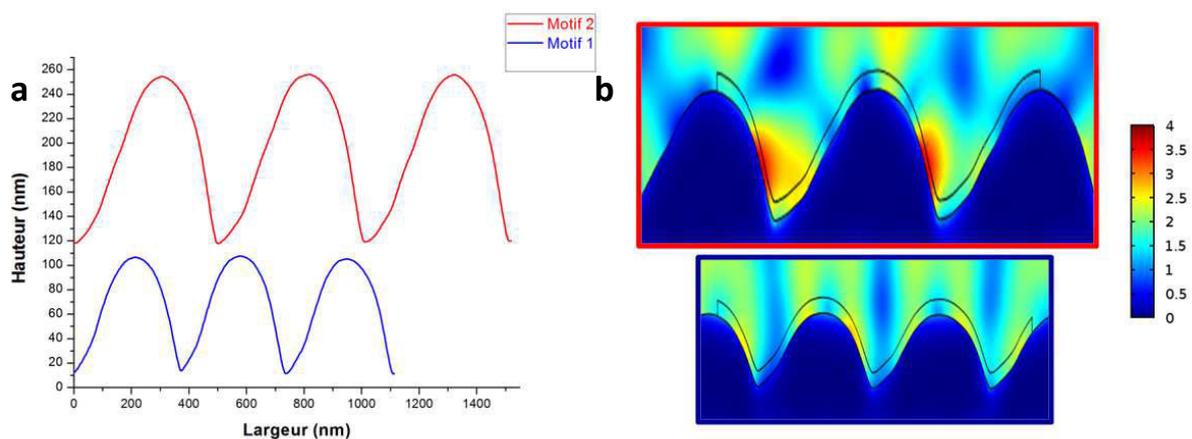


Figure 82 : (a) Profils de hauteur réels correspondants aux motifs 1 et 2 (b) cartographies du champ calculées à 640 nm correspondantes. Afin de mieux visualiser les dimensions des motifs les profils ont été traduits verticalement

Afin de comparer les facteurs d'exaltation obtenus sur ces deux profils nous avons calculé la moyenne (entre 150 et 210°) du champ dans une zone de 1 μm de large et de 20 nm au-dessus du profil. Pour chaque profil cette moyenne a ensuite été normalisée par la surface occupée par cette zone et par la taille et le nombre d'éléments finis du maillage. La Figure 83

présente le résultat de ce calcul pour les motifs 1 et 2 en fonction de la longueur d'onde incidente.

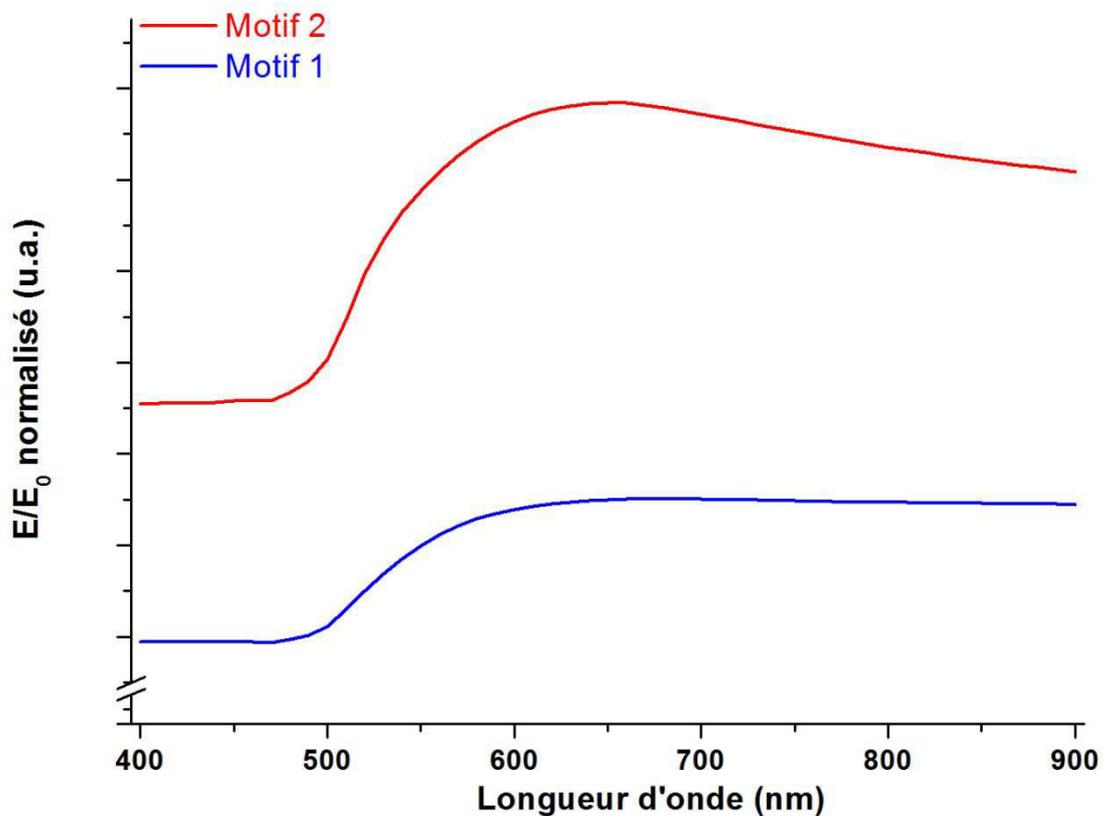


Figure 83 : Facteur d'exaltation normalisé de surface du champ local calculé en fonction de la longueur d'onde incidente pour les profils 1 et 2.

Contrairement aux profils modélisés, les résultats du calcul effectué sur des profils réels montrent une chute de l'exaltation lorsque la taille diminue, ce qui corrobore les résultats expérimentaux du PEEM.

L'espacement entre les motifs étant un paramètre pouvant influencer sur l'exaltation du système nous avons fabriqué à nouveau deux séries de réseaux avec des hauteurs différentes en faisant varier le pas entre les nanostructures. Chaque série se compose de 6 réseaux carrés avec un espacement entre les motifs qui est compris entre 0 et 300 nm pour la série S1 et entre 0 et 400 nm pour la série S2 (Figure 84).

L'espacement entre les nanostructures étant inférieur à la largeur des motifs, le couplage entre les points chauds de deux structures adjacentes sera favorisé.

Les réseaux sont numérotés de 1 à 6 du pas le plus important, 625 nm pour la série 1 et 820 nm pour la série 2 au plus faible, respectivement 275 nm pour la série 1 et 410 nm pour la

série 2. Nous verrons dans le paragraphe suivant que les échantillons fabriqués avec des pas inférieurs à la largeur des motifs vont conduire à des espacements nuls d'une part mais aussi à une diminution des dimensions des nanostructures formés (largeur, hauteur). La Figure 84 montre les images des motifs obtenus par microscopie optique (objectif x50) pour chacune des séries ainsi que des vues en 3D extraites des images AFM.

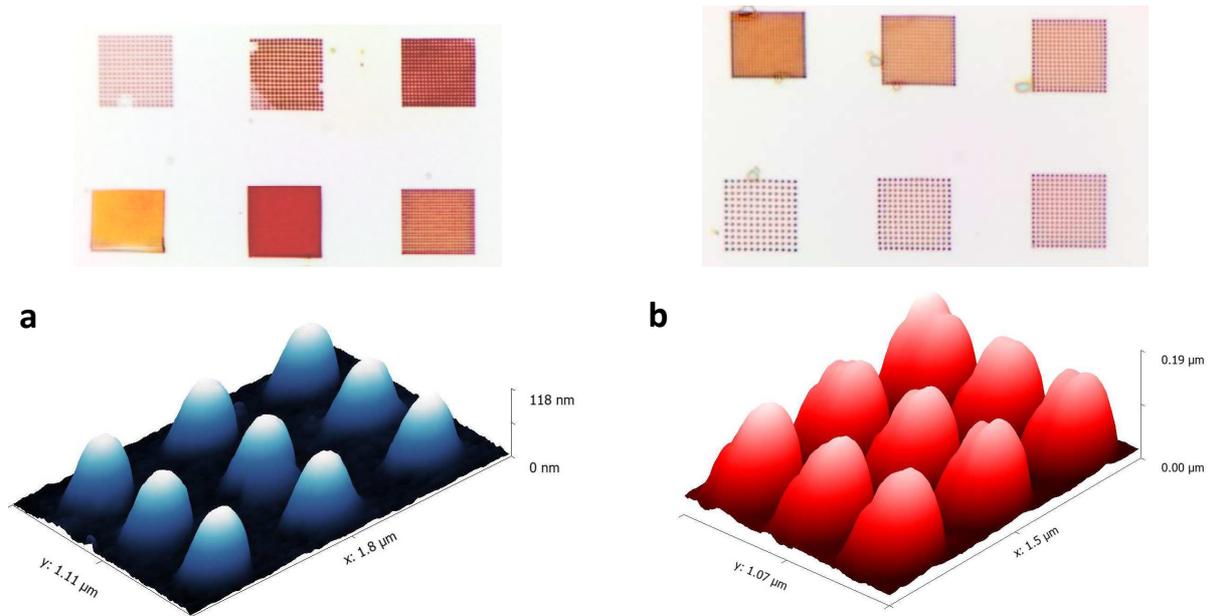


Figure 84 : (a) Images optique (objectif x 50) et (b) Images AFM 3D des séries S1 en bleu et S2 en rouge

Nous avons extrait de ces images des profils que nous avons utilisés pour calculer l'exaltation du champ au voisinage des structures en fonction de la géométrie des motifs et de l'espacement.

Les moyennes des calculs effectués pour des angles d'incidence compris entre 150 et 210° en fonction de la longueur d'onde du champ incident sont présentés sur la Figure 85.

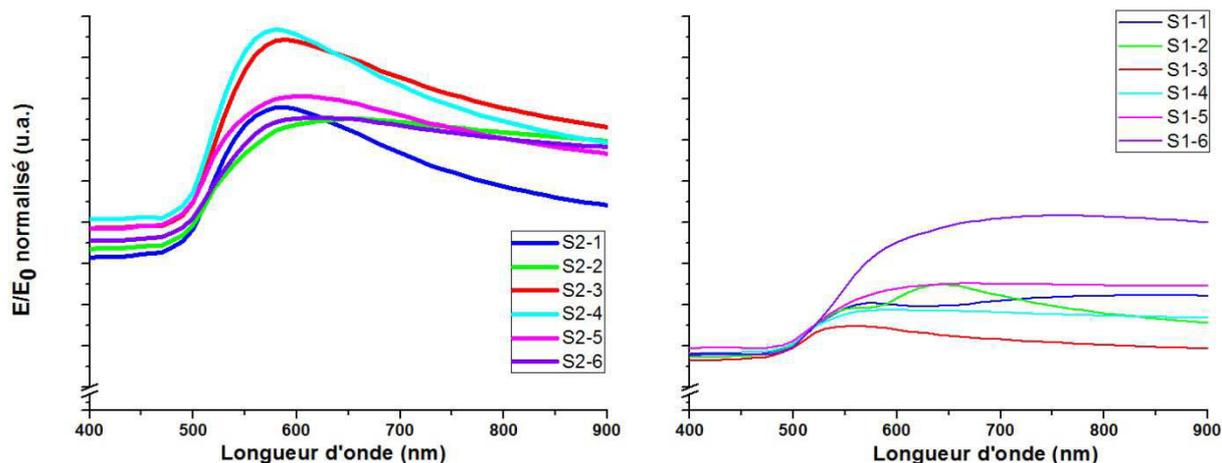


Figure 85 : Calcul du facteur d'exaltation normalisé de surface du champ local en fonction de la longueur d'onde incidente pour les réseaux des séries 1 et 2

Les courbes présentées sur la Figure 85 fournissent plusieurs informations. Tout d'abord nous pouvons noter l'influence de la géométrie des réseaux notamment sur l'intensité du facteur d'exaltation (maximum du facteur E/E_0) ainsi que sur sa dépendance spectrale.

Contrairement aux profils théoriques, le calcul effectué à partir des profils réels met en évidence que la diminution des dimensions (de 450 à 380 nm en largeur et de 150 à 90 nm en hauteur) des motifs lithographiés (avec une même pointe) entraîne une chute de la norme du champ local. En effet les réseaux de la série 2 montrent une forte exaltation de la norme du champ alors que la norme du champ reste inférieure à 1 pour les réseaux de la série 1 et ceci quel que soit l'espacement entre les structures.

Pour la série 2, la longueur d'onde correspondante au maximum d'exaltation varie peu avec l'espacement entre les nanostructures. Elle est située pour l'ensemble des réseaux entre 570 et 590 nm. Par contre l'intensité de l'exaltation est fortement liée à la variation de l'espacement entre les motifs. En effet le maximum d'intensité varie d'un facteur 1,3 entre un espacement de 400 (courbe S2-1) et 250 nm (courbe S2-4).

Il faut également noter que les paramètres géométriques de structuration influent sur la dépendance spectrale de l'exaltation du champ local. En effet, entre 700 et 800 nm ce ne sont pas les mêmes réseaux qui présentent les exaltations les plus importantes.

Nous avons confronté ces résultats théoriques à l'expérience en étudiant par micro-spectrométrie Raman le comportement des deux séries d'échantillons après trempage dans une solution fortement diluée de la molécule cible.

2 - Etude expérimentale : Analyses Raman

2-1 - Etude en Raman non résonant : Benzenethiol

Les premières expériences Raman décrites au chapitre 2 avaient été menées en utilisant comme molécule cible le cristal violet. Cette molécule, dont la bande d'absorption centrée à 590 nm contenait la longueur d'onde excitatrice (647 nm), était dans ce cas considérée comme résonante pour l'effet Raman. Pour comparer les facteurs d'exaltation observés en Raman aux résultats des modélisations, il est nécessaire d'obtenir des résultats spectroscopiques sur une molécule non résonante. Pour cette raison, nous avons choisi comme molécule cible le benzenethiol (BT), autre molécule largement utilisée dans la littérature. [160-163] Le spectre d'absorption UV-visible du BT est présenté Figure 86.

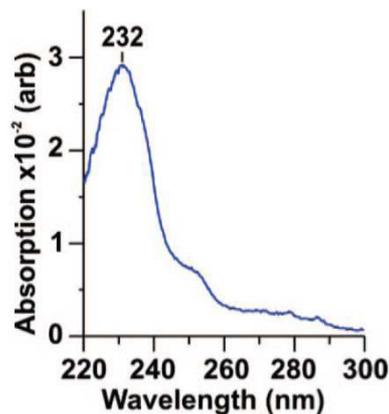
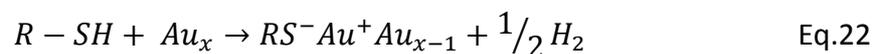


Figure 86 : Spectre d'absorption UV-visible du benzenethiol[163]

Le BT appartient à la famille des thiols R-SH qui s'adsorbent sur les surfaces métalliques grâce à la fonction thiol en libérant un atome d'hydrogène pour former une fonction thiolate selon la réaction générale :



La Figure 87 présente le spectre Raman d'une solution concentrée de BT ($2 \cdot 10^{-2}$ M) mesuré à 785 nm.

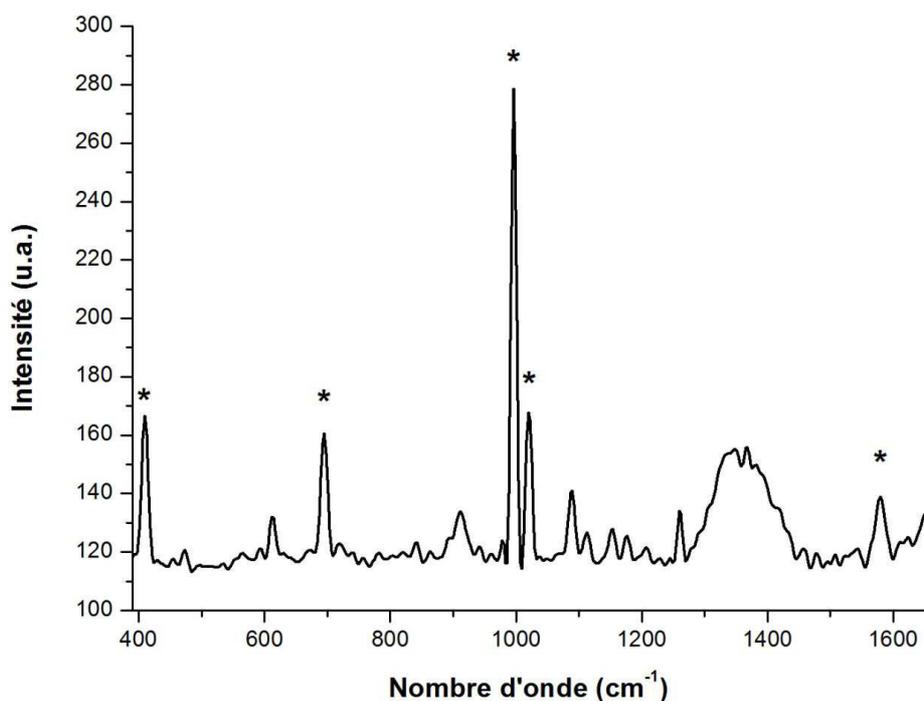


Figure 87 : Spectre Raman du Benzenethiol enregistré à la longueur d'onde excitatrice 647 nm. Les principaux modes de vibration (rassemblés dans le Tableau 2) sont identifiés avec un astérisque

Les modes de vibration les plus intenses observés en Raman sont listés dans le tableau 2 :

Attribution	Nombre d'onde expérimental en cm^{-1}
Elongation C-S dans le plan	413
Déformation C-H hors du plan	698
Déformation aromatique dans le plan	1000
Déformation C-H dans le plan	1025
Elongation C=C dans le plan	1582

Tableau 2 : Principaux modes de vibration du benzenethiol selon [160]

Les surfaces nanostructurées ont été trempées 15 minutes dans une solution diluée de benzenethiol à 10^{-6} M dans l'éthanol. Elles ont ensuite été rincées avec de l'eau déionisée puis séchées à l'air avant d'être caractérisées en spectrométrie Raman.

2-2- Etude de la dépendance spectrale de l'exaltation

Les études Raman ont été effectuées avec plusieurs longueurs d'onde excitatrices. Comme indiqué dans le premier chapitre (paragraphe 3-1) l'or absorbe dans le visible jusqu'à 600 nm n'autorisant pas la génération de plasmons de surface localisés pour des longueurs d'onde inférieures à cette valeur. Les mesures réalisées à 514 et 532 nm n'ont effectivement donné aucun résultat; aucun mode vibrationnel n'a été observé quel que ce soit le temps d'analyse et la densité d'énergie envoyée sur la surface de l'échantillon.

2-2-1 - Etude Raman à 785 nm

La réponse Raman a ensuite été mesurée à 785 nm. Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre InVia (Renishaw) avec un objectif x100 en configuration simple monochromateur (1200 traits par mm) en incidence normale. Pour chaque réseau périodique une imagerie Raman est réalisée. Un spectre est ainsi acquis en 213 ms tous les 200 nm dans une fenêtre de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$, ce qui correspond à 965 spectres. Ces spectres sont ensuite analysés et comparés au spectre de la molécule cible avant d'être moyennés.

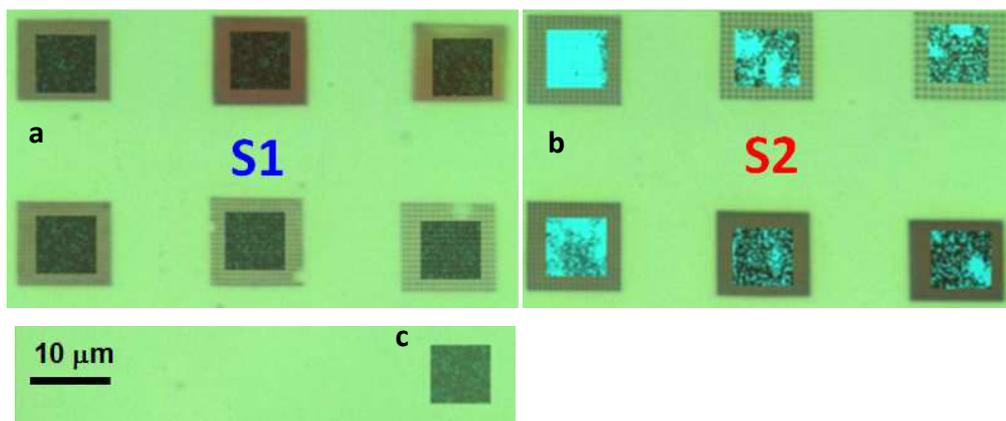


Figure 88 : Superposition pour les nanostructures des séries S1 (a), S2 (b) et d'une zone non structurée (c) de l'image optique et de la cartographie Raman (obtenue à 785 nm) de l'aire intégrée de la bande à 1000 cm^{-1} .

A partir de cette imagerie et en considérant le mode de vibration de la déformation du cycle aromatique à 1000 cm^{-1} (élongation des groupements C-C), la cartographie de l'aire de cette bande permet de distinguer (par superposition sur l'image optique) les zones de forte exaltation sur les réseaux de la série 2 et l'absence de réponse de ceux de la série 1 et d'une zone non structurée.

Aucun mode vibrationnel caractéristique de la molécule n'est observé sur les réseaux de la série 1 et sur les surfaces non structurées.

En revanche, toutes les structures de la série 2 présentent la signature vibrationnelle du BT. Nous avons représenté sur la Figure 89 les spectres Raman moyennés enregistrés sur les différentes structures de la série 2. Les courbes ont été décalées volontairement en intensité pour mettre en évidence la différence des exaltations d'une structure à l'autre.

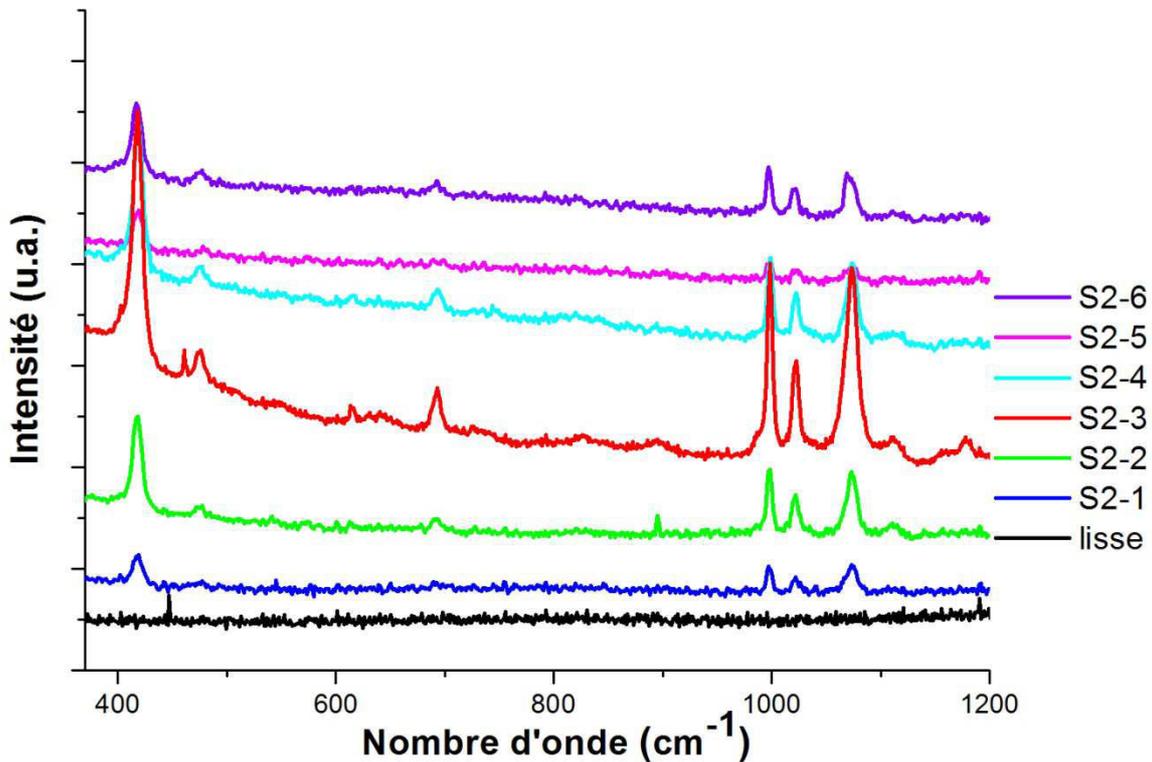


Figure 3-89 : Spectres Raman moyennés des échantillons de la série S2 enregistrés avec une longueur d'onde excitatrice à 785 nm

Calcul du facteur d'exaltation

Afin d'associer un facteur d'exaltation expérimental à chaque réseau nous avons calculé le facteur d'exaltation AEF défini dans le paragraphe 3 du chapitre 2.

$$AEF = \frac{I_{DRES}/C_{DRES}}{I_{RS}/C_{RS}} \quad \text{Eq.23}$$

Pour comparer des signaux Raman obtenus sur différentes structures nous prenons comme hypothèse que le nombre de molécules déposées est le même sur chaque réseau et qu'il n'y

a pas d'orientation préférentielle de la molécule sur une structure (ce qui modifierait l'intensité d'un mode vibrationnel).

Le calcul du facteur d'exaltation AEF a été effectué pour deux modes de vibration de la molécule, à 413 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . Pour chaque mode, le calcul de l'intensité est réalisé en intégrant l'aire entre la ligne de base et le spectre. L'intensité intégrée Raman associée à chaque structure a été comparée à celle obtenue pour les mêmes modes et dans les mêmes conditions expérimentales pour une solution diluée à 10^{-2} M .

Afin de tenir compte de l'augmentation de la surface spécifique due à la structuration, nous avons pondéré l'intensité intégrée par un facteur de correction (également défini dans le paragraphe 3 du chapitre 2) pour chaque nanostructure.

Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux résultats des calculs du champ local pour chaque réseau calculé avec COMSOL. Ces résultats sont représentés sur la Figure 90 en fonction de l'espacement entre les motifs.

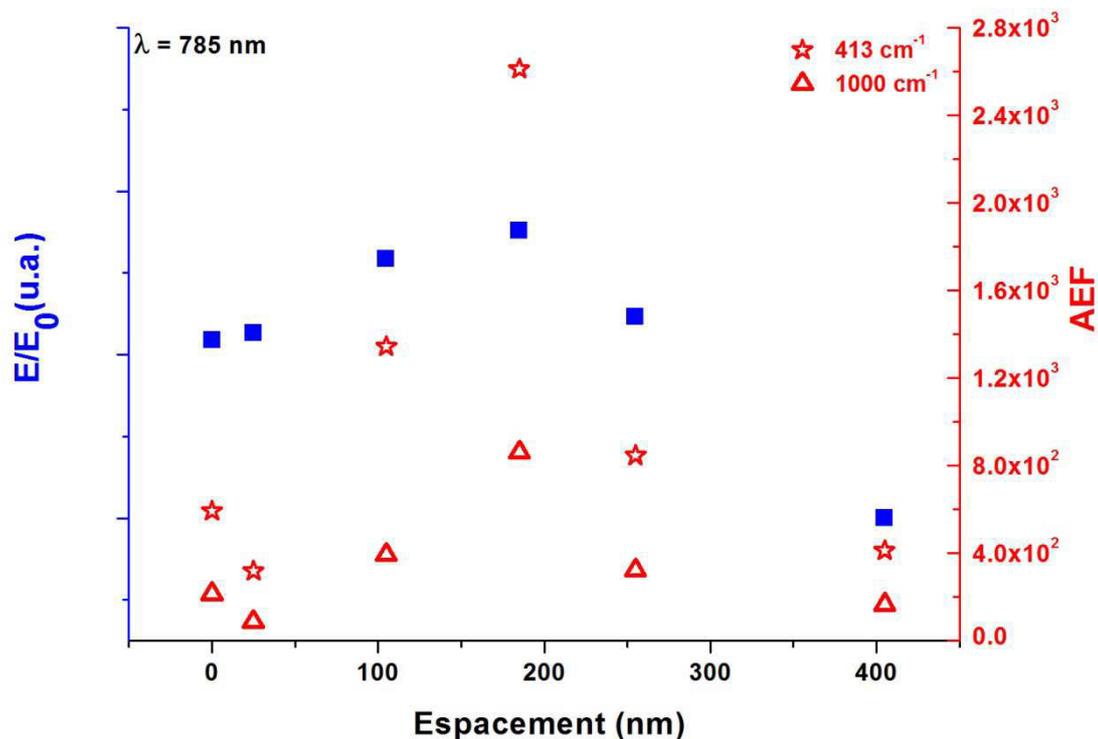


Figure 90 : Comparaison des résultats du calcul du champ local (bleu) à 785 nm et des facteurs d'exaltation analytique Raman (rouge) des modes de vibration du BT à 413 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} en fonction de l'espacement entre les nanostructures des échantillons de la série 2. La longueur d'onde excitatrice est égale à 785 nm

La Figure 90 montre un bon accord entre la modélisation en champ proche et la mesure expérimentale en champ lointain à 785 nm. Le maximum d'exaltation ($2,8 \cdot 10^3$) est observé pour un espacement de 200 nm entre les nanostructures de 450 nm de large et 150 nm de hauteur.

2-2-2 - Etudes Raman à 638 et 647 nm

Afin de vérifier la dépendance spectrale de l'exaltation Raman, des mesures complémentaires ont été effectuées par spectrométrie Raman avec des longueurs d'onde excitatrices à 638 et 647 nm. Les résultats des calculs de modélisation et des mesures expérimentales sont présentées sur les Figures 91 et 92 en fonction de l'espacement entre les nanostructures.

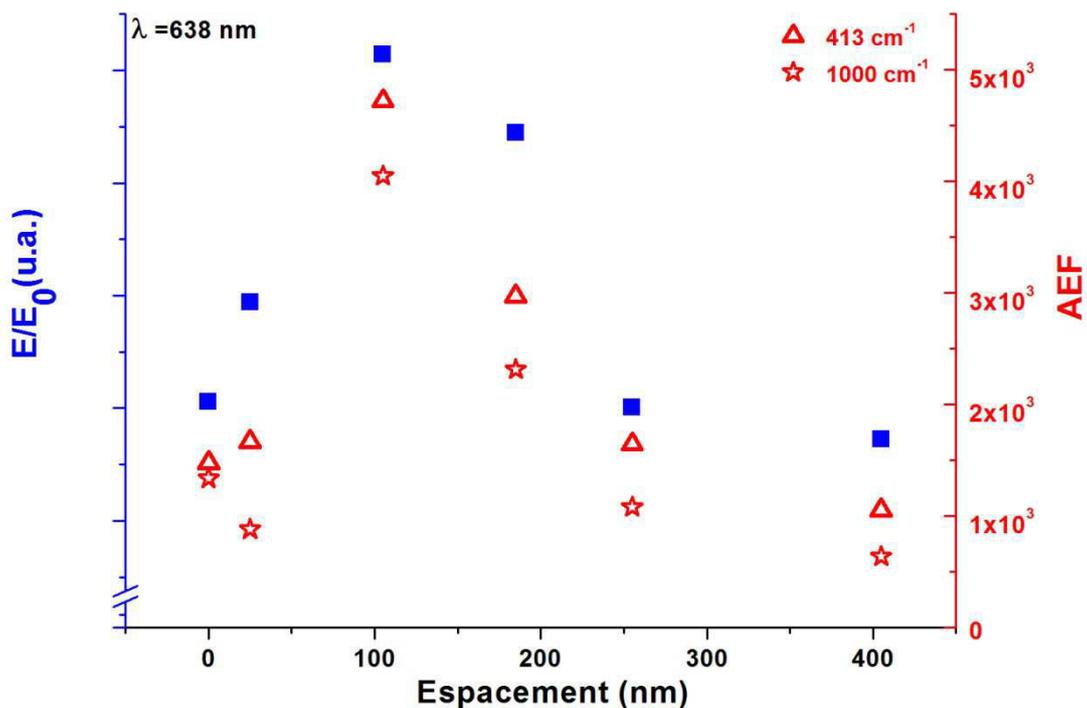


Figure 91 : Comparaison des résultats du calcul du champ local (bleu) et des facteurs d'exaltation analytique Raman (rouge) des modes de vibration du BT à 413 et 1000 cm^{-1} pour 638 nm en fonction de l'espacement entre les nanostructures des échantillons de la série 2

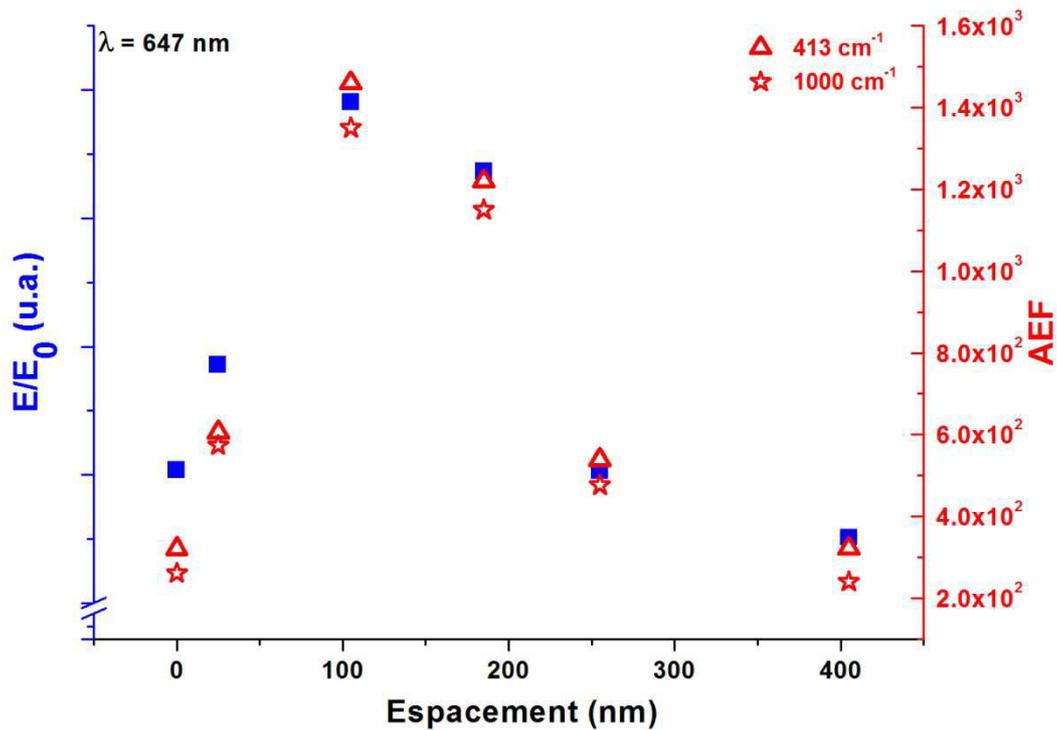


Figure 92 : Comparaison des résultats du calcul du champ local (bleu) et des facteurs d'exaltation analytique Raman (rouge) des modes de vibration du BT à 413 et 1000 cm^{-1} pour 647 nm en fonction de l'espacement entre les nanostructures des échantillons de la série 2

Pour des irradiations à 638 et à 647 nm les résultats expérimentaux sont également en bon accord avec ceux du calcul du champ local. Les expériences Raman confirment donc qu'en fonction de la longueur d'onde excitatrice, l'exaltation maximale du champ n'est pas observée pour les mêmes structures. Il est important de noter aussi que les facteurs d'exaltation Raman sont plus importants pour une irradiation à 638 nm comme l'avait montré les résultats de la modélisation.

2-2-3 - Dépendance spectrale

Le calcul du champ effectué à partir des profils réels permet donc de prédire l'intensité de l'exaltation Raman d'une surface structurée.

Le champ est exalté lorsque la longueur d'onde excitatrice est proche de la fréquence de résonance plasmon. [17] Les calculs ont montré que la fréquence de résonance de nos structures était comprise pour l'ensemble des réseaux entre 570 et 590 nm. Afin d'étudier l'effet de la longueur d'onde excitatrice sur le facteur d'exaltation nous avons représenté

l'évolution de l'AEF des modes de vibration à 413 et 1000 cm^{-1} en fonction de la longueur d'onde excitatrice pour chacun des réseaux. D'un spectromètre à l'autre, l'intensité Raman mesurée pour une même irradiation sur l'échantillon ne sera pas forcément la même. Le chemin optique du faisceau laser, les composants traversés ainsi que la réponse spectrale du détecteur vont plus ou moins atténuer l'intensité du signal de diffusion Raman enregistré. Aussi préalablement au calcul de l'AEF, l'intensité intégrée pour chaque mode de vibration a été normalisée d'une part par rapport à l'énergie d'irradiation apportée sur l'échantillon (produit de la puissance mesurée sous objectif par le temps d'intégration) et d'autre part par rapport à la réponse liée à l'instrumentation de chaque spectromètre. Cette dernière normalisation a été effectuée en prenant en compte l'intensité d'un substrat de Silicium(100) mesurée pour chaque spectromètre. La Figure 93 présente les spectres normalisés d'un même échantillon de silicium enregistrés avec trois longueurs d'ondes excitatrices (638, 647 et 785 nm) sur différents spectromètres. Les intensités ont été normalisées par rapport au temps d'intégration et à la puissance incidente.

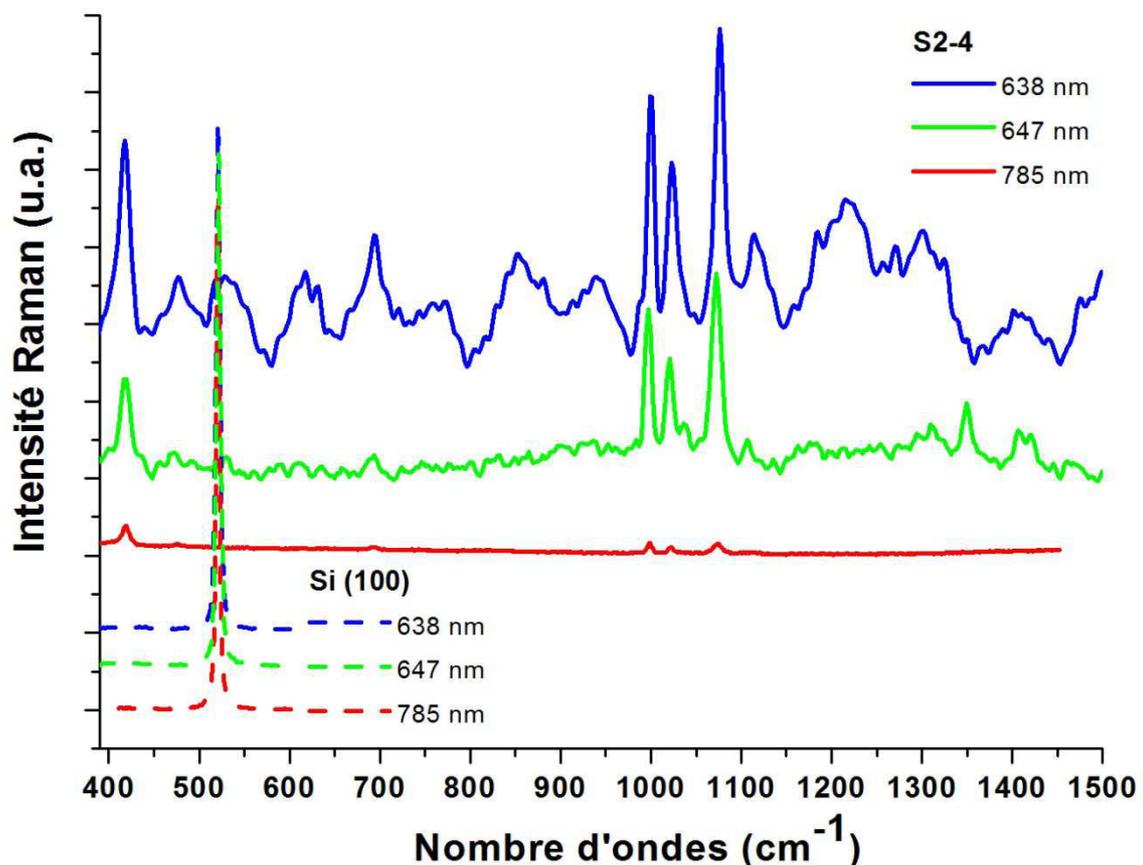


Figure 93 : Spectres Raman normalisés (puissance, temps) de l'échantillon S2-4 et d'un wafer de silicium(100) pour trois longueurs d'onde excitatrices : 638 , 647 et 785 nm. Les spectres ont été enregistrés sur 3 spectromètres différents. Les intensités ont été normalisées par rapport à la puissance sous objectif et au temps d'intégration

Il est clair sur la Figure 93 que l'intensité enregistrée ne sera pas la même en fonction du spectromètre utilisé. Par conséquent, pour comparer nos résultats, l'intensité Raman moyennée sur nos structures pour chaque longueur d'onde excitatrice a donc aussi été normalisée en fonction des rapports d'intensité mesurés pour le silicium pour ces mêmes longueurs d'onde excitatrices.

La Figure 94 montre l'évolution de l'AEF pour chaque réseau de la série S2 en fonction de la longueur d'onde excitatrice. Nos calculs mettent ainsi en évidence que nos échantillons exaltent plus à 638 nm, c'est à dire pour la longueur d'onde excitatrice proche de la résonance plasmon déterminée par le calcul. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de PEEM présentés précédemment.

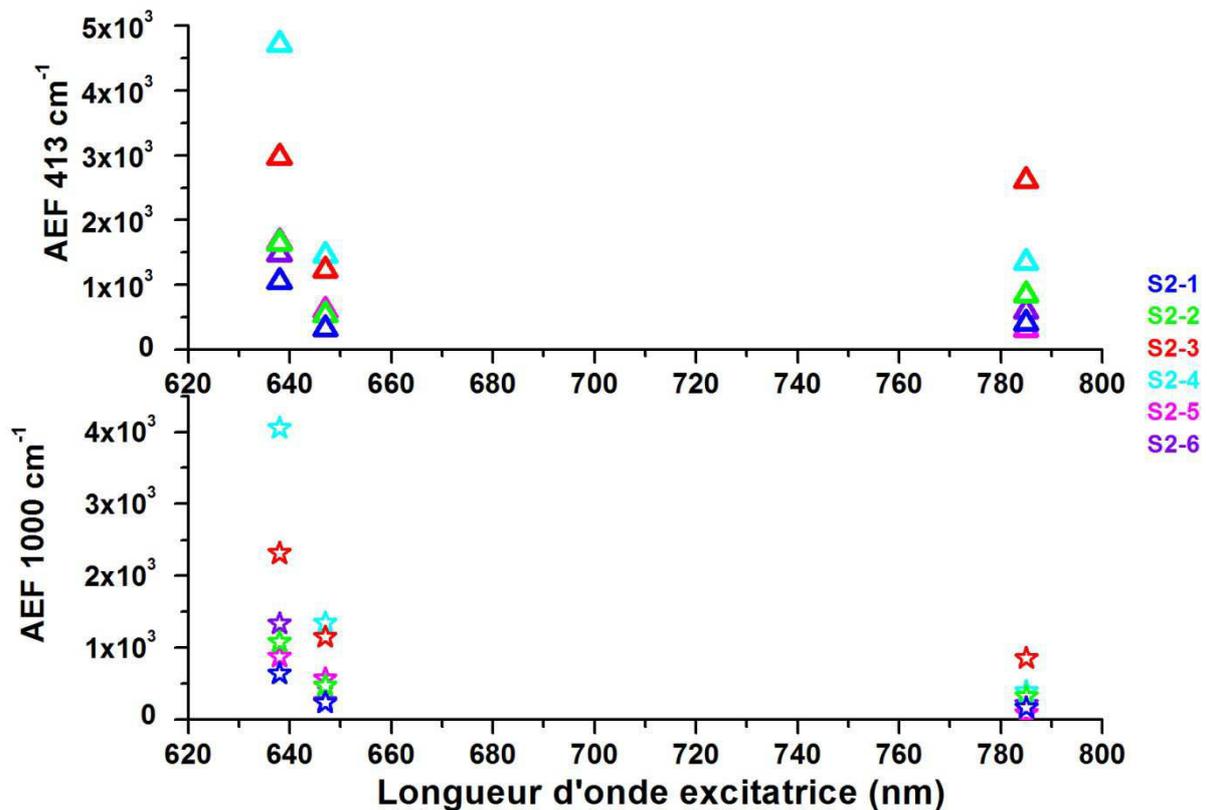


Figure 94 : Evolution du facteur d'exaltation (AEF) pour les modes à 413 et 1000 cm⁻¹ en fonction de la longueur d'onde excitatrice pour l'ensemble des réseaux de la série S2

Sur la Figure 95, nous avons représenté les spectres Raman mesurés à 647 nm pour les réseaux S2-1, S2-3 et S2-4. Nous pouvons observer que conjointement à l'augmentation de l'intensité intégrée pour chaque mode de vibration la ligne de base des spectres augmente avec l'exaltation.

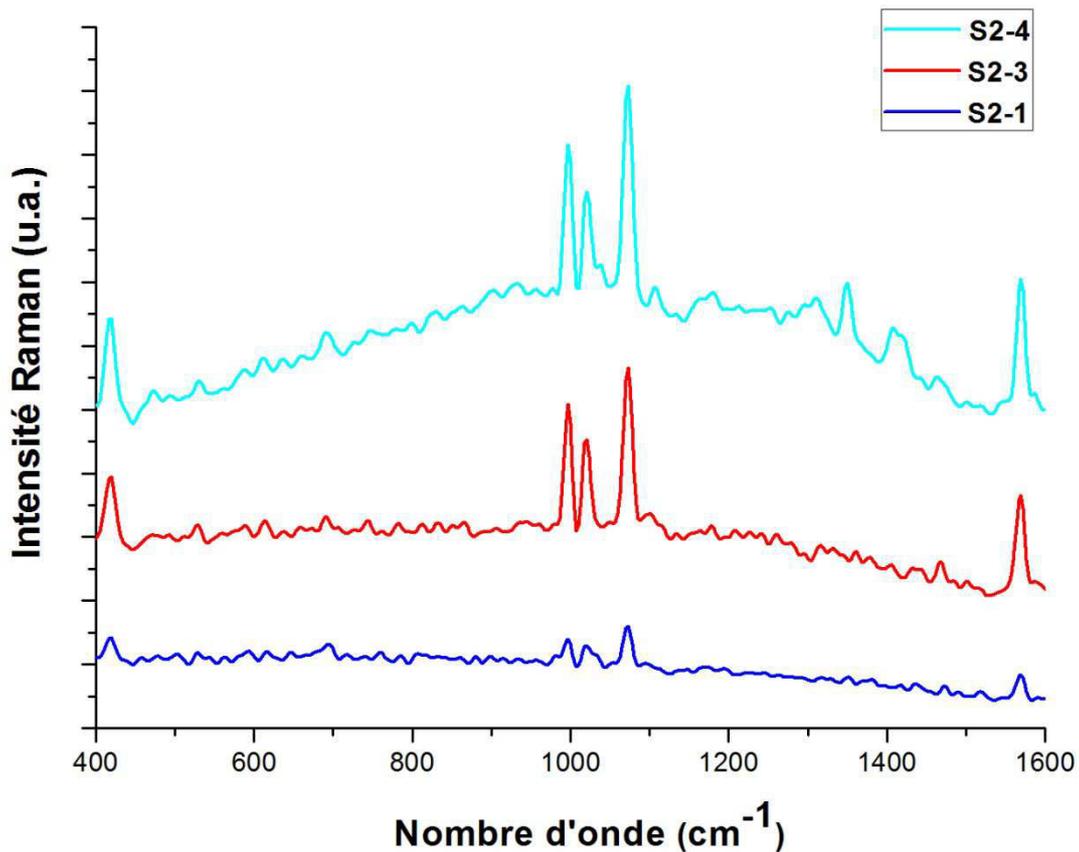


Figure 95 : Spectres Raman des échantillons 1, 3 et 4 de la série 2 pour une longueur d'onde excitatrice de 647 nm

Plusieurs groupes ont observé une augmentation de la ligne de base lors de mesures DRES lorsque les surfaces deviennent rugueuses, sur des films nanostructurés ou sur des nanoparticules constituées d'or et d'argent (en solution ou sur des surfaces). [164-170] Plusieurs interprétations ont pu être faites pour expliquer l'origine de ce phénomène mais la communauté scientifique s'accorde aujourd'hui à dire que c'est un phénomène intrinsèque à l'effet DRES. Comme cela avait été suggéré par Bosnick et al. lors des premières observations de ce phénomène Bayle et al. ont récemment confirmé que ce continuum provient de la diffusion inélastique d'excitations électroniques des paires électrons-trous au sein des structures. [166, 169] Comme cela a été décrit en début de chapitre la désexcitation des plasmons intervient quelques femtosecondes après leur excitation. La décohérence de l'oscillation collective du nuage d'électrons intervient sous forme d'excitations individuelles d'électrons de conduction et de paires électron-trou. Ces phénomènes peuvent être observés à bas nombre d'onde lors d'analyse Raman et l'étude quantitative de ces signaux est très certainement une piste intéressante à poursuivre pour mieux appréhender les effets des phénomènes de confinement électromagnétique.

Nous avons étudié la possibilité de relier la propriété d'exaltation DRES et de la diffusion optique en effectuant des analyses par microscopie en champ sombre.

3 - Microscopie champ sombre

La microscopie en champ sombre est une technique optique utilisée pour caractériser les nanostructures. D'un point de vue expérimental un faisceau de lumière blanche incident illumine l'échantillon et la lumière diffusée élastiquement par les nanostructures est collectée et analysée en longueur d'onde. Pour une nanoparticule métallique, le maximum de diffusion intervient à la condition de résonance. [171-176] Les mesures peuvent être réalisées en transmission et dans ce cas les nanoparticules d'or ou d'argent sont déposées sur des grilles de microscope ou des substrats transparents (verre, oxyde d'indium-étain ou ITO). [171-173] Plus récemment les nanoparticules isolées sur un substrat ont été étudiées en réflexion. [174-176] Dans ce cas Fan et al. ont démontré que le signal de diffusion dépendait de l'angle d'incidence du faisceau d'illumination. [176]

Nous avons caractérisé nos échantillons par microscopie champ sombre en réflexion. Notre objectif était d'évaluer la possibilité de prédire les facteurs d'exaltation des nanostructures par la mesure de l'efficacité de diffusion. Nous avons réalisé des images sur les réseaux nanostructurés des séries 1 et 2 avant de les tremper dans la solution de BT et comme Kaharaman et al. l'avait observé avec leurs surfaces structurées la réponse optique des réseaux varie avec la structuration de la surface (Figure 96). [177]

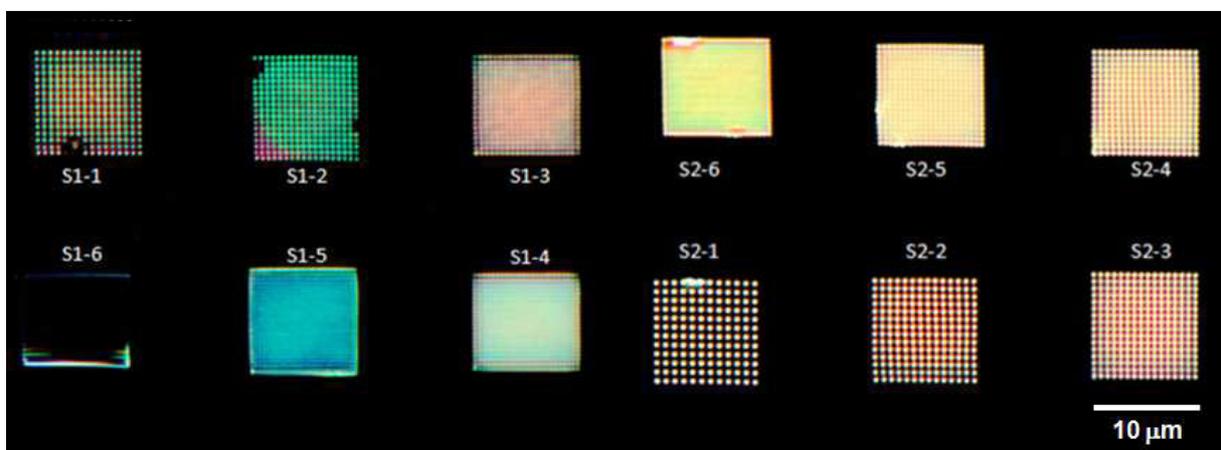


Figure 96 : Images de microscopie en champ sombre des échantillons des séries 1 et 2

D'un point de vue qualitatif les couleurs observées sur les réseaux varient en fonction de la taille des motifs et de leur espacement. Nous avons ensuite mesuré et comparé les spectres de diffusion de chaque structure avant de les tremper dans la solution diluée de BT. Dans le montage que nous avons utilisé (Figure 97) les surfaces sont illuminées par une source halogène à travers un objectif en champ sombre qui sert également à collecter la lumière diffusée. Une fibre optique couplée à un spectromètre est positionnée en sortie de microscope. Le grandissement de l'objectif (x100) permet d'acquérir les spectres sur une zone inférieure à $100 \mu\text{m}^2$.

Les acquisitions sont réalisées de la manière suivante : le spectre est collecté sur un réseau structuré puis sur une zone non structurée : ce dernier constitue le signal de fond qui sera soustrait à celui des réseaux. Afin de tenir compte de la réponse spectrale (entre 400 et 700 nm) du détecteur les spectres sont ensuite normalisés par rapport au signal mesuré dans les mêmes conditions d'acquisition pour un miroir plan pour finalement obtenir l'efficacité de diffusion normalisée en fonction de la longueur d'onde.

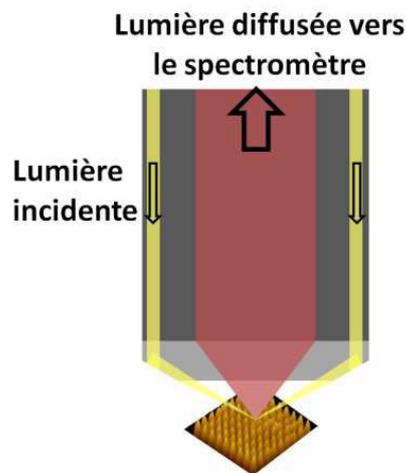


Figure 97 : Schéma de principe du montage de spectroscopie champ sombre

Le temps d'intégration a été fixé pour toutes les mesures à 2 s. Les spectres obtenus pour chacun des réseaux des séries 1 et 2 sont présentés sur la Figure 98.

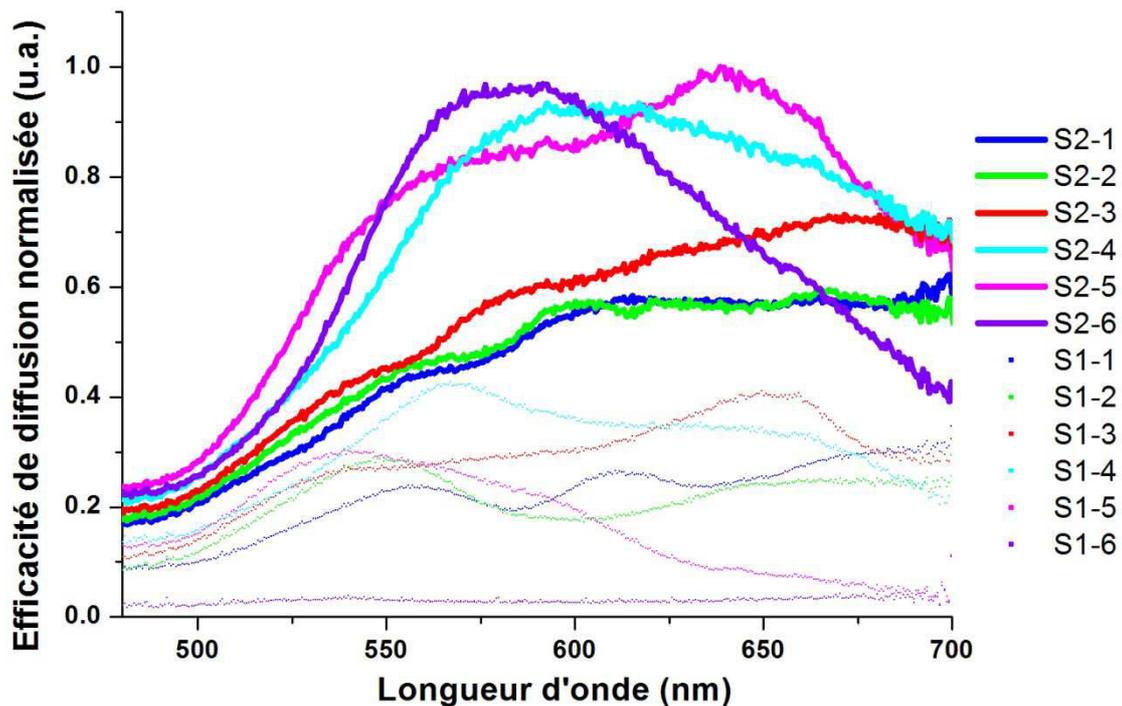


Figure 98 : Spectres de diffusion champ sombre des réseaux des séries 1 (pointillés) et 2 (trait plein)

Sur cette Figure, nous pouvons observer que les intensités des spectres enregistrés pour la série 2 sont supérieures à celles des spectres de la série 1.

Il est à noter que les pics de diffusion sont multiples pour plusieurs réseaux. Ces résultats en champ lointain diffèrent des résultats de calcul en champ proche qui ne montraient qu'une bande d'exaltation en fonction de la longueur d'onde. Cette différence provient essentiellement du fait que les calculs sont effectués sur des profils en deux dimensions sur une longueur d'un micron alors que les spectres de diffusion proviennent de l'intégralité des structures dans les trois dimensions de l'espace.

La représentation du maximum du signal de diffusion en fonction de l'espacement entre les nanostructures pour les deux séries d'échantillons confirme que la série 2 fournit une efficacité de diffusion normalisée plus importante que la série 1.

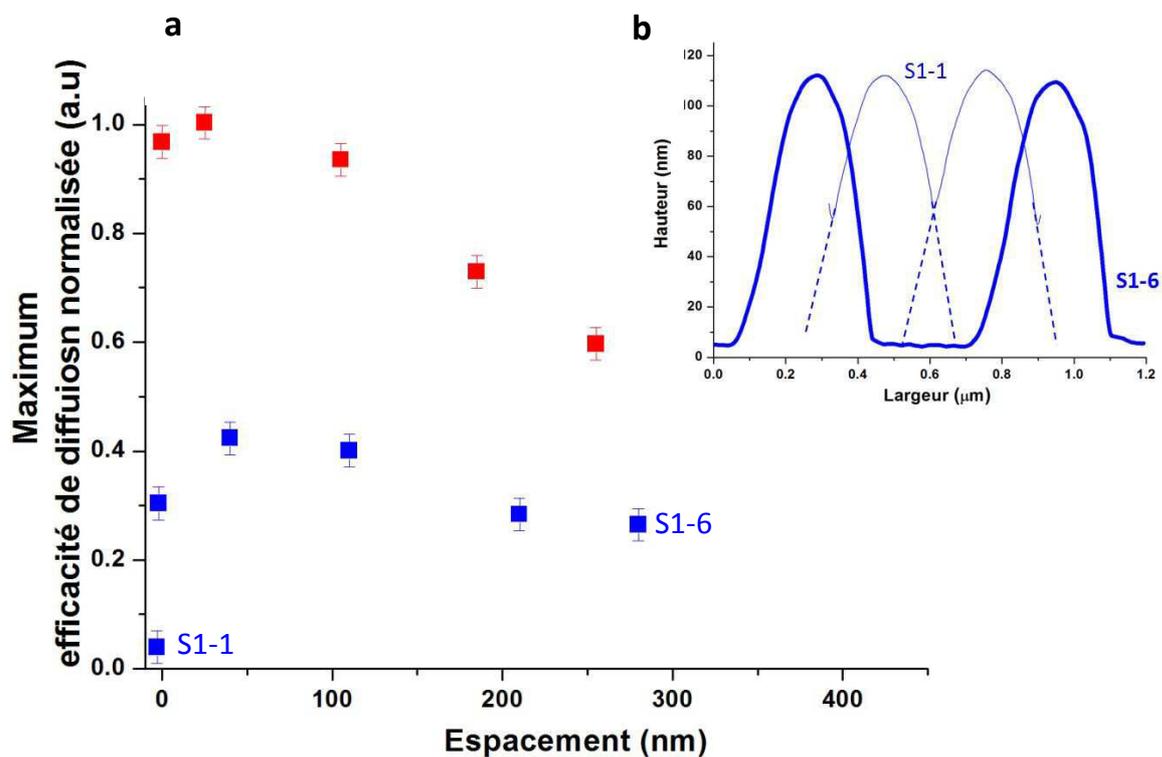


Figure 99 : (a) Evolution du maximum d'intensité de diffusion en fonction de l'espacement pour les séries 1 et 2 et (b) profils de hauteur des structures S1-1 et S1-6 schématisant le recouvrement des nanostructures lorsque le pas de construction est inférieure à la largeur des motifs

La chute du maximum de diffusion optique observée pour les deux séries peut être expliquée pour les faibles espacements proches de 0 nm par la diminution des dimensions des nanostructures. En effet lorsque le pas de construction est inférieure à la largeur des structures il y a recouvrement des motifs qui engendrent la diminution à la fois de leur hauteur et de leur largeur comme le montre la Figure 99-b.

Pour l'ensemble des réseaux nous avons comparé les valeurs d'efficacité de diffusion mesurées en champ sombre à 638 et 647 nm aux facteurs d'exaltation des signaux Raman du BT enregistrés sur ces échantillons avec ces deux longueurs d'onde excitatrices. Les graphiques de la Figure 100 représentent en ordonnée l'AEF pour deux modes de vibration du BT (413 et 1000 cm^{-1}) en fonction de l'efficacité de diffusion optique en abscisse pour les réseaux de la série 2 à 638 et 647 nm.

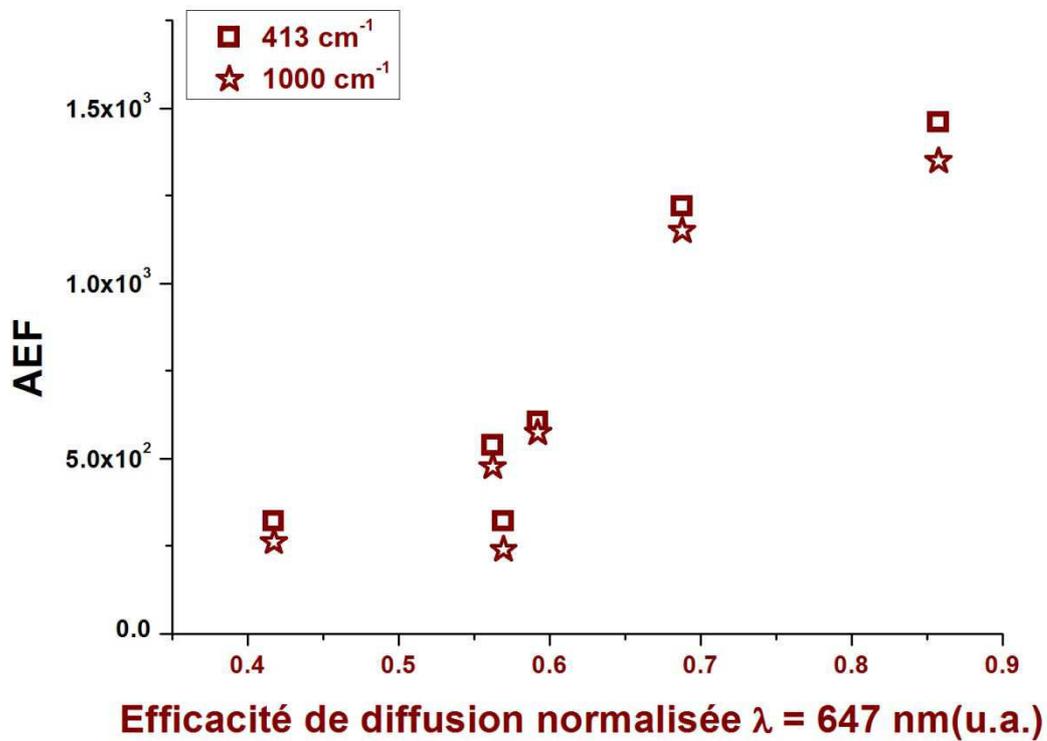
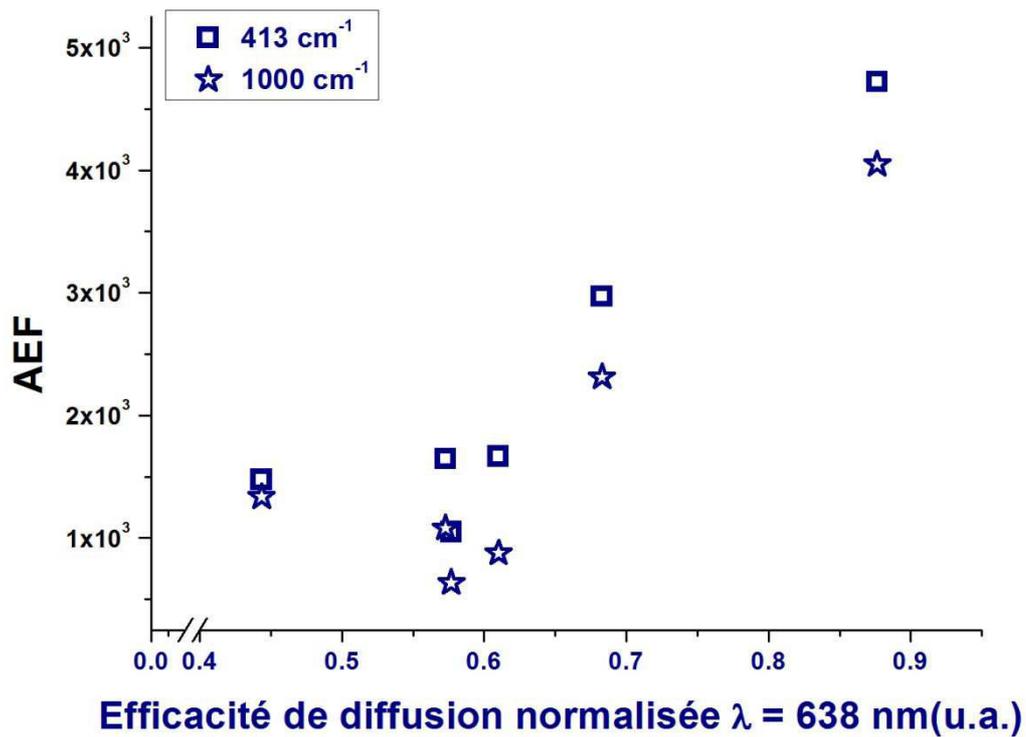


Figure 100 : Facteurs d'exaltation AEF des modes de vibration calculés à 413 et 1000 cm^{-1} en fonction de l'efficacité de diffusion normalisée à 638 et 647 nm

Les courbes de la Figure 100 montrent une proportionnalité entre l'efficacité de diffusion optique et la diffusion Raman.

Hu et al. ont utilisé le signal de diffusion optique en champ sombre pour démontrer le lien entre le signal de photoluminescence et la fréquence de résonance des nanostructures d'or. [175] Au-delà de l'étude de la réponse spectrale des nanostructures qui est liée à la fréquence de résonance des plasmons de surface nos études montrent que cette technique de caractérisation pourrait également devenir un outil pour qualifier l'efficacité spectrale de nanostructures. Un brevet est en cours de réflexion pour réaliser des échantillons étalons.

Conclusion

Les mesures en PEEM ainsi que les calculs du champ local à partir des profils de hauteur extraits des images AFM des motifs nanostructurés ont permis de déterminer précisément la localisation des zones de forte exaltation électromagnétique des surfaces fabriquées grâce à notre technique. Ces points chauds sont localisés sur les nanostructures et résultent de l'agglomération de nanoparticules dont les tailles sont comprises entre 3 à 10 nm. Nos études ont également mis en évidence l'importance des paramètres géométriques des réseaux nanostructurés. Les dimensions des motifs (longueur, largeur et hauteur) ainsi que l'espacement entre eux vont influencer sur le facteur d'exaltation du champ local. Le rapprochement des nanostructures entre 0 et 20 nm entraîne un confinement du champ électrique. Ce phénomène associé au couplage entre les points chauds engendre alors une exaltation plus importante du champ local pour ces valeurs d'espacement.

Les études en spectrométrie Raman ont démontré les propriétés DRES de nos surfaces nanostructurées. La convergence des résultats de spectrométrie et de modélisation a confirmé la dépendance spectrale de l'exaltation. En fonction de la longueur d'onde excitatrice, l'exaltation, qui dépend de la fréquence de résonance plasmon des surfaces nanostructurées, sera plus ou moins importante en fonction du réseau considéré. Dans le cadre des échantillons étudiés l'exaltation est maximale pour une longueur d'onde excitatrice de 638 nm.

Les études de microscopie en champ sombre ont montré un lien entre l'intensité du facteur d'exaltation du signal Raman mesuré sur les surfaces structurées et leurs propriétés de diffusion mesurées par l'efficacité de diffusion optique normalisée. Cette technique de caractérisation pourrait être utilisée comme outil de quantification de l'effet DRES. Des études sont en cours pour confirmer cette possibilité.

Conclusion

Mon travail de thèse a consisté à mettre au point une méthode de nanostructuration de surface qui permette de contrôler de manière déterministe des arrangements topographiques et fabriquer des échantillons modèles multi-structurés afin d'étudier les phénomènes de confinement du champ électromagnétique à l'origine de l'effet DRES.

Le procédé que nous avons développé repose sur l'utilisation du microscope à force atomique. La fabrication de nos systèmes est constituée de plusieurs étapes dont la première consiste à déposer sur un substrat solide un film mince (750 nm) de PMMA par spin-coating. Une pointe AFM est ensuite utilisée pour lithographier les nano- ou micro-structures dans le film qui sera nettoyé avant d'être utilisé comme moule. Des particules métalliques sont alors déposées sur le film structuré par évaporation thermique pour former un film d'épaisseur supérieure à la hauteur des nanostructures. La dernière étape consiste à transférer le film métallique sur un autre substrat par la technique du template stripping.

Dans le cadre de ce travail, nous avons démontré que cette méthodologie pouvait constituer un moyen simple pour les laboratoires de recherche de nanostructurer à façon non seulement des surfaces métalliques mais également, via l'utilisation de la pulvérisation cathodique, des oxydes ou des semi-conducteurs.

Grace aux performances du microscope à force atomique et à la maîtrise des différentes étapes de fabrication nous avons montré que nous pouvions réaliser des architectures métalliques nanométriques avec des géométries et des tailles de motifs différents et ceci sans utilisation de masque ou de salle blanche. Avec des pointes classiques, la résolution latérale de nos réalisations était de l'ordre de 90 nm de large ce qui est sensiblement supérieure à celle des techniques classiques de lithographie qui peuvent atteindre des valeurs inférieures à la dizaine de nanomètres (FIB, EBL). Contrairement à ces techniques, notre méthode offre l'avantage de pouvoir lithographier des structures avec différentes tailles (allant de 90 nm à 1 μ m de large et entre 6 et 300 nm de hauteur) sur un même substrat, ce qui a un avantage pour réaliser des supports dédiés aux analyses DRES.

La cartographie du champ électrique déterminée par éléments finis à partir des profils de topographie enregistrés par AFM nous a permis de prédire la localisation des points chauds.

Ce résultat a été confirmé expérimentalement lors des études par PEEM. L'analyse des images de phase enregistrées en haute résolution par AFM a permis de révéler que les zones de forte exaltation localisées sur la surface des nanostructures correspondent à des agglomérats de nanoparticules dont les tailles sont comprises entre 3 à 10 nm. Nous avons également montré que l'augmentation de l'espacement entre les nanostructures entre 0 et 400 nm modifiait la fréquence du maximum d'exaltation de 70 nm. Les études par PEEM ont permis de vérifier ce résultat en mettant en évidence un maximum de signal de photoémission électronique entre 580 et 650 nm lorsque les structures sont distantes de moins de 20 nm.

Les résultats obtenus en spectrométrie Raman avec des solutions diluées à 10^{-6} M de benzèthiol et de cristal violet ont démontré les propriétés DRES de nos surfaces nanostructurées. Les imageries Raman que nous avons effectuées sur nos systèmes à intervalle de plusieurs semaines ont permis de vérifier que nos surfaces étaient stables dans le temps et sous faisceau laser et que les nanostructures conservaient des facteurs d'exaltation homogènes sur l'ensemble des zones structurées.

La convergence des résultats d'analyse quantitative des signaux Raman et de modélisation a par ailleurs confirmé la dépendance spectrale de l'exaltation. Ce résultat corrobore les nombreuses études qui ont démontré que l'exaltation dépendait du choix de la fréquence excitatrice vis à vis de la fréquence de résonance plasmon des substrats DRES. Parmi les trois longueurs d'onde excitatrices qui ont été testées sur nos surfaces structurées, l'exaltation du signal est maximale pour une irradiation à 638 nm et un espacement de 100 nm entre les nanostructures de 450 nm de longueur et 150 nm de hauteur. Pour ces réseaux, les valeurs de fréquence de résonance plasmons estimées par le calcul et par les expériences en champ sombre sont comprises entre 580 et 600 nm.

Les développements futurs s'attacheront à diminuer la résolution des architectures en utilisant des pointes avec des rapports d'aspect plus importants. Nous travaillerons également sur la rigidité du moule afin d'augmenter sa durée d'utilisation tout en conservant la résolution de la lithographie et la qualité du transfert vers d'autres supports qu'ils soient rigides ou souples (notamment pour des applications dans le domaine des capteurs).

Il serait aussi intéressant de pouvoir moduler la fréquence de résonance de nos systèmes. Pour cela nous envisageons de remplacer la couche d'or par une couche d'argent ou de recouvrir nos structures par une couche diélectrique afin de pouvoir couvrir un plus large domaine spectral. [141] De nouvelles études seront nécessaires pour mesurer l'influence de ces couches sur l'exaltation du champ local et donc du signal Raman.

Enfin, comme les études de microscopie en champ sombre ont montré un lien entre l'intensité du facteur d'exaltation du signal Raman mesuré après immersion dans une solution diluée de BT et l'efficacité de diffusion optique normalisée sans molécule, nous envisageons d'étudier quantitativement ces effets sur une série de molécules. Si la mesure de la réponse optique des surfaces nanostructurées confirme ces premiers résultats nous pourrions ainsi proposer que la mesure de l'efficacité de diffusion optique devienne une méthode expérimentale de prédiction de l'effet DRES.

Bibliographie

1. Raman, C.V. and K.S. Krishnan, *A new type of secondary radiation*. Nature, 1928. **121**: p. 501-502.
2. Long, D.A., *Raman spectroscopy*. New York, 1977: p. 1-12.
3. Long, D.A., *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. 2002.
4. Fleischmann, M., P.J. Hendra, and A.J. McQuillan, *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*. Chemical Physics Letters, 1974. **26**(2): p. 163-166.
5. Albrecht, M.G. and J.A. Creighton, *Anomalous intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode*. Journal of the American Chemical Society, 1977. **99**(15): p. 5215-5217.
6. Jeanmaire, D.L. and R.P. Van Duyne, *Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1977. **84**(1): p. 1-20.
7. Van Duyne, R.P., *Laser excitation of Raman scattering from adsorbed molecules on electrode surfaces*. Chemical and Biochemical Applications of Lasers, 1979. **4**: p. 101-185.
8. Moskovits, M., *Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals*. The Journal of Chemical Physics, 1978. **69**(9): p. 4159-4161.
9. Moskovits, M., *Surface-enhanced spectroscopy*. Reviews of Modern Physics, 1985. **57**(3): p. 783-826.
10. Gersten, J. and A. Nitzan, *Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces*. The Journal of Chemical Physics, 1980. **73**(7): p. 3023-3037.
11. McCall, S.L., P.M. Platzman, and P.A. Wolff, *Surface enhanced Raman scattering*. Physics Letters A, 1980. **77**(5): p. 381-383.
12. Kerker, M., *Resonances in electromagnetic scattering by objects with negative absorption*. Applied Optics, 1979. **18**(8): p. 1180-1189.
13. Vokaun, A., *Solid State Physics*, ed. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull. 1984, Academic Press.
14. Champion, A. and P. Kambhampati, *Surface-enhanced Raman scattering*. Chemical Society Reviews, 1998. **27**(4): p. 241-250.
15. Le Ru, E. and P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*. 2008: Elsevier.
16. Guillot, N. and M.L. de la Chapelle, *The electromagnetic effect in surface enhanced Raman scattering: Enhancement optimization using precisely controlled nanostructures*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2012. **113**(18): p. 2321-2333.
17. Willets, K.A. and R.P. Van Duyne, *Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing*. Annu. Rev. Phys. Chem., 2007. **58**: p. 267-297.
18. Murray, W.A. and W.L. Barnes, *Plasmonic Materials*. Advanced Materials, 2007. **19**(22): p. 3771-3782.
19. Knoll, W., *Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves*. Annual Review of Physical Chemistry, 1998. **49**(1): p. 569-638.
20. Knobloch, H., et al., *Probing the evanescent field of propagating plasmon surface polaritons by fluorescence and Raman spectroscopies*. The Journal of chemical physics, 1993. **98**(12): p. 10093-10095.
21. Benson, O., *Assembly of hybrid photonic architectures from nanophotonic constituents*. Nature, 2011. **480**(7376): p. 193-199.
22. Homola, J., S.S. Yee, and G. Gauglitz, *Surface plasmon resonance sensors: review*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999. **54**(1): p. 3-15.

23. Brockman, J.M., B.P. Nelson, and R.M. Corn, *Surface plasmon resonance imaging measurements of ultrathin organic films*. Annual review of physical chemistry, 2000. **51**(1): p. 41-63.
24. Junxi, Z., Z. Lide, and X. Wei, *Surface plasmon polaritons: physics and applications*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012. **45**(11): p. 113001.
25. Otto, A., *Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection*. Zeitschrift für Physik, 1968. **216**(4): p. 398-410.
26. Kretschmann and Raether, *Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light* Zeitschrift für Naturforschung, 1967. **23a**: p. 2135-2136

27. Kelly, K.L., et al., *The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(3): p. 668-677.
28. Otto, A., et al., *Surface-enhanced Raman scattering*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1992. **4**(5): p. 1143.
29. Mrozek, I. and A. Otto, *Long and Short-Range Effects in SERS from Silver*. EPL (Europhysics Letters), 1990. **11**(3): p. 243.
30. Udagawa, M., et al., *Raman scattering cross section of adsorbed pyridine molecules on a smooth silver surface*. Physical Review B, 1981. **23**(12): p. 6843.
31. Jiang, X. and A. Campion, *Chemical effects in surface-enhanced Raman scattering: Pyridine chemisorbed on silver adatoms on Rh (100)*. Chemical physics letters, 1987. **140**(1): p. 95-100.
32. Otto, A., *Surface-enhanced Raman scattering: "Classical" and "Chemical" origins*, in *Light scattering in solids IV*. 1984, Springer. p. 289-418.
33. Bjerneld, E.J., P. Johansson, and M. Käll, *Single Molecule Vibrational Fine-structure of Tyrosine Adsorbed on Ag Nano-Crystals*. Single Molecules, 2000. **1**(3): p. 239-248.
34. Morton, S.M., D.W. Silverstein, and L. Jensen, *Theoretical Studies of Plasmonics using Electronic Structure Methods*. Chemical Reviews, 2011. **111**(6): p. 3962-3994.
35. Zhao, L. Jensen, and G.C. Schatz, *Pyridine-Ag₂₀ Cluster: A Model System for Studying Surface-Enhanced Raman Scattering*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(9): p. 2911-2919.
36. Norrod, K.L., et al., *Quantitative Comparison of Five SERS Substrates: Sensitivity and Limit of Detection*. Applied Spectroscopy, 1997. **51**(7): p. 994-1001.
37. Swihart, M.T., *Vapor-phase synthesis of nanoparticles*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2003. **8**(1): p. 127-133.
38. Goulet, P.J.G. and R.F. Aroca, *Distinguishing Individual Vibrational Fingerprints: Single-Molecule Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering from One-to-One Binary Mixtures in Langmuir-Blodgett Monolayers*. Analytical Chemistry, 2007. **79**(7): p. 2728-2734.
39. Goulet, P.J.G., N.P.W. Pieczonka, and R.F. Aroca, *Mapping single-molecule SERRS from Langmuir-Blodgett monolayers on nanostructured silver island films*. Journal of Raman Spectroscopy, 2005. **36**(6-7): p. 574-580.
40. Domingo, C., et al., *Pulsed Laser Deposited Au Nanoparticles as Substrates for Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(23): p. 8149-8152.
41. Merlen, A., et al., *Surface enhanced spectroscopy with gold nanostructures on silicon and glass substrates*. Surface Science, 2011. **605**(13-14): p. 1214-1218.
42. Faraday, M., *The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1857. **147**: p. 145-181.
43. Turkevich, J., P.C. Stevenson, and J. Hillier, *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. Discussions of the Faraday Society, 1951. **11**: p. 55-75.
44. Brust, M., et al., *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994(7): p. 801-802.

45. Frens, G., *Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions*. *Nature*, 1973. **241**(105): p. 20-22.
46. Sherry, L.J., et al., *Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes*. *Nano letters*, 2005. **5**(10): p. 2034-2038.
47. Nehl, C.L., H. Liao, and J.H. Hafner, *Optical properties of star-shaped gold nanoparticles*. *Nano letters*, 2006. **6**(4): p. 683-688.
48. Wiley, B., et al., *Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver*. *Chemistry—A European Journal*, 2005. **11**(2): p. 454-463.
49. Sun, Y. and Y. Xia, *Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles*. *Science*, 2002. **298**(5601): p. 2176-2179.
50. Burda, C., et al., *Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes*. *Chemical reviews*, 2005. **105**(4): p. 1025-1102.
51. Lee, P. and D. Meisel, *Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1982. **86**(17): p. 3391-3395.
52. Mulvaney, S.P., et al., *Glass-coated, analyte-tagged nanoparticles: a new tagging system based on detection with surface-enhanced Raman scattering*. *Langmuir*, 2003. **19**(11): p. 4784-4790.
53. Kneipp, K., et al., *Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*. *Physical Review Letters*, 1997. **78**(9): p. 1667-1670.
54. Haidar, I., et al., *Design of Stable Plasmonic Dimers in Solution: Importance of Nanorods Aging and Acidic Medium*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. **119**(40): p. 23149-23158.
55. Nie, S. and S.R. Emory, *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering*. *Science*, 1997. **275**(5303): p. 1102-1106.
56. Freeman, R.G., et al., *Size selection of colloidal gold aggregates by filtration: effect on surface-enhanced Raman scattering intensities*. *Journal of Raman spectroscopy*, 1999. **30**(8): p. 733-738.
57. Pastoriza-Santos, I., C. Serra-Rodríguez, and L.M. Liz-Marzán, *Self-Assembly of Silver Particle Monolayers on Glass from Ag⁺ Solutions in DMF*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000. **221**(2): p. 236-241.
58. Kuncicky, D.M., S.D. Christesen, and O.D. Velev, *Role of the Micro- and Nanostructure in the Performance of Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates Assembled from Gold Nanoparticles*. *Applied Spectroscopy*, 2005. **59**(4): p. 401-409.
59. Lu, L., et al., *Controlled Fabrication of Gold-Coated 3D Ordered Colloidal Crystal Films and Their Application in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. *Chemistry of Materials*, 2005. **17**(23): p. 5731-5736.
60. Bigelow, W.C., D.L. Pickett, and W.A. Zisman, *Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids*. *Journal of Colloid Science*, 1946. **1**(6): p. 513-538.
61. Grabar, K.C., et al., *Kinetic Control of Interparticle Spacing in Au Colloid-Based Surfaces: Rational Nanometer-Scale Architecture*. *Journal of the American Chemical Society*, 1996. **118**(5): p. 1148-1153.
62. Zhu, T., et al., *Two-dimensional surface enhanced Raman mapping of differently prepared gold substrates with an azobenzene self-assembled monolayer*. *Chemical Physics Letters*, 1997. **265**(3-5): p. 334-340.
63. Freeman, R.G., et al., *Self-Assembled Metal Colloid Monolayers: An Approach to SERS Substrates*. *Science*, 1995. **267**(5204): p. 1629-1632.
64. Nuzzo, R.G. and D.L. Allara, *Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces*. *Journal of the American Chemical Society*, 1983. **105**(13): p. 4481-4483.
65. Grabar, K.C., et al., *Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers*. *Analytical Chemistry*, 1995. **67**(4): p. 735-743.
66. Moskovits, M. and D.H. Jeong, *Engineering nanostructures for giant optical fields*. *Chemical Physics Letters*, 2004. **397**(1-3): p. 91-95.

67. Kleinman, S.L., et al., *Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(1): p. 21-36.
68. Zhu, Z., et al., *Superstructures and SERS Properties of Gold Nanocrystals with Different Shapes*. Angewandte Chemie, 2011. **123**(7): p. 1631-1634.
69. Weeber, J.-C., et al., *Near-field optical properties of localized plasmons around lithographically designed nanostructures*. Journal of Applied Physics, 1999. **86**(5): p. 2576-2583.
70. Lamprecht, B., et al., *Metal nanoparticle gratings: influence of dipolar particle interaction on the plasmon resonance*. Physical review letters, 2000. **84**(20): p. 4721.
71. McFarland, A.D., et al., *Wavelength-scanned surface-enhanced Raman excitation spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(22): p. 11279-11285.
72. Haynes, C.L. and R.P. Van Duyne, *Plasmon-Sampled Surface-Enhanced Raman Excitation Spectroscopy†*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(30): p. 7426-7433.
73. Grand, J., et al., *Role of localized surface plasmons in surface-enhanced Raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays*. Physical Review B, 2005. **72**(3): p. 033407.
74. Kahl, M., et al., *Periodically structured metallic substrates for SERS*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998. **51**(1–3): p. 285-291.
75. Craighead, H. and P. Mankiewich, *Ultra-small metal particle arrays produced by high resolution electron-beam lithography*. Journal of Applied Physics, 1982. **53**(11): p. 7186-7188.
76. Gopinath, A., et al., *Deterministic aperiodic arrays of metal nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering (SERS)*. Optics Express, 2009. **17**(5): p. 3741-3753.
77. Gunnarsson, L., et al., *Interparticle coupling effects in nanofabricated substrates for surface-enhanced Raman scattering*. Applied Physics Letters, 2001. **78**(6): p. 802-804.
78. Liu, Y.-J., et al., *Revisiting the separation dependent surface enhanced Raman scattering*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(17): p. -.
79. Félidj, N., et al., *Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for surface-enhanced Raman scattering*. Physical Review B, 2002. **65**(7): p. 075419.
80. Grand, J., et al., *Optimization of SERS-active substrates for near-field Raman spectroscopy*. Synthetic Metals, 2003. **139**(3): p. 621-624.
81. Billot, L., et al., *Surface enhanced Raman scattering on gold nanowire arrays: Evidence of strong multipolar surface plasmon resonance enhancement*. Chemical Physics Letters, 2006. **422**(4–6): p. 303-307.
82. Schider, G., et al., *Plasmon dispersion relation of Au and Ag nanowires*. Physical Review B, 2003. **68**(15): p. 155427.
83. Félidj, N., et al., *Gold particle interaction in regular arrays probed by surface enhanced Raman scattering*. The Journal of Chemical Physics, 2004. **120**(15): p. 7141-7146.
84. Volkert, C.A. and A.M. Minor, *Focused ion beam microscopy and micromachining*. Mrs Bull, 2007. **32**(5): p. 389-399.
85. Cui, Z., *Nanofabrication: principles, capabilities and limits*. 2009: Springer Science & Business Media.
86. Brolo, A.G., et al., *Nanohole-Enhanced Raman Scattering*. Nano Letters, 2004. **4**(10): p. 2015-2018.
87. Ebbesen, T.W., et al., *Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays*. Nature, 1998. **391**(6668): p. 667-669.
88. Lesuffleur, A., et al., *Apex-Enhanced Raman Spectroscopy Using Double-Hole Arrays in a Gold Film*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(6): p. 2347-2350.
89. Deckman, H.W. and J.H. Dunsmuir, *Natural lithography*. Applied Physics Letters, 1982. **41**(4): p. 377-379.
90. Hulsteen, J.C. and R.P. Van Duyne, *Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1995. **13**(3): p. 1553-1558.

91. Prevo, B.G. and O.D. Velev, *Controlled, Rapid Deposition of Structured Coatings from Micro- and Nanoparticle Suspensions*. Langmuir, 2004. **20**(6): p. 2099-2107.
92. Haynes, C.L. and R.P. Van Duyne, *Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(24): p. 5599-5611.
93. Tabatabaei, M., et al., *Optical Properties of Silver and Gold Tetrahedral Nanopyramid Arrays Prepared by Nanosphere Lithography*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(28): p. 14778-14786.
94. Shah, N.C., et al., *Lactate and Sequential Lactate-Glucose Sensing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. Analytical Chemistry, 2007. **79**(18): p. 6927-6932.
95. Wang, H.H., et al., *Highly Raman-Enhancing Substrates Based on Silver Nanoparticle Arrays with Tunable Sub-10 nm Gaps*. Advanced Materials, 2006. **18**(4): p. 491-495.
96. Alba, M., et al., *Macroscale Plasmonic Substrates for Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering*. Angewandte Chemie International Edition, 2013. **52**(25): p. 6459-6463.
97. Nagpal, P., et al., *Ultrasmooth patterned metals for plasmonics and metamaterials*. Science, 2009. **325**(5940): p. 594-597.
98. Hegner, M., P. Wagner, and G. Semenza, *Ultralarge atomically flat template-stripped Au surfaces for scanning probe microscopy*. Surface Science, 1993. **291**(1): p. 39-46.
99. Vogel, N., J. Zieleniecki, and I. Köper, *As flat as it gets: ultrasmooth surfaces from template-stripping procedures*. Nanoscale, 2012. **4**(13): p. 3820-3832.
100. Traub, M.C., W. Longsine, and V.N. Truskett, *Advances in Nanoimprint Lithography*. Annual review of chemical and biomolecular engineering, 2016. **7**: p. 583-604.
101. Chou, S.Y., P.R. Krauss, and P.J. Renstrom, *Nanoimprint lithography*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 1996. **14**(6): p. 4129-4133.
102. Gates, B.D. and G.M. Whitesides, *Replication of Vertical Features Smaller than 2 nm by Soft Lithography*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(49): p. 14986-14987.
103. Zhang, W. and S.Y. Chou, *Fabrication of 60-nm transistors on 4-in. wafer using nanoimprint at all lithography levels*. Applied physics letters, 2003. **83**(8): p. 1632-1634.
104. Ekinci, Y., et al., *Bilayer Al wire-grids as broadband and high-performance polarizers*. Optics express, 2006. **14**(6): p. 2323-2334.
105. Schumm, B. and S. Kaskel, *Nanoimprint Lithography for Photovoltaic Applications*. Solar Cell Nanotechnology, 2013: p. 185-201.
106. Li, K., et al., *5.11 Nanoimprint Lithography and Its Application in Tissue Engineering and Biosensing*. Comprehensive Biotechnology, 2011: p. 125-139.
107. Gong, J., et al., *Micro- and Nanopatterning of Inorganic and Polymeric Substrates by Indentation Lithography*. Nano Letters, 2010. **10**(7): p. 2702-2708.
108. Bardeau, J.-F., N. Delorme, and M. Edely, *Method for producing a nanostructured metal pattern*. 2016, Université du Maine; Centre National de la Recherche Scientifique.
109. Vieu, C., et al., *Electron beam lithography: resolution limits and applications*. Applied Surface Science, 2000. **164**(1): p. 111-117.
110. Walsh, C.B. and E.I. Franses, *Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions*. Thin Solid Films, 2003. **429**(1): p. 71-76.
111. Bal, J.K., et al., *Stability of Polymer Ultrathin Films (< 7 nm) Made by a Top-Down Approach*. ACS nano, 2015. **9**(8): p. 8184-8193.
112. Zankovych, S., et al., *Nanoimprint lithography: challenges and prospects*. Nanotechnology, 2001. **12**(2): p. 91.
113. Guo, L.J., *Nanoimprint lithography: methods and material requirements*. Advanced Materials, 2007. **19**(4): p. 495-513.
114. Klehn, B. and U. Kunze, *Nanolithography with an atomic force microscope by means of vector-scan controlled dynamic plowing*. Journal of applied physics, 1999. **85**(7): p. 3897-3903.

115. Briscoe, B., L. Fiori, and E. Pelillo, *Nano-indentation of polymeric surfaces*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1998. **31**(19): p. 2395.
116. Bykov, V., A. Gologanov, and V. Shevyakov, *Test structure for SPM tip shape deconvolution*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1998. **66**(5): p. 499-502.
117. Zhou, W., et al., *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*, in *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. 2006, Springer. p. 1-40.
118. Markiewicz, P. and M.C. Goh, *Atomic force microscope tip deconvolution using calibration arrays*. Review of scientific instruments, 1995. **66**(5): p. 3186-3190.
119. Sader, J.E., et al., *Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers*. Review of Scientific Instruments, 1995. **66**(7): p. 3789-3798.
120. Lee, W.K. and P.E. Sheehan, *Scanning probe lithography of polymers: tailoring morphology and functionality at the nanometer scale*. Scanning, 2008. **30**(2): p. 172-183.
121. Tranchida, D., et al., *Mechanical characterization of polymers on a nanometer scale through nanoindentation. A study on pile-up and viscoelasticity*. Macromolecules, 2007. **40**(4): p. 1259-1267.
122. Adams, M.J., et al., *An experimental study of the nano-scratch behaviour of poly (methyl methacrylate)*. Wear, 2001. **251**(1): p. 1579-1583.
123. Vettiger, P., et al., *The "millipede"-nanotechnology entering data storage*. Nanotechnology, IEEE Transactions on, 2002. **1**(1): p. 39-55.
124. Heyde, M., et al., *Dynamic plowing nanolithography on polymethylmethacrylate using an atomic force microscope*. Review of Scientific Instruments, 2001. **72**(1): p. 136-141.
125. Cappella, B., H. Sturm, and S. Weidner, *Breaking polymer chains by dynamic plowing lithography*. Polymer, 2002. **43**(16): p. 4461-4466.
126. Olzierski, A. and I. Raptis, *Development and molecular-weight issues on the lithographic performance of poly (methyl methacrylate)*. Microelectronic engineering, 2004. **73**: p. 244-251.
127. Bernstein, G.H., D.A. Hill, and W.P. Liu, *New high-contrast developers for poly (methyl methacrylate) resist*. Journal of applied physics, 1992. **71**(8): p. 4066-4075.
128. Yasin, S., D. Hasko, and H. Ahmed, *Comparison of MIBK/IPA and water/IPA as PMMA developers for electron beam nanolithography*. Microelectronic engineering, 2002. **61**: p. 745-753.
129. Mazeran, P.-E., et al., *Determination of mechanical properties by nanoindentation in the case of viscous materials*. International Journal of Materials Research, 2012. **103**(6): p. 715-722.
130. Félidj, N., et al., *Optimized surface-enhanced Raman scattering on gold nanoparticle arrays*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(18): p. 3095-3097.
131. Catalina, D., et al., *SERS detection of biomolecules using lithographed nanoparticles towards a reproducible SERS biosensor*. Nanotechnology, 2010. **21**(47): p. 475501.
132. Bryche, J.-F., et al., *Plasmonic enhancement by a continuous gold underlayer: Application to sers sensing*. Plasmonics, 2016. **11**(2): p. 601-608.
133. Chu, Y., M.G. Banaee, and K.B. Crozier, *Double-resonance plasmon substrates for surface-enhanced Raman scattering with enhancement at excitation and stokes frequencies*. Acs Nano, 2010. **4**(5): p. 2804-2810.
134. Siniscalco, D., et al., *Temperature-Induced Structural Transitions on Hybrid Nanothick Metal/Polymer Assemblies*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(14): p. 7391-7397.
135. Siniscalco, D., et al., *Statistical analysis of mounded surfaces: application to the evolution of ultrathin gold film morphology with deposition temperature*. Langmuir, 2012. **29**(2): p. 717-726.
136. Esnault, C., et al., *Kinetic Analysis of the Interaction of Mos1 Transposase with its Inverted Terminal Repeats Reveals New Insight into the Protein-DNA Complex Assembly*. ChemBioChem, 2015. **16**(1): p. 140-148.

137. Picart, P., et al. *Full-field and contact-less topography of nanometric thin films based on multiwavelength interferometry*. in *SPIE Optical Metrology*. 2015. International Society for Optics and Photonics.
138. Watanabe, T. and B. Pettinger, *Surface-enhanced Raman scattering from crystal violet adsorbed on a silver electrode*. *Chemical Physics Letters*, 1982. **89**(6): p. 501-507.
139. Kleinman, S.L., et al., *Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy of crystal violet isotopologues: theory and experiment*. *Journal of the American Chemical Society*, 2011. **133**(11): p. 4115-4122.
140. Le Ru, E., et al., *Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(37): p. 13794-13803.
141. Barnes, W., et al., *Physical origin of photonic energy gaps in the propagation of surface plasmons on gratings*. *Physical Review B*, 1996. **54**(9): p. 6227.
142. Pérez-Juste, J., et al., *Gold nanorods: synthesis, characterization and applications*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2005. **249**(17): p. 1870-1901.
143. Ross, B.M. and L.P. Lee, *Plasmon tuning and local field enhancement maximization of the nanocrescent*. *Nanotechnology*, 2008. **19**(27): p. 275201.
144. Ross, B.M. and L.P. Lee, *Comparison of near-and far-field measures for plasmon resonance of metallic nanoparticles*. *Optics letters*, 2009. **34**(7): p. 896-898.
145. Douillard, L., et al., *Optical properties of metal nanoparticles as probed by photoemission electron microscopy*. *Journal of applied physics*, 2007. **101**(8): p. 083518.
146. Douillard, L., et al., *Short range plasmon resonators probed by photoemission electron microscopy*. *Nano letters*, 2008. **8**(3): p. 935-940.
147. Sun, Q., et al., *Direct imaging of the near field and dynamics of surface plasmon resonance on gold nanostructures using photoemission electron microscopy*. *Light: science & applications*, 2013. **2**(12): p. e118.
148. Monchicourt, P., et al., *Resonant electron emission of silver spheroids induced by laser surface plasmon excitation*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1997. **9**(27): p. 5765.
149. Tsang, T., T. Srinivasan-Rao, and J. Fischer, *Surface-plasmon-enhanced multiphoton photoelectric emission from thin silver films*. *Optics letters*, 1990. **15**(15): p. 866-868.
150. Sönnichsen, C., et al., *Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods*. *Physical review letters*, 2002. **88**(7): p. 077402.
151. Awada, C., et al., *Experimental study of hot spots in gold/glass nanocomposite films by photoemission electron microscopy*. *Physical Review B*, 2012. **85**(4): p. 045438.
152. Xu, X. and M.B. Cortie, *Shape change and color gamut in gold nanorods, dumbbells, and dog bones*. *Advanced Functional Materials*, 2006. **16**(16): p. 2170-2176.
153. Félidj, N., et al., *Grating-induced plasmon mode in gold nanoparticle arrays*. *The Journal of chemical physics*, 2005. **123**(22): p. 221103.
154. Zuloaga, J., E. Prodan, and P. Nordlander, *Quantum description of the plasmon resonances of a nanoparticle dimer*. *Nano letters*, 2009. **9**(2): p. 887-891.
155. Zuloaga, J. and P. Nordlander, *On the energy shift between near-field and far-field peak intensities in localized plasmon systems*. *Nano letters*, 2011. **11**(3): p. 1280-1283.
156. Rechberger, W., et al., *Optical properties of two interacting gold nanoparticles*. *Optics Communications*, 2003. **220**(1): p. 137-141.
157. Acimovic, S.S., et al., *Plasmon near-field coupling in metal dimers as a step toward single-molecule sensing*. *ACS nano*, 2009. **3**(5): p. 1231-1237.
158. Johnson, P.B. and R.-W. Christy, *Optical constants of the noble metals*. *Physical review B*, 1972. **6**(12): p. 4370.
159. Krenn, J., et al., *Design of multipolar plasmon excitations in silver nanoparticles*. *Applied Physics Letters*, 2000. **77**(21): p. 3379-3381.
160. Holze, R., *The adsorption of thiophenol on gold—a spectroelectrochemical study*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015.

161. Saikin, S.K., et al., *Separation of electromagnetic and chemical contributions to surface-enhanced Raman spectra on nanoengineered plasmonic substrates*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010. **1**(18): p. 2740-2746.
162. Li, S., et al., *Theoretical and experimental studies on the adsorption behavior of thiophenol on gold nanoparticles*. Journal of Raman Spectroscopy, 2007. **38**(11): p. 1436-1443.
163. Biggs, K.B., et al., *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Benzenethiol Adsorbed from the Gas Phase onto Silver Film over Nanosphere Surfaces: Determination of the Sticking Probability and Detection Limit Time†*. The Journal of Physical Chemistry A, 2009. **113**(16): p. 4581-4586.
164. Otto, A., W. Akemann, and A. Pucci, *Normal Bands in Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) and Their Relation to the Electron-Hole Pair Excitation Background in SERS*. Israel Journal of Chemistry, 2006. **46**(3): p. 307-315.
165. Farcau, C. and S. Astilean, *Evidence of a surface plasmon-mediated mechanism in the generation of the SERS background*. Chemical Communications, 2011. **47**(13): p. 3861-3863.
166. Jiang, J., et al., *Single molecule Raman spectroscopy at the junctions of large Ag nanocrystals*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(37): p. 9964-9972.
167. Hugall, J.T., J.J. Baumberg, and S. Mahajan, *Surface-enhanced Raman spectroscopy of CdSe quantum dots on nanostructured plasmonic surfaces*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(14): p. 141111.
168. Andersen, P.C., M.L. Jacobson, and K.L. Rowlen, *Flashy silver nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(7): p. 2148-2153.
169. Bayle, M., et al., *Vibrational and electronic excitations in gold nanocrystals*. Nanoscale, 2014. **6**(15): p. 9157-9165.
170. Carles, R., et al., *Plasmon-resonant Raman spectroscopy in metallic nanoparticles: Surface-enhanced scattering by electronic excitations*. Physical Review B, 2015. **92**(17): p. 174302.
171. Nehl, C.L., et al., *Scattering spectra of single gold nanoshells*. Nano Letters, 2004. **4**(12): p. 2355-2359.
172. Mock, J., et al., *Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles*. The Journal of Chemical Physics, 2002. **116**(15): p. 6755-6759.
173. Hu, M., et al., *Dark-field microscopy studies of single metal nanoparticles: understanding the factors that influence the linewidth of the localized surface plasmon resonance*. Journal of materials chemistry, 2008. **18**(17): p. 1949-1960.
174. Knight, M.W., et al., *Influence of excitation and collection geometry on the dark field spectra of individual plasmonic nanostructures*. Optics express, 2010. **18**(3): p. 2579-2587.
175. Hu, H., et al., *Plasmon-modulated photoluminescence of individual gold nanostructures*. ACS nano, 2012. **6**(11): p. 10147-10155.
176. Fan, J.A., et al., *Near-normal incidence dark-field microscopy: applications to nanoplasmonic spectroscopy*. Nano letters, 2012. **12**(6): p. 2817-2821.
177. Kahraman, M., et al., *Fabrication and characterization of flexible and tunable plasmonic nanostructures*. Scientific reports, 2013. **3**.

Thèse de Doctorat

Mathieu EDELY

Etudes de surfaces métalliques nanolithographiées : Application à la diffusion Raman exaltée de surface

Résumé

Depuis la première observation du phénomène de Diffusion Raman Exaltée de Surface (DRES) en 1974 de nombreuses méthodes ont été développées pour contrôler l'arrangement de nanostructures métalliques sur une surface dans le but d'augmenter le signal de diffusion Raman. Il est généralement admis que la valeur du facteur d'amplification de la DRES résulte principalement de l'accroissement localisé du champ électromagnétique pour des surfaces métalliques nanostructurées. Des études antérieures ont révélé que l'espacement nanométrique entre les nanoparticules constituait des zones de forte exaltation appelées «points chauds». Par conséquent, pour produire des substrats DRES performants il est nécessaire de contrôler de manière déterministe des arrangements topographiques à l'échelle du nanomètre.

Dans le cadre de ce travail, nous avons développé et breveté une méthode de lithographe assistée par AFM permettant la fabrication de surfaces métalliques décorées localement avec diverses formes nanostructurées comme des points, des lignes, des grilles, des cercles concentriques..

Il a été démontré que cette méthode fournissait une approche relativement simple pour réaliser d'une part des surfaces reproductibles à géométrie contrôlée à l'échelle nanométrique, et d'autre part des surfaces modèles pour étudier l'influence de la géométrie des motifs sur l'effet DRES.

Afin d'étudier la relation entre les propriétés optiques et la géométrie de nos systèmes la résonance plasmon localisée de surface (LSPR) et le facteur d'exaltation du champ électrique local ont été simulés par éléments finis en utilisant COMSOL Multiphysics®. Les zones de forte exaltations ont été localisées sur les nanostructures par microscopie par photoémission d'électrons (PEEM) et l'effet DRES a été démontré en effectuant des mesures Raman avec plusieurs molécules cibles (Cristal Violet et Benzenethiol).

Les corrélations effectuées entre les résultats de PEEM, les calculs du champ local et les facteurs d'exaltation Raman seront présentées en lien avec les paramètres géométriques des motifs de nanostructures.

Mots clés

Spectroscopies exaltées, Plasmonique, Raman, Lithographie, Nanostructuration, AFM, Simulation numérique, Elements Finis

Abstract

Since the first observation of Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) in 1974 a variety of methods have been developed to physically control the arrangement of metallic nanostructures onto a surface in order to enhance Raman signals. It is now generally believed that the magnitude of the SERS enhancement factor is mainly driven by the enhanced local electromagnetic field in nanostructured metal surfaces. Previous studies revealed that gaps between adjacent nanoparticles give rise to strong enhancement effects, often referred as 'hot spots'. Therefore, one way to produce highly efficient SERS substrates is to develop a reproducible system of interacting metal nanostructures capable of high field enhancement.

We patented a force-assisted Atomic Force Microscopy lithographic method allowing the fabrication of a metallic substrate locally decorated with various nanostructures of dots, lines, grids, concentric circles. It will be shown that this method also provides a relatively simple approach to realize reproducible patterns with controlled geometry that can be used to study the influence of specific pattern geometry on SERS phenomenon.

In order to investigate the relationship between optical properties and pattern geometries, localized surface plasmon resonance (LSPR) and local electric field enhancement are simulated using COMSOL Multiphysics®.

Whereas electric field enhancement regions (hot spot) have been observed on the top of the nanostructures with PhotoEmission Electron Microscopy (PEEM), SERS effect has been demonstrated by performing Raman measurements using several probe molecules (Cristal Violet and Thiophenol). Correlations between PEEM measurements, Raman exaltation and local field calculations are presented in relation with the geometrical parameters of the nanostructured patterns.

Keywords

SERS, Plasmonics, Raman, Lithography, Nanopatterning, AFM, Simulation, Finite Element