



HAL
open science

Synthèse, fonctionnalisation et assemblage de nanodisques d'argent

Cecilia Gestraud

► **To cite this version:**

Cecilia Gestraud. Synthèse, fonctionnalisation et assemblage de nanodisques d'argent. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2019. Français. NNT : 2019INPT0112 . tel-04169714

HAL Id: tel-04169714

<https://theses.hal.science/tel-04169714>

Submitted on 24 Jul 2023

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

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



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

Mme CECILIA GESTRAUD

le mardi 10 décembre 2019

Titre :

Synthèse, fonctionnalisation et assemblage de nanodisques d'argent

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

Directeur(s) de Thèse :

MME MARTINE MEIRELES

M. YANNICK HALLEZ

Rapporteurs :

Mme CLAIRE BORDES, UNIVERSITE LYON 1

Mme MONA TREGUER-DELAPIERRE, UNIVERSITE DE BORDEAUX

Membre(s) du jury :

M. GUILLAUME VIAU, INSA TOULOUSE, Président

M. JEFFREY MORRIS, CITY COLLEGE OF NEW YORK, Invité

M. LIONEL MAURIZI, UNIVERSITE DE BOURGOGNE, Membre

Mme MARTINE MEIRELES, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

M. YANNICK HALLEZ, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

A la mémoire de mon papa,
A ma mère,
A Kevin,
A tous ceux qui ont soif de connaissance,

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier l'Idex de Toulouse pour avoir financé mes travaux de thèse au Laboratoire de Génie Chimique. Ceux-ci ont été réalisés dans le cadre de la chaire d'attractivité NEMESIS (*From the Nanoscale to Eulerian Modeling: Engineering and Science In Suspensions*), portée par Jeffrey Morris, City College of New York.

Je remercie le Laboratoire de Génie Chimique ainsi que son directeur Pierre Aimar de m'avoir accueillie durant ses trois années et donné accès à tout le matériel nécessaire pour mes travaux. Pour toutes les formations aux différents appareils de caractérisation, je remercie Sandrine, Laure et Brigitte, qui font toujours ce qu'elles peuvent pour aider les doctorants et stagiaires. J'ai également une pensée pour tous les permanents avec qui j'ai pu interagir, scientifiquement ou non, durant ce parcours. Un merci particulier à Pierre Roblin pour la qualité des mesures SAXS et le temps passé durant les premiers mois de ma thèse. Je pense aussi à Laurent et Armel du centre de microcaractérisation Raymond Castaing qui m'ont vu très souvent durant ces trois ans. Merci Armel pour toutes nos discussions entre deux images HRTEM.

Bien entendu, des remerciements particuliers s'imposent pour les personnes qui m'ont encadrée. Merci à Jeffrey d'avoir toujours montré de l'intérêt et de la curiosité envers mon travail, avec toujours beaucoup de bienveillance. Yannick et Martine, je vous remercie sincèrement de m'avoir fait confiance sur ce projet. Vous formez un duo équilibré : vous êtes d'accord sur les choses importantes et vous savez opposer différents points de vue afin de faire avancer la réflexion. Vous m'avez permis d'avancer en terme d'indépendance et de prise de décision et je vous en remercie.

Je remercie aussi les personnes qui ont participé au projet sans faire partie de mon encadrement "officiel", notamment les deux chercheurs du LPCNO, Simon Tricard et Etienne Palleau. Simon, j'ai apprécié ta façon discrète d'encadrer sans opprimer ainsi que ta gentillesse. Tu m'as redonné beaucoup d'espoir au moment où je doutais de mes résultats. Etienne, merci aussi pour ton investissement et ton énergie débordante. J'ai été ravie de pouvoir tester des techniques aussi originales. Un grand merci aussi à Kevin Roger pour toutes les discussions passionnantes que nous avons pu avoir et son investissement dans le projet.

Je remercie sincèrement mes collègues doctorants et stagiaires du laboratoire, sans lesquels le quotidien serait plus difficile et les journées plus ternes. Dans l'ordre d'arrivée (et donc de départ), je pense donc à : Audrey, Lucia, Iannis, Johanne, Arthur, Emelyne, Christian, Pritam... puis à ceux de ma « génération » de doctorants : Samir, Vincent, Yin, Fatma, Chams, puis Thomas et Julien (un peu en décalé, pour ne pas faire comme les autres)... et aux générations suivantes : Ranine, Nabiil, Charaf, Dihia, Christophe, Chloé, Julien (encore !), Guillaume et Lisa. Je les remercie pour les pauses thé-thérapie

qui font du bien quand les manip vont mal, pour les sourires et les conseils. Une pensée particulière à mes co-bureaux avec qui j'ai pu partager énormément : Vincent (durant 3 ans !), Samir (2 ans dans la crypte), Charaf et Lisa plus récemment. Merci d'avoir partagé votre quotidien avec moi, je vais regretter un bureau aussi chaleureux.

Je remercie aussi mes amis hors du labo qui m'ont soutenue pendant ces 3 ans loin de chez moi et m'ont aidée à relâcher la pression les week-ends. Bien sûr, merci à ma famille qui m'aime inconditionnellement et qui, même si elle ne comprend pas toujours bien ce que je fais, est fière de moi. A mes parents qui m'ont donné la chance d'arriver là où je suis aujourd'hui. Merci maman d'avoir bien voulu relire mon manuscrit pour desceller les fautes d'orthographe, ton avis compte beaucoup pour moi. Un grand merci à Fred qui mérite un remerciement à part pour être toujours présent quoiqu'il arrive. Et (le meilleur pour la fin) à Kevin, mon conjoint, qui a été mon roc pendant toutes ses années. Toi seul a le pouvoir de me faire retrouver mon équilibre. Merci d'avoir toujours été là quand j'avais besoin de toi...

Résumé

Les nanoparticules d'argent, déjà largement utilisées en catalyse, optique et électronique, trouvent aujourd'hui de nouvelles applications comme l'imagerie, la photonique ou la détection chimique et biochimique. Parmi ces applications, certaines requièrent des morphologies particulières comme des bâtonnets ou des disques (films conducteurs, spectroscopie Raman exaltée) quand d'autres impliquent principalement une surface spécifique importante comme par exemple en catalyse hétérogène.

Les nanoparticules métalliques anisotropes sont classiquement réalisées en deux étapes, séparant la formation des germes et la croissance de ceux-ci, afin de mieux en contrôler la morphologie mais la séparation en deux étapes rend le transfert à l'échelle industrielle délicat à cause des longues périodes d'incubation et de lavage nécessaires.

Nous avons choisi de nous intéresser à la synthèse dirigée de nanoparticules anisotropes, en particulier des nanodisques d'argent, ainsi que leur assemblage, en solution et sur des surfaces. Dans nos travaux, nous avons retenu une approche permettant de réaliser les deux étapes de la formation de nanodisques d'argent dans un même milieu réactionnel. Le principe repose sur l'utilisation de deux réducteurs, l'un faible et l'autre fort, dont les cinétiques de réduction très différentes permettent le contrôle de l'anisotropie. Cette méthode est simple et permet de réduire le temps de synthèse mais nécessite un bon contrôle des différents paramètres expérimentaux. Le temps entre l'ajout des deux réducteurs détermine notamment la morphologie des objets formés. Il existe en réalité une gamme optimale pour ce temps qui dépend particulièrement de la température de la synthèse.

Afin de faire varier les propriétés optiques de ces nanodisques, différentes stratégies peuvent être envisagées. Notre choix s'est tourné vers la formation d'assemblages, en solution dans un premier temps, puis sur des surfaces par des méthodes de dépôt. L'adsorption de molécules organiques bifonctionnelles peut permettre de réaliser des assemblages en solution : une des fonctions a une affinité avec l'argent et l'autre interagit avec les fonctions libres des autres nanoparticules grâce à des liaisons hydrogène ou électrostatiques par exemple.

Les assemblages peuvent également être réalisés sur des surfaces. Nous nous sommes tournés vers des méthodes de dépôts originales, qui permettent des assemblages dirigés des nanodisques par voie électrostatique. Nous avons démontré que ces assemblages sont de bons candidats pour développer des substrats SERS micro-structurés.

Abstract

Silver nanoparticles, used extensively in catalysis, optics and electronics, are now emerging in new applications such as imaging, photonics or chemical and biochemical detection. Among these applications, some require particular morphologies such as rods or disks (conductive films, enhanced Raman spectroscopy) while others mainly involve a large specific surface area such as in heterogeneous catalysis.

Anisotropic metal nanoparticles are traditionally produced in two stages, separating the formation of seeds and their growth, in order to better control their morphology. However, the two-stage synthesis makes the transfer on industrial scale difficult because of the long incubation time and the washing steps required.

In this context, we decided to focus on the synthesis of anisotropic nanoparticles, in particular silver nanodisks, as well as their assembly in solution and on surfaces. In our work, we adopted an approach that allows to carry out the two stages of the formation of silver nanodisks in the same reaction medium. The principle is based on the use of two reducers, one weak and one strong, with different kinetic reduction rates, allowing the control of anisotropy. This method is simple and fast but requires good control of the experimental parameters. The time between the addition of the two reducers determines the morphology of the formed objects. There is actually an optimal range for this time, which depends particularly on the temperature of the synthesis.

In order to vary the optical properties of these nanodisks, different strategies can be considered. We chose to form assemblies both in solution and on surfaces by different deposition techniques. The adsorption of bifunctional organic molecules can provoke the formation of assemblies in solution: one function has an affinity with silver and the other interacts with the free functions of the other nanoparticles through hydrogen or electrostatic bonds for example.

Assemblies can also be made on surfaces. We have been working on original deposition method, which allow an oriented assembly of nanodisks through electrostatic forces. We have demonstrated that these assemblies are good candidates for developing micro-structured SERS substrates.

Table des matières

Résumé	VII
Abstract	VIII
Sommaire	XI
Introduction	1
1 Synthèse de nanodisques d'argent	7
1.1 Paramètres influençant les propriétés optiques des nanoparticules métalliques	8
1.1.1 Influence de la taille	9
1.1.2 Influence de la forme	9
1.1.3 Influence du milieu environnant	11
1.1.4 Le couplage inter-particules	12
1.2 Réaliser des nanoparticules métalliques anisotropes	13
1.2.1 Synthèse par voie photochimique	13
1.2.2 Synthèse dirigée par un substrat (ou template)	16
1.2.3 Adaptation de la synthèse par voie chimique	18
1.3 Étude d'une synthèse "one-pot" à double réducteur : la synthèse SMART .	23
1.3.1 Stabilité de la suspension	29
1.3.2 Étude de la robustesse de la synthèse	30
1.3.3 Étude de la versatilité de la synthèse	38
1.4 Conclusion	41
2 Fonctionnalisation et assemblage des nanodisques d'argent en solution	43
2.1 Différentes voies de fonctionnalisation	44
2.1.1 Les molécules organiques	44
2.1.2 Les polymères organiques	48
2.1.3 Les polyélectrolytes	48
2.2 Étude de la fonctionnalisation par un dithiol : le 1,4-benzènedithiol	50

2.3	Étude de la fonctionnalisation par une molécule bifonctionnelle : l'acide 1,4-mercaptobenzoïque	65
2.3.1	Fonctionnalisation en milieu aqueux	65
2.3.2	Étude de l'interaction entre l'acide 1,4-mercaptobenzoïque et la surface d'argent en milieu acide	74
2.3.3	Étude de l'interaction entre l'acide 1,4-mercaptobenzoïque et la surface d'argent en milieu basique	78
2.3.4	Fonctionnalisation avec échange de solvant	81
2.4	Conclusion générale	87
3	Assemblage dirigé de nanodisques d'argent sur des substrats	89
3.1	Quelques exemples de voies d'assemblage sur substrat	90
3.1.1	La méthode Langmuir-Blodgett	90
3.1.2	Dépôt par évaporation	91
3.1.3	Dépôt dirigé sur substrat	92
3.2	Étude de l'assemblage dirigé de nanodisques d'argent sur des surfaces . . .	96
3.2.1	La nanoxérographie	97
3.2.2	L'impression par micro-contact électrique	101
3.3	Conclusion sur les assemblages dirigés	103
3.4	La diffusion Raman exaltée de surface (SERS)	105
3.4.1	La spectroscopie Raman comme méthode de caractérisation structurale	105
3.4.2	Les différentes origines de l'effet SERS	107
3.4.3	Le choix de la molécule sonde	110
3.5	Étude de la détection SERS pour les assemblages de nanodisques d'argent sur substrat	115
3.5.1	Détection du cristal violet	119
3.5.2	Détection de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque	127
3.6	Conclusion sur la détection SERS par les nanodisques d'argent	131
	Conclusion	133
	Perspectives	137
A	Détermination de la variation du seuil de nucléation avec la température	i
B	Notation de Wilson	iii
C	Analyses EDX de nanodisques d'argent fonctionnalisés avec le 1,4-benzènedithiol	v

D Attribution pics Raman du PVP et du PMMA	vii
Bibliographie	xxii

Introduction

L'argent, qui possède une conductivité thermique et électrique élevées, est un candidat intéressant pour les applications en électronique dans les circuits imprimés ou encore dans des films conducteurs [1, 2, 3]. La catalyse fait également partie de ses applications majeures, en particulier à l'échelle nanométrique qui permet d'augmenter la surface de contact et donc le rendement des réactions catalytiques [4, 5, 6, 7, 8, 9]. Les nanoparticules d'argent, également connues pour leurs propriétés anti-bactériennes [10], sont largement mises en œuvre dans les applications biologiques [11, 12, 13, 14] et médicales [15, 16, 17, 18, 19, 20].

Les nanoparticules métalliques sont aussi connues pour leurs propriétés optiques particulières, notamment l'existence de résonances plasmon qui leur permet d'absorber et de diffuser une onde électromagnétique dans le domaine du visible. De nombreuses applications découlent de cette caractéristique.

Les propriétés électromagnétiques pour les nanoparticules métalliques donnent lieu à un phénomène de résonance plasmon de surface localisé (LSPR pour *Localized Surface Plasmon Resonance*). Ce phénomène correspond à l'oscillation du nuage électronique sous l'action d'une onde électromagnétique incidente, en phase avec celle-ci. Les plasmons de surface permettent de concentrer et guider la lumière dans des structures de tailles inférieures aux longueurs d'onde du visible. Cela permet des applications dans le domaine de l'optique guidante [21, 22, 23], de l'imagerie [24, 25, 26, 27] ou de la photonique [28, 29]. Les LSPR se manifestent par la présence d'un ou plusieurs pics plasmoniques. La position et la largeur de ces pics sont dépendantes des dimensions, de la morphologie de la particule ainsi que du milieu environnemental, ce qui sera détaillé par la suite.

Certaines applications requièrent une anisotropie de forme des nanoparticules, comme des bâtonnets, des prismes ou des disques, afin de réaliser des films conducteurs ou des substrats pour la détection, chimique et biochimique, basée sur l'exaltation de surface du signal Raman (SERS pour *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) [30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37]. Cette exaltation dépend majoritairement de la présence de points de contact

entre les nanoparticules métalliques (*hot spots*), ainsi que de la morphologie de celles-ci.

De façon générale, la synthèse de nanoparticules peut être réalisée selon différentes voies. La première voie, dite *top-down*, consiste à utiliser un matériau existant et à le décomposer en éléments détaillés. La seconde voie, dite *bottom-up*, consiste à partir d'un élément de petite taille et à le consolider progressivement pour en accroître la taille. C'est la méthode la plus souvent employée pour élaborer des nano-objets de taille, forme et polydispersité contrôlées.

Les différentes étapes de la formation d'un nano-objet dans une approche *bottom-up* sont décrites par le modèle de LaMer [38], présenté dans les années 50 : la nucléation ou germination, caractérisée par la naissance d'une nouvelle phase en solution, l'évolution des *nuclei* ainsi formés en petits agrégats appelés germes ou *seeds*, et enfin la croissance de ces germes en nanocristaux. Nous avons choisi de nous intéresser à la synthèse dirigée de nanoparticules anisotropes, en particulier des nanodisques d'argent. Le contrôle de la morphologie et de la taille des nano-objets lors de la synthèse font partie des enjeux de ces dernières années.

L'anisotropie des nanoparticules métalliques peut être dirigée durant la synthèse selon différentes méthodes. La plupart des synthèses visant un bon contrôle morphologique se font en plusieurs étapes afin de séparer la fabrication des germes et leur croissance [39, 40, 41]. Les germes sont réalisés en solution par la réduction de sels métalliques. Une fois formés, l'orientation de leur croissance peut être dirigée selon plusieurs stratégies. Celles-ci reposent généralement sur des variations de vitesse de croissance cristalline ou l'adsorption spécifique de ligands. La séparation et le contrôle des différentes étapes rend le transfert à l'échelle industrielle complexe, notamment à cause des périodes d'incubation et de lavages souvent nécessaires. Dans cette thèse, nous nous sommes tournés vers une synthèse permettant de réaliser des nanodisques de forme et de taille contrôlées dans un même milieu réactionnel (synthèse dite "one-pot"). Il s'agit d'une synthèse développée par Mahmoud [42] qui l'a intitulée *Simultaneous Multiple Asymmetric Reduction Technique* (SMART). Cette stratégie repose sur la variation des cinétiques de réduction grâce à l'utilisation de deux réducteurs, l'un dit "faible" et l'autre "fort". Cette méthode favorisant l'anisotropie étant peu renseignée dans la littérature, nous avons dans un premier temps identifier les principaux paramètres de contrôle de cette synthèse, dans l'objectif de produire de façon robuste des nanodisques aux propriétés morphologiques bien contrôlées.

Une fois la synthèse maîtrisée, un de nos objectifs consistait à faire varier les propriétés optiques de ces nanodisques d'argent si l'on envisage des applications dans le domaine de l'optique notamment. Plusieurs pistes peuvent être envisagées et sont résumées dans la

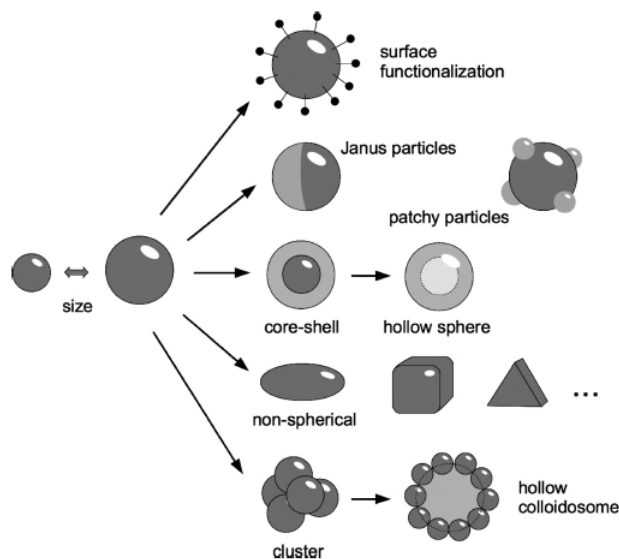


FIGURE 1 : Représentation schématique des différents systèmes colloïdaux, de la simple particule sphérique de dimension variable à la modification de surface et l'organisation de plusieurs particules entre elles, issue de Vogel et al. [43]

Figure 1. Elles concernent la variation des dimensions, la modification de la surface ou encore l'assemblage, qui vont notamment modifier les résonances plasmon. La taille des nanoparticules peut généralement être modifiée assez classiquement au moment de la synthèse en faisant varier les paramètres expérimentaux comme la concentration en réactifs. La modification de la surface des nanocristaux résulte quant à elle d'une étape de fonctionnalisation, souvent réalisée par adsorption chimique de ligands. Il s'agit le plus souvent de polymères, de molécules organiques ou biologiques [44, 45, 46]. La fonctionnalisation peut quant à elle être réalisée sur toute la surface ou seulement une partie des nanoparticules, c'est le cas des particules Janus dont la surface présente au moins deux propriétés physiques distinctes [47]. La formation de structures cœur-coquille peut également être une stratégie de modification de surface. Les travaux de Liz-Marzán et al. [48] font référence à des nanoparticules métalliques enrobées de silice. Celle-ci a une permittivité de surface différente, induisant des décalages plasmoniques importants. Des structures bimétalliques, or-argent par exemple, peuvent également être formées [40, 49, 50].

Dans nos travaux, nous avons choisi de fonctionnaliser les nanodisques d'argent synthétisés par l'adsorption de molécules organiques bifonctionnelles ayant une affinité avec l'argent : le 1,4-benzènedithiol et l'acide 1,4-mercaptobenzoïque. En effet, certains groupements spécifiques comme les thiols (-SH), les acides carboxyliques (-COOH) ou les amines (-NH₂) sont connus pour interagir avec les surfaces d'or et d'argent. Ces interactions peuvent mener à des assemblages contrôlés : une des fonctions se lie à la surface du métal tandis que les fonctions libres interagissent entre elles. Les interactions entre ligand

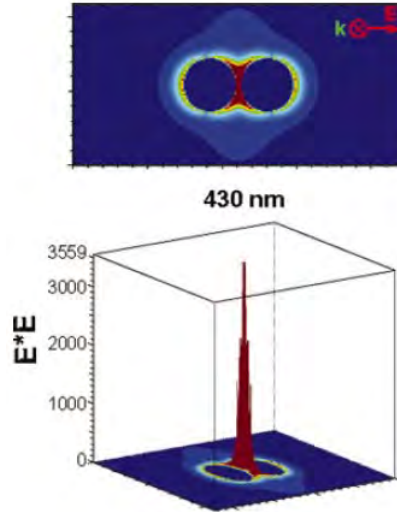


FIGURE 2 : Exaltation du champ électromagnétique par Hao et Schatz [51] pour un dimère de nanoparticules d'argent, séparées de 2 nm. La première représentation correspond à un champ électromagnétique perpendiculaire à l'axe inter-particules.

et surface et entre les ligands eux mêmes peuvent être de différentes natures : électrostatiques entre fonctions de charges opposées, liaisons hydrogène ou covalentes, interactions de Van der Waals.

Lorsque la fonctionnalisation conduit à leur assemblage et que les nanoparticules sont suffisamment proches les unes des autres, un phénomène de couplage de leurs résonances plasmon apparaît et entraîne un déplacement des pics plasmoniques. Ce couplage crée des zones de champ électromagnétique intense représentées en Figure 2, situées au niveau des points de contact et appelées alors points chauds. L'existence de ces points chauds est particulièrement importante dans les applications de détection de molécules par effet d'exaltation Raman (SERS).

Les assemblages de nanoparticules peuvent être réalisés en solution mais également par dépôt sur des surfaces. La réalisation de dépôts de nanoparticules permet de s'affranchir des problèmes de stabilité colloïdale en solution et d'organiser les objets à plus grande échelle. Ces dépôts de nanoparticules d'argent sur substrat peuvent être utilisés dans différentes applications notamment films anti-bactériens ou conducteurs [52]. Les films conducteurs sont par exemple utilisés dans le développement des écrans tactiles, de la production de peau artificielle, mais aussi comme jauge de déformation, représentés en Figure 3. La détection par effet SERS peut également être réalisée sur des substrats [53, 54, 55].

Différentes méthodes d'assemblage sur des surfaces existent mais elles ne sont pas toutes adaptées aux nanoparticules métalliques. Classiquement, des dépôts peuvent être

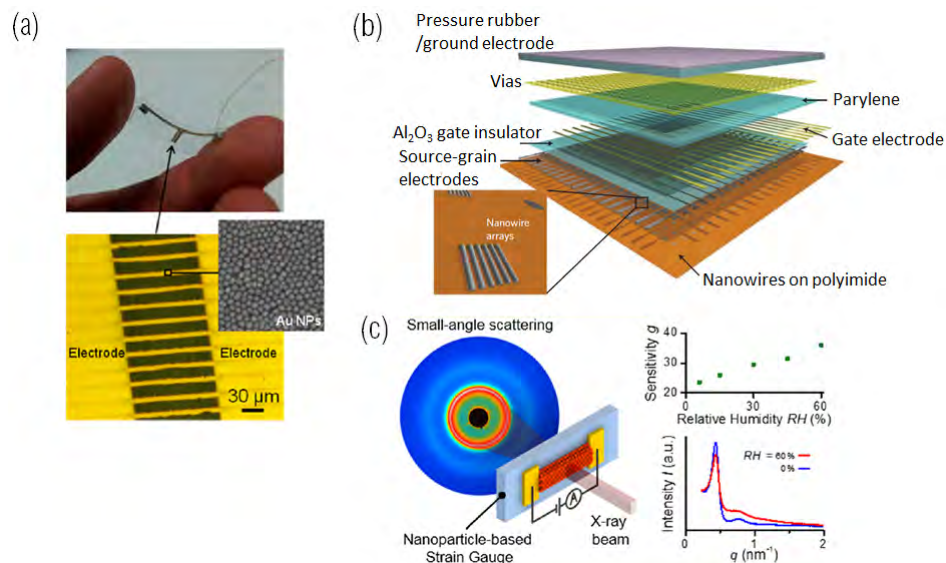


FIGURE 3 : Quelques exemples de dispositifs de détection : (a) Capteur de jauge de déformation à base de nanoparticules d'argent, réalisé par Sangeetha et al. [56], (b) illustration des différentes couches actives et passives d'une peau artificielle réalisée à base de nanofils de Ge/Si, d'après Boland et al. [52], (c) dispositif de jauge de déformation sensible à l'humidité, d'après Digianantonio et al. [57]

obtenus par séchage d'une suspension mais ceux-ci sont très hétérogènes. Ils présentent des zones très denses avec de nombreux points de contact et des zones avec peu ou pas de particules. En structurant la surface, il est envisageable d'assembler les particules de manière plus localisée. Un assemblage dirigé pourrait conduire à la formation de différents "patches" de nanoparticules sur un même substrat, chaque patch pourrait avoir une organisation différente avec sa propre réponse plasmonique. De tels substrats structurés permettraient de mettre en œuvre un effet SERS à différentes longueurs d'onde, les rendant ainsi polyvalents en terme de détection de molécules. En effet, certaines molécules comme les colorants absorbent à des longueurs d'onde différentes et il peut être utile de pouvoir les détecter sur un même substrat.

Cette structuration peut être réalisée en adsorbant des molécules ou en injectant des charges dans certaines zones du substrat. L'assemblage est alors dirigé par interaction chimique ou par les forces électrostatiques. C'est cette dernière stratégie d'assemblage dirigé qui a été retenue pour nos travaux. Des méthodes originales d'assemblage par voie électrostatique telles que la nanoxérographie et l'impression par micro-contact électrique ont été utilisées pour produire des substrats structurés sur lesquels les nanodisques ont été déposés par immersion. Les assemblages de nanodisques réalisés ont été testés par la suite dans une application de détection de molécules analytes modèles par effet d'exaltation Raman (SERS).

Cette thèse est donc divisée en trois volets : un premier portant sur la synthèse des nanodisques d'argent, le second sur la fonctionnalisation de ces nanodisques et enfin un dernier sur leur assemblage sur des surfaces. Dans le premier volet, nous nous intéresserons aux différents paramètres expérimentaux pouvant favoriser l'anisotropie comme la température, la vitesse de mélange des réactifs ou les concentrations. Dans le second, nous allons adsorber différentes molécules à la surface des nanodisques et observer l'impact de cette fonctionnalisation sur les propriétés plasmoniques et la formation d'assemblages, en fonction du solvant et des concentrations utilisées. Dans le dernier volet, la faisabilité d'assemblage de nanodisques sur des substrats structurés sera étudiée ainsi que leur possible application SERS. Pour cela, ceux-ci seront comparés à des assemblages par séchage.

Chapitre 1

Synthèse de nanodisques d'argent

Les nanoparticules métalliques possèdent un grand nombre d'applications dont la plupart sont liées à leur propriétés optiques dont le phénomène de résonance plasmon, influencé par différents paramètres comme la taille ou la forme des nano-objets. Les nanoparticules anisotropes ont l'avantage de présenter une plus large gamme de longueurs d'onde que les nanoparticules sphériques et c'est pourquoi elles suscitent l'intérêt parmi les groupes de recherche ces dernières années. En effet, en augmentant le diamètre des sphères, le pic plasmonique est décalé vers les grandes longueurs d'onde. Lorsque le diamètre est de l'ordre de la longueur d'onde d'excitation, la lumière interagit différemment avec la nanoparticule et il y a une compétition entre absorbance et diffusion : les propriétés plasmoniques ne sont plus présentes. Dans le cas des nanoparticules anisotropes, le nuage électronique oscille différemment selon chaque axe de la particule. Si l'une des dimensions est inférieure à la longueur d'onde d'excitation, le phénomène de résonance plasmon est présent.

Différentes méthodes de synthèse permettent la production de nanoparticules anisotropes. La plupart s'appuient sur la séparation des deux étapes de la formation : la formation de germes et leur croissance orientée. Mais ces méthodes sont assez difficilement transférable à large échelle. Notre choix s'est donc tourné vers une synthèse permettant de réaliser toutes les étapes dans le même milieu réactionnel (ou "one-pot"). Ce type de synthèse nécessite un bon contrôle des cinétiques de réduction aux différentes étapes de la formation des nanocristaux. La robustesse de la synthèse ainsi que sa versatilité seront étudiées afin d'évaluer sa compatibilité avec un potentiel transfert d'échelle.

En premier lieu, nous allons revenir sur la nature des plasmons de surface et sur leur dépendance à la morphologie des nanoparticules.

1.1 Paramètres influençant les propriétés optiques des nanoparticules métalliques

Les métaux possèdent des électrons libres de conduction pouvant osciller sous l'action d'une onde électromagnétique incidente. Leur oscillation est souvent décrite comme celle d'un nuage électronique et est appelée plasmon de surface. Deux types de plasmons de surface peuvent être distingués : délocalisés et localisés. Le premier cas correspond à des plasmons de surface se propageant sur des surfaces planes métalliques notamment des films. Les plasmons de surface localisés en revanche sont des excitations du nuage électronique confinées par la taille de la particule à l'échelle nanométrique. Si le nuage électronique d'une nanoparticule oscille en phase avec l'onde incidente, on parle alors de résonance du plasmon de surface localisé (LSPR pour *Localized Surface Plasmon Resonance*). Cette variation de la densité électronique autour de la nanoparticule possède parfois la symétrie d'un dipôle oscillant, c'est pourquoi le terme d'oscillation dipolaire est parfois évoqué. L'onde incidente peut entrer en résonance avec le plasmon indépendamment de son angle d'incidence. La résonance du plasmon de surface localisé (LSPR) d'une nanoparticule métallique apparaît à une ou plusieurs fréquences caractéristiques sous la forme de pics plasmoniques, dont les paramètres influençant le nombre et la position sont détaillés ci-après.

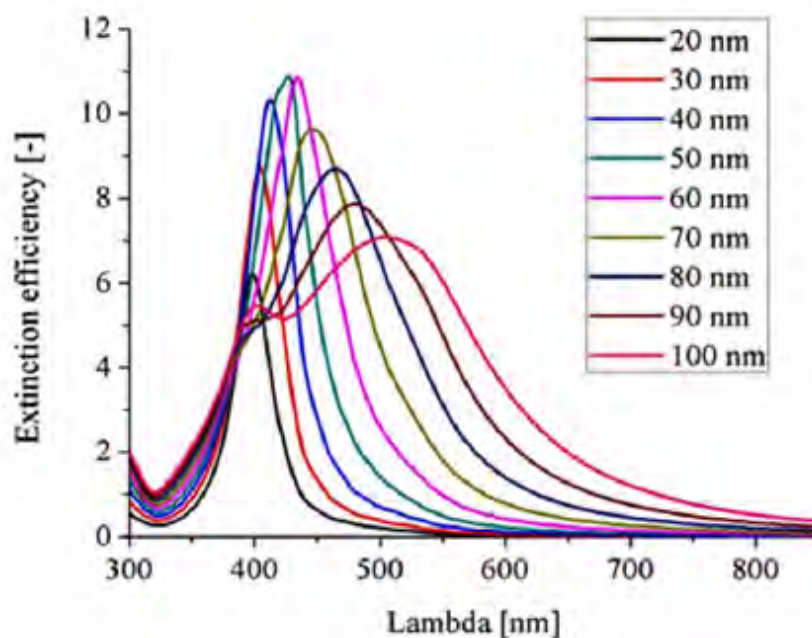


FIGURE 1.1 : Spectres UV-visible d'une solution de nanosphères d'argent de diamètre compris entre 20 et 100 nm, d'après Starowicz et al. [58]

1.1.1 Influence de la taille

Lorsqu'une nanoparticule possède un diamètre inférieur au dixième de la longueur d'onde incidente ($\lambda/10$), son comportement optique est décrit par le phénomène de diffusion de Rayleigh : la lumière absorbée est réémise de manière élastique par l'oscillation du dipôle excité. Pour les nanoparticules métalliques sphériques, la résonance plasmon apparaît à une unique fréquence et le spectre d'extinction, somme des spectres d'absorption et de diffusion, est caractérisé par un pic fin situé dans le domaine du visible.

Lorsque la nanoparticule possède un diamètre supérieur à $\lambda/10$, le champ électrique local diffère selon les différentes zones de la particule, ce qui peut générer un déphasage. Ce déphasage entraîne l'apparition de nouveaux modes d'oscillation. Le nuage électronique n'oscille plus selon la symétrie d'un dipôle oscillant, les modes d'oscillation sont alors appelés multipolaires. Ces modes absorbent la lumière sans réémission et contribuent à élargir et déplacer le pic d'extinction vers les plus grandes longueurs d'onde [59].

La Figure 1.1 présente les spectres d'absorption UV-visible de nanosphères d'argent dont les diamètres sont compris entre 20 et 100 nm. Pour des diamètres compris entre 20 et 80 nm, le pic plasmon, initialement centré à 410 nm, est déplacé vers les grandes longueurs d'onde et s'élargit. A partir de 80 nm de diamètre, des pics secondaires apparaissent [58].

1.1.2 Influence de la forme

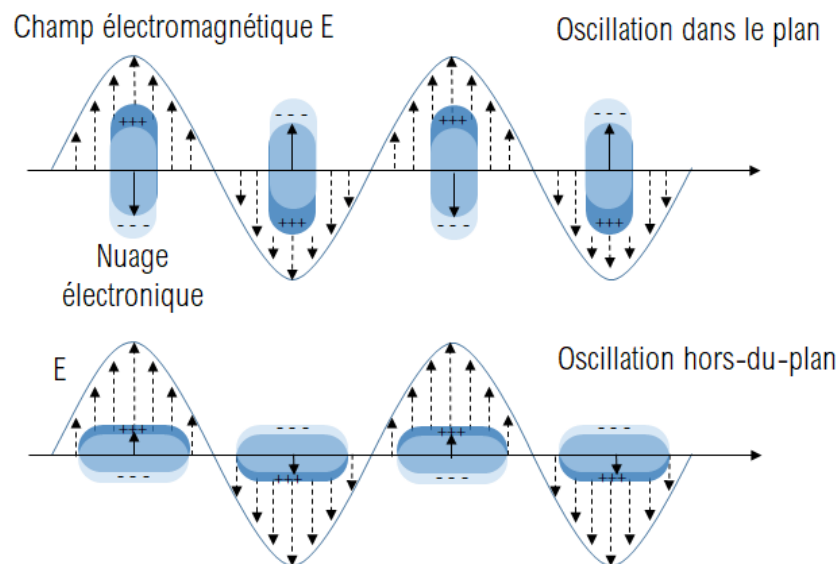


FIGURE 1.2 : Représentation schématique des différents modes d'oscillation d'un plasmon de surface localisé excité dans des nanoparticules métalliques anisotropes.

La structure de la particule a une forte influence sur le spectre d'extinction optique. Lorsqu'une particule a une forme qui diffère de la sphère, le nuage électronique n'oscille

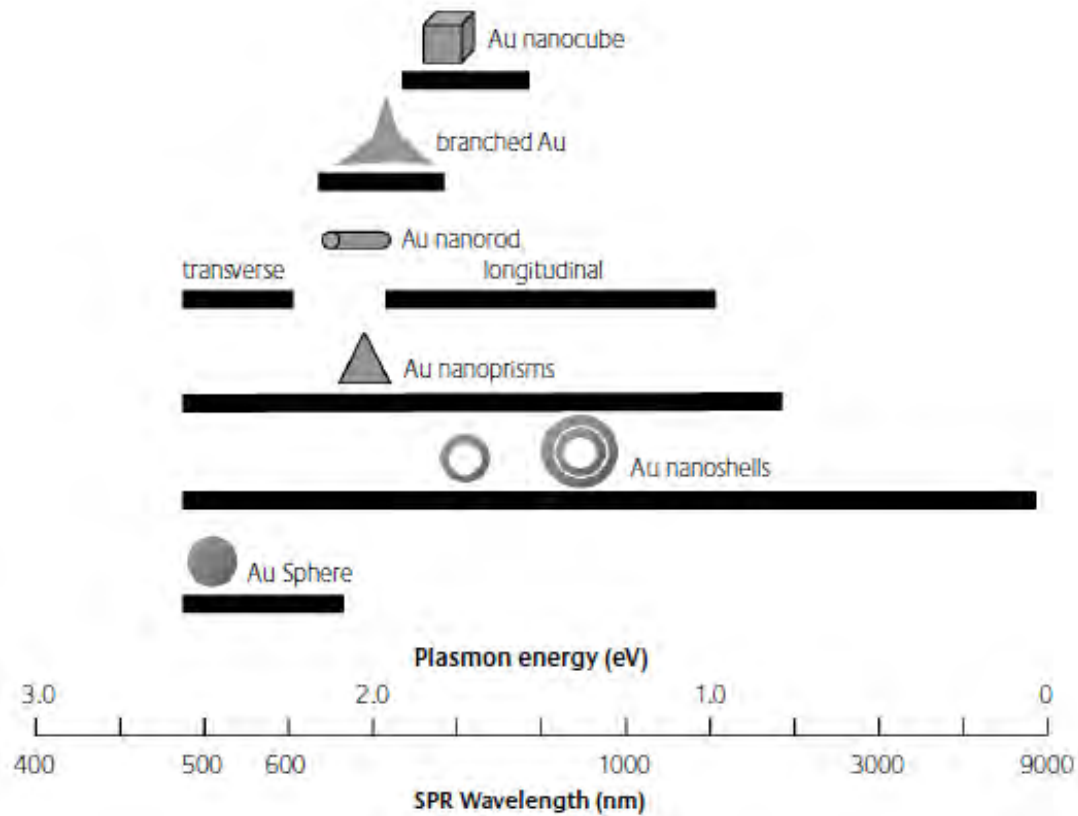


FIGURE 1.3 : Gamme de longueurs d'onde des résonances plasmon de surface (SPR) de nanoparticules d'or de différentes morphologies. [63]

plus de manière isotrope sous l'action du champ électromagnétique. La déformation du nuage électronique entraîne l'apparition de deux polarisabilités selon chaque axe de la particule, comme illustré dans la Figure 1.2. Le premier pic du spectre est attribué au mode d'oscillation "dans le plan" (*in-plane*), c'est-à-dire le long de l'axe principal, et le second au mode d'oscillation "hors du plan" (*out-of-plane*), le long de l'axe secondaire. Ce dernier est généralement moins intense.

Les spectres d'absorption de multiples géométries (nano-cubes, nano-étoiles, nano-bâtonnets, nano-pyramides...) ont été obtenus expérimentalement par Chen et al. [60]. Des méthodes numériques comme la *Discrete Dipole Approximation* (DDA) peuvent également permettre de modéliser le comportement plasmonique de particules métalliques. Les travaux de Wiley et al. utilisent la DDA pour modéliser les résonances plasmon de nombreuses morphologies (cubes, tétraèdres, octaèdres, triangles plats, disques, barres, ellipses) [61, 62].

Selon ces travaux, il existe deux facteurs principaux pouvant mener à des décalages importants de pics plasmon : les effets de pointe et le rapport d'aspect des nano-objets. L'effet de pointe apparaît pour certaines géométries : c'est le cas des prismes, des hexagones, des bâtonnets ou des étoiles [64, 65, 66, 67]. Il contribue largement au décalage

des pics vers les plus faibles énergies et possède la particularité de présenter un champ électromagnétique important au niveau des extrémités de ses pointes. Cet effet est particulièrement apprécié pour les applications d'exaltation en spectroscopie (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy* ou SERS) [51].

Les résonances plasmon sont également très sensibles au rapport d'aspect. Les morphologies allongées (obloïdes, bâtonnets, fils, feuilletts) présentent deux pics distincts selon les modes d'oscillation présentés en Figure 1.2. Le pic le plus intense correspond au mode oscillant le long de l'axe le plus long (oscillation "dans le plan") et celui-ci est fortement décalé vers les plus faibles énergies lorsque le rapport d'aspect augmente [68, 69], de manière plus importante que dans le cas des sphères.

L'effet de l'anisotropie de forme est illustrée en Figure 1.3 qui présente les différentes gammes de longueurs d'onde plasmoniques obtenues pour des nanoparticules d'or de morphologies variées. La variation du rapport d'aspect des nanoparticules métalliques non-sphériques permet de couvrir des gammes de longueurs d'onde importantes, comprises entre 500 et 2000 nm pour les nanoprismes d'or, tandis que les nanosphères d'or ne permettent des résonances plasmon comprises entre 500 et 700 nm.

1.1.3 Influence du milieu environnant

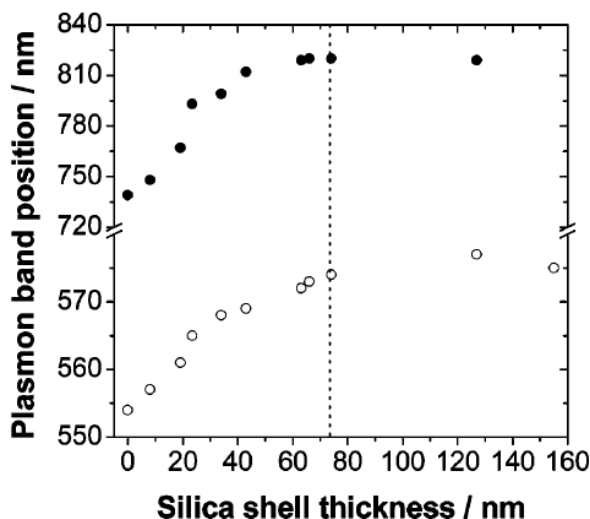


FIGURE 1.4 : Évolution de la position des pics d'oscillation dipolaire (cercles pleins) et quadrupolaire (cercles vides) pour des nanosphères d'or de diamètre 162 nm enrobées avec des épaisseurs variables de silice et dispersées dans l'éthanol, d'après Liz-Marzán et al. [48]

La fonction diélectrique du milieu est un autre paramètre influençant le spectre d'excitation. La polarisabilité des électrons de surface étant affectée par le milieu environnant,

l'indice de réfraction du milieu entourant la particule métallique peut décaler la fréquence de résonance. Le déplacement relatif du pic plasmon peut être décrit par l'équation suivante :

$$\Delta\lambda_{max} = m\Delta n \quad (1.1)$$

λ_{max} (en nm) la longueur d'onde du pic de résonance, m la sensibilité du capteur à l'indice de réfraction (en nm/UIR) et Δn la différence d'indice de réfraction entre la surface de la nanoparticule et le milieu dispersant

Afin de créer cette différence d'indices de réfraction, les nanoparticules peuvent être dispersées dans différents solvants (méthanol, propan-1-ol, chloroforme, benzène) [70] ce qui va entraîner des décalages du pic plasmonique. Elles peuvent également être recouvertes d'une matrice différente comme une couche de silice [48] ou d'or [58].

La Figure 1.4 présente le décalage des différents pics plasmon de nanosphères d'or recouvertes d'une couche de silice. Lorsque l'épaisseur de cette couche augmente, les pics issus des contributions dipolaires et quadrupolaires sont décalés vers les grandes longueurs d'onde. Le déplacement des pics atteint une valeur de $\Delta\lambda=90\text{nm}$ puis n'évolue plus au delà d'une épaisseur de 75 nm.

1.1.4 Le couplage inter-particules

Lorsque deux particules sont suffisamment proches l'une de l'autre, d'une distance inférieure à la valeur de leur diamètre, leurs modes plasmoniques résonants peuvent interagir, donnant ainsi naissance à de nouveaux modes couplés [71, 72]. Ceux-ci présentent une intensité et une fréquence différentes des modes d'oscillation individuels.

Ce couplage est particulièrement important dans le cas de nanoparticules agrégées [73, 74]. Jiang et al. [73] modélisent les spectres d'extinction de nanoparticules d'argent de 40 nm de diamètre, séparées d'une distance variant entre 5 et 30 nm. Plus la distance est faible et plus l'interaction entre les particules est importante, créant des zones de champ électromagnétique intense appelées points chauds. Une distribution aléatoire de nanoparticules peut amener à différents phénomènes de couplage : addition, séparation ou décalage des différentes énergies plasmon. Dans un agrégat par exemple, des modes de résonances plasmon quadrupolaires hybrides peuvent apparaître du fait des différentes interactions entre la particule centrale et celles qui l'entourent ainsi qu'entre les particules l'entourant.

En conclusion, de nombreux paramètres ont une influence sur les propriétés plasmoniques des nanoparticules métalliques. L'anisotropie de forme de la particule ainsi que la

variation de son rapport d'aspect sont les paramètres qui résultent directement de la synthèse. Des structures planes comme les nanodisques ou nanoprismes permettent de couvrir des gammes de longueur d'onde importantes allant du domaine du visible au proche infrarouge (voir Figure 1.3). Une faible distance inter-particule permet également des effets de couplage des LSPR intéressants pour bon nombre d'applications. Des agrégats peuvent être formés en solution ou bien par dépôt sur des substrats dans cet objectif.

Afin de réaliser des nanoparticules métalliques anisotropes, différentes stratégies peuvent être employées et celles-ci sont présentées ci-après.

1.2 Réaliser des nanoparticules métalliques anisotropes

La synthèse par voie chimique correspond à la réduction de précurseurs métalliques en solution. La formation des nanoparticules suit les étapes proposées par le modèle de LaMer [38]. Les précurseurs métalliques sont initialement sous forme d'ions, à un niveau d'oxydation supérieur et sont réduits afin d'atteindre un niveau de valence nulle. Ces atomes métalliques de valence nulle servent ensuite de base pour la construction du nanocrystal. La concentration en atomes métalliques augmente avec le temps progressivement jusqu'à atteindre le point de sursaturation (C_{min}). Alors, les atomes précipitent et forment de petits agrégats, les *nuclei*. Une fois formés, ceux-ci vont croître rapidement, réduisant ainsi la concentration en atomes métalliques dans la solution. Lorsque cette concentration se situe en deçà du minimum de sursaturation (C_{sat}), il n'y a plus de nucléation.

A partir de ce modèle, plusieurs stratégies peuvent permettre de favoriser l'anisotropie des nanoparticules obtenues. Pour la plupart d'entre elles, il s'agit de séparer les étapes afin de pouvoir orienter la croissance de manière contrôlée. Celle-ci peut être dirigée par voie photochimique ou grâce à l'utilisation de tensio-actifs. Il est également possible de contrôler cette croissance *in situ* en solution en faisant varier les cinétiques de réduction.

1.2.1 Synthèse par voie photochimique

Dans ce type d'approche, des nanosphères sont tout d'abord synthétisées par voie chimique à l'aide de nitrate d'argent (AgNO_3), de borohydrure de sodium (NaBH_4) comme réducteur ainsi que de citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). Dans certains cas, un autre agent de stabilisation peut être ajouté comme le bis(p-sulfonatophenyl) phenylphosphine (BSPP) [75] ou le poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) [76]. Une fois les nanoparticules sphériques synthétisées, elles sont utilisées comme germes pour permettre une croissance anisotrope via un procédé photochimique.

La dispersion est soumise pendant plusieurs heures à une irradiation, dont la longueur d'onde, la puissance et la source lumineuse peuvent varier selon les études. L'évolution

de la morphologie des nano-objets est suivie par spectroscopie grâce au nombre et à la position des résonances plasmon, ainsi que par microscopie électronique (MET).

Les différents travaux s'accordent sur un mécanisme en 3 étapes proposé par Jin et al. [75] et représenté en Figure 1.5b) :

- "Dissolution" totale des nanoparticules via un mécanisme de photo-oxydation et formation de petits agrégats
- Transition des petits agrégats en nanoparticules anisotropes
- Croissance de celles-ci par mûrissement d'Ostwald photo-induit. Cette croissance se termine lorsque tous les agrégats sont consommés.

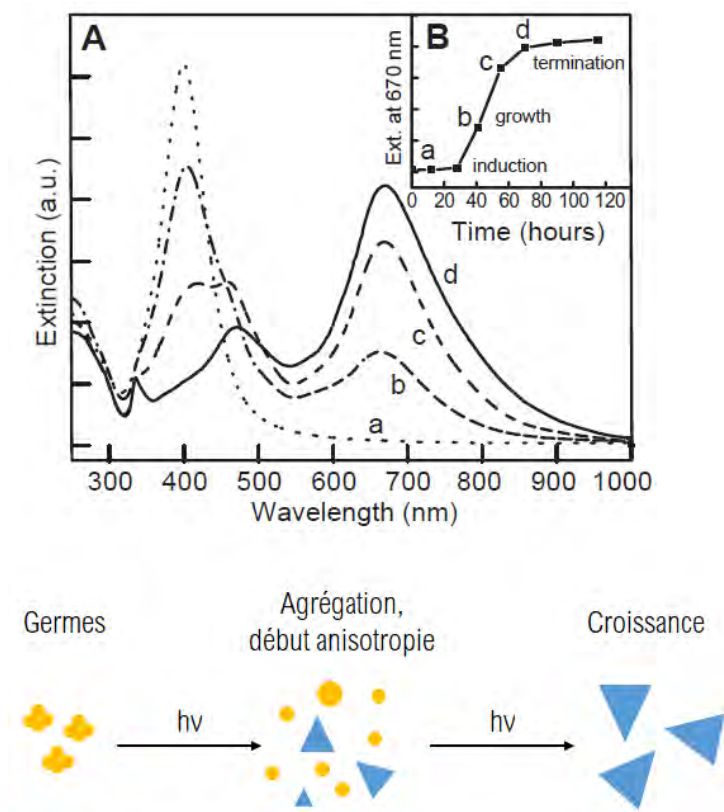


FIGURE 1.5 : Spectres UV-visible en fonction de la durée d'irradiation d'une solution de nanoparticules d'argent [75] et schéma représentatif décrivant les différentes étapes du mécanisme de photoconversion.

La Figure 1.5a) présente les spectres d'extinction de nanoparticules d'argent exposées à différentes durées à l'irradiation d'une lumière fluorescente à 40 W [75]. Le spectre (a) en pointillés dans la Figure 1.5a) correspond au spectre de nanoparticules exposées à l'irradiation pendant 10h. Il est caractérisé par un pic unique centré à 410 nm, typique de la signature plasmonique de nanosphères d'argent en suspension. Après 40h d'exposition

(spectre (b) en Figure 1.5a), le spectre présente toujours un pic centré à 410 nm mais son intensité diminue. Une seconde bande plasmon apparaît à 670 nm. Le spectre (c) de la Figure 1.5a) correspond au spectre de nanoparticules d'argent après 55h d'irradiation. Il est caractérisé par la diminution de l'intensité du pic centré à 410 nm et l'augmentation de celui centré à 670 nm. De plus, deux épaulements centrés à 335 nm et 470 nm sont présents. Enfin, après 70h d'irradiation, le spectre (d) de la Figure 1.5a) est obtenu. Il est constitué de trois bandes principales : la première de faible intensité centrée à 335 nm, la seconde d'intensité modérée centrée à 470 nm et la bande la plus intense à 670 nm. Ces contributions peuvent être attribuées au mode plasmon d'oscillation hors du plan pour les pics à 335 nm et 470 nm, ainsi qu'à l'oscillation dans le plan pour le pic à 670 nm [61, 62]. Le pic à 410 nm a disparu.

Des images de microscopie électronique à transmission (MET) ont été réalisées et ont permis de suivre l'évolution de la morphologie des nanoparticules d'argent en fonction de la durée d'irradiation [75]. Elles confirment la transformation progressive des nanosphères en nanoprismes, jusqu'à obtenir une proportion finale de nanoprismes >99% après 70h d'irradiation.

La première étape du processus, appelée induction, est caractérisée par la photo-oxydation des nanoparticules métalliques sphériques initiales. Cette oxydation entraîne une dissolution partielle des particules suivie de la formation de petits agrégats [75]. En effet, certaines conditions expérimentales permettent d'activer la photo-oxydation des nanoparticules métalliques : lorsque l'intensité de l'irradiation augmente, la photo-oxydation se comporte pareillement et la durée de la période d'induction diminue [77]. Ce phénomène est très influencé par des paramètres tels que la présence d'agent d'oxydation (H_2O_2) [77] ou la concentration en oxygène [78]. Cette étape correspond au spectre (a) de la Figure 1.5a). Il n'y a pas encore de changement majeur au niveau du spectre d'extinction mais des petits agrégats de 2 à 4 nm peuvent être observés à la fin de cette étape [75].

Une fois ses petits agrégats formés, ceux-ci vont croître en se combinant les uns aux autres [75]. Les agrégats les plus petits se dissolvent dans ceux de taille plus importante. C'est lors de cette étape de croissance que les premiers signes d'anisotropie commencent à apparaître dans les spectres d'extinction (voir spectre (b) de la Figure 1.5a). Une transition des nano-objets de la forme sphérique à celle de prisme a lieu. Cette transition se fait progressivement durant toute la croissance. Lorsque tous les agrégats ont été consommés, la photo-conversion est terminée et le spectre d'extinction correspond à la signature spectrale caractéristique des nanoprismes (voir spectre (d) de la Figure 1.5a).

Cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules planes de différentes formes : des

prismes majoritairement mais ceux-ci peuvent ensuite être transformés en hexagones ou en disques. En effet, An et al. [79] ont montré qu'avec une quantité suffisante de citrate de sodium et un temps d'irradiation plus long, les nanoprismes peuvent avoir leurs pointes tronquées et se transformer par la suite en hexagones. Avec la même méthode, si la température est augmentée, des nanodisques peuvent être formés.

La synthèse photochimique a l'avantage de produire des particules de tailles assez homogènes grâce à l'homogénéité de l'irradiation. De plus, la conversion des nanosphères en nanoparticules anisotropes se fait *in situ*. Cela n'implique donc aucune injection de solution ni aucun contrôle des paramètres expérimentaux tels que la température du milieu réactionnel ou de son agitation. En revanche, il est nécessaire de travailler dans un espace ayant une luminosité contrôlée et cette méthode de réduction nécessite un apport d'énergie conséquent.

1.2.2 Synthèse dirigée par un substrat (ou template)

La synthèse de nanoparticules métalliques anisotropes peut également être réalisée au sein d'un *template* qui agit comme un "moule" afin de diriger la croissance de celles-ci pour obtenir des morphologies particulières. Si certaines synthèses emploient des substrats solides comme des membranes céramiques [80], la plupart se concentrent sur l'utilisation de substrats flexibles ou *soft templates*, composés de tensio-actifs.

Les tensio-actifs sont des molécules amphiphiles composées d'une tête polaire et d'une ou plusieurs chaînes hydrophobes qui vont s'auto-assembler spontanément. Différentes morphologies peuvent exister, la plus courante étant la micelle : il s'agit d'un assemblage sphéroïdal avec les têtes polaires dirigées vers l'extérieur et les chaînes hydrophobes vers l'intérieur. D'autres morphologies sont possibles et sont représentées en Figure 1.6. Les exemples de molécules les plus courantes sont : dodécylsulfate de sodium (SDS), chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAC), bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB), dioctyl sulfosuccinate de sodium (NaAOT).

Les travaux de Pileni et al. [81, 82, 83] décrivent l'utilisation des micelles inverses comme nanoréacteurs. En effet, deux solutions micellaires distinctes peuvent être réalisées : l'une contenant le précurseur métallique sous forme d'ions et l'autre contenant le réducteur (l'hydrazine, N_2H_4). En mélangeant les deux solutions micellaires, un processus d'échange entre les phases aqueuses se produit, permettant une réduction des ions métalliques en milieu confiné [83]. La taille des nanoparticules peut être modifiée simplement en augmentant le volume initial de phase aqueuse des micelles [82]. Leurs différents travaux montrent une adéquation entre la forme des micelles en solution et la forme finale de la nanoparticule. Ainsi, des nanocristaux cylindriques peuvent être obtenus via des assemblages en cylindres interconnectés [81]. Cette technique peut être appliquée à d'autres

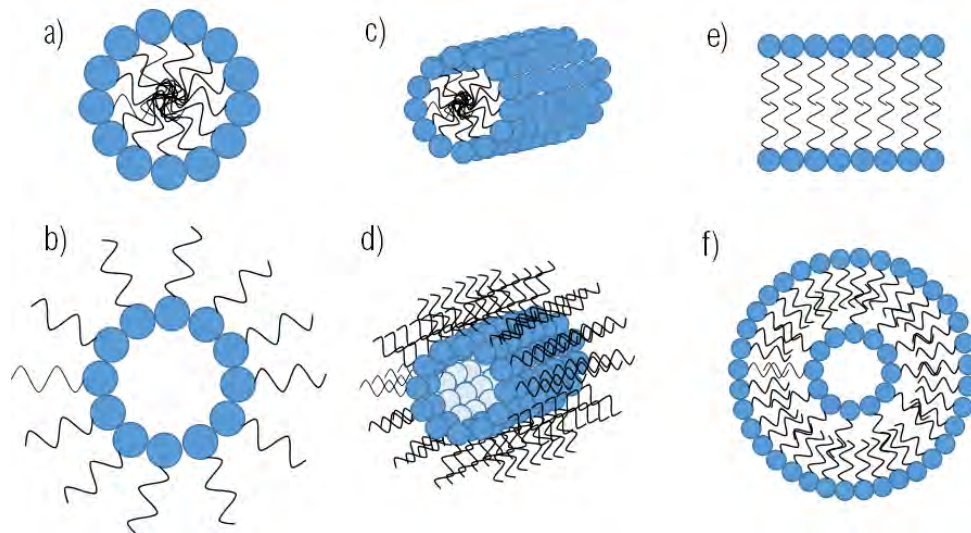


FIGURE 1.6 : Schéma représentatif des différents assemblages de tensio-actifs, sous forme de micelles (a) directes, (b) inverses, (c) cylindriques directes, (d) cylindriques inverses, mais aussi des (e) phases lamellaires et (f) micelles multicouches ou "oignon", inspiré de Pileni et al. [82]

morphologies de nanoparticules comme des nanodisques d'argent mais sans former de micelles, simplement en utilisant les tensio-actifs comme stabilisants [83].

Jana et al. ont développé une méthode de synthèse en deux étapes (*seed and growth*) utilisant des auto-assemblages de tensio-actifs durant l'étape de croissance [84, 39]. Des nanosphères métalliques sont tout d'abord synthétisées par voie chimique : réduction d'un sel d'Ag ou d'Au par du borohydrure de sodium (NaBH_4) en présence de citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). Ces nanosphères de 3-5 nm de diamètre sont par la suite utilisées comme germes (*seeds*) et ajoutées à une solution dite "de croissance" contenant le même sel métallique, de l'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) et du CTAB ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$). Il en résulte des bâtonnets dont le rapport d'aspect est contrôlé par le ratio $[\text{germes}]/[\text{sel métallique}]$. Plus ce ratio est faible, plus le rapport d'aspect augmente.

Cette même méthode a été par la suite appliquée à d'autres types de morphologies comme les nanoparticules planes. Chen et al. [85, 86, 87] ont mis au point un protocole permettant d'obtenir un fort pourcentage de nanoprismes d'argent après un cycle de vieillissement à température contrôlée et un protocole de centrifugation adapté. Le rapport d'aspect de ces nanoprismes est contrôlable et des nanodisques peuvent également être réalisés selon le même protocole avec une étape de croissance réalisée à 40°C .

La concentration en CTAB est un paramètre essentiel à prendre en compte lors de ce type de synthèse par *template*. Ce tensio-actif agit à la fois comme limitateur de croissance mais aussi comme stabilisant. En l'absence de CTAB, la présence d'un autre agent de stabilisation est nécessaire pour éviter l'agrégation des nanoparticules d'argent formées.

D'après Chen et al. [87], un certain ratio est nécessaire pour éviter l'agrégation et favoriser certaines morphologies. Pour former des nanoprismes, un ratio $[\text{CTAB}]/[\text{Ag}]$ autour de 20-30 est attendu tandis que pour la formation de bâtonnets ou fils il faut un ratio $[\text{CTAB}]/[\text{Ag}]$ autour de 100-200. Cela semble corrélérer avec le diagramme de phase du CTAB indiquant une tendance à former des micelles de type tubulaires/cylindriques à concentration élevée [88].

Dans ce type de synthèse, on retrouve également une forte influence des ions et impuretés présents en solution [89]. Pileni et al. [90] montrent que la présence d'ions va changer la morphologie des nanoparticules. Initialement sphériques pour le système $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ -isooctane- H_2O , l'ajout d'ions Cl^- et Br^- permet la formation de nanoparticules de formes variées, notamment de bâtonnets, sans changement de morphologie du template. De plus, Chen et Carroll [87] confirment l'importance de la présence d'ions Br^- pour la stabilisation des faces [100]. En effet, si le CTAB est remplacé par des molécules similaires ayant un contre-ion différent comme Cl^- (CTAC) ou OH^- (CTAOH), il n'y a pas de formation de nanoprismes.

La synthèse dirigée par *template* permet de faire croître les germes de manière orientée. La taille peut être facilement ajustée grâce à celle des micelles, sphériques ou cylindriques. En revanche, il est moins aisé de garantir une faible polydispersité et ce type de synthèse reste très sensible aux impuretés en solution. En effet, les études indiquent généralement une grande variété de formes dont le ratio varie selon les paramètres expérimentaux [90].

1.2.3 Adaptation de la synthèse par voie chimique

La production de nanoparticules anisotropes n'est pas aisée puisqu'elle n'est pas favorisée par la thermodynamique [91]. Il est nécessaire de faire croître les germes de manière anisotrope et donc de se placer dans des conditions hors équilibre, ce qui provoque la formation de défauts cristallins [92].

Dans le cas de l'argent et de l'or, les énergies de surfaces des structures cubique face centrée (CFC) et hexagonale compacte (HC) sont très proches [93]. Lorsqu'un atome est ajouté à la surface d'un cristal CFC, celui-ci peut explorer ces différents sites cristallins (CFC et HC) de manière indifférenciée. Si l'atome a le temps de diffuser à la surface du cristal avant l'arrivée d'un nouvel atome, celui-ci se place sur le site d'ancrage le plus favorable thermodynamiquement (CFC). Ce régime s'appelle alors thermodynamique. Si la vitesse de production de nouveaux atomes est élevée, ceux-ci vont s'adsorber et être bloqués sur n'importe quel site d'ancrage de manière non spécifique. C'est ce que l'on appelle le régime cinétique.

Le *nucleus* formé possède alors des défauts d'alignement des atomes. Ces défauts

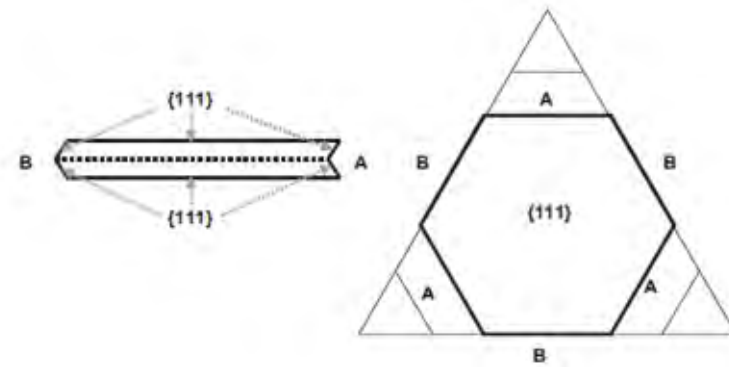
peuvent être ponctuels (lacune ou atome interstitiel), linéaires (dislocation) et/ou plans (joints de grain, défauts d'empilement, macles, parois d'anti-phase). Les nanoparticules 2D planes comme les nanoprismes triangulaires ou hexagonaux sont associées à la présence d'un ou plusieurs plan de défauts cristallins au sein de leur structure cristalline [94, 95]. La présence d'un plan de défauts induit la formation de creux et d'arêtes, illustrés en Figure 1.7a. Le site présent au niveau du creux possède alors un plus grand nombre de voisins potentiels que les zones planes et devient préférentiel. Les nouveaux atomes adsorbés permettent la croissance du cristal le long du plan de défauts, permettant sa propagation dans la structure jusqu'à la formation d'une nanoparticule anisotrope. La forme finale dépend alors du nombre de plans de défauts présents : triangulaire pour un plan de défauts (voir Figure 1.7a), hexagonale pour deux plans (voir Figure 1.7b) et une forme intermédiaire pour trois plans de défauts (voir Figure 1.7c).

Si la nucléation doit être relativement rapide afin de favoriser la formation d'un grand nombre de germes ayant des défauts, cela n'est pas suffisant pour obtenir des nanoparticules anisotropes. Il est nécessaire pour cela de se placer dans un régime de croissance qui permet de conserver la structure cristalline des germes constitués de creux et arêtes. Les creux étant les sites les plus favorables thermodynamiquement désormais, il est nécessaire que la production de nouveaux atomes soit suffisamment lente pour que les atomes formés diffusent jusque là. Mayer et al. [40] appellent cette technique *controlled living growth*, par analogie avec les réactions de polymérisation dite "vivante" où les centres actifs sont maintenus.

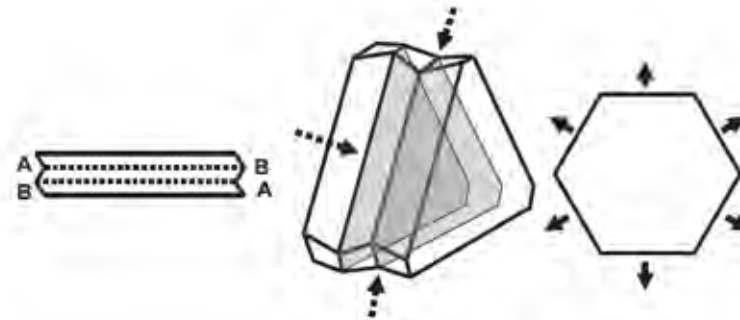
La Figure 1.8 résume schématiquement les différentes morphologies obtenues selon la vitesse de génération de nouveaux atomes métalliques lors de la croissance. Lorsque la cinétique est rapide, les atomes se place de manière indifférenciée et cela conduit à la formation de sphères. Au contraire, lorsque la cinétique est lente, les atomes peuvent se placer sur les sites les plus favorables et donc permettre la propagation des défauts afin de former des nanoparticules planes.

Afin d'obtenir des nanoparticules métalliques planes, il est donc nécessaire expérimentalement d'avoir une cinétique rapide durant la création des germes afin de provoquer les défauts puis une cinétique lente durant la croissance afin qu'ils puissent se propager. Pour cela, la méthode la plus souvent utilisée expérimentalement consiste à séparer les étapes de formation des germes et de croissance, appelée alors *seed and growth method*. Cette méthode est utilisée par de nombreux groupes [39, 40, 41, 96, 97, 98, 99] afin de faire varier les cinétiques de réduction.

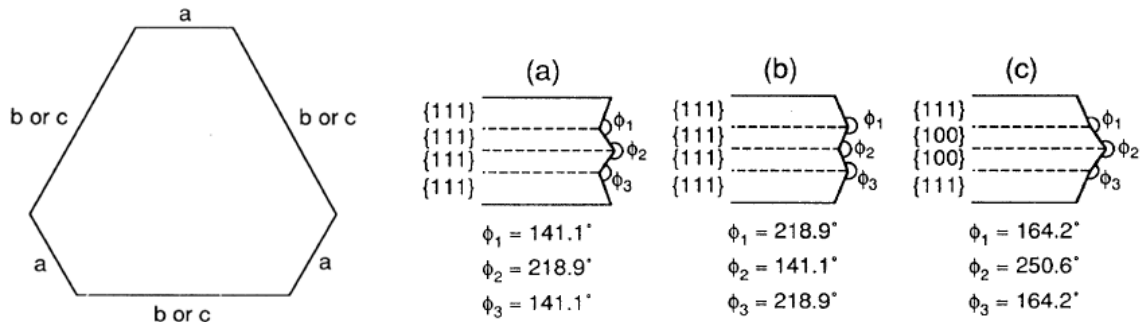
Par ailleurs, il existe un certain nombre de molécules ou d'ions qui peuvent venir



(a) Cas d'un plan de défauts [94]



(b) Cas de deux plans de défauts [94]



(c) Cas de trois plans de défauts [95]

FIGURE 1.7 : Schéma des mécanismes de croissance le long des plans de défauts et variation de la forme finale en fonction de leur nombre (a) un plan de défaut, (b) deux plans et (c) trois plans.

s'adsorber de manière spécifiques sur certaines faces cristallines des germes. Cela permet aussi une croissance dirigée de certaines faces et peut conduire à une anisotropie de forme, mais il s'agit d'un processus différent de celui décrit ci-dessus et basé sur la création de défauts. Le citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) par exemple, est connu pour son affinité préférentielle avec les faces $\{111\}$ de l'argent. Il est utilisé comme stabilisant dans différents types de synthèses comme la réduction chimique [101], décomposition thermique [66, 102] ainsi que dans les synthèses photochimiques [75, 76, 103]. Son adsorption inhibe la

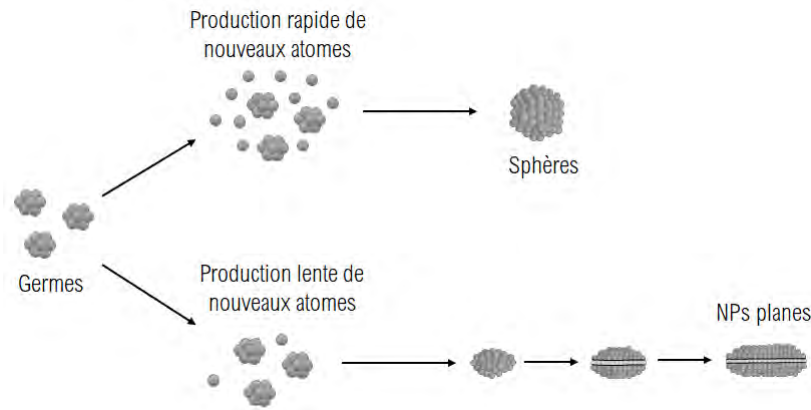


FIGURE 1.8 : Schéma du contrôle par la cinétique en fonction de la vitesse de génération des atomes métalliques durant la croissance.

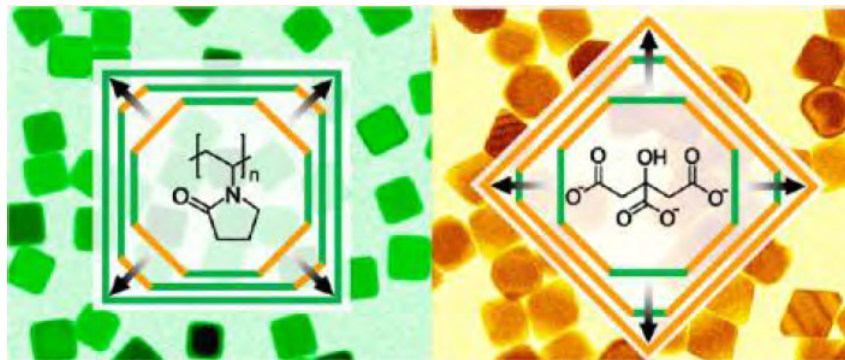


FIGURE 1.9 : Représentation de l'affinité sélective du PVP pour les faces [100] (gauche) et du citrate de sodium pour les faces [111] (droite) lors de la synthèse de nanocristaux d'argent. Cette sélectivité induit la croissance dirigée des germes pour former des nanocubes (gauche) ou des bipyramides à base carrée (droite) [100].

croissance des faces [111] et permet de promouvoir la formation de nanoparticules planes.

Le poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) est un stabilisant souvent utilisé dans les synthèses de nanoparticules. Il s'agit d'un bon stabilisant stérique permettant de prévenir l'aggrégation des particules en suspension. Il a également une forte affinité pour les faces [100] de l'argent et est donc utilisé pour la formation de nanocubes notamment [100, 104]. Une analyse quantitative du rôle joué par le PVP a été menée par Xia et al. [100], en se basant sur le taux de recouvrement du ligand sur la surface du germe. La concentration et la masse molaire du PVP semblent avoir un impact sur la cinétique de réduction des atomes d'argent : les masses molaires plus faibles semblent être plus efficaces pour maximiser la surface des faces [100] et obtenir des nanocubes. La Figure 1.9 est une représentation schématique de l'affinité respective du PVP et du citrate pour certaines faces de l'argent. Une croissance dirigée permet alors d'obtenir des nanocubes dans le cas du PVP ou des bipyramides à base carrée dans le cas du citrate.

Le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) peut également être utilisé comme stabilisant. Si sa concentration est inférieure à la concentration micellaire critique (CMC), il n'y aura pas d'auto-assemblage en solution et son rôle sera simplement de stabiliser les faces cristallines formées [83, 87]. Jin et al. [105] ont cependant démontré que le CTAB ne possède aucune sélectivité particulière dans le cas de l'argent. L'étude montre que la synthèse de nanoparticules d'argent en présence de citrate de sodium et CTAB conduit à des germes ayant des défauts cristallins tandis qu'en l'absence de CTAB, les objets obtenus sont sphériques. La présence de CTAB peut donc aider la formation de défauts cristallins mais de manière non spécifique.

Une autre technique de contrôle de la forme est l'attaque chimique par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [106]. Depuis les années 50, il est utilisé pour attaquer la surface des métaux et a un fort impact sur les dislocations.

Le potentiel électrochimique du couple H_2O_2/H_2O dépend du pH. Dans les conditions acides ou basiques, le peroxyde d'hydrogène peut réagir avec l'argent sans limitation de pH car les potentiels standards sont supérieurs à celui du couple Ag^+/Ag . Il est possible d'ajouter H_2O_2 dans le milieu réactionnel pendant la synthèse afin d'avoir une redissolution/précipitation de l'argent et pouvoir créer des morphologies particulières. Il faut néanmoins réussir à maîtriser l'équilibre entre la génération d'atomes d'argent par l'agent réducteur et la redissolution des nanoparticules par H_2O_2 au niveau des angles et arêtes.

Zhang et al. [101] étudient l'influence de H_2O_2 sur leur synthèse de nanoparticules d'argent et constatent que, pour les mêmes conditions expérimentales, les nanoparticules obtenues sont sphériques en l'absence de H_2O_2 et anisotropes en présence de H_2O_2 . L'hypothèse avancée est que H_2O_2 permet de redissoudre les *nuclei* les plus instables et de promouvoir la croissance des structures anisotropes. La cinétique est cependant délicate à maîtriser et les nanoparticules peuvent être complètement dissoutes.

Il a été également montré que les ions halogénures (Cl^- , Br^- , I^-) présentent une certaine capacité à attaquer les nanoprismes d'argent et les transformer en nanodisques [61, 107, 108]. L'effet de ces ions halogénures a été mesuré en faisant un suivi d'absorption à l'aide de la spectroscopie UV-visible, des analyses structurales (DRX) ainsi que de l'imagerie. Les nanoprismes, dont les angles étaient aigus, deviennent plus arrondis avec l'augmentation de la concentration en ions halogénures. D'un point de vue spectroscopique, cet effet se traduit de la manière suivante : sur les trois bandes caractéristiques des nanoprismes présentes au départ [61], le pic de plus faible énergie (centré à 692 nm) est déplacé vers les petites longueurs d'onde. La valeur de ce déplacement varie en fonction des ions concernés selon l'ordre suivant : $Br^- < Cl^- < I^-$ [107]. L'hypothèse avancée est une

redissolution/précipitation des ions argent Ag^+ sur les bords. D'un point de vue cristallographique, les ions citrates stabilisent majoritairement les faces [111] et laissent les coins vulnérables face à une éventuelle attaque chimique [108].

Plusieurs voies de synthèse sont donc possibles pour réaliser des nanoparticules anisotropes. La méthode photochimique est intéressante car indépendante des paramètres expérimentaux classiques (température, agitation) mais présente l'inconvénient de devoir travailler dans des conditions de luminosité contrôlée et de nécessiter une quantité d'énergie importante. La synthèse dirigée par *template* n'apporte pas de contrôle suffisant en terme de morphologie. La voie chimique est un bon compromis en terme de faisabilité, versatilité et contrôle. Nous nous sommes donc tournés vers ce type de synthèse pour la réalisation de nanodisques d'argent.

L'étude présentée ci-après porte sur une synthèse en solution comportant deux réducteurs et en présence de poly(vinyl pyrrolidone), basée sur le travail de Mahmoud [42]. L'usage de ces deux réducteurs va permettre de contrôler finement la cinétique de formation des atomes métalliques. Cette méthode de double réducteurs a déjà été utilisée par le passé [109, 110] et permet de s'affranchir de la séparation des étapes de formation des germes et de croissance. Dans le cas de la synthèse "one-pot", une application dans un réacteur à plus grande échelle peut être envisagée, ou même une synthèse en continu. Elle demande cependant un contrôle fin des différentes cinétiques de réduction au cours du temps. Dans ce premier chapitre, nous proposons une rationalisation de l'utilisation des paramètres expérimentaux afin de parvenir à un contrôle satisfaisant de la morphologie finale des nanoparticules.

1.3 Étude d'une synthèse "one-pot" à double réducteur : la synthèse SMART

La synthèse évoquée ici a été développée par Mahmoud [42], qui l'a baptisée *Simultaneous Multiple Asymmetric Reduction Technique* (SMART). Cette synthèse particulière permet de réaliser des nanodisques d'argent de taille et de forme contrôlées. Elle est caractérisée par l'ajout successif de deux réducteurs : l'acide L-ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) qui est un réducteur dit "faible" et le borohydrure de sodium (NaBH_4) qui est un réducteur dit "fort" car riche en électrons. Ils sont ajoutés l'un à la suite de l'autre dans le même milieu réactionnel (d'où le terme "one-pot") et le contrôle des cinétiques de réduction via le rapport des concentrations molaires va permettre la formation de nanoparticules planes. Cela permet un gain de temps notable par rapport aux synthèses classiques *seed and growth*. En effet, elles nécessitent souvent de préparer les germes en amont et de leur laisser un certain

temps pour se stabiliser, temps qui dépend des espèces présentes en solution (PVP, citrate de sodium, CTAB) [105, 111]. Ensuite seulement l'étape de croissance intervient. Le protocole décrit ci-après est utilisé pour toute notre étude.

Protocole :

1. Dans un bécher de forme haute de 100 mL, 0,75 mL d'une solution à 11,8 mM de nitrate d'argent (AgNO_3) est ajoutée à 50 mL d'une solution aqueuse à 0,145 mM de poly(vinyl pyrrolidone) (PVP, 40 000 g/mol). Le mélange est placé sous agitation magnétique à 1000 rpm dans un bain marie thermostaté à 25°C.
2. 0,120 mL d'une solution à 78 mM d'acide L-ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ou AA) est ajoutée rapidement, ce qui correspond à un rapport molaire $\text{AA}/\text{Ag}^+=1$.
3. Après un certain temps, appelé plus tard "temps d'injection" ou $T_{inj}=15$ sec, 0,06 mL d'une solution à 1,27 mM de borohydrure de sodium (NaBH_4), soit un rapport molaire $\text{BH}_4^-/\text{Ag}^+=1/116$, est ajoutée en une fois. Cela permet d'initier la nucléation : la couleur de la solution change rapidement à jaune puis violette puis bleu nuit. La couleur continue à varier plus lentement durant les 2 heures qui suivent, de bleu nuit à violet.
4. Avant toute caractérisation, la solution de nanodisques d'argent est centrifugée à 25000 rpm ou 54500g pendant 25 minutes à 25°C. Le surnageant est prélevé directement dans le flacon de centrifugation et un volume équivalent d'eau MilliQ est ajouté dans le flacon. Le flacon contenant la solution est ensuite agité manuellement et placé dans un bain à ultrasons pour une parfaite redispersion.

Notes sur les réactifs : le nitrate d'argent (AgNO_3 , pureté >99 %), l'acide L-ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), le poly(vinyl pyrrolidone) (PVP, 40 000 g/mol) et le borohydrure de sodium (NaBH_4) ont été achetés sous forme de poudres chez Sigma-Aldrich et utilisés sans autre traitement. Toutes les solutions sont fraîchement réalisées avant chaque synthèse. La solution de NaBH_4 est ajustée à $\text{pH}>10,5$ et placée dans un bain d'eau glacée afin de limiter sa décomposition [112, 113].

Pour ce qui est de la caractérisation, des images de Microscopie Électronique à Transmission (MET) ont été réalisées sur un microscope JEOL JEM 1400 à 120 kV. Pour cela, une goutte de suspension de nanodisques d'argent est déposée sur une grille MET couverte de carbone. La Figure 1.10a) est une image typique des nanodisques synthétisés, majoritairement placés parallèlement à la surface de la grille MET. Certains peuvent se déposer verticalement, permettant de confirmer leur anisotropie ainsi que leur épaisseur. Les na-

noparticules sont principalement des nanodisques, avec quelques objets triangulaires ou hexagonaux dont les coins sont arrondis.

Une analyse statistique des tailles, représentée en Figure 1.11, a été effectuée à partir des images MET grâce au logiciel ImageJ. Elle est réalisée sur plus de 700 objets et montre une distribution de type log-normale avec un diamètre moyen D_{med} autour de 20-25 nm et une épaisseur h de 8 nm. L'épaisseur des disques a également pu être confirmée par Microscopie à Force Atomique (AFM). Ces valeurs sont plutôt en adéquation avec celles reportées dans l'étude d'origine avec $h = 7,9$ nm et un diamètre moyen $D_{med} = 25,9$ nm [42].

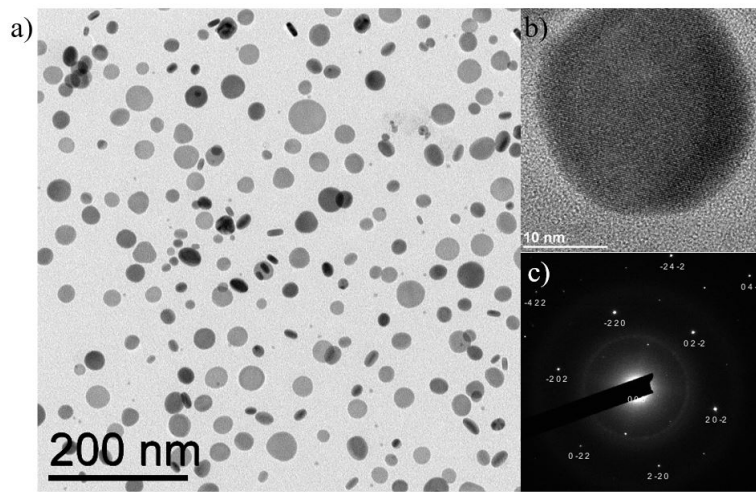


FIGURE 1.10 : a) Image MET typique d'une solution de nanodisques d'argent, b) Image HRMET d'un nanodisque d'argent parallèle à la grille, c) la figure de diffraction SAED correspondante.

La structure cristalline peut être caractérisée par Diffusion des Rayons X (DRX) mais, dans notre cas, il est plus intéressant de la caractériser en Microscopie à Haute Résolution (HRMET), qui permet d'accéder au détail de la structure à l'échelle d'une nanoparticule. Les images ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL JEM 2100F-EDS à 200 kV. La Figure 1.10b) montre une organisation régulière des atomes sur les faces, ce qui suggère une seule orientation cristalline. La figure de diffraction correspondante, réalisée avec la méthode *Selected Area Electron Diffraction* (SAED) et présentée en Figure 1.10c), permet de mettre en évidence la présence de spots attribués aux réflexions de Bragg $\{200\}$. Les autres spots situés plus près du centre sont attribués aux réflexions interdites $1/3 \{422\}$, dues à la présence d'un plan de défaut parallèle à la surface des disques. Des figures de diffraction identiques ont pu être observées pour des nanoparticules planes d'or ou d'argent, concluant que les nanodisques étaient composés de deux faces $[111]$, avec un ou plusieurs plans de défauts parallèles, et des bords composés d'un mélange de faces $[100]$ et $[111]$ [114].

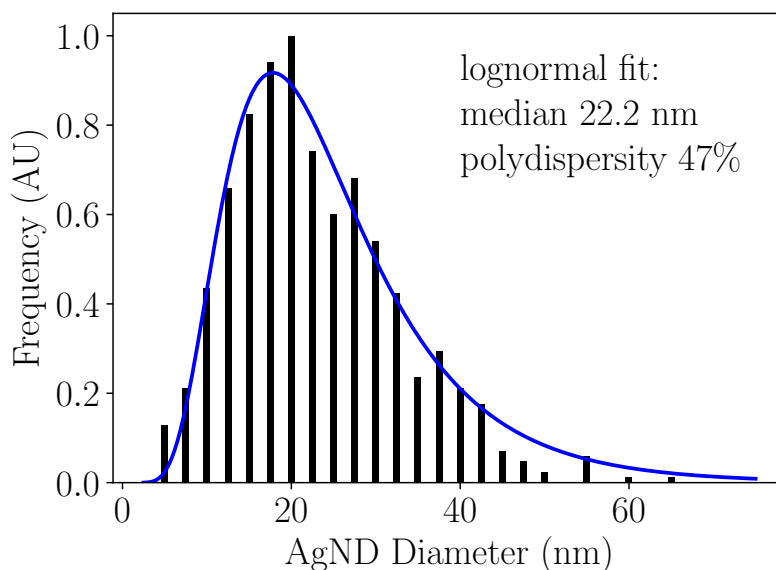


FIGURE 1.11 : Distribution statistique du diamètre des nanodisques d'argent d'après l'analyse d'images MET sur plus de 700 objets.

L'inconvénient majeur de la microscopie étant que cette technique ne permet d'observer qu'un nombre limité d'objets, la spectroscopie UV-visible peut être utilisée ici en complément pour déterminer la morphologie et la taille des nanoparticules de manière plus globale. Les spectres ont été réalisés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 365, à des longueurs d'onde comprises entre 300 et 850 nm, gamme dans laquelle se situent les pics d'intérêt. Pour cela, des aliquots de suspension de nanodisques sont prélevés 2 heures après l'étape 3 du protocole expérimental, lorsque la couleur est stable.

Le spectre classique d'une solution de nanodisques d'argent est présenté en Figure 1.12 par des croix et est caractérisé par trois pics d'absorption. Le pic le plus large présent aux faibles énergies est attribué à l'oscillation dipolaire dans le plan. Il est centré à 500 nm mais sa position se décale vers les plus faibles énergies lorsque le rapport d'aspect augmente [61, 115, 116, 117, 118]. Le pic de plus faible intensité centré à 340 nm est attribué à l'oscillation quadrupolaire hors du plan, d'après Kelly et al [115]. Enfin, la légère contribution autour de 410 nm est attribuée à l'oscillation dipolaire hors du plan. Les pics de plus faible intensité et liés à l'oscillation hors du plan sont donc principalement influencés par l'épaisseur des nanodisques tandis que le pic d'oscillation dans le plan est influencé par le diamètre.

Des calculs DDA (*Discrete Dipole Approximation*) ont été réalisés pour des nanodisques. Les calculs sont des moyennes réalisées avec plusieurs polarisations et différentes orientations des particules par rapport à la lumière. Une série de calculs DDA ont été réalisés à l'aide du logiciel DDSCAT [119, 120, 121] pour des cylindres monodisperses

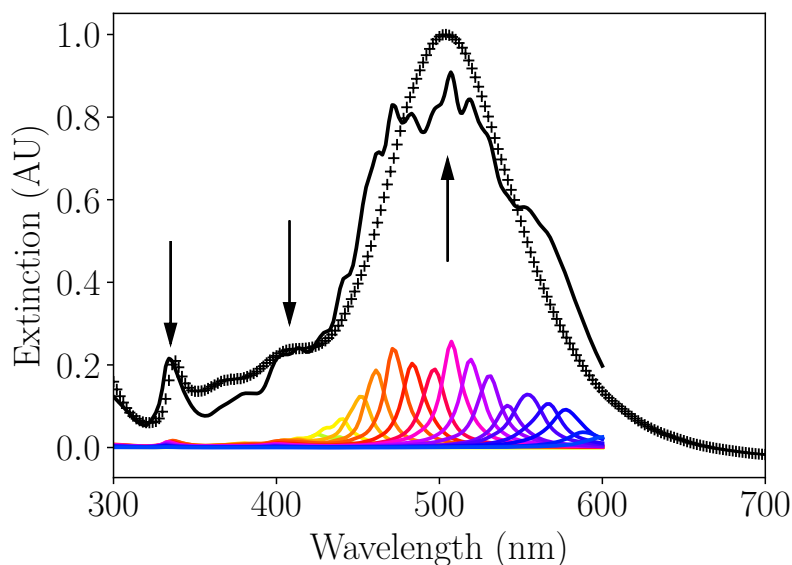


FIGURE 1.12 : Spectre UV-Visible typique d'une solution de nanodisques d'argent mesuré expérimentalement (croix). Ce spectre est caractérisé par 3 bandes centrées à 340 nm, 410 nm et 500 nm. Des spectres théoriques obtenus par DDA pour des suspensions monodisperses de nanoparticules planes d'épaisseur 7 nm et de diamètre variant entre 5 et 47,5 nm sont représentés en bas de la figure. Le spectre théorique global (trait plein noir) correspond à la somme relative des spectres théoriques en utilisant la distribution statistique des tailles obtenues en Figure 1.11.

avec des diamètres compris entre 5 nm et 47,5 nm. La hauteur du cylindre est fixée à 7 nm et l'indice de réfraction du milieu à 1,33 (eau). Les spectres d'extinction qui en résultent sont représentés en bas de la Figure 1.12 par des courbes colorées qui correspondent aux différents diamètres. Le spectre global est représenté en trait plein noir en Figure 1.12 et correspond à la somme pondérée de ces spectres DDA dont les poids sont définis par la distribution de taille en Figure 1.11. Le spectre global est en accord avec le spectre expérimental pour ce qui est de la position et de la largeur des pics. La hauteur de 7 nm choisie pour les calculs n'est pas nécessairement en accord avec les images MET qui suggèrent plutôt 8 nm. En revanche, les nanodisques sont stabilisés stériquement par une couche de PVP, donc il peut y avoir une modification locale de l'indice de réfraction pouvant expliquer ce léger décalage.

Enfin, la dernière caractérisation permettant de confirmer la forme et la distribution de tailles de nos objets sans opérer de processus de séchage est la diffusion de rayons X aux petits angles soit *Small Angle X-ray Scattering* (SAXS). Il s'agit d'une technique couramment utilisée pour caractériser les petits objets en suspensions (particules, protéines, etc.) [122]. Les mesures ont été réalisées sur un banc Xeuss 2.0, équipé d'une source GemiX3D à 8 keV. La suspension de nanodisques d'argent analysée est fraîchement préparée et cen-

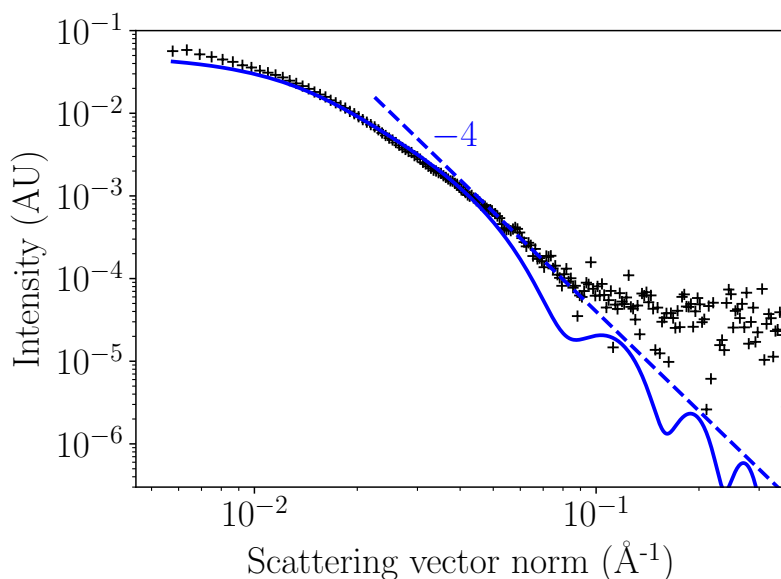


FIGURE 1.13 : Spectre SAXS d'une suspension de nanodisques d'argent préparée avec le protocole habituel. Les données expérimentales sont représentées par des croix et le modèle théorique basée sur la distribution statistique de tailles par une ligne continue.

trifugée durant 25 min à 54500g. Le surnageant est ensuite prélevé et les nanodisques sont redispersés dans un volume plus faible d'eau MilliQ (1/4 du volume prélevé). Le fait de concentrer l'échantillon va permettre d'obtenir un meilleur signal. Cette suspension est ensuite placée dans un capillaire en verre monté sur un porte-échantillon. Le "blanc" a été mesuré sur de l'eau MilliQ et a été soustrait à la courbe en post-traitement.

Le spectre expérimental est représenté en Figure 1.13 ainsi que le spectre théorique basé sur un modèle de cylindres polydispersés avec une épaisseur de 8 nm et dont les diamètres suivent la distribution log-normale de la Figure 1.11. A faible valeur du vecteur d'onde, c'est-à-dire dans des échelles à environ 10 nm, un léger décalage des valeurs expérimentales peut être observé : il s'agit en général de petits agrégats présents en solution. Pour des valeurs plus élevées de vecteur d'onde, c'est-à-dire pour des échelles de l'ordre de quelques nanomètres, l'intensité décroît progressivement avec une pente en q^{-4} . Cela permet d'affirmer que la surface des nanoparticules est non rugueuse. Les intensités des valeurs expérimentales à q élevé sont dues au bruit de mesure. Il est intéressant de noter que la courbe théorique est en accord avec les mesures expérimentales pour les valeurs de q intermédiaires, permettant de confirmer la forme cylindrique des particules avec une distribution de taille donnée par l'analyse des images MET.

Ces dernières méthodes permettent de confirmer les résultats obtenus en MET. Le protocole de synthèse utilisé permet d'obtenir des nanodisques d'argent d'un diamètre moyen de 22 nm et d'une épaisseur de 8 nm. Ayant à notre disposition un certain nombre de

méthodes de caractérisation, il a été possible de combiner ces méthodes afin de déterminer l'influence de différents paramètres de la synthèse pour les nanodisques obtenus.

1.3.1 Stabilité de la suspension

Comme expliqué dans l'étape 3 du protocole, la couleur de la suspension évolue au cours du temps après l'ajout de borohydrure de sodium. Des aliquots de la solution de nanodisques ont été prélevés à différents intervalles de temps et caractérisés par spectroscopie UV-visible. Les spectres correspondants sont présentés en Figure 1.14. On observe que le pic principal de l'oscillation dipolaire dans le plan est décalé vers les plus fortes énergies au fur et à mesure du temps. Le décalage correspond à une valeur de 50 nm en longueur d'onde et l'absorbance diminue proportionnellement sur tout le spectre. La position des autres pics n'est pas modifiée cependant, ce qui suggère que l'épaisseur reste inchangée car étroitement liée aux modes d'oscillation hors du plan.

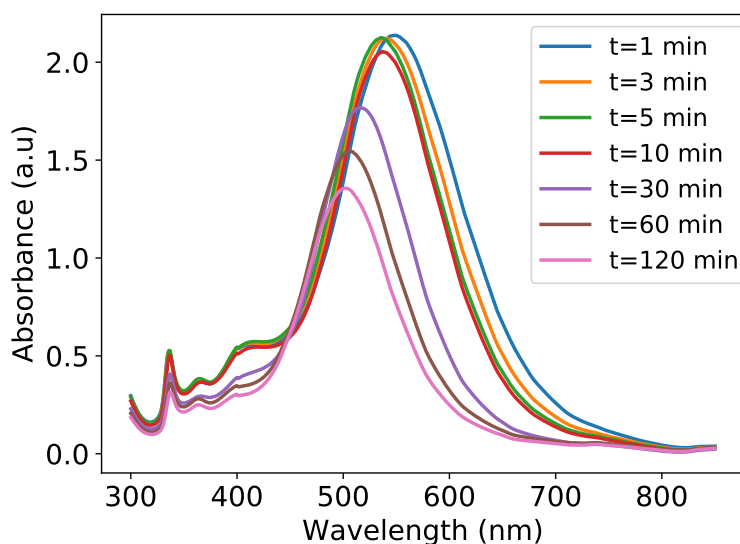


FIGURE 1.14 : Suivi UV-Visible typique d'une solution de nanodisques d'argent. Le temps indiqué correspond au temps après ajout de NaBH_4 .

De manière générale, il est évoqué qu'une variation vers les énergies les plus élevées est synonyme d'un rapport d'aspect plus faible [66, 123] ou d'une transformation morphologique. En effet, des angles plus aigus conduisent à un décalage plasmonique vers les plus faibles énergies tandis que des formes plus arrondies vont avoir l'effet opposé [61, 65, 66, 67]. Comme montré en Figure 1.10, les objets finaux observés sont effectivement pourvus de bords arrondis.

De nombreuses études évoquent la transformation de nanoprismes en nanodisques. La plupart évoquent une réorganisation atomique sur les bords, permettant d'arrondir les

angles pour transformer progressivement les triangles en disques [98, 109, 124]. Comme expliqué précédemment, la présence d'angles aigus a tendance à favoriser la redissolution. Ses atomes vont alors venir s'adsorber sur des sites plus favorables, à savoir les bords des nanoprismes, formant des zones de creux. Au bout d'un certain temps, un équilibre entre dissolution/précipitation se fait, ce qui explique que les nanodisques soient plus stables dans le temps que les nanoprismes. Zhang et al. [125] évoquent le même type de mécanisme pour des nanoprismes changés en nanodisques sous irradiation UV.

Il est important d'évoquer ici le rôle du PVP en solution. Celui-ci est généralement utilisé afin de stabiliser stériquement les particules en solution et de prévenir leur aggrégation [66, 125]. Il est aussi utilisé pour son affinité relative avec les faces [100] lors des synthèses de nanoparticules anisotropes. Mais il semble également fortement impliqué dans la restructuration des nanoprismes en nanodisques.

En effet, Ledwith et al. [126] suggèrent que seule la présence de PVP va favoriser ce phénomène de réorganisation. Dans leur étude, les nanoprismes sont centrifugés après la synthèse et redispersés dans différents milieux : eau MilliQ, solution aqueuse de PVP et solution aqueuse de poly(vinyl alcool) (PVA). Seule la redispersion dans le PVP permet de tronquer des angles et d'obtenir des nanodisques. Par ailleurs, Zhang et al. [98] ont réussi à changer de nouveau des nanodisques en nanoprismes via une surcroissance en l'absence de PVP.

Lorsque les nanodisques ont atteint une taille et une forme stables au bout de 2 heures, ceux-ci restent en suspension durant plusieurs semaines mais une partie s'agrège au cours du temps. Une forte diminution de l'absorbance UV-visible peut être observée au bout de 3 jours. C'est pourquoi les nanodisques sont toujours fraîchement préparés.

1.3.2 Étude de la robustesse de la synthèse

D'un point de vue expérimental, le temps entre les étapes 2 et 3 du protocole, à savoir l'injection successive des deux réducteurs, n'est pas commenté dans la publication initiale [42]. Cependant, il est important de préciser que ce paramètre, appelé "temps d'injection" ici (T_{inj}), influence la reproductibilité de la synthèse et la morphologie des nanoparticules obtenues.

Nous avons testé l'influence de T_{inj} sur la morphologie des nanoparticules dans une synthèse à 25°C. Le temps d'injection a été varié entre 5 et 120 sec, en gardant constants tous les autres paramètres du protocole. Le temps entre les deux injections a été mesuré par un chronomètre classique. Toutes les mesures ont été répétées 3 fois afin de pouvoir déterminer une tendance générale de la reproductibilité.

Trois comportements peuvent être identifiés : T_{inj} compris entre 5 et 10 sec (Figure 1.15a), T_{inj} compris entre 15 et 30 sec (Figure 1.15b) et T_{inj} compris entre 30 et

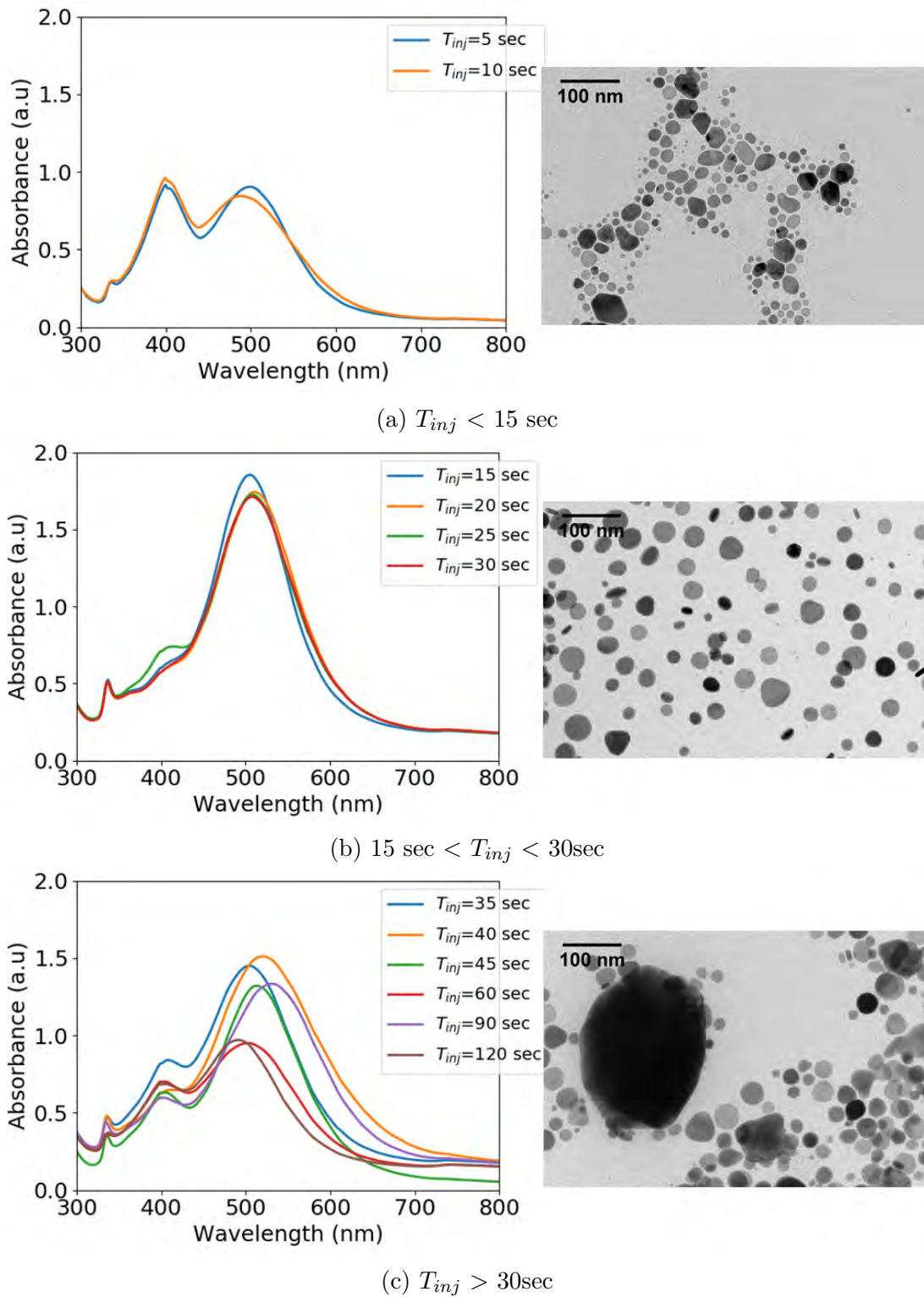


FIGURE 1.15 : Spectres UV-visible et images MET d'une solution de nanoparticules d'argent réalisées avec différents temps d'injection T_{inj} . Les spectres correspondent à une moyenne réalisée sur trois répétitions de la synthèse. Les images MET choisies sont représentatives des images obtenues pour les différents échantillons.

120 sec (Figure 1.15c).

Pour $15 \text{ sec} < T_{inj} < 30 \text{ sec}$, les images MET confirment la présence de nanodisques dont la morphologie et les spectres d'absorption UV-visible sont présentés en Figure 1.15b. La taille et la polydispersité des nanodisques obtenus se rapprochent des nanodisques présentés en Figure 1.10 et Figure 1.11. Les spectres UV-visible en Figure 1.15b présentent les caractéristiques spectrales de nanodisques, identiques à celui présenté en Figure 1.12. Cela permet d'établir une gamme de temps T_{inj} pour lesquels la reproductibilité et la forme des nanoparticules sont satisfaisantes.

Pour un temps d'injection plus court, tel que $5 \text{ sec} < T_{inj} < 10 \text{ sec}$, différentes tailles de nanoparticules peuvent être observées en Figure 1.15a : des nanodisques de taille similaire à ceux en Figure 1.10 et des nanoparticules plus petites, de taille $< 10 \text{ nm}$. Celles-ci sont probablement davantage tridimensionnelles qu'anisotropes au vu de la valeur moyenne de l'épaisseur des nanodisques $h=8 \text{ nm}$. Les spectres UV-visible en Figure 1.15a présentent toujours les trois contributions caractéristiques des nanodisques. En revanche, le ratio relatif des pics d'absorbance à 410 nm et 500 nm est différent. Le pic centré à 410 nm a une absorbance supérieure à sa contribution habituelle (oscillation dipolaire hors du plan). Cette longueur d'onde correspond également à la bande plasmonique des nanosphères d'argent en solution [111]. On obtient donc une dispersion de sphères et de disques mélangés.

Pour $T_{inj} > 30 \text{ sec}$, une large polydispersité peut être observée en Figure 1.15c : il y a des nanodisques, des particules de taille $< 10 \text{ nm}$ et d'autres particules plus denses de taille $> 100 \text{ nm}$. Dans les spectres UV-visible en Figure 1.15c, la contribution à 410 nm semble plus élevée que pour des nanodisques seuls mais moins importante cependant que pour $T_{inj} < 10 \text{ sec}$ (Figure 1.15a).

Une proposition de mécanisme peut être établie afin d'expliquer le rôle du temps d'injection T_{inj} sur la morphologie des nanoparticules observées, elle est schématisée dans la section suivante. La réduction des ions Ag^+ débute au moment t_0 de l'injection du réducteur faible, l'acide L-ascorbique (AA). A partir de ce moment là, les atomes d'argent sont produits progressivement selon la loi de vitesse présentée par Mushran et al. dans l'équation suivante [127] :

$$-\frac{d\text{Ag}^+}{dt} = r = k \frac{[\text{Ag}^+][\text{AA}]}{[\text{H}^+]} \quad (1.2)$$

Durant la première période de temps, la concentration en atomes d'argent augmente avec le temps mais ne permet pas d'atteindre le seuil de nucléation. La nucléation débute au moment de l'injection de NaBH_4 , au bout d'un temps qu'on l'on appellera t_i (ainsi $T_{inj} = t_i - t_0$). NaBH_4 réagit de manière quasi-instantanée par rapport à l'échelle de temps de la réduction par l'acide ascorbique (AA). Potentiellement, NaBH_4 peut réduire jusqu'à

8 ions Ag^+ . Notons que la concentration en NaBH_4 n'est pas suffisante normalement pour provoquer la nucléation si le volume de NaBH_4 était parfaitement mélangé au sein de la solution. La réduction des ions Ag^+ par NaBH_4 est plus rapide que le temps de mélange et donc la nucléation a lieu localement, là où la concentration en Ag_0 est plus élevée, à la surface du volume de NaBH_4 injecté.

En ce qui concerne la structure cristalline, la nucléation est rapide (*burst nucleation*) et permet la formation de germes avec des plans de défauts cristallins puisque la vitesse de production des atomes d'argent Ag_0 est élevée [91]. Après la nucléation (temps noté t_i^+), la majorité des atomes d'argent présents avant la nucléation est consommée et $[\text{Ag}_0](t_i^+)$ est inférieure au seuil de concentration critique de nucléation.

Comme expliqué précédemment, il est ensuite nécessaire d'avoir une vitesse de réduction suffisamment lente, inférieure à une certaine valeur limite r_c , pour permettre la croissance des défauts cristallins. Dans notre étude, la croissance est assurée par la production lente et continue d'atomes d'argent par les espèces réactives restantes en solution (AA et Ag^+). La vitesse de production $r(t_i^+)$ dépend alors des concentrations en réactifs $[\text{Ag}^+](t_i^+)$ et $[\text{AA}](t_i^+)$. Cette vitesse décroît progressivement selon l'Equation (1.2) jusqu'à la fin de la synthèse lorsque tous les réactifs sont consommés (Figure 1.16b). La capacité à maintenir une vitesse de production des atomes suffisamment lente pour rester en régime *living growth* dépend alors directement du temps d'injection t_i , via les concentrations $[\text{Ag}^+](t_i)$ et $[\text{AA}](t_i)$.

La Figure 1.16 représente aussi l'évolution de la concentration en atomes d'argent $[\text{Ag}_0](t)$ ainsi que la vitesse de formation de ces atomes $r(t)$ selon trois temps d'injection t_i : 5 sec, 15 sec et 45 sec. Pour $t_i=15$ sec, représenté par la courbe bleue, juste après l'injection de NaBH_4 et la nucléation, les concentrations $[\text{Ag}^+](t_i)$ et $[\text{AA}](t_i)$ sont faibles et la vitesse $r(t)$ décroît rapidement en dessous de la vitesse critique r_c . Cela permet de se placer dans un régime de croissance contrôlée (*living growth* ou LG) et d'obtenir une forte proportion de nanodisques. Pour notre étude, ces conditions sont respectées pour des temps d'injection compris entre 15 et 30 sec (voir Figure 1.15b).

Pour $t_i=5$ sec, représenté par la courbe rouge en Figure 1.16, les concentrations en réactifs $[\text{Ag}^+](t_i^+)$ et $[\text{AA}](t_i^+)$ sont encore élevées après la nucléation. La vitesse $r(t)$ est alors supérieure à la vitesse critique r_c nécessaire pour un régime *living growth*. La croissance des germes n'est pas contrôlée, les atomes se déposent à la fois sur les défauts et sur les faces cristallines, ce qui conduit à la formation possible de disques ainsi que d'objets 3D. Ces conditions sont observées pour des temps d'injection compris entre 5 et 10 sec (voir en Figure 1.15a).

Enfin, pour $t_i=45$ sec, représenté par la courbe verte en Figure 1.16, la concentration $[\text{Ag}_0]$ avant l'injection de NaBH_4 est suffisamment élevée pour provoquer une première

nucléation avant que NaBH_4 puisse créer des germes avec des défauts lors d'une seconde nucléation. Il en résulte une grande polydispersité d'objets, observables pour des temps d'injection compris entre 35 et 120 sec (voir Figure 1.15c).

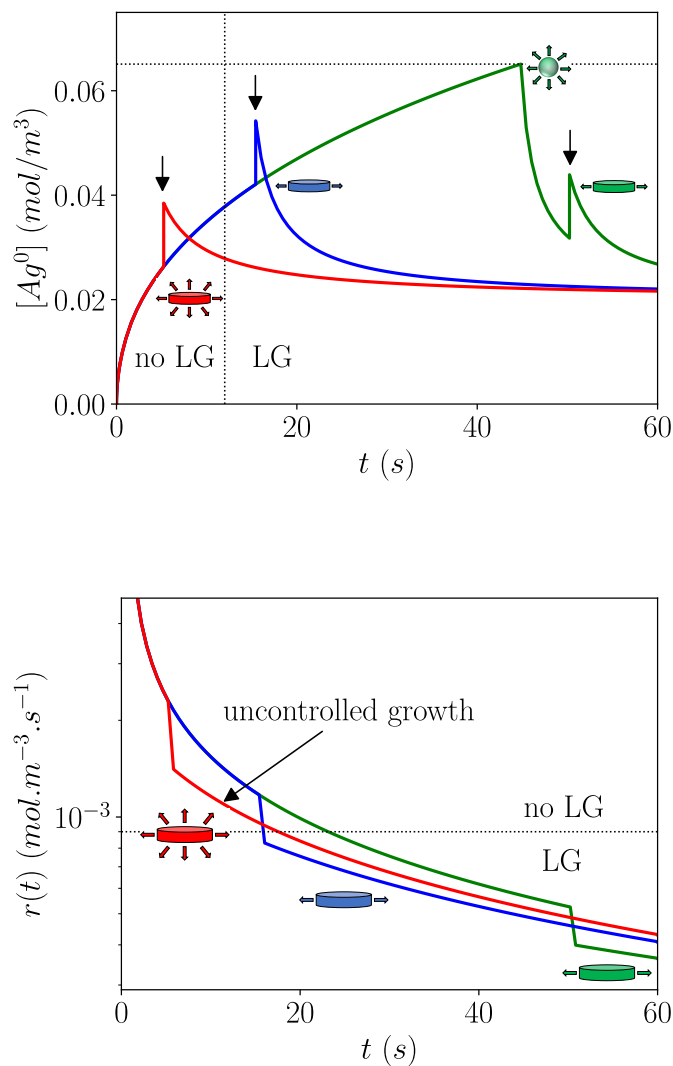


FIGURE 1.16 : Représentations schématiques de l'évolution de la concentration en atomes d'argent $[Ag_0]$ ainsi de leur vitesse de production au cours du temps, d'après l'Equation (1.2) de Mushran et al. [127]. Les flèches indiquent l'injection de NaBH_4 à différents temps (t_i) : 5, 15 et 45 sec. Les lignes pointillées indiquent la limite entre les régimes de *living growth* et de croissance non contrôlée.

Le contrôle cinétique est une stratégie intéressante afin de pouvoir contrôler la forme des nanoparticules métalliques. Dans le cas d'une synthèse "one-pot" de nanodisques d'argent, nous venons de montrer qu'il existe une gamme de temps d'injection qui permet

d'équilibrer les deux régimes de cinétique et d'obtenir des objets de forme contrôlée. Pour cela, il est important de contrôler la vitesse de production des atomes d'argent après nucléation et donc l'injection du second réducteur.

Pour une température de 25°C, les conditions optimales en terme de forme et de reproductibilité sont obtenues pour des temps d'injection compris entre 15 et 30 sec. Des expériences de variation du temps d'injection ont pu être réalisées de la même manière à des températures de 10°C et 40°C afin de déterminer l'influence de cette température sur la fenêtre de temps d'injection optimale.

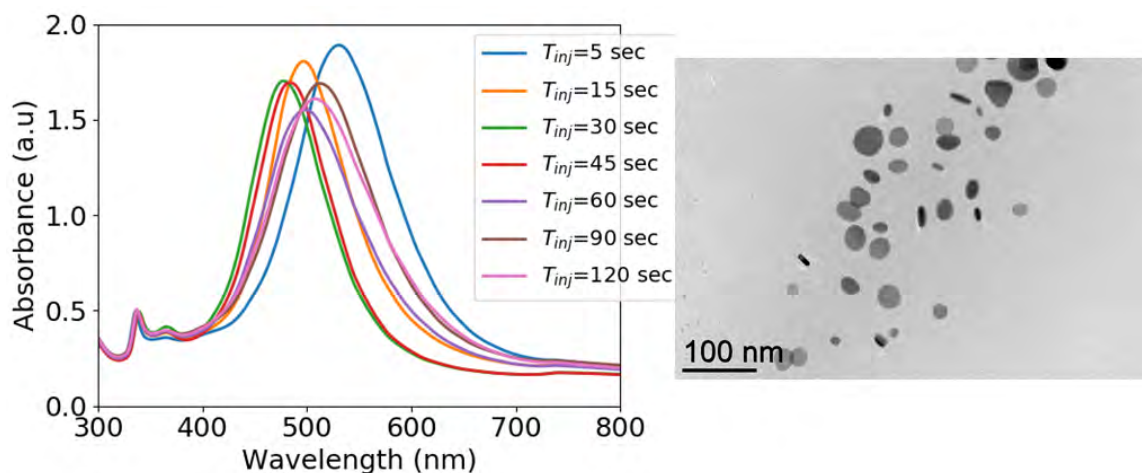


FIGURE 1.17 : Spectres UV-visible et images MET d'une solution de nanoparticules d'argent réalisées à 40°C avec différents temps d'injection T_{inj} . Les spectres correspondent à une moyenne réalisée sur trois répétitions de la synthèse. L'image MET choisie est représentative des images obtenues pour les différents échantillons.

Dans un premier temps, l'influence de T_{inj} sur la morphologie des nanoparticules dans une synthèse à 40°C est étudiée. La Figure 1.17 présente les spectres UV-visible et images MET correspondantes pour les nanoparticules obtenues à des temps d'injection compris entre 5 et 120 sec. On observe que les spectres et images sont caractéristiques de nanodisques bien formés, peu importe la valeur du temps d'injection T_{inj} . Si l'on considère la précédente discussion des résultats à 25°C, il est nécessaire de s'intéresser à la vitesse de réduction des Ag^+ en Ag_0 , $r(t)$. A 40°C, une diminution rapide de la vitesse $r(t)$ est attendue. Le régime de croissance contrôlée, ou *living growth*, est donc atteint plus rapidement qu'à 25°C et des nanodisques peuvent être formés à des temps d'injection plus faibles comme $t_i=5$ sec. Ces résultats sont particulièrement intéressants car des nanodisques d'argent peuvent être obtenus avec une forme et une reproductibilité satisfaisantes pour une large gamme de temps d'injection, compris entre 5 et 120 sec.

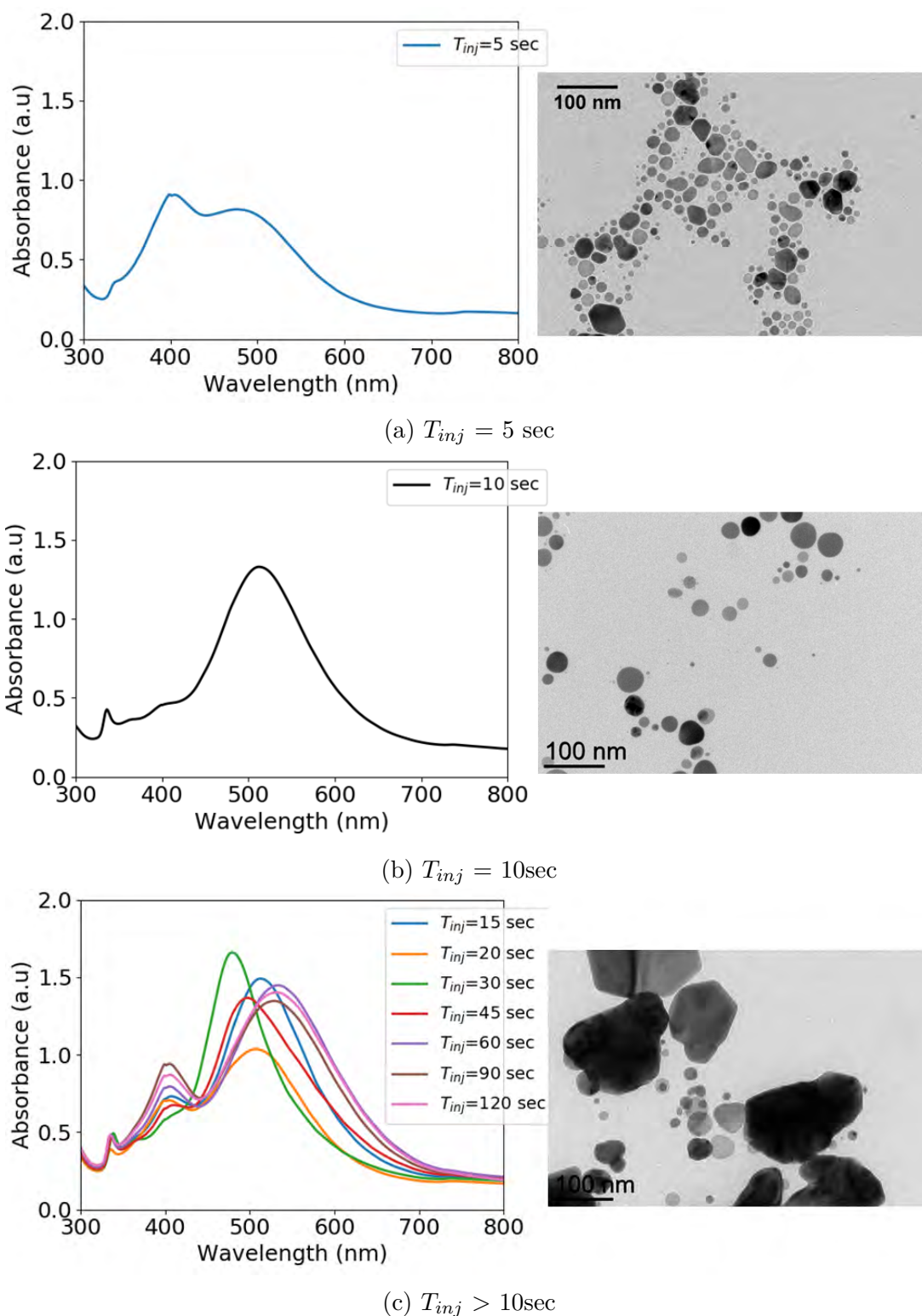


FIGURE 1.18 : Spectres UV-visible et images MET d'une solution de nanoparticules d'argent réalisées à 10°C avec différents temps d'injection T_{inj} . Les spectres correspondent à une moyenne réalisée sur trois répétitions de la synthèse. Les images MET choisies sont représentatives des images obtenues pour les différents échantillons.

Dans un second temps, l'influence de T_{inj} sur la morphologie des nanoparticules dans une synthèse à 10°C est étudiée. La Figure 1.18 présente les spectres UV-visible et images MET correspondantes pour les nanoparticules obtenues à des temps d'injection compris entre 5 et 120 sec. Trois comportements peuvent être identifiés, similaires à ceux observés à 25°C mais à différentes valeurs : $T_{inj}=5$ sec, $T_{inj}=10$ sec et T_{inj} compris entre 15 et 120 sec.

A $T_{inj}=5$ sec, le spectre UV-visible présente les trois contributions caractéristiques des nanodisques avec un ratio anormal des pics centrés à 410 nm et 500 nm. Ce comportement rappelle celui à 25°C pour des temps d'injection inférieures à 15 sec. De la même manière, les images MET en Figure 1.18a présentent des nanodisques et des petites nanoparticules tridimensionnelles (< 10 nm) similaires à ceux observés en Figure 1.10. A $T_{inj}=10$ sec, les images MET ainsi que les spectres UV-visible présentés en Figure 1.18b sont caractéristiques des nanodisques d'argent et les résultats sont homogènes. Il s'agit donc de la valeur de T_{inj} optimale pour laquelle la forme et la reproductibilité sont satisfaisantes. Enfin, pour des temps d'injection $T_{inj} > 10$ sec, les images MET et les spectres UV-visible présentent tous deux la signature caractéristique d'un régime de croissance non contrôlée qui ne produit pas que des nanodisques mais également des nanoparticules 3D.

Il est intéressant de noter que l'influence de la température sur la gamme de temps d'injection est contre-intuitive puisqu'à 10°C les nanodisques sont obtenus pour $t_i=10$ sec, soit un temps plus court qu'à 25°C. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées sur le fait que la température influence à la fois les cinétiques de réduction mais également la diffusion des atomes. Des vitesses lentes sont nécessaires lorsque les atomes sont ajoutés à la surface du cristal afin d'avoir une croissance contrôlée. Une température de 10°C peut diminuer la vitesse de diffusion des atomes et conduire à des temps d'injection optimaux plus faibles. Dans le cas présent, on constate que la gamme de temps d'injection est réduite et que le régime *living growth* n'est pas conservé au delà de cette valeur. A partir de $t_i=15$ sec, les objets formés peuvent être identifiés comme étant issus de deux événements de nucléation ne permettant pas la formation de nanodisques seuls. Le seuil de nucléation diminue avec la température, ce qui est présenté en Annexe A. Cette diminution peut permettre un premier événement de nucléation avant l'injection de NaBH_4 à des temps plus courts qu'à 25°C.

Ces résultats montrent que la variation en température n'est pas simplement associée un décalage les gammes optimales de T_{inj} . Cette étude est pertinente pour une possible application industrielle car elle permet d'établir les conditions pour lesquelles les nanodisques sont produits. Le mécanisme proposé en Figure 1.16 se concentre sur l'étape de croissance sélective des défauts présents dans les germes grâce aux cinétiques de réaction.

Dans ce mécanisme, il est supposé que l'étape de nucléation est identique pour toutes les valeurs de T_{inj} puisqu'il s'agit d'un phénomène quasi-instantané. La croissance dépend alors majoritairement de la concentration en réactif limitant.

La variation de température permet de faire évoluer les cinétiques de production des atomes d'argent Ag_0 et leur diffusion à la surface du cristal. A 25°C, les nanodisques sont obtenus pour des temps d'injection T_{inj} compris entre 15 et 30 sec. Pour une température plus élevée, à 40°C, la concentration $[Ag_0]$ augmente rapidement. La vitesse de production des atomes $r(t)$ diminue donc également plus rapidement, ce qui permet d'atteindre le régime de croissance contrôlée *living growth* à des temps inférieurs et sur une gamme de temps d'injection plus étendue, comprise entre 5 et 120 sec.

Pour une température plus faible, à 10°C, la concentration $[Ag_0]$ augmente plus lentement mais on peut également supposer que la diffusion des atomes à la surface du cristal est diminuée. A cette température, les taux de réaction et mécanismes de diffusion ralentissent tous les deux. L'effet constaté ici correspond à une vitesse de réduction r qui diminuerait plus vite. La diminution du seuil de nucléation implique la formation de nano-objets 3D en plus des nanodisques à des temps relativement courts, à partir de 15 sec, ce qui réduit la gamme de temps d'injection optimaux à 10 sec.

1.3.3 Étude de la versatilité de la synthèse

Le second volet consiste à déterminer la versatilité de cette synthèse en faisant varier les concentrations en réactifs. Le protocole de la synthèse sera conservé à l'identique avec une température de 25°C, un temps d'injection $T_{inj}=15$ sec, seul le ratio molaire BH_4^-/Ag^+ est modifié selon le tableau suivant :

Ratio molaire BH_4^-/Ag^+
$4,3 \cdot 10^{-3} = 1/232$
$8,6 \cdot 10^{-3} = 1/116$
$1,7 \cdot 10^{-2} = 1/58$
$2,6 \cdot 10^{-2} = 1/39$
$3,4 \cdot 10^{-2} = 1/29$

La Figure 1.19 présente les spectres UV-visible des suspensions de nanoparticules d'argent réalisées à différents ratios BH_4^-/Ag^+ et une image MET caractéristique de ces mêmes échantillons. Chaque spectre présente les trois contributions principales des nanodisques d'argent : un pic de forte intensité situé aux faibles énergies et attribué à l'oscillation dipolaire dans le plan. Sa position est décalée progressivement vers les énergies les plus hautes lorsque le ratio BH_4^-/Ag^+ augmente : décalage de 545 nm pour un ratio 1/232 à 454 nm pour un ratio 1/29. Un pic de plus faible intensité attribué à l'oscillation quadrupolaire hors du plan est présent et sa position varie également très légèrement selon le ratio

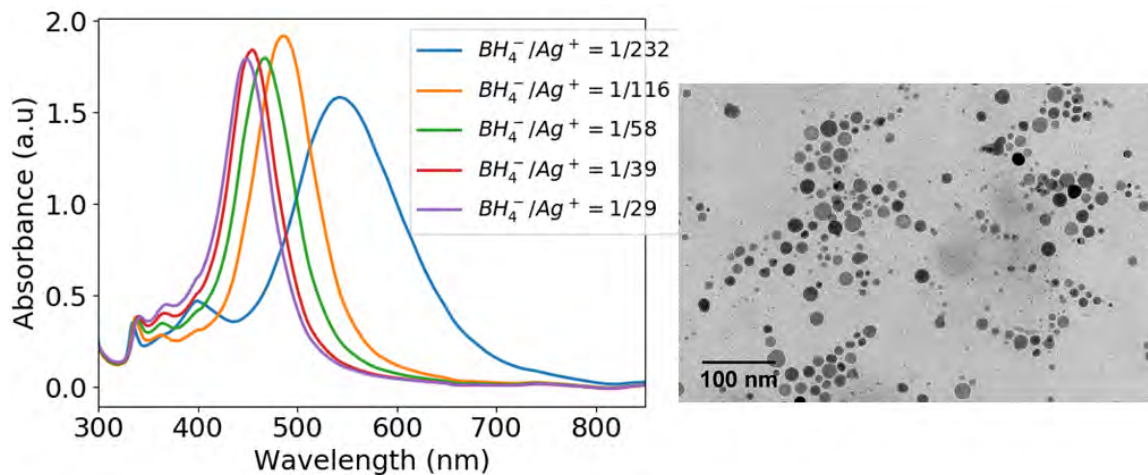


FIGURE 1.19 : (a) Spectres UV-visible de suspensions de nanoparticules d'argent synthétisées à 25°C avec différents ratios $\text{BH}_4^-/\text{Ag}^+$: $\text{BH}_4^-/\text{Ag}^+=1/232$, $\text{BH}_4^-/\text{Ag}^+=1/116$, $\text{BH}_4^-/\text{Ag}^+=1/58$, $\text{BH}_4^-/\text{Ag}^+=1/39$ et $\text{BH}_4^-/\text{Ag}^+=1/29$; (b) Image MET de suspensions de nanoparticules d'argent synthétisées à 25°C représentative pour les différents ratios $\text{BH}_4^-/\text{Ag}^+$.

$\text{BH}_4^-/\text{Ag}^+$: décalage de 334 nm pour 1/232 à 343 nm pour 1/29. Le pic présent à 410 nm est plus ou moins apparent selon la contribution de la bande dipolaire dans le plan. Ces variations semblent indiquer une diminution du rapport d'aspect lors de l'augmentation de la concentration en NaBH_4 . La présence de nanodisques est confirmée par les images MET pour tous les ratios $\text{BH}_4^-/\text{Ag}^+$. L'augmentation de la concentration en NaBH_4 se traduit par une augmentation du nombre de *nuclei*, ce qui implique une diminution de la taille des nanodisques formés puisque les nombreux disques se partagent la même quantité d' Ag_0 finale.

De la même manière, le protocole peut être repris en conservant tous les paramètres expérimentaux de départ à 25°C avec un temps d'injection $T_{inj}=15$ sec, en faisant cette fois varier les ratios molaires en réducteur faible, soit AA/Ag^+ . Ceux-ci varient entre $\text{AA}/\text{Ag}^+=0,5$ et 5.

Les spectres UV-visible des suspensions de nanoparticules d'argent en fonction de la concentration en acide L-ascorbique sont présentés en Figure 1.20 et les images MET en Figure 1.21. Les spectres présentent les contributions habituelles attribuées aux nanodisques d'argent. L'évolution des spectres UV-visible est similaire à celle présentée en Figure 1.19 : le pic dipolaire dans le plan est décalé progressivement vers les grandes énergies et le pic quadrupolaire hors du plan est légèrement décalé vers les faibles énergies lorsque $[\text{AA}]$ augmente. Comme indiqué précédemment, ce décalage des pics est souvent indicatif d'une diminution du rapport d'aspect. La forme plane des nanoparticules est confirmée par les images MET en Figure 1.21. Contrairement aux images MET de la Figure 1.19, les formes sont irrégulières. Il s'agit d'un mélange de formes planes (prismes,

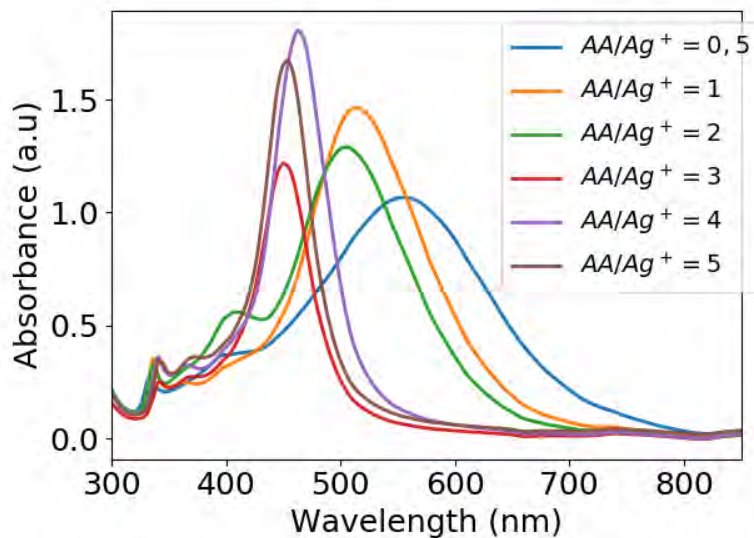


FIGURE 1.20 : Spectres UV-visible de suspensions de nanoparticules d'argent synthétisées à 25°C avec différents ratios AA/Ag^+ : (a) $AA/Ag^+=0,5$, (b) $AA/Ag^+=1$, (c) $AA/Ag^+=2$, (d) $AA/Ag^+=3$, (e) $AA/Ag^+=4$, (f) $AA/Ag^+=5$.

hexagones tronqués) aux bords arrondis et de tailles variées.

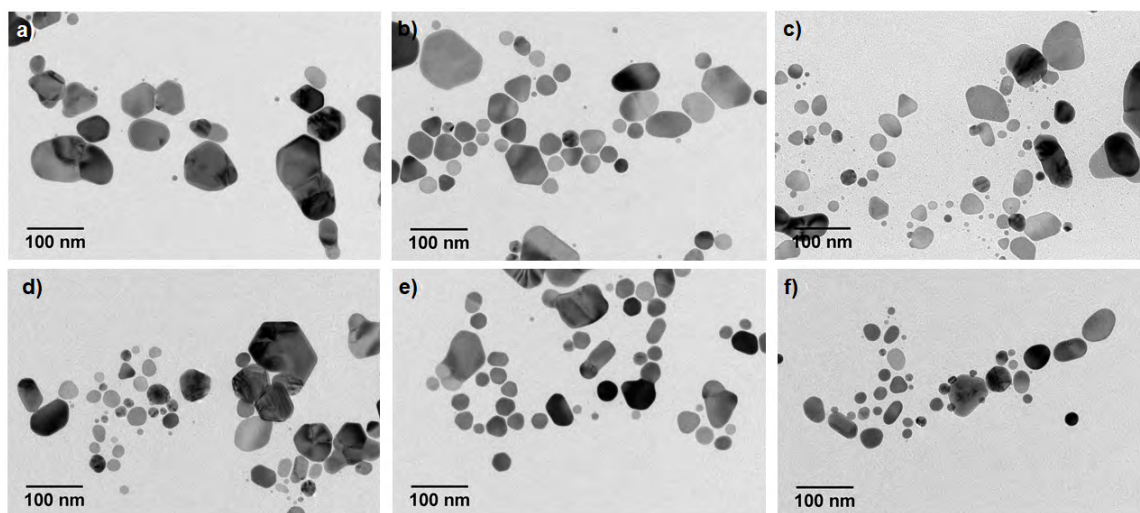


FIGURE 1.21 : Images MET de suspensions de nanoparticules d'argent synthétisées à 25°C avec différents ratios AA/Ag^+ : (a) $AA/Ag^+=0,5$, (b) $AA/Ag^+=1$, (c) $AA/Ag^+=2$, (d) $AA/Ag^+=3$, (e) $AA/Ag^+=4$, (f) $AA/Ag^+=5$

Dans le mécanisme proposé en Figure 1.16, la réduction des ions Ag^+ débute au moment de l'injection de AA puis $[Ag_0]$ augmente progressivement selon une loi de vitesse proportionnelle à $[AA]$ (voir Equation (1.2)). A t_i , lors de l'injection de $NaBH_4$, le nombre de nucléi dépend de $[Ag_0](t_i)$ et donc augmente avec la concentration $[AA]$, ce qui conduit à une diminution de la taille des nanoparticules. A cette température et pour cette valeur

de T_{inj} , tous les ratios AA/Ag⁺ étudiés semblent permettre une croissance des défauts préférentielle. Cela signifie que pour des ratios AA/Ag⁺ compris entre 0,5 et 5, la concentration critique de réactifs consommés a été atteinte, permettant d'avoir une croissance lente. En revanche, les formes finales des nano-objets sont moins homogènes que dans le cas de la variation de [NaBH₄]. Afin de faire varier le rapport d'aspect en conservant une forme de nanodisques satisfaisante, il est donc préférable de faire varier la concentration en réducteur fort.

1.4 Conclusion

Les nanoparticules métalliques anisotropes trouvent leur place dans de nombreuses applications, notamment en optique, grâce à leurs différents modes d'oscillation plasmoniques qui permettent de couvrir des gammes de longueurs d'onde de résonances plasmon larges. Ces nanoparticules peuvent être obtenues selon diverses méthodes mais notre choix s'est porté sur une synthèse colloïdale en solution. Celle-ci reste la plus fiable en terme de contrôle morphologique ainsi que la plus rapide et la plus polyvalente.

La synthèse choisie (SMART) se réalise dans un unique milieu réactionnel, à température ambiante et en milieu aqueux. Deux réducteurs sont ajoutés successivement dans le milieu. La réduction des ions Ag⁺ en Ag₀ débute au moment de la première injection, celle du réducteur faible, l'acide L-ascorbique (AA), et la nucléation est déclenchée au moment de la seconde injection, celle du réducteur fort NaBH₄. La croissance des germes formés dépend des espèces réactives restantes en solution, et donc du temps entre les deux injections, appelé T_{inj} . Une croissance anisotrope du cristal peut être obtenue si les atomes d'argent sont ajoutés lentement à la surface. Ainsi, des nanodisques d'argent de 22 nm de diamètre moyen et 8 nm d'épaisseur ont été obtenus avec une reproductibilité satisfaisante pour des temps d'injection compris entre 15 et 30 sec à 25°C.

En variant la température, les cinétiques de réduction des ions Ag⁺ ainsi que la diffusion des atomes d'argent formés sont affectées. Une synthèse à 10°C diminue à la fois la vitesse de production des atomes mais aussi leur diffusion à la surface du cristal. Des nanodisques sont obtenus pour un temps d'injection inférieur à 25°C, pour $T_{inj}=10$ sec. En revanche, la gamme de temps d'injection optimale est réduite. A 40°C en revanche, les nanodisques sont formés dans une large gamme de temps d'injection, comprise entre 5 et 120 sec, ce qui permet une plus grande flexibilité. Cela peut être exploité dans le cadre d'une synthèse à plus grande échelle.

Différentes stratégies peuvent être envisagées afin de faire varier la position des résonances plasmoniques. L'une d'elles est la variation du rapport d'aspect des nanodisques. Celui-ci peut être ajusté en faisant varier les concentrations en réducteurs. NaBH₄ dé-

clenche la nucléation et la variation de sa concentration permet de modifier le nombre de *nuclei*. La taille des nanodisques diminue lorsque le nombre de *nuclei* augmente, ce qui induit des décalages plasmoniques allant jusqu'à 100 nm. Des résultats similaires sont obtenus lors de la variation de la concentration en réducteur faible (AA) mais les nanoparticules produites présentent une forme moins régulière, probablement dû au manque de contrôle de la croissance de défauts. La variation de $[\text{NaBH}_4]$ est donc préférable pour conserver la morphologie. Il s'agit d'une première alternative pour obtenir des nanodisques de tailles différentes. Mahmoud [42] a proposé de réaliser une surcroissance (*overgrowth*) après la synthèse afin de diminuer ou d'augmenter le rapport d'aspect et décaler le pic principal vers les plus faibles/fortes énergies.

Dans le chapitre suivant, nous allons étudier une autre stratégie de modification des résonances plasmoniques : la fonctionnalisation, à savoir l'adsorption de molécules en surface.

Chapitre 2

Fonctionnalisation et assemblage des nanodisques d'argent en solution

Nous avons étudié dans le chapitre 1 une synthèse efficace pour réaliser des nanodisques d'argent de manière reproductible en milieu aqueux et à température ambiante. Leur capacité à absorber la lumière dans le domaine du visible permet de nombreuses applications notamment en optique et des ajustements de leurs propriétés plasmoniques peuvent être envisagés. Ainsi, on peut étudier la possibilité de faire varier la position des bandes plasmon (*Localized Surface Plasmon Resonance* ou LSPR) en modifiant leur rapport d'aspect. L'intérêt de ces variations de la position des bandes plasmon peut se manifester par la détection de molécules par effet de diffusion Raman exaltée de surface (SERS). Les échantillons sont excités par un laser dont la longueur d'onde varie entre l'UV, le visible ou le proche IR. L'exaltation recherchée est d'autant plus importante que les longueurs d'onde du laser incident et les LSPR sont proches.

Plusieurs méthodes existent afin d'ajuster les propriétés plasmoniques de ces nano-objets. La plus intuitive consiste à modifier directement la taille des nanoparticules (voir Chapitre 1, section 1.2.2). L'augmentation du nombre de *nuclei* avec la concentration du réducteur fort (NaBH_4) va permettre de diminuer la taille finale des nanodisques et de décaler la bande plasmonique la plus intense vers les hautes énergies. Une surcroissance peut également être envisagée afin de décaler le pic principal vers les faibles énergies [42].

De plus, des décalages peuvent aussi apparaître en cas de couplage plasmonique. Ce phénomène intervient lorsque deux nanoparticules métalliques sont suffisamment proches l'une de l'autre. Le décalage de la bande plasmon caractéristique de chaque nanoparticule est alors directement dépendant de la distance inter-particule (ou *gap*) [128]. Lorsque celle-ci est suffisamment faible, un effet de couplage induit une exaltation locale du champ électromagnétique. Celle-ci est particulièrement recherchée dans les applications SERS [129, 130, 131, 51].

Afin de favoriser les effets de couplage, il est donc nécessaire d'organiser les nano-objets et de diminuer les distances inter-particules. Il est possible de fonctionnaliser la surface des nanoparticules afin de diriger leurs auto-assemblages [132, 133, 134, 135, 136, 137, 138].

Une première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des principales voies de fonctionnalisation. Elle est suivie d'une partie expérimentale sur la fonctionnalisation des nanodisques d'argent par le 1,4-benzènedithiol et l'acide 1,4-mercaptobenzoïque, et leur effet sur les assemblages de nanodisques.

2.1 Différentes voies de fonctionnalisation

La fonctionnalisation de surface des nanoparticules permet d'apporter de nouvelles propriétés (hydrophilie, charge de surface, biocompatibilité) aux nano-objets tout en permettant de conserver leurs propriétés morphologiques. Le choix de l'agent de surface dépend de l'application visée. Les composés les plus souvent utilisés pour la fonctionnalisation sont des polymères (organiques ou inorganiques), des molécules organiques (thiols, carboxylates, amines) ou des molécules biologiques (chromophores, dérivés d'ADN).

Cette étude s'intéresse essentiellement à la "post-fonctionnalisation", c'est-à-dire que les nanoparticules sont synthétisées dans un premier temps et la fonctionnalisation intervient dans un second temps. Cette étape peut être réalisée directement dans le même solvant si les agents stabilisant et fonctionnalisant sont solubles, soit après un transfert des nanoparticules dans un solvant compatible avec l'agent de fonctionnalisation.

Une fois fonctionnalisées, les nanoparticules sont dotées de fonctions en surface qui peuvent conduire à des auto-assemblages. Ceux-ci peuvent être le résultat d'interactions électrostatiques, entre particules de charges opposées par exemple, d'interactions de Van der Waals entre de longues chaînes alkyles par exemple, ou bien de la formation de nouvelles liaisons (covalentes, hydrogène).

2.1.1 Les molécules organiques

Elles sont principalement utilisées pour leur bonne interaction avec les surfaces métalliques, grâce à des groupements fonctionnels spécifiques. Parmi les agents de surface organiques les plus cités, une littérature abondante existe concernant la fonctionnalisation des surfaces d'or et d'argent par les thiols, les amines, les carboxylates et acides carboxyliques ainsi que les phosphines.

Les thiols De nombreuses études confirment que les alkylethiols ($C_nH_{n+1}SH$ soit R-SH), alkylethiolates (RS^-) ou disulfures (R-S-S-R) s'adsorbent facilement sur les surfaces métalliques d'or, qu'elles soient 2D (film mince) ou 3D (nanoparticule) [139, 140, 141, 142,

143]. Ces molécules sont constituées d'une tête soufrée qui forme une liaison covalente avec le métal, d'une chaîne hydrocarbonée de longueur variable et, éventuellement, d'un groupe terminal.

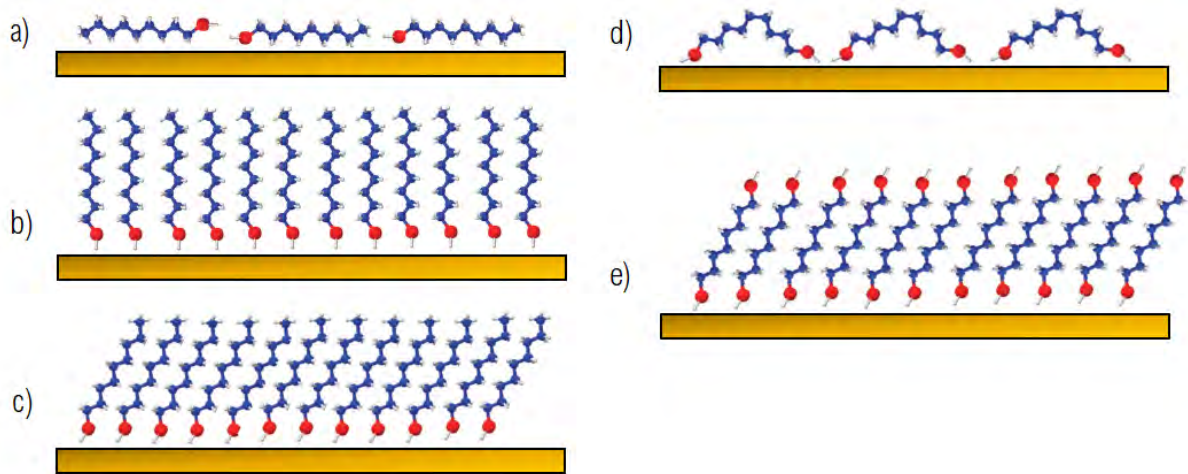


FIGURE 2.1 : Représentation schématique inspirée de Vericat et al. [144] des différentes configurations possibles lors de l'adsorption d'un alkylethiol sur une surface : (a) à plat le long de la surface, (b) perpendiculaire à la surface ou (c) verticalement et orienté selon un certain angle par rapport à la surface. La densité de recouvrement est alors très différente selon cette orientation. Les différentes configurations lors de l'adsorption d'un alkyldithiol sont également représentées : (d) à plat, de manière pontante, (e) verticalement et orienté selon un certain angle.

Pour un thiol donné, son organisation une fois lié à la surface peut varier en fonction de la concentration et de la méthode de fonctionnalisation. Les différentes configurations sont présentées en Figure 2.1 : à plat sur la surface, perpendiculairement à celle-ci ou selon un certain angle. Les dithiols peuvent également former des ponts sur une même surface (voir Figure 2.1d). La densité de molécules adsorbées en surface dépend alors principalement des répulsions entre les différentes chaînes carbonées.

Le processus d'interaction entre la surface métallique et l'atome de soufre reste un sujet controversé [145, 144, 146]. L'adsorption covalente d'un thiol sur une surface métallique passe par la formation d'un thiolate (RS^-). Cependant les mécanismes de la formation de ce thiolate et du relargage de l'ion H^+ restent assez flous.

Guesmi et al. [146] ont calculé l'énergie de la dissociation de la liaison RS-H lors du contact avec une surface d'or $\text{Au}(111)$ en utilisant la méthode DFT (*Density Functional Theory*). Différents modèles d'adsorption ont été considérés et un mécanisme de dissociation a pu être proposé. Celui-ci est présenté en Figure 2.2 et est fortement dépendant de la présence de défauts en surface. Tout d'abord, un alkylethiol est adsorbé en se liant à un atome métallique en particulier, créant ainsi une protubérance à la surface (voir Figure 2.2a). Un second alkylethiol interagit avec ce nouveau site d'adsorption pour

former un complexe Au-dithiolate (Figure 2.2b). Ce complexe permet la dissociation de la liaison RS–H et les thiolates se lient aux autres atomes de la surface par une liaison covalente (Figure 2.2c). Ce modèle est validé pour les alkylethiols possédant de courtes chaînes carbonnées. Celles-ci ont une meilleure densité de recouvrement, ce qui implique une dissociation plus facile de RS–H et une meilleure adsorption.

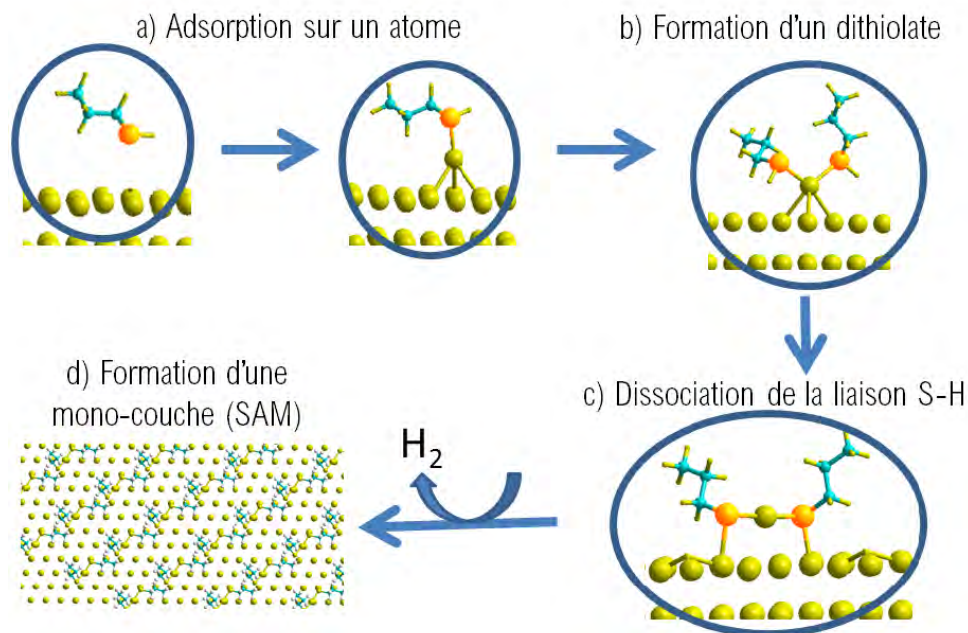


FIGURE 2.2 : Représentation schématique du mécanisme d'adsorption mono-couche (*Self-assembled monolayer* ou SAM) d'un alkylethiol sur une surface d'or, adaptée de Guesmi et al. [146]

Cependant, il est important de préciser que dans le cas de l'argent, tous les thiols ne réagissent pas de la même manière lors de l'adsorption en surface. En effet, Padmos et Zhang [44] mettent en évidence dans leurs travaux que la fonctionnalisation de nanoparticules d'argent avec certains organothiols peut induire la formation d'une couche de sulfure d'argent (Ag_2S) à leur surface. La fonctionnalisation est réalisée avec deux thiols similaires : le dodécane-thiol ($\text{HSC}_{12}\text{H}_{13}$) et le dodécyl sulfide ($\text{S}(\text{C}_{12}\text{H}_{13})_2$). Des mesures en spectroscopie EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) permettent de confirmer qu'une couche de sulfure d'argent (Ag_2S) se forme à la surface dans le cas du dodécane-thiol mais pas lors de la fonctionnalisation avec le didodécane-1,1'-thiol.

Les acides carboxyliques/carboxylates Bien que moins utilisés que les thiols, ces systèmes offrent la possibilité d'explorer d'autres types d'interactions avec les métaux [45].

Allara et Nuzzo ont étudié l'adsorption d'acides alcanoïques sur des surfaces d'alumine [147, 148]. Schlotter et al. ont montré l'adsorption spontanée de tels acides sur des surfaces

d'argent [149]. L'adsorption d'acides alcanoïques sur des surfaces d'oxydes métalliques (AgO, CuO, Al₂O₃) se fait toujours par le groupement carboxylate (COO⁻) mais Tao et al. ont montré que l'angle de la molécule par rapport à la surface diffère selon la nature du substrat [150]. L'adsorption par le carboxylate est confirmée par Aitchison et al. [151] qui étudient l'adsorption de différents acides phénoliques. Ils confirment également que la nature de l'interaction acide-substrat dirige l'orientation de l'acide sur la surface et donc influence le taux de recouvrement de celle-ci. Ce type de molécules permet donc des assemblages de conformations flexibles ce qui est intéressant dans le domaine de l'adsorption multicouches notamment.

Les amines et phosphines elles permettent la formation de liaisons faibles avec certains métaux [152, 153]. Des études théoriques DFT ont été réalisées par Hoft et al. [153] afin de calculer les énergies d'adsorption de différentes amines sur des surfaces d'or. Les résultats révèlent que les amines s'adsorbent préférentiellement sur les sites via leur atome d'azote et les phosphines via leur atome de phosphore. La substitution de l'hydrogène terminal par différents groupements (méthyl, phényl, naphtyl) n'augmente pas la force de l'interaction entre l'amine et la surface, contrairement à ce qui a pu être observé pour des phosphines. L'azote étant plus électronégatif que le phosphore, son adsorption inhibe le transfert de charge, ce qui implique une liaison plus faible avec la surface. En revanche, Leff et al. [46] ont réalisé des nanoparticules fonctionnalisées avec des alkylamines aussi stables que leurs équivalents thiolés. Plusieurs groupes de recherches évoquent également l'adsorption d'acides aminés sur des nanoparticules d'or notamment [137, 154, 155, 156].

Les molécules bifonctionnelles Dans certains cas, les molécules organiques greffées peuvent posséder un groupement réactionnel supplémentaire en bout de chaîne, ce qui permet d'ajouter de nouvelles propriétés chimique et physique en surface. Par exemple, un groupe terminal -CH₃ ou -CF₃ rend la surface hydrophobe et ajoute des propriétés anti-adhérentes tandis que les groupes -COOH, -NH₂ et -OH rendent la surface hydrophile [143].

La bifonctionnalité des molécules greffées permet également de favoriser la formation d'assemblages. Un des exemples les plus répandus est l'adsorption de l'acide mercapto-décanoïque (MUA) sur les surfaces d'or et d'argent [157]. Ansar et al. ont présenté des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec cette molécule (AuNP-MUA) et réalisé des assemblages dont l'agrégation et la redispersion sont contrôlées par le pH [158].

Les dithiols sont également populaires pour la formation des assemblages [144, 143, 159, 160]. Kutsenko et al. [143] utilisent un alkyledithiol afin de fonctionnaliser un film d'or et d'y assembler des nanoparticules d'or. Ce phénomène est cependant limité par la formation non contrôlée de ponts disulfures en surface, ce qui empêche un assemblage

optimal.

2.1.2 Les polymères organiques

Les polymères étant constitués d'unités répétitives, chacune d'elles peut se lier à la surface de la nanoparticule lorsqu'elle possède une fonction coordinante. La force des interactions entre les nanoparticules et les polymères dépend des atomes présents (O, N, S).

Le poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) et le poly(alcool vinylique) (PVA) sont utilisés dans de nombreuses synthèses comme agents de surface afin de stabiliser les nanoparticules formées [12, 161, 162, 163]. Des analyses spectroscopiques permettent de confirmer que le PVP interagit avec la surface métallique via ses liaisons C=O et C=N tandis que le PVA se lie via ses liaisons OH [12]. Les interactions évoquées sont faibles mais la longueur de la chaîne polymère permet une stabilisation stérique. Le poly(alcool vinylique) (PVA) est un polymère biocompatible, hydrosoluble et peu toxique, ce qui en fait un bon candidat pour les applications biologiques [162].

Certaines synthèses de nanoparticules d'argent font également usage du poly(éthylène glycol) (PEG), lui aussi biocompatible [164, 165]. Il joue le rôle de réducteur à haute température ainsi que de stabilisant pour les particules une fois formées [166]. Luo et al. développent une méthode permettant de faire ainsi varier la taille et la forme des nanoparticules simplement en modifiant la concentration et la longueur des chaînes du polymère [166].

Lorsque ces polymères ne sont pas utilisés comme stabilisants directement lors de la synthèse, ils peuvent être ajoutés en surface lors d'une étape de fonctionnalisation. Celle-ci comprend généralement l'utilisation de polymères organiques modifiés, souvent avec une fonction thiol (PEG-SH, PVA-SH) [167, 168]. Cette méthode permet de favoriser l'adsorption covalente sur la surface et d'améliorer la biocompatibilité de la nanoparticule [169].

Les polymères possèdent des longueurs de chaîne variables mais celles-ci sont globalement supérieures à celles des molécules organiques évoquées précédemment puisqu'ils sont constitués de plusieurs dizaines d'unités répétitives. Même sous forme de pelotes, ces polymères sont utilisés pour prévenir l'agrégation et donc ne sont pas adaptés aux assemblages à courtes distances.

2.1.3 Les polyélectrolytes

Il s'agit de polymères ioniques qui modifient les surfaces ou particules via une adsorption électrostatique. Ils peuvent être déposés sur les surfaces par couches successives (*layer by layer* ou LbL) : une fois adsorbés, ils permettent d'inverser la charge de surface du

substrat sur lequel ils sont déposés. Une nouvelle couche de charge opposée peut alors être déposée. Ce procédé peut être répété pour former une multicouche de polymères chargés en surface [170, 171, 172, 173].

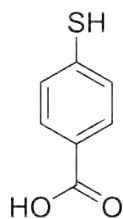
Gittins et Caruso [174] ont étudié les différents facteurs contribuant à la formation d'un recouvrement uniforme de polyélectrolytes à la surface de nanoparticules. Ils suggèrent que l'adsorption multicouches via la méthode LbL ne peut pas être réalisée efficacement directement sur des nanoparticules après synthèse, si celles-ci sont stabilisées électrostatiquement, par un citrate par exemple. La première couche de polyélectrolyte est désorbée spontanément de la surface lors de la tentative de dépôt d'une seconde couche. Il est nécessaire auparavant de réaliser une première modification de la surface avec un alcanethiol porteur d'un groupe acide (HS-R-COOH), qui est lié de manière covalente. Ce premier ancrage permet de stabiliser la structure multicouches de polyélectrolytes.

Comme les polymères non chargés, les polyélectrolytes possèdent de longues chaînes carbonnées. Si ceux-ci permettent d'apporter une charge de surface aux particules et donc de réaliser des assemblages par voie électrostatique, les distances inter-particules restent élevées.

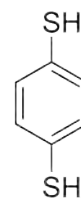
Pour conclure, parmi toutes les voies de fonctionnalisation évoquées, les polymères, chargés ou non, ne permettent pas des distances inter-particules suffisamment courtes pour provoquer un couplage plasmonique. Nous nous sommes donc tournés vers des molécules organiques possédant de petites chaînes carbonnées et pouvant se lier de manière covalente avec la surface métallique : des molécules bifonctionnelles comportant un groupement thiol.

Ce travail a été mené en collaboration avec Simon Tricard du Laboratoire de Physique et de Chimie des Nano-Objets (LPCNO). Il fait partie de l'équipe "Nanostructures et Chimie Organo-métallique" qui mène des recherches sur la synthèse de nanoparticules métalliques de formes variées ainsi que sur leur assemblage dirigé. Dans cette équipe, de nombreux travaux ont été menés sur la fonctionnalisation par échange de ligands notamment différents types de thiols ou d'amines sur des nanoparticules de platine [175, 176], remplacement d'une amine par une phosphine sur des nanofils d'or [177]. Sur la base de ces travaux, nous avons pu sélectionner certaines molécules pour notre étude.

Nous avons donc favorisé des chaînes carbonnées courtes et la présence d'un cycle benzénique, qui apporte de la rigidité et permet de prévenir la double fonctionnalisation sur la même surface comme il est parfois possible d'avoir avec des alcanedithiol [144]. La suite de ce chapitre traite de la fonctionnalisation avec un dithiol (le 1,4-benzènedithiol) et de la fonctionnalisation avec une molécule bifonctionnelle, acide carboxylique et thiol (l'acide 1,4-mercaptobenzoïque).



(a) L'acide 1,4-mercaptobenzoïque



(b) Le 1,4-benzènedithiol

2.2 Étude de la fonctionnalisation par un dithiol : le 1,4-benzènedithiol

Pendant la synthèse (voir Chapitre 1), les nanodisques d'argent sont stabilisés avec du poly(vinyl pyrrolidone) (PVP). Afin de réaliser une fonctionnalisation efficace et de remplacer une partie ou la totalité de cet agent de stabilisation, le benzènedithiol (4-BDT) est introduit en fort excès : les conditions expérimentales reportées ci-après correspondent à un ratio molaire 4-BDT/Ag de 1,3. Ce ratio a été calculé en partant de l'hypothèse que tous les ions Ag^+ sont réduits en atomes d'argent lors de la synthèse. La fonctionnalisation des nanodisques d'argent par le 1,4-benzènedithiol est réalisée en suivant le protocole présenté ci-après.

Durant l'étape 2 du protocole de fonctionnalisation, des aliquots de la solution de nanodisques sont prélevés à différents intervalles de temps (entre 1h et 72h) et caractérisés par spectroscopie UV-visible. Les spectres ont été réalisés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 365, à des longueurs d'onde comprises entre 300 et 850 nm, gamme dans laquelle se situent les pics d'intérêt.

La Figure 2.4 présente les spectres UV-visible des nanodisques d'argent fonctionnalisés, pour différents temps après l'ajout de la solution de dithiol. Le spectre des nanodisques d'argent non fonctionnalisés est représenté en noir. Il est caractérisé par trois pics d'absorption centrés à 535 nm, 410 nm et 334 nm, attribués respectivement à l'oscillation dipolaire dans le plan, quadrupolaire hors du plan et dipolaire hors du plan (voir Chapitre 1).

Protocole de fonctionnalisation :

1. la solution de nanodisques d'argent est centrifugée à 25000 rpm ou 54500g pendant 25 minutes à 25°C. Le surnageant est prélevé directement dans le flacon de centrifugation et un volume équivalent d'éthanol est ajouté dans le flacon. Le flacon contenant la solution est agité manuellement et ensuite placé dans un bain à ultrasons pour une parfaite homogénéité. Cet échange de solvant a été effectué car le benzènedithiol est très peu soluble dans l'eau mais soluble dans l'éthanol.
2. 0,48mL d'une solution éthanolique de 1,4-benzènedithiol (4-BDT) de concentration $7,75 \cdot 10^{-3}$ M sont ensuite ajoutés à 16mL de solution éthanolique de nanodisques d'argent, préparée à l'étape précédente. Le mélange est ensuite placé sous agitation magnétique pendant 1 heure et laissé au repos après cette étape. La couleur de la solution change graduellement pendant les heures et jours suivants.

Notes concernant les produits chimiques : Le 1,4-benzènedithiol $\text{SH-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$ (4-BDT) ainsi que le polyvinylpyrrolidone (PVP, $M_w=40\ 000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) viennent de chez Sigma-Aldrich, sont livrés sous forme de poudre et utilisés sans autre traitement.

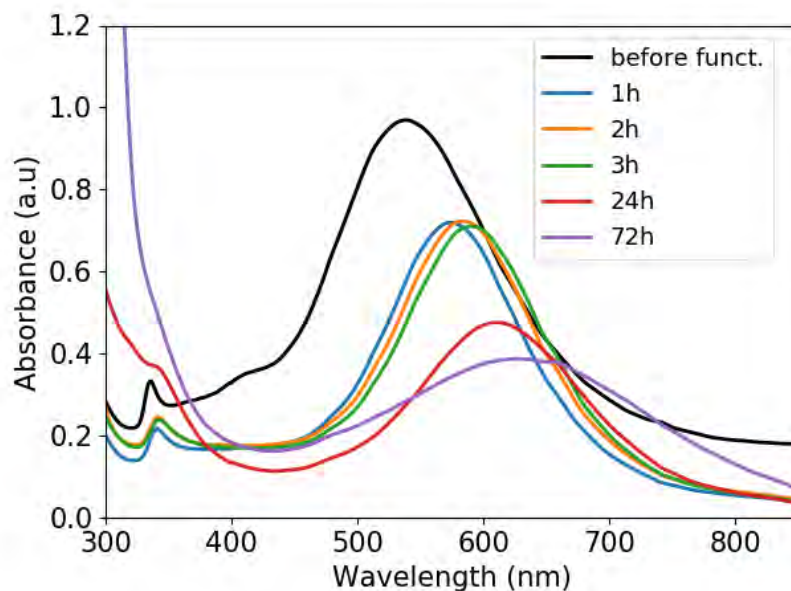


FIGURE 2.4 : Spectres UV-visible d'une solution de nanodisques d'argent fonctionnalisés avec un ratio 4-BDT/Ag=1,3. La contribution spectrale du ligand a été soustraite des spectres obtenus pour les suspensions de nanodisques fonctionnalisés.

Pour des temps compris entre 1 et 3h, les spectres UV-visible présentent toujours les trois contributions plasmoniques des nanodisques. En revanche, le pic centré à 410 nm est beaucoup moins intense. La position de la contribution dipolaire dans le plan est déplacée vers les faibles énergies avec le temps de manière progressive : $\lambda_{max}=572$ nm au bout d'1h, $\lambda_{max}=580$ nm au bout de 2h et $\lambda_{max}=590$ nm au bout de 3h. De même, le pic de l'oscillation dipolaire hors du plan est décalé de $\Delta\lambda=+6$ nm vers les faibles énergies. Il peut également être observé que l'intensité globale du spectre diminue après l'ajout de dithiol.

Pour des temps supérieurs à 24h, le déplacement de la contribution dipolaire augmente encore de manière significative jusqu'à atteindre une valeur $\Delta\lambda=70$ nm par rapport au pic initial. L'oscillation quadrupolaire hors du plan n'est désormais plus visible. Le pic autrefois centré à 340 nm ne forme plus qu'un épaulement à $t=24$ h et est masqué à $t=72$ h par une forte augmentation de l'absorbance. En effet, l'absorbance pour les longueurs d'onde de la région UV (300-400 nm) augmente fortement avec le temps tandis que l'intensité du pic dipolaire diminue en parallèle. Cette baisse d'intensité au cours du temps peut être causée par l'agrégation des nanoparticules au cours du temps.

Des images de Microscopie Électronique à Transmission (MET) ont été réalisées sur un microscope JEOL JEM 1400 à 120 kV. Une goutte de suspension de nanodisques d'argent est déposée sur une grille MET couverte de carbone à partir d'aliquots prélevés à différents temps après ajout de la solution de benzènedithiol. Les Figure 2.5a et b) présentent les images MET des nanodisques d'argent après 1h et 24h de fonctionnalisation avec le benzènedithiol (4-BDT). Une couche de densité électronique différente peut être observée autour des nanodisques. Cette 'coquille' est visible sur les images MET obtenues pour toutes les suspensions prélevées entre 1h et 24h mais par souci de clarté, seuls deux exemples sont présentés.

Afin de retirer l'excès de 4-BDT non attaché à la surface et d'avoir un meilleur contraste, un lavage est réalisé selon l'étape 1 du protocole présenté précédemment. La Figure 2.5c) correspond à la suspension de nanodisques d'argent fonctionnalisés pendant 24h dont l'excès de benzènedithiol a été éliminé par le lavage. Les bordures des coquilles sont mieux définies autour des nanodisques.

Une analyse statistique des tailles, représentée en Figure 2.6, a pu être réalisée à partir des images MET grâce au logiciel ImageJ. Elle a été réalisée sur plus de 500 objets et montre une distribution de type gaussienne avec un diamètre moyen D_{med} autour de 30-35 nm. Cette distribution peut être comparée à celle réalisée sur les nanodisques d'argent avant la fonctionnalisation (représentée en bleu dans la Figure 2.6). L'épaisseur moyenne de la coquille est donc $e \sim 5$ nm.

Ces premiers résultats laissent penser que la fonctionnalisation influence fortement

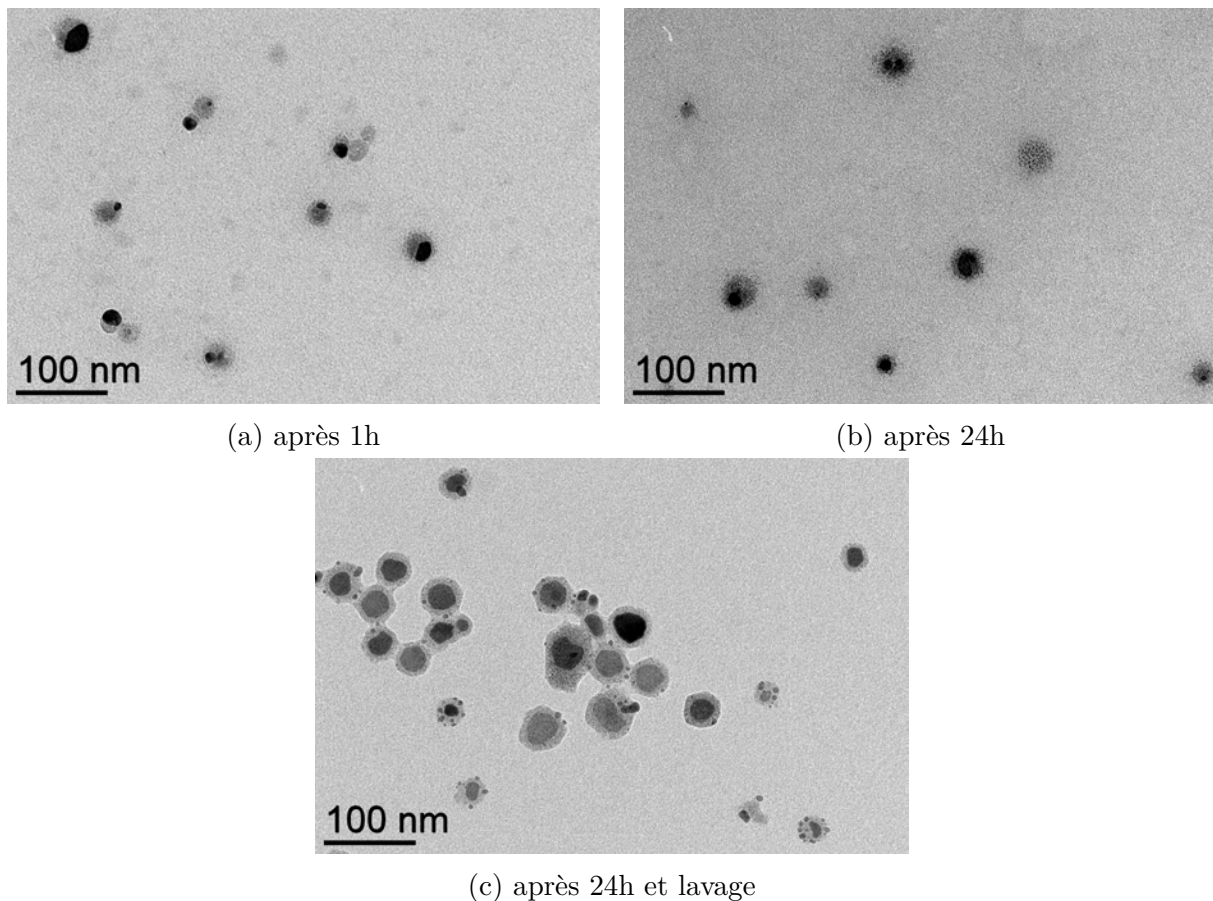


FIGURE 2.5 : Images MET d'une suspension de nanodisques d'argent fonctionnalisés avec un ratio 4-BDT/Ag=1,3 en fonction du temps : après 1h, 24h, puis après un lavage effectué sur la suspension prélevée au bout de 24h.

les propriétés optiques des nanodisques. Afin de mesurer cet effet, le même protocole de fonctionnalisation est utilisé avec des concentrations variables de benzènedithiol, détaillées dans le tableau suivant :

$[4 - BDT]_f$ (mol.L ⁻¹)	Ratio molaire 4-BDT/Ag
$2,26 \cdot 10^{-3}$	13
$2,26 \cdot 10^{-4}$	1,3
$2,26 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$
$2,26 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
$1,13 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
$2,26 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Tableau 2.1 : Équivalences concentrations et ratios 4-BDT/Ag

La Figure 2.7 présente les spectres UV-visible de suspensions de nanodisques d'argent avant fonctionnalisation (en noir) et fonctionnalisés avec différents ratio 4-BDT/Ag. Seuls les spectres après 24h de fonctionnalisation sont représentés ici car ceux après 2h

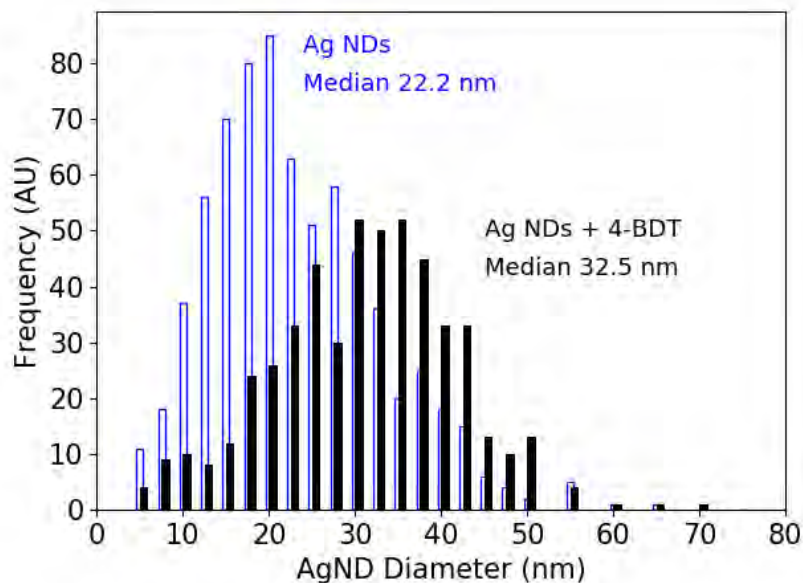


FIGURE 2.6 : Statistiques de distribution de tailles des nanodisques avant et après fonctionnalisation avec 4-BDT (ratio 4-BDT/Ag=1,3). Les tailles ont été mesurées d'après des images MET via le logiciel ImageJ sur un minimum de 500 objets.

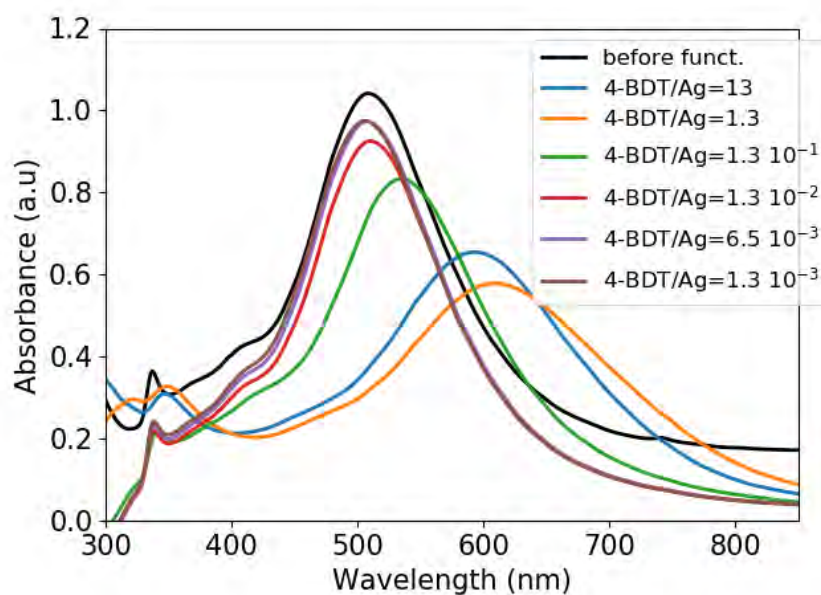
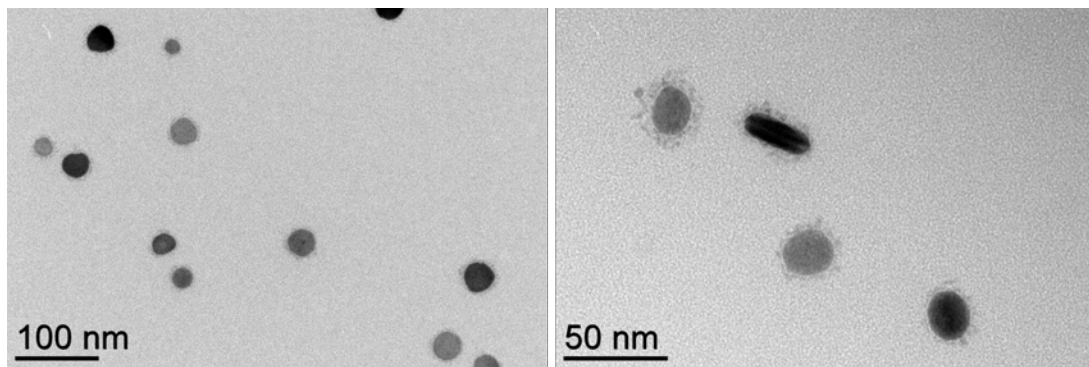
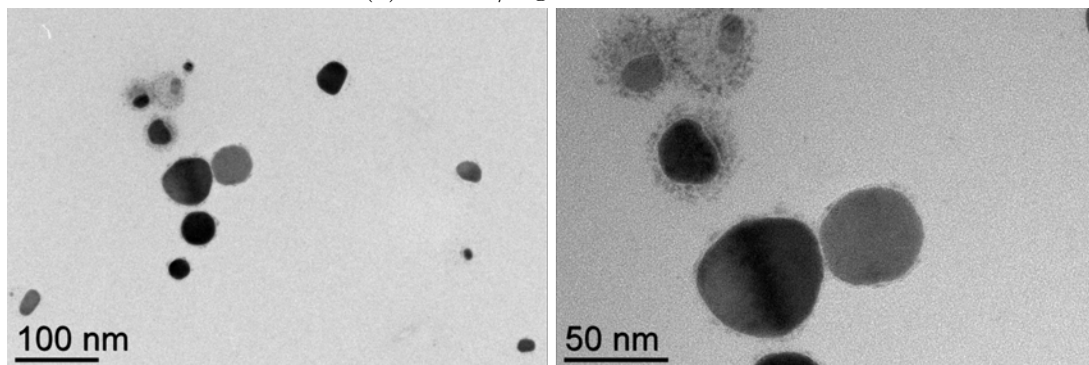


FIGURE 2.7 : Spectres UV-visible de suspensions de nanodisques d'argent avant et après fonctionnalisation avec différents ratio 4-BDT/Ag. Les spectres ont été réalisés 24h après l'ajout de 4-BDT. La contribution spectrale du ligand a été soustraite pour les spectres après fonctionnalisation.

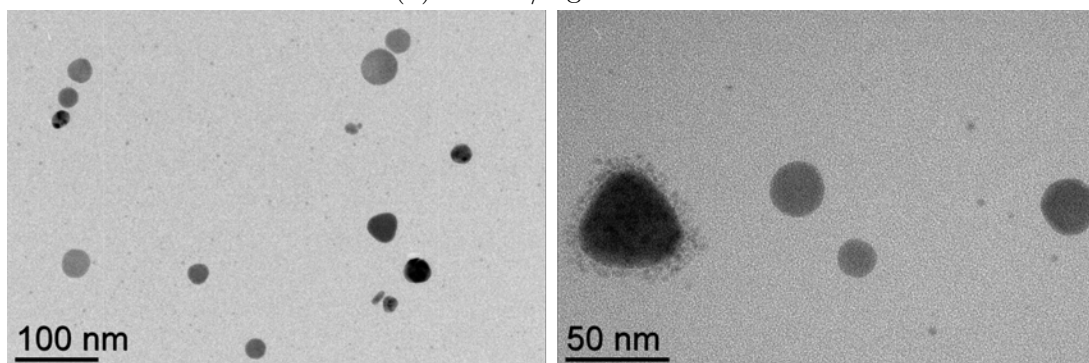
étaient similaires. Trois comportements différents peuvent être observés : pour des ratios 4-BDT/Ag compris entre $1,3 \cdot 10^{-3}$ et $1,3 \cdot 10^{-2}$, pour 4-BDT/Ag= $1,3 \cdot 10^{-1}$ et enfin pour



(a) 4-BDT/Ag entre 13 et 1.3



(b) 4-BDT/Ag=1.3 10⁻¹



(c) 4-BDT/Ag entre 1.3 10⁻² et 1.3 10⁻³

FIGURE 2.8 : Images MET de suspensions de nanodisques d'argent fonctionnalisés avec différents ratio 4-BDT/Ag. Images réalisées après 24h de fonctionnalisation. Grossissement : x40k (gauche) et x100k (droite).

4-BDT/Ag compris entre 1,3 et 13. Des images MET ont également été réalisées et sont présentées en Figure 2.8.

Pour des ratios 4-BDT/Ag compris entre $1,3 \cdot 10^{-3}$ et $1,3 \cdot 10^{-2}$, les trois contributions caractéristiques des disques sont présentes dans les spectres. Seule une légère diminution de l'absorbance peut être observée. La majorité des nanodisques ne possèdent pas de coquille comme le montrent les images MET de la Figure 2.8a).

Lorsque 4-BDT/Ag= $1,3 \cdot 10^{-1}$, le pic de l'oscillation dipolaire dans le plan est décalé

vers les faibles énergies d'une valeur $\Delta\lambda=25$ nm et possède une absorbance plus faible. La position et l'intensité des deux autres pics sont similaires à celles obtenues pour des ratios 4-BDT/Ag plus faibles. La proportion de nanodisques avec une coquille augmente d'après les images MET de la Figure 2.8a).

Enfin, les spectres UV-visible des nanodisques d'argent fonctionnalisés avec des ratios 4-BDT/Ag compris entre 1,3 et 13 présentent la plus forte amplitude de décalage pour le pic le plus intense : $\Delta\lambda=100$ nm pour 4-BDT/Ag=1,3 et $\Delta\lambda=85$ nm pour 4-BDT/Ag=13. L'intensité a diminué de moitié par rapport au même pic avant fonctionnalisation. L'oscillation quadrupolaire hors du plan est également décalée vers les faibles énergies avec une valeur de $\Delta\lambda=10$ nm. Les images TEM montrent que tous les nanodisques sont entourés d'une coquille (Figure 2.8c)).

Les images MET en Figure 2.8 révèlent qu'aucun des ratios utilisés ne permet d'obtenir d'auto-assemblages ou de rapprochement particulier entre les nanoparticules. Les nanodisques sont bien isolés les uns des autres. En revanche, pour des ratios 4-BDT/Ag $> 1,3 \cdot 10^{-1}$, les spectres UV-visibles présentent un décalage du pic le plus intense vers les plus faibles énergies. Le décalage plasmonique le plus important est obtenu pour un ratio 4-BDT/Ag=1,3.

Afin de confirmer la présence partielle ou totale du benzènedithiol sur les nanodisques d'argent, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) peut être utilisée. Elle est couramment employée dans les études de fonctionnalisation pour témoigner du remplacement des ligands sur la surface. Les spectres ont été réalisés au LPCNO sur un spectromètre Thermofisher Nicolet 6700 muni d'un porte échantillon Smart Orbit pour poudres, constitué d'un cristal de germanium. Un protocole expérimental a été mis en place afin d'optimiser la mesure et de mesurer le ligand en surface et non en excès en solution.

Le protocole de mesure spectroscopique IR-TF est le suivant :

1. Réaliser un lavage : la solution de nanodisques d'argent fonctionnalisés est centrifugée à 25000 rpm ou 54500g pendant 25 minutes à 25°C. Le surnageant est prélevé directement dans le flacon de centrifugation et un volume équivalent d'éthanol est ajouté dans le flacon. Le flacon contenant la solution est ensuite agité manuellement et placé dans un bain à ultrasons pour une parfaite homogénéité. Cette étape est réalisée 2 fois.
2. Concentrer l'échantillon : la solution est une fois de plus centrifugée à 25000 rpm ou 54500g pendant 25 minutes à 25°C. Le surnageant est prélevé directement dans le flacon de centrifugation mais cette fois un faible volume d'éthanol est ajouté (environ 1mL) afin d'avoir le maximum de produit lors du dépôt sur le cristal.
3. Réaliser un dépôt : prélever une goutte de solution concentrée réalisée en étape 2 et la déposer sur le porte échantillon pour poudres. La goutte est sèche lorsque tout l'éthanol s'est évaporé. Cette étape est reproduite jusqu'à avoir une quantité de poudre suffisante pour un signal suffisamment intense.

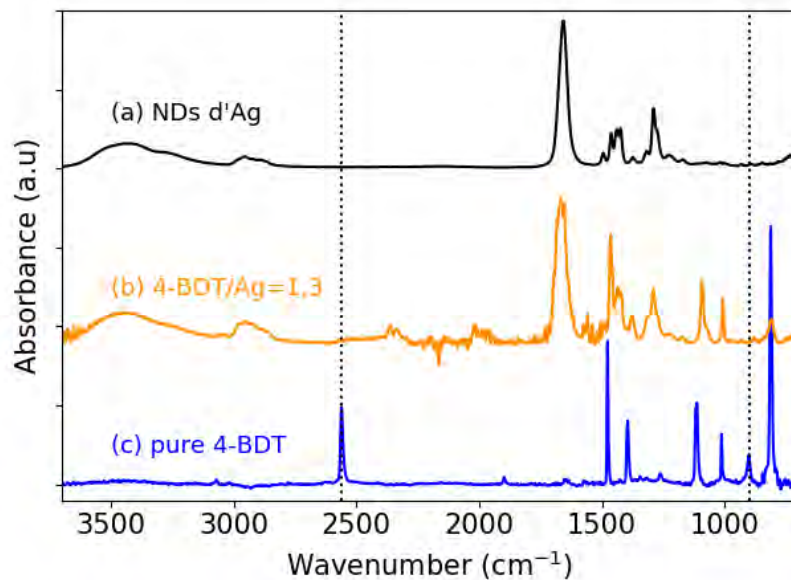


FIGURE 2.9 : Spectres IR-TF (a) d'une solution de nanodisques d'argent avant fonctionnalisation, (b) de nanodisques fonctionnalisés avec un ratio 4-BDT/Ag=1,3 et (c) du 1,4-benzènedithiol. Les bandes caractéristiques de la liaison SH sont mises en évidence par la présence de lignes verticales pointillées.

Le spectre IR-TF des nanodisques d'argent avant la fonctionnalisation est présenté

en Figure 2.9a). La large bande présente entre $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H. Le pic centré à 1659 cm^{-1} est caractéristique de l'élongation de la liaison C=O et celui centré à 1290 cm^{-1} de la liaison C-N. Les vibrations situées entre $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons CH₂ présentes dans un cycle pyrrole (C₄H₅N). Le spectre (a) présente donc toutes les bandes caractéristiques du poly(vinyl pyrrolidone), référencées en Table 2.2a, ce qui permet de confirmer sa présence avant la fonctionnalisation.

En Figure 2.9b), le spectre IR-TF correspond à une solution de nanodisques d'argent fonctionnalisés et lavés deux fois, d'après le protocole de mesure spectroscopique IR-TF. Les ligands en excès sont supposés avoir été éliminés en majorité. Par souci de clarté, ce spectre est comparé à celui du benzènedithiol (Figure 2.9c). Celui-ci est principalement caractérisé par 7 bandes issues des différentes vibrations du cycle benzénique et de 2 pics de vibration de la liaison S-H, centrés à 2560 cm^{-1} pour la vibration d'élongation et à 902 cm^{-1} pour la vibration de déformation. L'attribution des différents pics du 4-BDT est présenté en détail en Table 2.2b. Les pics de vibration du benzène sont identifiés grâce à la notation de Wilson [178, 179, 180, 181]. Le détail de toutes les vibrations possibles du benzène est présenté en Annexe B.

Le spectre IR-TF Figure 2.9b) possède toutes les bandes caractéristiques du PVP ainsi que certaines bandes du benzènedithiol (4-BDT). On remarque que les pics caractéristiques de la liaison S-H ne sont plus présents. En revanche, les bandes de vibration du benzène sont présentes et légèrement décalées vers les faibles énergies. Ce décalage des pics par rapport à ceux d'une molécule en solution est souvent synonyme d'une interaction avec la surface ou d'interactions π entre molécules à proximité, rapprochées lors de l'assemblage sur la surface. L'analyse de ce spectre indique qu'un remplacement partiel du PVP à la surface des nanodisques a pu être effectué. L'absence d'agrégation observée dans les images MET en Figure 2.5 peut être expliquée par la présence résiduelle de l'agent de stabilisation initial. La disparition des pics caractéristiques de la liaison S-H semble indiquer une possible réaction entre le benzènedithiol et la surface d'argent.

La spectroscopie IR-TF permet donc de confirmer le remplacement partiel de l'agent de stabilisation par celui de fonctionnalisation. La longueur de ce type de molécule organique est généralement de l'ordre de quelques dizaines d'Å alors que la "coquille" observée sur les images MET possède une épaisseur de l'ordre de 5 nm. De plus, les spectres UV-visible indiquent que l'intensité du signal plasmonique diminue au cours du temps. Des analyses dispersives en énergie ou *Energy Dispersive X-ray Spectrometry* en anglais (EDX ou EDS) ont été réalisées afin de caractériser la nature de la "coquille" présente après fonctionnalisation.

Ces analyses EDX ont été réalisées à l'aide d'un JEOL JEM 2100F-EDS à 200 kV.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3420	ν O-H	3069	benzène (2)
2952	as. ν (CH ₂) pyrrole	2560	ν S-H
2922	s. ν (CH ₂) pyrrole	1478	benzène (19a)
1659	ν C=O	1395	benzène (19b)
1424	β (CH ₂)	1264	benzène (14)
1290	ν C-N	1114	benzène (18b)
		1013	benzène (18a)
		902	β S-H
		813	benzène (17b)

(a) Polyvinylpirrolidone

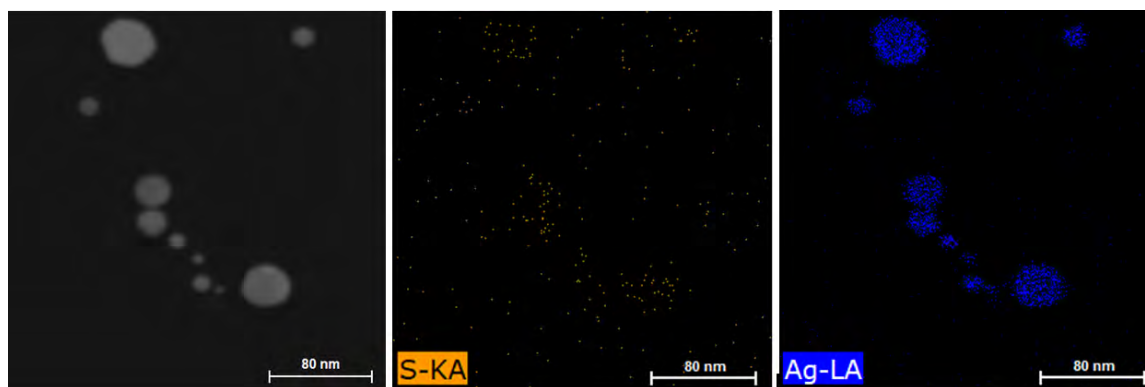
(b) 1,4-benzènedithiol

Tableau 2.2 : Attribution des bandes principales des spectres IR-TF pour (a) le PVP, (b) le 4-BDT. Abréviations : s : symétrique ; as : assymétrique ; ν : élongation (*stretching*) ; β : déformation (*bending*)

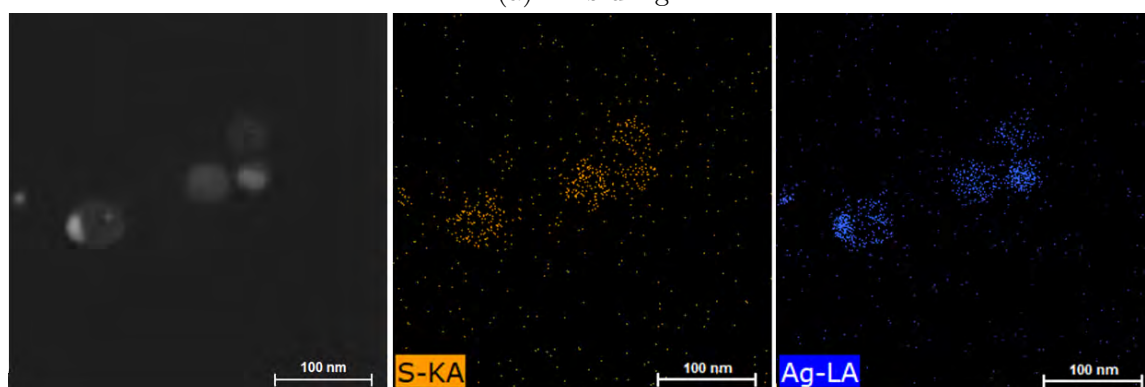
La technique repose sur l'interaction de l'échantillon avec les électrons incidents qui va produire des photons X caractéristiques de la nature atomique, analysés ensuite par un détecteur à dérive au silicium (*drift silicon detector*, SDD). Les photons X provoquent des impulsions de courant dans le semiconducteur. Chaque impulsion est proportionnelle à une énergie de photon, ce qui permet ensuite de compter le nombre de photons incidents selon l'énergie. Les spectres EDX sont exprimés en nombre de coups par secondes (cps) en fonction de l'énergie.

La Figure 2.10 regroupe les images MET et la cartographie EDX associée, ainsi qu'une cartographie linéaire. Les cartographies permettent de localiser qualitativement la répartition des atomes, pour les nanodisques d'argent avant et après fonctionnalisation avec un ratio 4-BDT/Ag=1,3. Les spectres EDX sont présentés en Figure C.1, Annexe C. Les nanodisques avant fonctionnalisation sont uniquement constitués d'argent et aucune trace de soufre n'est détectée. Le spectre EDX associé indique la présence d'autres éléments : le carbone et le cuivre qui sont les principaux composants de la grille MET sur laquelle les nanodisques sont déposés.

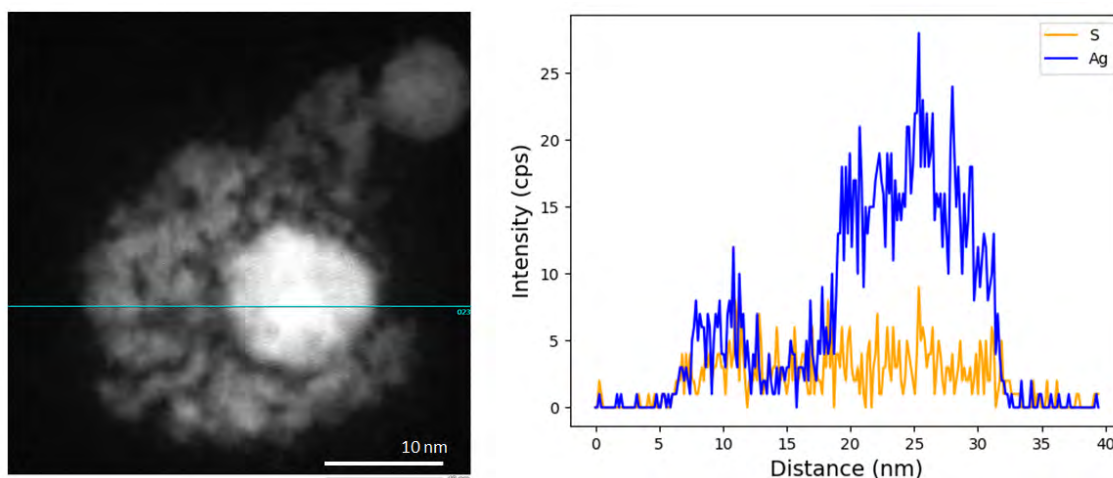
Le spectre des nanodisques d'argent fonctionnalisés avec le benzènedithiol en revanche présente des pics similaires au spectre en Figure C.1 mais également des pics supplémentaires, attribués au soufre. Les Figure 2.10b et c) présentent des images MET similaires à la Figure 2.5c) de nanoparticules d'argent entourées d'une "coquille" de densité différente. Les cartographies EDX associées permettent d'établir une différence de composition entre le "cœur" et la "coquille". Dans la Figure 2.10b), l'élément argent est détecté dans les deux zones (cœur et coquille). La densité est cependant différente selon les zones (voir Figure 2.10c) : l'argent est plus dense au cœur. Sa présence dans la coquille peut expliquer le contraste observé en MET. L'élément soufre est réparti dans la coquille de manière



(a) NDs d'Ag



(b) NDs d'Ag fonctionnalisés avec un ratio 4-BDT/Ag=1,3



(c) Cartographie EDX linéaire de NDs d'Ag fonctionnalisés

FIGURE 2.10 : (a) Image MET et cartographie EDX pour les nanodisques d'argent, (b) Image MET et cartographie EDX pour les nanodisques d'argent fonctionnalisés avec un ratio 4-BDT/Ag=1,3, (c) Image MET et cartographie linéaire EDX sur un nanodisque d'argent fonctionnalisé avec un ratio 4-BDT/Ag=1,3.

uniforme (Figure 2.10c).

L'ensemble de ces résultats suggère que le benzènedithiol a réagi avec l'argent en surface des nanoparticules (voir le spectre IR-TF en Figure 2.9b)). Cette réaction semble

avoir provoqué la formation d'une coquille visible en MET (Figure 2.5a)) après 1h de fonctionnalisation pour un ratio 4-BDT/Ag=1,3.

La formation de cette coquille influence directement les propriétés optiques : des trois contributions plasmoniques initiales, seules les deux principales sont encore présentes au bout de 24h. Le pic le plus intense (dipolaire dans le plan) est fortement décalé vers les plus faibles énergies ($\Delta\lambda=70$ nm). L'absorbance diminue lors de la formation de cette coquille. Les analyses dispersives en énergies ont permis de déterminer que la coquille est composée à la fois de soufre et d'argent (voir Figure 2.10).

Si de nombreuses études utilisent les thiols comme agent de fonctionnalisation pour stabiliser et/ou protéger les nanoparticules, certains suggèrent que ce type de molécule organique peut réagir avec l'argent pour former une structure cœur-écorce avec un cœur d'argent et une écorce de type Ag_2S (*core-shell* en anglais) [182].

Tout d'abord, Levard et al. [183] confirment que le PVP ne permet pas de protéger la surface des nanoparticules d'argent d'une réaction avec des sulfures (S_2^-). Dans cette étude, une solution de sulfure de sodium (Na_2S) est ajoutée à une suspension de nanoparticules d'argent stabilisées par du PVP. Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) indiquent la formation d'une couche de type Ag_2S . Ce phénomène est appelé la sulfidation. Des mesures en spectroscopie EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) ont été réalisées afin d'apporter des informations sur l'environnement atomique d'un élément donné, à l'instar de la spectroscopie photoélectronique X (XPS). Les photoélectrons ont des énergies propres à chaque élément. Le suivi de l'intensité du pic du carbone permet de déterminer l'évolution de son pourcentage au sein de l'échantillon au cours du temps. Cette méthode permet de suivre l'évolution de la concentration du PVP. Les spectres EXAFS indiquent que le pourcentage de carbone sur la surface diminue proportionnellement avec le temps tandis que celui du soufre augmente.

Battochio et al. [182] réalisent des nanoparticules d'argent stabilisées par un thiol, l'allyl mercaptan (AM), via une synthèse biphasée (H_2O -toluène) dérivée de la méthode Burst-Schiffin [184]. Le transfert de solvant est possible grâce à la présence du bromure de tétraoctylammonium (TOAB). Les spectroscopies EXAFS et XPS ont permis d'établir des informations détaillées de la structure de la nanoparticule après fonctionnalisation. En effet, les résultats expérimentaux montrent qu'une structure complexe avec un cœur d'argent et une écorce de type Ag_2S est formée. Une couche externe d'allyl mercaptan (AM) est également présente et liée de manière covalente via des liaisons Ag-S-R (R étant la chaîne carbonée). L'épaisseur de la couche d' Ag_2S augmente avec le ratio Ag/AM tandis que la couche externe d'AM reste inchangée.

Ansar et al. [185, 186] ont présenté récemment une étude de l'adsorption en milieu aqueux de différents organothiols sur des surfaces d'or et d'argent. Le 1,4-benzènedithiol

(4-BDT) fait partie des molécules choisies pour cette étude et les résultats sur l'argent sont similaires à ceux présentés dans ce chapitre. Après fonctionnalisation, les images MET présentent une coquille d'environ 20 nm d'épaisseur autour des nanoparticules. Un décalage vers les faibles énergies du pic plasmonique ainsi qu'une diminution de son absorbance sont observés sur les spectres UV-visible au cours du temps.

Des spectres théoriques ont été réalisés par Ansar et al. [185] afin de simuler le comportement plasmonique selon différents scénarios, présentés en Figure 2.11 : l'adsorption de plusieurs couches de 4-BDT à la surface des nanoparticules et l'adsorption de 4-BDT à la surface suivie d'une transformation progressive des couches d'argent en réseau de coordination Ag-4-BDT. Dans le premier cas (Figure 2.11a), le pic est décalé vers les faibles énergies mais l'intensité augmente avec le nombre de couches adsorbées. Si le benzènedithiol réagit avec la surface d'argent et forme un complexe 4-BDT-Ag, le signal est très différent selon si ce complexe reste attaché à la nanoparticule (Figure 2.11b) ou non (Figure 2.11c). Dans les deux cas, la nanoparticule perd des atomes d'argent ce qui provoque une diminution de l'intensité des pics. Si le complexe est libéré en solution, le spectre suit l'évolution classique d'une diminution du rapport d'aspect et le pic est décalé vers les grandes énergies (voir Chapitre 1). Si au contraire, le complexe 4-BDT-Ag reste attaché sous forme de coquille autour de la nanoparticule, le pic est décalé vers les faibles énergies.

Par analogie, les spectres expérimentaux obtenus en Figure 2.4 montrent un décalage vers les faibles énergies ainsi qu'une diminution de l'intensité, ce qui indique une diminution de la taille du cœur et la formation d'une coquille plutôt que l'adsorption de molécules en surface sous forme de multicouches.

Ansar et al. [185] ont proposé un mécanisme réactionnel pouvant expliquer les différents résultats. Une oxydation partielle de l'argent pourrait en être la cause, selon le mécanisme suivant :



Deux hypothèses peuvent alors être proposées pour expliquer le phénomène de création d'une structure cœur-coquille après la fonctionnalisation de nanoparticules d'argent par le benzènedithiol : une réaction de type sulfidation, avec la formation d'une première couche de type Ag₂S et une couche supérieure constituée d'organothiols adsorbés via des liaisons Ag-S-R, ou une réaction en phase aqueuse entre la surface oxydée de l'argent et l'organothiol pour former un complexe 4-BDT-Ag attaché à la nanoparticule via des liaisons Ag-S-R. Des mesures en spectroscopie XPS ou EXAFS seraient nécessaires afin de départager ces deux versions mais, même si les mécanismes sont différents, tout deux

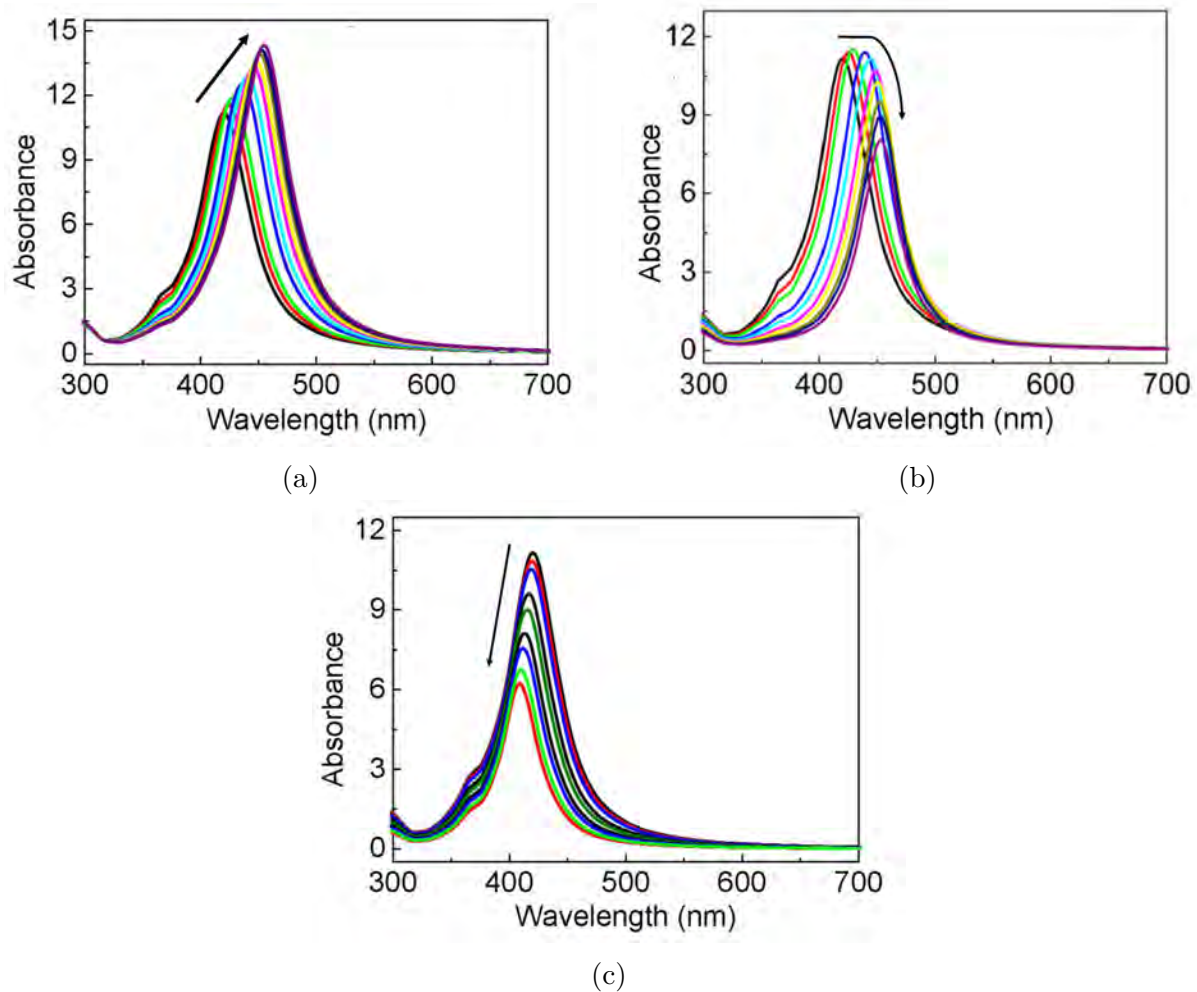


FIGURE 2.11 : Spectres d'extinction théoriques d'après Ansar et al. [185] pour une suspension de nanoparticules d'argent fonctionnalisées avec du 4-BDT pour plusieurs scénarios : (a) la taille de la nanoparticule reste constante mais le nombre de couches de 4-BDT adsorbés augmente ; (b) les couches d'argent sont progressivement détachées de la nanoparticules pour former des complexes 4-BDT-Ag sous forme de coquille attachée à la nanoparticule ; (c) les couches d'argent sont progressivement détachées de la nanoparticules pour former des complexes 4-BDT-Ag en solution. Les paramètres choisis pour ces calculs sont les suivants : indice de réfraction du 4-BDT = 1,67, longueur du 4-BDT = 0,8 nm.

permettent d'expliquer les résultats obtenus.

Pour conclure, le 1,4-benzènedithiol a été utilisé pour fonctionnaliser les nanodisques d'argent dans le but de modifier les propriétés plasmoniques. Le remplacement seulement partiel du PVP par cette molécule ne permet pas d'auto-assembler les nanodisques entre eux. Cependant, celle-ci réagit directement avec la surface d'argent pour former une nouvelle structure autour des nanoparticules. La formation de cette coquille, de type Ag-S-R,

va induire un décalage du pic plasmonique vers les plus faibles énergies. L'épaisseur de la coquille et donc la valeur du déplacement plasmonique peut être contrôlée simplement en faisant varier la concentration en 4-BDT. Un déplacement significatif de 100 nm a ainsi pu être obtenu. Celui-ci peut présenter un intérêt dans la détection de molécules par effet SERS. Il suffirait d'utiliser un laser rouge (λ compris entre 604 nm et 750 nm) au lieu d'un laser vert (λ compris entre 501 nm et 545 nm).

Par ailleurs, il faut considérer que cette coquille permet également de protéger la surface de la nanoparticule d'une oxydation supplémentaire non désirée. L'argent est particulièrement sensible à l'oxydation et celle-ci détériore ses différentes propriétés (conduction, bactéricide, etc.). De plus, la présence de cette couche de passivation permet d'envisager des applications dans les domaines de la biologie [187]. La toxicité sur l'environnement est un sujet de préoccupation et celle-ci est le résultat des ions Ag^+ , dont la majorité sont issus de la dissolution de nanoparticules [188]. En effet, les nanoparticules d'argent sont souvent présentes dans les eaux usées et sont sujettes à de nombreuses transformations, en particulier sous leur forme nanométrique (agrégation, oxydation, précipitation, relargage d'ions). La fonctionnalisation permet de les stabiliser et de prévenir leur transformation. Si la surface est modifiée par des molécules organiques comme des polymères, ceux-ci peuvent être dégradés ou désorbés une fois les nanoparticules relarguées dans l'environnement. La formation d'une coquille inorganique autour de la nanoparticule assure une meilleure stabilité et protège davantage la particule [188].

Enfin, si la coquille formée autour des nanodisques présente une structure métal-organique, appelée aussi *Metal Organic Framework* (MOF), il est intéressant de noter que ce type de structure fait partie des candidats ayant le plus de potentiel comme support catalytique ou catalyseur hétérogène. La formation d'une couche inorganique poreuse autour de la nanoparticule permet le transport d'espèces jusqu'à la surface métallique et la réalisation de réactions catalytiques. Cette couche poreuse permet aussi de confiner la particule et de la protéger de l'oxydation ou de la passivation généralement induite lors des réactions catalytiques. Les nanoparticules entourées d'une structure dite MOF sont notamment utilisées pour catalyser la production de H_2 à partir de réactions entre les hydrures et H_2O [189] ou encore pour les catalyses en milieu basique [190].

2.3 Étude de la fonctionnalisation par une molécule bifonctionnelle : l'acide 1,4-mercaptobenzoïque

L'adsorption sur monocouches auto-assemblées (*self-assembled monolayers* ou SAM) est couramment utilisée pour organiser les nanoparticules grâce aux forces électrostatiques ou à la formation de liaisons hydrogène [191]. L'utilisation de molécules bifonctionnelles est une alternative intéressante afin d'auto-assembler les particules entre elles, en particulier grâce aux fonctions acide et thiol [136]. En effet, il a été démontré que certaines fonctions ont une affinité spécifique avec certains métaux. Maya Girón et al. ont étudié l'interaction de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque sur différentes surfaces d'argent (substrat et nanoparticules) et confirment bien l'absence de sulfidation dans ce système [192]. Au regard de notre étude précédente, cet élément est à prendre en considération. Sastry et el. ont étudié l'agrégation contrôlée de nanoparticules d'argent avec l'acide 1,4-mercaptobenzoïque [193] : celui-ci se lie à la surface de l'argent par des liaisons Ag-S covalentes et les fonctions acides en surface. Dans leur étude, une variation du pH permet alors de créer des assemblages ou de les séparer de manière réversible.

Dans cette étude, la synthèse des nanodisques d'argent (voir Chapitre 1) est réalisée en milieu aqueux. Il serait donc particulièrement intéressant de pouvoir réaliser ce type d'assemblages directement après la synthèse sans transfert de solvant.

2.3.1 Fonctionnalisation en milieu aqueux

Comme précédemment, l'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA) est introduit en fort excès afin de remplacer le PVP sur les surfaces des nanodisques : les conditions expérimentales ci-après correspondent à un ratio molaire 4-MBA/Ag=5. Pour la fonctionnalisation à différents pH, ceux-ci sont ajustés au préalable séparément pour les différentes solutions (4-MBA et nanodisques d'argent avant mélange). Le protocole utilisé est très similaire à celui évoqué dans l'étude précédente.

Des aliquots de la suspension de nanodisques d'argent sont prélevés 1 heure après le début de l'étape 2 du protocole et sont caractérisés par spectroscopie UV-visible. Les spectres ont été réalisés avec le même spectrophotomètre que dans l'étude précédente, à des longueurs d'onde comprises entre 300 et 850 nm, gamme dans laquelle se situent les pics d'intérêt.

Protocole de fonctionnalisation :

1. Les nanodisques d'argent sont lavés par un processus de centrifugation : la solution est placée pendant 25 minutes à 25000 rpm ou 54500g 25°C. Le surnageant est prélevé directement dans le flacon de centrifugation et un volume équivalent d'eau MilliQ est ajouté dans le flacon. Le flacon contenant la solution est agité manuellement et placé dans un bain à ultrasons pour une parfaite homogénéité.
2. 0,42mL d'une solution aqueuse d'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA) de concentration $2,6 \cdot 10^{-2}$ M ont été ajoutés à 12mL de solution aqueuse de nanodisques d'argent lavés à l'étape 1. Le mélange est ensuite placé sous agitation magnétique pendant 1 heure et laissé au repos après cette étape. La couleur de la solution change graduellement pendant les heures suivantes.

Notes concernant les produits chimiques : l'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA) ainsi que le polyvinylpyrrolidone (PVP, $M_w=40\ 000$ g.mol⁻¹) viennent de chez Sigma-Aldrich, sont livrés sous forme de poudre et utilisés sans autre traitement.

La Figure 2.12 montre les spectres UV-visible des nanodisques d'argent fonctionnalisés en milieu aqueux à pH=3 avec des ratios 4-MBA/Ag compris entre 5 et 13. Le spectre des nanodisques d'argent non fonctionnalisés est représenté en noir sur la Figure 2.12. Il est caractérisé par les trois pics caractéristiques des nanodisques centrés à 520 nm (oscillation dipolaire dans le plan), 410 nm (oscillation quadrupolaire hors du plan) et 334 nm (oscillation dipolaire hors du plan).

Après la fonctionnalisation, le pic de l'oscillation dipolaire dans le plan est décalé de $\Delta\lambda=15$ nm vers les plus faibles énergies pour les différents ratios 4-MBA/Ag choisis. De même, le pic dipolaire hors du plan est également déplacé vers les faibles énergies d'une valeur de 2 nm. L'intensité du pic dipolaire dans le plan diminue légèrement. La valeur du déplacement plasmonique étant indépendante de l'augmentation de la concentration en acide 1,4-mercaptobenzoïque, le ratio 4-MBA/Ag=5 est choisi pour la suite de l'étude. Le déplacement du pic dipolaire est peu important donc il ne semble pas y avoir d'effet de couplage plasmonique.

L'agent de fonctionnalisation utilisé dans cette étude possède deux groupements réactionnels, ayant tous les deux une valeur de pKa, respectivement à 4,4 et 7,8. Ces valeurs sont déterminées par titrage, décrit ci-après en Figure 2.16a. Selon le pH du milieu, les groupements sont potentiellement déprotonés. Le protocole de fonctionnalisation est donc réalisé à trois valeurs de pH (3, 7 et 11) afin de vérifier l'influence de ce paramètre. De

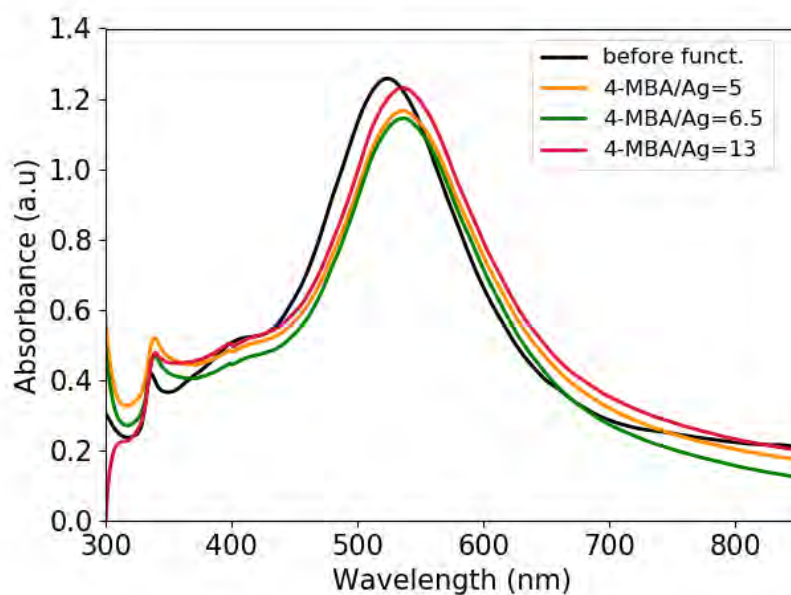


FIGURE 2.12 : Spectres UV-visible d'une solution de nanodisques d'argent fonctionnalisés dans l'eau à pH=3 avec différents ratios 4-MBA/Ag. La contribution spectrale du ligand a été soustraite pour les spectres après fonctionnalisation.

plus, des aliquots de suspension sont prélevés à différents temps durant l'étape 2 afin d'étudier la stabilité des nanoparticules d'argent une fois fonctionnalisées.

La Figure 2.13 présente les spectres UV-visible des nanodisques d'argent fonctionnalisés à différentes valeurs de pH et pour différents temps après l'ajout de la solution d'acide 1,4-mercaptobenzoïque. Le spectre des nanodisques d'argent non fonctionnalisés est représenté en noir sur chaque sous-figure.

Pour une fonctionnalisation réalisée à pH=3 (Figure 2.13a), les spectres UV-visibles sont similaires au spectre de la Figure 2.12 : les pics dipolaires dans le plan et hors du plan sont décalés vers les faibles énergies. La contribution quadrupolaire hors du plan est moins visible. L'intensité des pics décroît légèrement avec le temps.

Les spectres UV-visible pour des nanodisques fonctionnalisés à pH=7 (Figure 2.13b) montrent un comportement similaire à celui observé pour pH=3 : le même décalage des pics dipolaire dans le plan et hors du plan est présent. En revanche, l'intensité diminue 1h après la fonctionnalisation mais reste stable pendant les heures qui suivent jusqu'à 24h. Cette diminution de l'intensité peut être liée au changement de la constante diélectrique due à la présence de nouvelles molécules en surface, ou encore à un phénomène d'écrantage dû à la formation d'agrégats en solution. Ces hypothèses seront discutées par la suite.

En revanche, à pH=11, les spectres UV-visible en Figure 2.13c) montrent un décalage plus élevé de l'oscillation dipolaire dans le plan ($\Delta\lambda=30$ nm). Le pic dipolaire hors du plan centré initialement à 336 nm est décalé à 341 nm pour des temps compris entre 1h

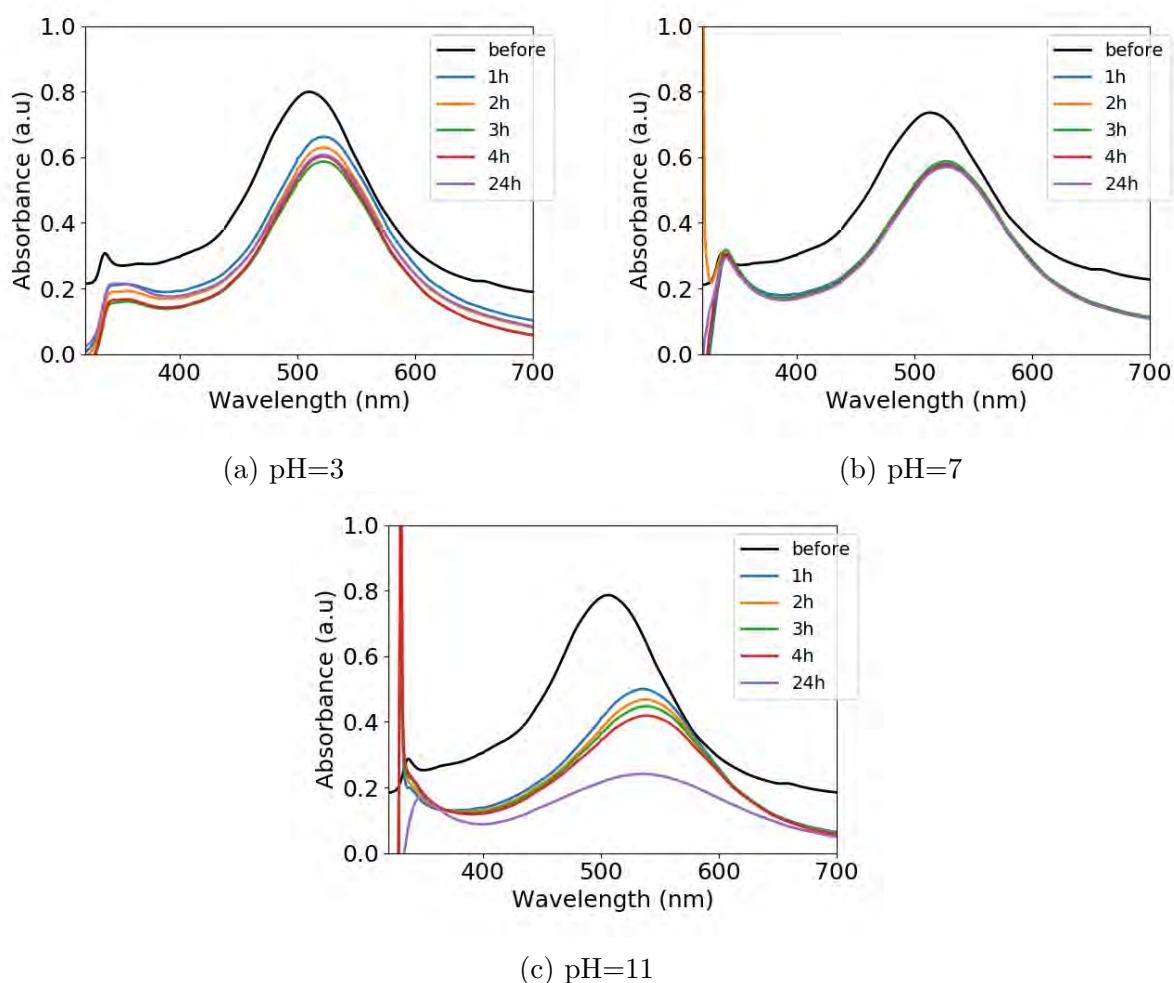


FIGURE 2.13 : Spectres UV-visible d'une solution de nanodisques d'argent avant et après fonctionnalisation avec un ratio 4-MBA/Ag=5 à (a) pH=3, (b) pH=7 et (c) pH=11 à différents temps compris entre 1h et 24h. La contribution spectrale du ligand aux différents pH a été soustraite pour les spectres après fonctionnalisation.

et 4h, puis à 348 nm au bout de 24h. L'intensité du pic principal diminue très fortement au cours du temps : sa valeur est réduite de moitié entre 1h et 4h et aux trois quarts au bout de 24h. Cette forte baisse d'intensité au cours du temps pourrait être la conséquence d'une agrégation.

Des images MET ont été réalisées sur le même microscope que précédemment en déposant une goutte de suspension de nanodisques d'argent fonctionnalisés sur une grille MET couverte de carbone. La Figure 2.14 présente les images de ces suspensions prélevées au bout d'1h et de 24h après une fonctionnalisation à différents pH.

Dans la Figure 2.14a), pour un pH=3, les nanodisques présents sont assemblés sous forme d'agrégats. Au sein de ceux-ci, l'orientation des nanodisques est variable : ils apparaissent tantôt sur la tranche, tantôt sur leurs faces. Ces mêmes caractéristiques sont

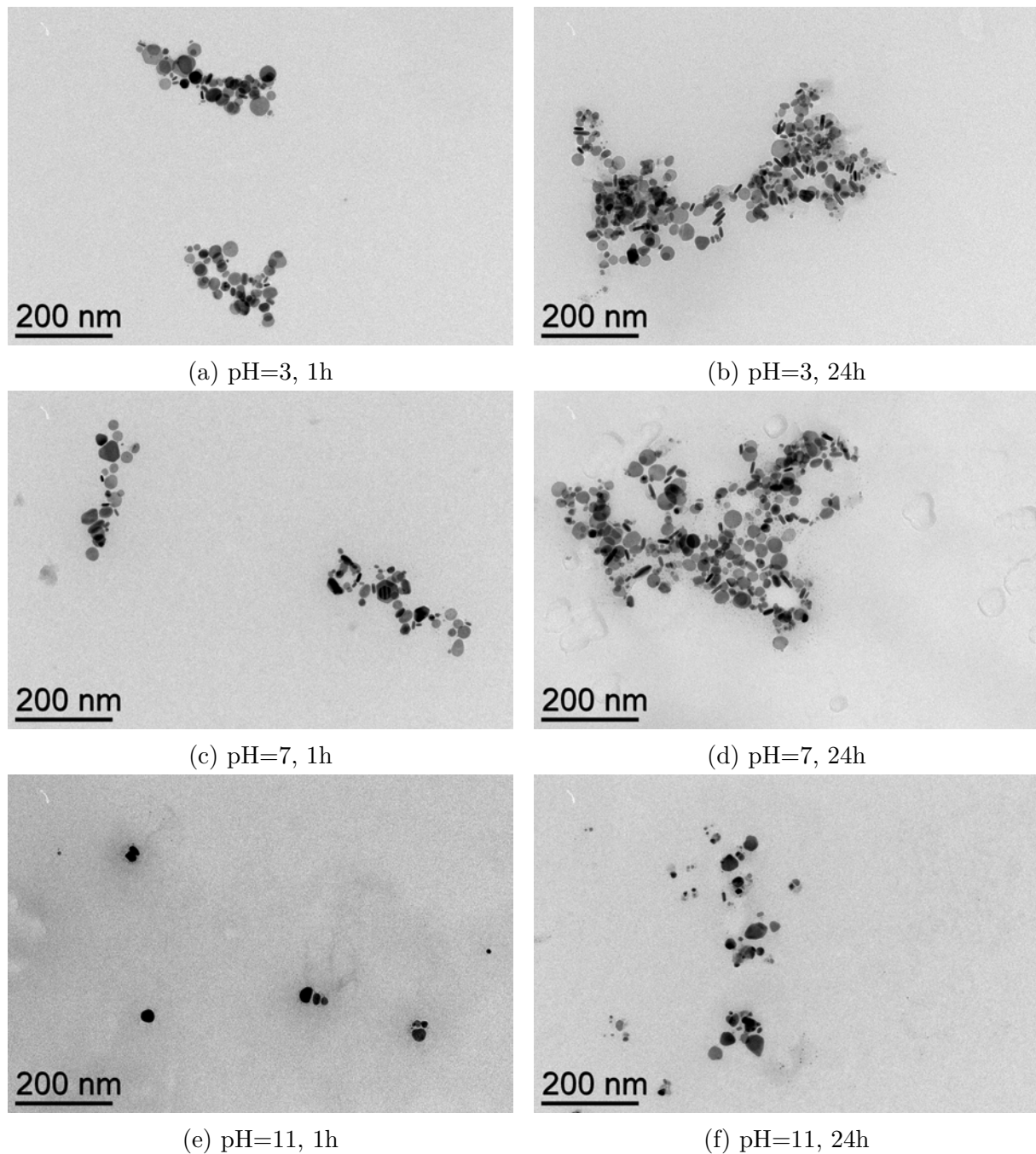


FIGURE 2.14 : Images MET d'une suspension de nanodisques d'argent fonctionnalisés avec un ratio 4-MBA/Ag=5 prélevée au bout de 1h (a,c,e) et de 24h (b,d,f) à différentes valeurs de pH : (a et b) pH=3, (c et d) pH=7 et (e et f) pH=11.

observées en Figure 2.14b) pour une suspension prélevée au bout de 24h. Les agrégats présents sont de plus grande taille. Ces mêmes caractéristiques sont observées à pH=7 (Figure 2.14c et d).

En revanche, à pH=11, la Figure 2.14e) montre des nanodisques moins agrégés. Ceux-ci semblent s'assembler en petit nombre, en lots de deux ou trois particules. En Figure 2.14f), on remarque que des agrégats sont présents au bout de 24h de fonctionnalisation à pH=11. Ces agrégats sont plus petits en taille à ceux obtenus aux autres pH.

En résumé, des agrégats de grande taille sont observés pour les pH=3 et 7 alors qu'une faible diminution de l'absorbance est observée ce qui suppose une bonne stabilité. A pH=11 en revanche, les spectres présentent une forte diminution de l'absorbance alors que les agrégats sont de taille inférieure. Ces observations sont contre-intuitives vis à vis des spectres UV-visible (Figure 2.13). Les caractérisations ont été réalisées pour tous les pH dans les mêmes conditions de prélèvement. Nous n'avons pas d'explication satisfaisante à ces observations à ce jour.

Afin de confirmer la présence partielle ou totale de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque sur les nanodisques d'argent, la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) est employée. Les spectres ont été réalisées au LPCNO sur un spectromètre Thermofisher Nicolet 6700 muni d'un porte échantillon Smart Orbit pour poudres, constitué d'un cristal de germanium. Le protocole expérimental utilisé est identique à celui utilisé précédemment pour la fonctionnalisation avec le 1,4-benzènedithiol.

Le spectre IR-TF des nanodisques d'argent avant la fonctionnalisation est représenté en Figure 2.15a). Il correspond au spectre IR-TF du PVP, présent après la synthèse pour stabiliser les nanodisques. En Figure 2.15b), le spectre correspond à une solution de nanodisques d'argent fonctionnalisés et lavés deux fois, d'après le protocole de mesure spectroscopique IR-TF. Les ligands en excès sont supposés avoir été éliminés en majorité. Par souci de clarté, ce spectre est comparé à celui de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque (Figure 2.15c). Celui-ci est caractérisé majoritairement par des pics issus des vibrations des liaisons du benzène ainsi que trois pics liés à la fonction carboxylique (représentées en pointillés noirs sur le spectre) et une bande caractéristique du thiol (représentée en pointillés bleus). L'attribution des différents pics est présentée en détail en Table 2.3 [194]. Les pics de vibration du benzène sont identifiés grâce à la notation de Wilson (voir Annexe B).

Un spectre similaire à celui en Figure 2.15b) a été obtenu lors d'une autre étude sur la fonctionnalisation d'une surface d'or avec le 4-MBA [195]. La région spectrale 1450-1350 cm^{-1} contient une large bande qui n'est pas présente sur le spectre du 4-MBA non lié à une surface (Figure 2.15c). Cette zone spectrale est caractéristique des bandes d'élon-

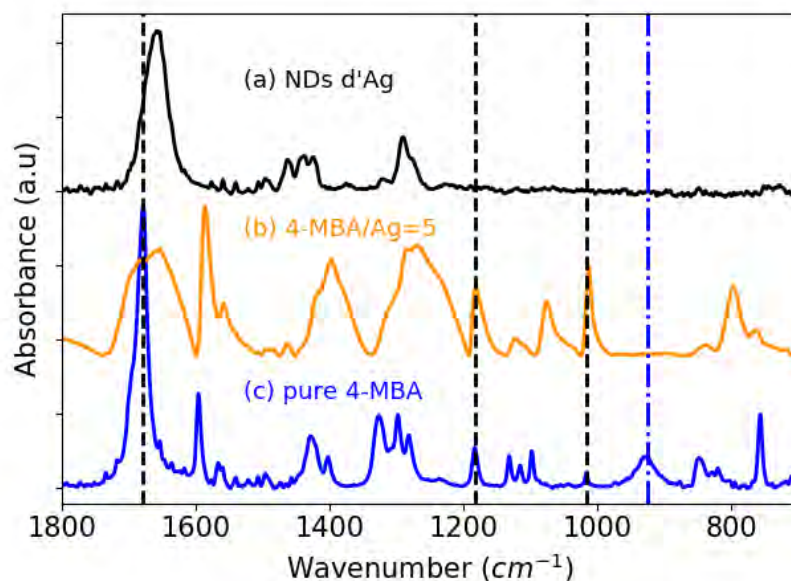


FIGURE 2.15 : Spectres IR-TF (a) d'une solution de nanodisques d'argent avant fonctionnalisation, (b) de nanodisques fonctionnalisés avec un ratio 4-BDT/Ag=1,3 et (c) de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque. Les bandes caractéristiques du groupement COOH sont mises en évidence par la présence de lignes verticales noires pointillées. La vibration de la liaison SH est représentée par une ligne verticale bleue pointillée.

gation symétriques des liaisons CO_2^- ($1460\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$). L'attribution des pics dans cette région est difficile mais un signal intense met en évidence la présence d'acides partiellement déprotonés [195]. De plus, les contributions d'élongation asymétrique des liaisons CO_2^- (1326 cm^{-1}) et d'agitation ($850\text{-}750\text{ cm}^{-1}$) semblent également plus intenses que dans le spectre de la Figure 2.15c).

La zone spectrale $1750\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ est attribuée généralement à la vibration d'élongation de la liaison C=O. Dans la Figure 2.15b), le spectre présente une large bande constituée de plusieurs contributions : à 1656 , à 1700 . L'une d'elles peut témoigner de la présence partielle de PVP encore en surface. L'autre peut être liée à la vibration d'élongation symétrique C=O lorsque la fonction acide est sous sa forme déprotonée (carboxylate) [195].

Le spectre présente également un pic intense à 1590 cm^{-1} , attribué à la vibration C=C aromatique du cycle benzénique, ainsi qu'un pic à 1558 cm^{-1} . Ce pic pourrait être la contribution de la vibration d'élongation asymétrique C=O d'un carboxylate, généralement située entre 1575 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} .

Ces spectres IR-TF suggèrent donc la présence de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque à la surface des nanoparticules. Certains pics caractéristiques laissent penser que la fonction acide est présente au moins partiellement sous sa forme déprotonée (carboxylate). La

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
1678	$\nu\text{C}=\text{O}$
1595	benzène (9a)
1565	benzène (9b)
1495	benzène (18a)
1428	benzène (15)
1402	benzène (18b)
1326	$\beta\text{O-H}$, $\nu\text{C-Ph}$, benzène (19a), as. νCO_2
1298	benzène (3)
1183	$\beta\text{O-H}$, benzène (9a)
1131	benzène (9a), $\gamma\text{O-H}$
1115	benzène (19b), $\nu\text{C-S}$
1098	benzène (1), $\nu\text{C-S}$
1016	benzène (1), $\nu\text{C-O}$
925	$\beta\text{S-H}$
848	benzène (10b)
820	benzène (17b), ωCO_2
757	benzène (6a), $\nu\text{C-Ph}$, $\nu\text{C-O}$
710	benzène (11), ωCO_2

Tableau 2.3 : Attribution des bandes principales du spectre IR-TF de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque. Abréviations : s : symétrique ; as : assymétrique ; ν : élongation (*stretching*) ; β : déformation (*bending*) ; γ : bascule (*rocking*) ; ω : agitation (*wagging*)

bande caractéristique de la liaison S-H à 925 cm⁻¹ n'est pas présente. Cependant, il s'agit d'une bande de faible intensité, son absence n'est donc pas nécessairement significative d'une liaison covalente.

Pour conclure, le spectre UV-visible des nanodisques après fonctionnalisation montre un décalage du pic dipolaire vers les plus faibles énergies qui peut être attribué à l'adsorption d'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA) sur les surfaces. Les nanodisques d'argent forment des agrégats en solution, observés sur les images MET, mais ceux-ci ne permettent pas l'apparition d'un phénomène couplage plasmonique conduisant à des décalages importants des pics.

L'adsorption du ligand est confirmée par le spectre IR-TF dont les bandes permettent de confirmer la présence partielle de PVP ainsi que du 4-MBA, sous forme partiellement déprotonée. Si le 4-MBA est bien présent, le comportement d'assemblage n'est pas en adéquation avec la littérature évoquée précédemment. Afin de comprendre la nature des interactions entre l'acide 1,4-mercaptobenzoïque et les nanodisques d'argent, des titrages ont été réalisés afin de caractériser les fonctions réactives en surface. Il consiste à mesurer l'évolution du pH en fonction du volume de solution titrante ajoutée. Si l'évolution du pH permet de mettre en évidence la présence de pKa, leurs valeurs sont caractéristiques

et permettent d'identifier les fonctions accessibles en surface et de mieux interpréter les assemblages obtenus jusqu'alors.

La fonctionnalisation a pu être réalisée en milieu aqueux à différentes valeurs de pH : pH=3, pH=7 et pH=11. Les assemblages obtenus sont similaires pour les pH=3 et 7 mais différents pour pH=11. Deux comportements bien distincts sont donc observés et il est important d'étudier l'interaction du 4-MBA à la surface de l'argent dans ces différentes conditions. La fonctionnalisation à pH acide (pH=3) et à pH basique (pH=11) sont séparées dans la suite de cette étude pour davantage de clarté.

2.3.2 Étude de l'interaction entre l'acide 1,4-mercaptobenzoïque et la surface d'argent en milieu acide

Un protocole expérimental a été mis en place afin de mesurer les valeurs des pKa des ligands en surface, après une fonctionnalisation en milieu acide.

Protocole de titrages :

Pour l'acide 1,4-mercaptobenzoïque seul :

1. 50mL d'une solution aqueuse de 4-MBA à $2,2 \cdot 10^{-4}$ M sont titrés grâce à l'ajout progressif d'une solution à 0,1 M de NaOH. La courbe de titration correspond à la variation du pH en fonction du volume de NaOH ajouté.

Pour les nanodisques fonctionnalisés :

1. Après la synthèse, les nanodisques sont centrifugés à 25000rpm ou 54500g pendant 25min à 25°C. Le surnageant est prélevé dans le flacon de centrifugation et les nanodisques sont redispersés. Pour le titrage en conditions acides, la redispersion se fait dans de l'eau MilliQ, et en conditions basiques, dans une solution aqueuse de NaOH à 10^{-2} M.
2. 4,29mL d'une solution aqueuse de 4-MBA à $2,6 \cdot 10^{-3}$ M sont ajoutés à 45,71mL de la solution de nanodisques d'argent. La variation du ratio 4-MBA/Ag peut être contrôlée via la concentration en argent dans la solution de nanodisques. Cette concentration est choisie lors de la redispersion des nanodisques après le processus de lavage. Le mélange est ensuite placé sous agitation magnétique pendant 1h.
3. Un lavage est effectué via la répétition de l'étape 1 du protocole pour les nanodisques.
4. Une fois les nanodisques fonctionnalisés et l'excès de ligand retiré via le lavage, le pH est mesuré ainsi que son évolution en fonction de l'ajout progressif de faibles volumes d'une solution à 0,1 M de NaOH (conditions acides) et de 0,1 M de HNO₃ (conditions basiques).

La courbe de titration de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA) seul est représentée en Figure 2.16a. L'acide 1,4-mercaptobenzoïque possède deux groupements réactionnels pouvant se déprotoner. Les deux points d'inflexion de la courbe de titrage peuvent être attribués aux deux valeurs de pKa. La première valeur de pKa ($pK_{a1}=4,37$) est attribuée à la fonction acide carboxylique tandis que la seconde ($pK_{a2}=7,83$) est attribuée au thiol.

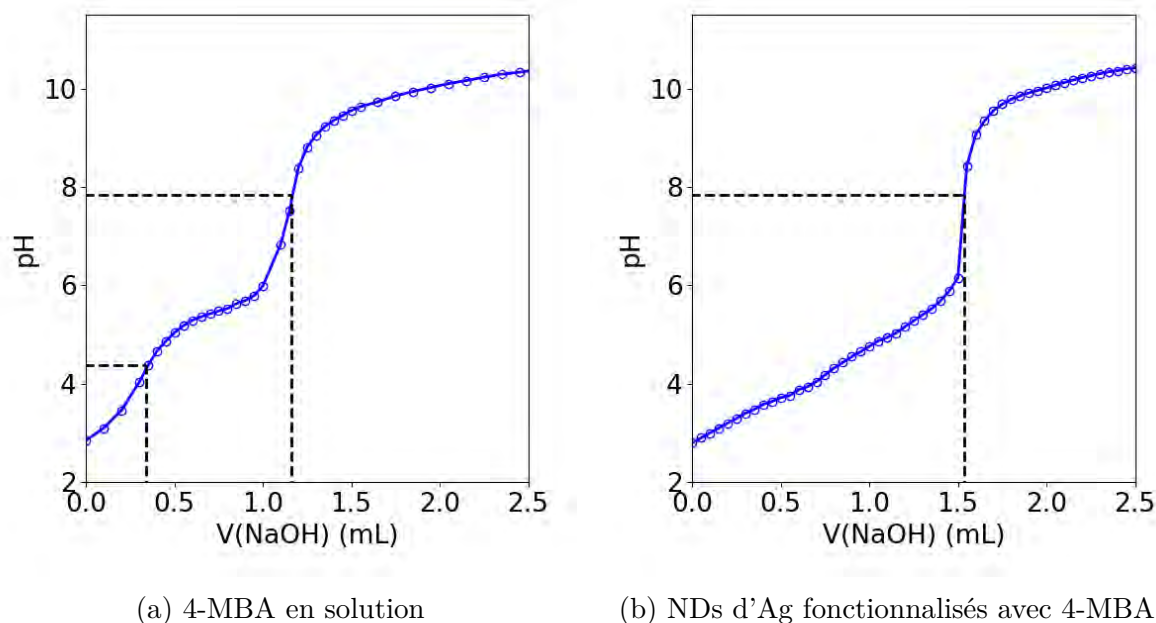


FIGURE 2.16 : Courbes de titrage pour (a) l'acide 1,4-mercaptobenzoïque seul ainsi que pour (b) une suspension de nanodisques d'argent fonctionnalisés avec un ratio 4-MBA/Ag=5 dans des conditions acides (pH=3). Les titrages ont été réalisés en ajoutant de faibles volumes de NaOH.

Lorsque les nanodisques d'argent sont fonctionnalisés avec un ratio 4-MBA/Ag=5 à pH=3 (Figure 2.16b), la courbe de titration ne présente qu'un seul point d'inflexion, correspondant à un pKa d'une valeur de 7,83, attribué à la fonction thiol. Il semble donc d'après ses résultats que lorsque la fonctionnalisation a lieu à pH=3, le ligand interagit avec la surface via sa fonction acide, laissant les thiols apparents et disponibles lors du titrage.

Des images MET ont été réalisées en prélevant des aliquots de suspension au cours du titrage afin de déterminer l'évolution de la structure des agrégats présents et éventuellement la présence d'un désassemblage. La Figure 2.17a présente les images MET de la suspension de nanodisques fonctionnalisés à pH=3 et dont le pH a progressivement été augmenté par ajout de faibles volumes d'une solution à 0,1 M de NaOH. A pH=3, les nanodisques sont assemblés sous forme d'agrégats comme en Figure 2.14a). Lorsque le pH augmente (Figure 2.17b à d), ces agrégats restent présents et aucun changement particulier n'est observé jusqu'à pH=11. Une fois formés, les agrégats ne se désassemblent pas, même si les groupements thiols se déprotonent en S⁻.

Des mesures de mobilités électrophorétiques peuvent compléter ses résultats afin d'avoir plus d'informations sur la charge globale des objets. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un Zetasizer Malvern ZS90 couplé à un titrateur automatique. Celui-ci permet de me-

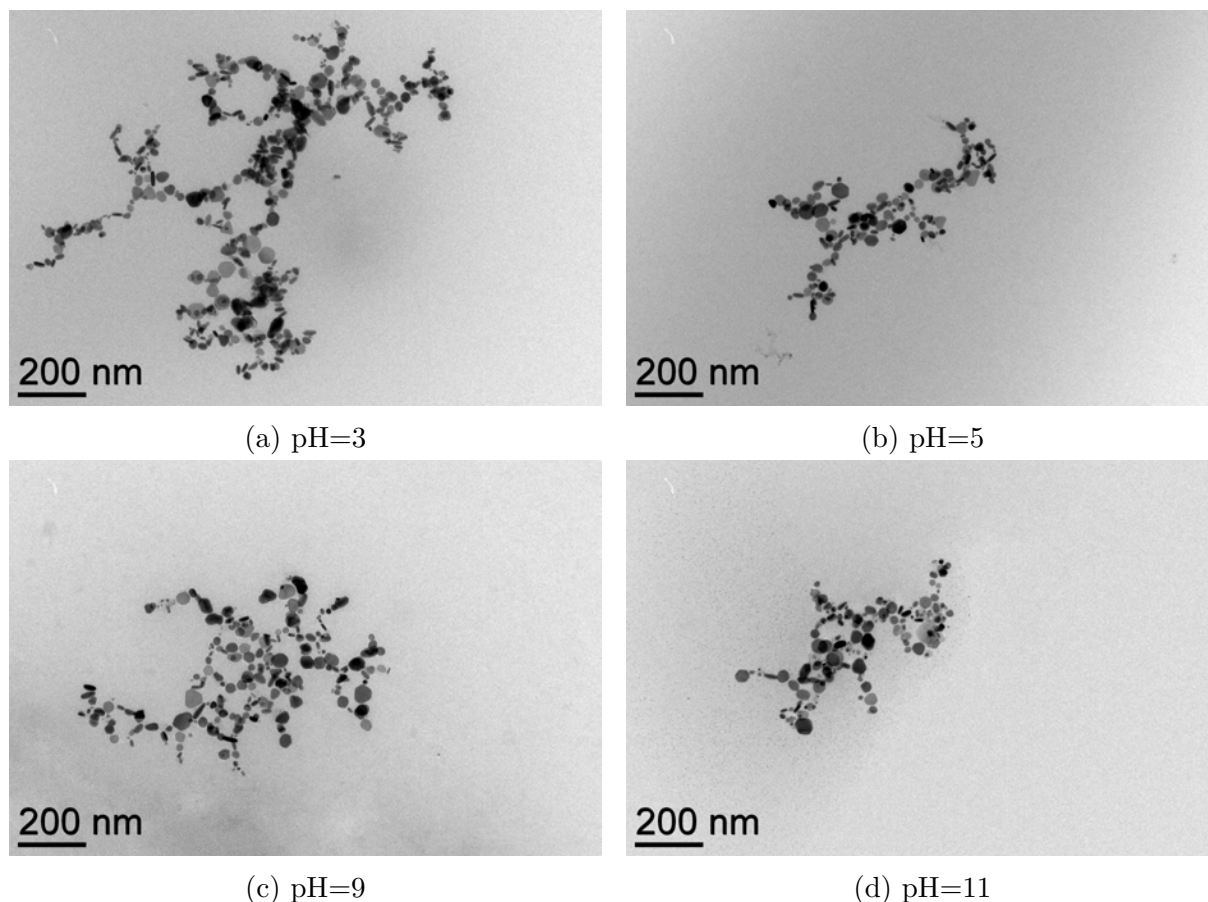


FIGURE 2.17 : Images MET d'une suspension de nanodisques d'argent fonctionnalisés avec un ratio 4-MBA/Ag=5 dans des conditions acides (pH=3) et dont le pH a été modifié en ajoutant de faibles volumes de NaOH.

sur la vitesse électrophorétique en se basant sur l'effet Doppler. Le principe physique fondamental utilisé est celui de l'électrophorèse. Une dispersion est introduite dans une cellule de mesure contenant deux électrodes. Un champ électrique est appliqué aux bornes des électrodes, les particules ayant une charge électrique vont alors migrer vers l'électrode chargée. Chaque mesure est réalisée 3 fois. Dans le cas du titrage, toutes les mesures ont été réalisées dans la même cellule et le pH a été ajusté grâce aux ajouts de faibles volumes de bases ou acides selon les conditions étudiées.

Les mesures de mobilités électrophorétiques sont présentées en Figure 2.18. La mobilité électrophorétique est exprimée ici en valeur absolue $|\mu|$ pour plus de clarté. Celle-ci conserve des valeurs relativement stables jusqu'à pH=9. A partir de cette valeur, la mobilité $|\mu|$ augmente. Cette variation est caractéristique d'une augmentation de la charge de surface. L'influence de l'agrégation est minime puisque les assemblages sont présents à partir de pH=3 et qu'ils restent inchangés lors de l'augmentation du pH comme le montre les images MET en Figure 2.17. L'évolution de la courbe peut donc être attribuée à la

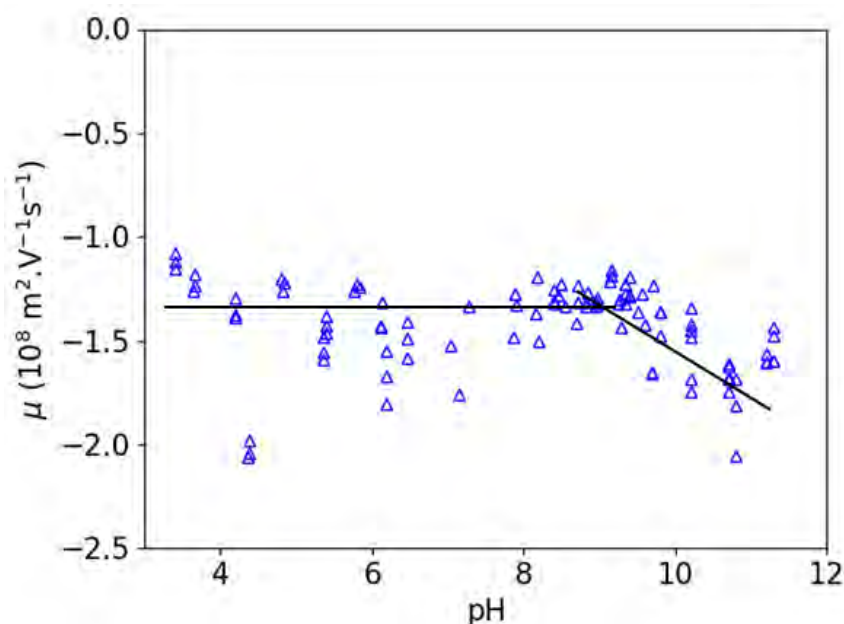


FIGURE 2.18 : Courbe de mobilités électrophorétiques en fonction du pH pour une suspension de nanodisques d'argent fonctionnalisés avec un ratio 4-MBA/Ag=5 dans des conditions acides (pH=3) et dont le pH a été modifié en ajoutant de faibles volumes de NaOH. Les valeurs sont le résultat de 2 séries de mesures.

déprotonation des thiols, confirmée par le titrage en Figure 2.16b.

Tous ces résultats semblent indiquer que pour une fonctionnalisation avec l'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA) à pH=3, celui-ci se lie à la surface d'argent par le groupement carboxylate et non de manière covalente par le thiol. Plusieurs auteurs ont mentionné que le 4-MBA pouvait avoir une affinité différente selon la nature du métal [196, 197]. Sastri et al. indiquent par exemple que le 4-MBA se lie de manière covalente par le thiol lors de la fonctionnalisation d'une surface d'or tandis qu'il se lie par l'acide dans le cas d'une surface d'aluminium [196]. Yan et al. utilisent une molécule bifonctionnelle de formule $\text{COOH}(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ pour fonctionnaliser des surfaces d'Oxyde d'indium-étain (*Indium Tin Oxide* en anglais ou ITO) et celle-ci se lie également par sa fonction acide [197]. Ma et al. ont étudié l'adsorption du 4-MBA sur des nanoparticules et des films d'or et d'argent via des mesures de diffusion exaltée Raman (SERS) ainsi que des calculs théoriques (DFT) [198]. Leur étude confirme que le 4-MBA s'adsorbe sur les nanoparticules d'or via une liaison Ag-S. En revanche, lors de l'adsorption sur les nanoparticules d'argent, les analyses suggèrent la formation d'une liaison entre l'acide sous forme carboxylate (COO^-) et la surface d'argent. Cette étude coïncide avec nos résultats.

Une fois formés, les assemblages sont suffisamment stables pour ne pas se désassembler même lors de la variation de pH au delà de la valeur du pKa. Aitchinson et al. étudient l'adsorption de plusieurs acides phénoliques de type $\text{R}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{COOH}$ sur une surface

d'argent [151]. Des spectres XPS sur les éléments carbone et oxygène ont été réalisés ainsi que des simulations numériques (DFT) qui permettent de confirmer que ces molécules sont liées à la surface par des liaisons de coordination entre le groupement carboxylate (COO^-) et l'argent. Ils ont également souligné que la liaison molécule-argent est relativement faible mais que les interactions inter-moléculaires en surface sont particulièrement fortes et contribuent à la stabilité de l'adsorption. Ce dernier point explique l'absence de désorption lors du titrage.

2.3.3 Étude de l'interaction entre l'acide 1,4-mercaptobenzoïque et la surface d'argent en milieu basique

Le même titrage est réalisé mais pour des nanodisques fonctionnalisés dans des conditions basiques ($\text{pH}=11$). Le pH est modifié par l'ajout de faibles volumes de HNO_3 à 0,1 M.

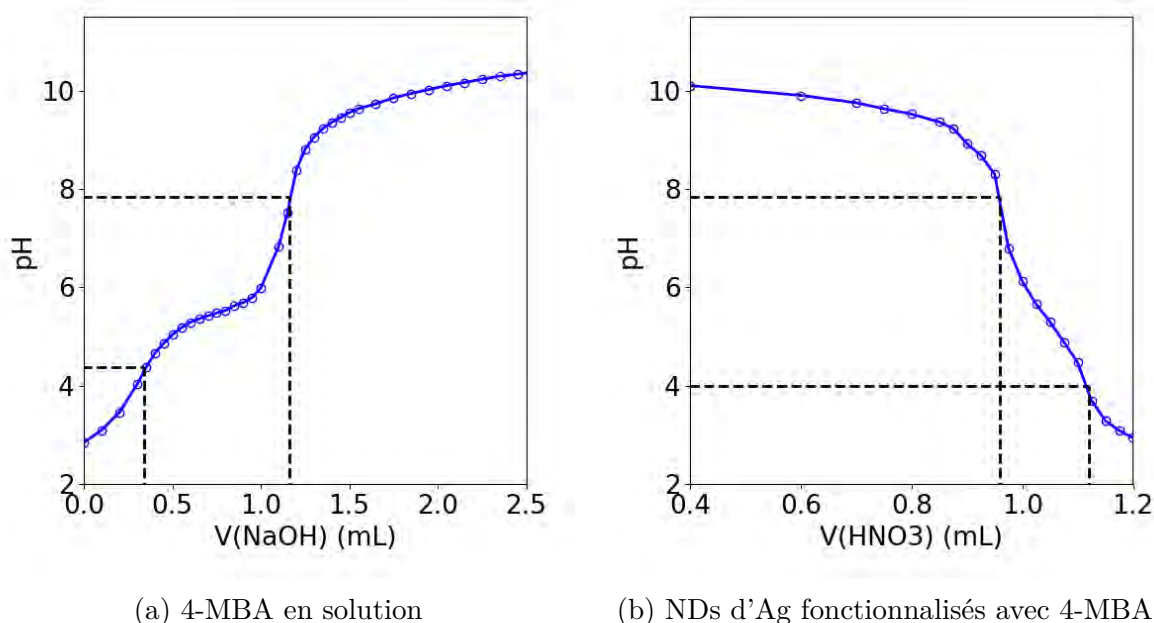


FIGURE 2.19 : Courbes de titrage pour (a) l'acide 1,4-mercaptobenzoïque seul ainsi que pour (b) une suspension de nanodisques d'argent fonctionnalisés avec un ratio 4-MBA/Ag=5 dans des conditions basiques ($\text{pH}=11$). Les titrages ont été réalisés en ajoutant de faibles volumes de NaOH ou HNO_3 progressivement.

La Figure 2.19b présente la courbe de titration des nanodisques d'argent fonctionnalisés avec l'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA) à $\text{pH}=11$. L'évolution du pH est différente de celle obtenue dans les conditions acides (voir Figure 2.16b). La courbe présente deux points d'inflexion bien distincts et donc deux valeurs de pK_a , similaires à celles obtenues pour le 4-MBA seul en Figure 2.19a. Il semble donc d'après ces observations que les deux groupes fonctionnels soient présents en surface des nanodisques.

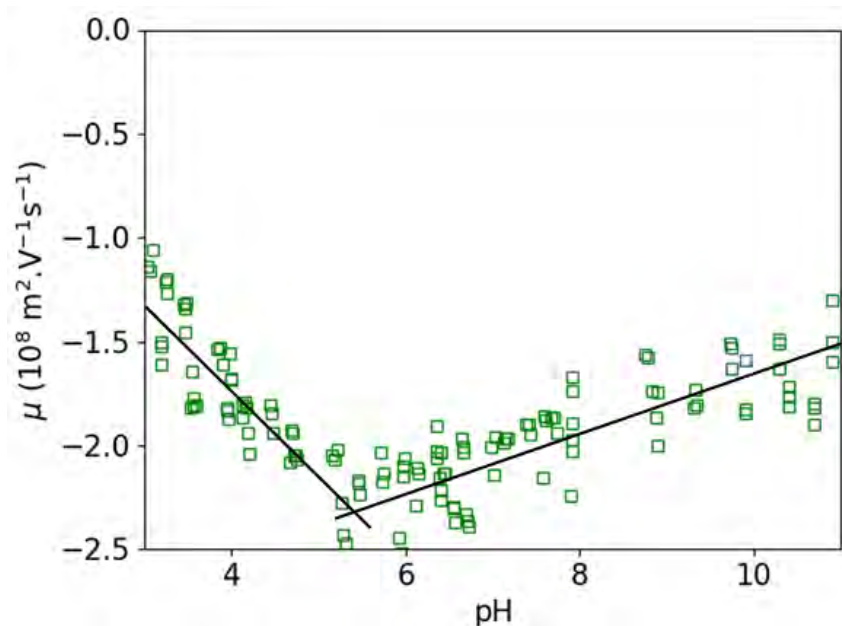


FIGURE 2.20 : Courbe de mobilités électrophorétiques en fonction du pH pour une suspension de nanodisques d'argent fonctionnalisés avec un ratio 4-MBA/Ag=5 dans des conditions basiques (pH=11) et dont le pH a été modifié en ajoutant de faibles volumes de HCl. Les valeurs sont le résultat de 3 séries de mesures.

Les mesures de mobilités électrophorétiques sont présentées en Figure 2.20. La mobilité électrophorétique est exprimée en valeur absolue ($|\mu|$). Celle-ci augmente progressivement jusqu'à pH=5 puis diminue. Les valeurs de mobilité pour les pH=3 et pH=11 sont similaires à celles obtenues pour le titrage après la fonctionnalisation des nanodisques d'argent à pH=3 (voir Figure 2.18). En revanche, l'évolution de cette mobilité entre ces deux valeurs est très différente. Les résultats du titrage présenté en Figure 2.19b indiquent que les deux fonctions réactives sont apparentes. En effet, les carboxylates et thiolates apparents se protonent progressivement au cours du titrage. La mobilité devrait donc diminuer progressivement entre le pH=11 et le pH=3 avec la diminution de la charge de surface.

Le comportement observé en Figure 2.20 est différent. Les images MET en Figure 2.14e) montrent qu'à pH=11, les nanodisques se regroupent en petits groupes de 2 ou 3 objets, ce qui peut expliquer une mobilité relativement faible au début du titrage. Si en diminuant le pH, ses petits groupes d'objets se brisent, alors cela pourrait expliquer une augmentation de la mobilité $|\mu|$ entre pH=11 et pH=5. A partir de pH=5, la charge de surface diminue puisque les fonctions réactives sont toutes protonées donc la mobilité diminue. De plus, les images MET en Figure 2.14f) indiquent que des agrégats de taille plus importante se forment au cours du temps, ce qui peut contribuer à une diminution plus rapide de la mobilité.

En conclusion, la fonctionnalisation des nanodisques d'argent avec l'acide 1,4-mercaptobenzoïque en milieu aqueux ne permet pas un contrôle suffisant de l'assemblage. En conditions acides, des agrégats sont formés de manière irréversible. Une variation de pH ne suffit pas à les désassembler. Le carboxylate se lie avec la surface via des liaisons de coordination et les interactions entre les molécules adsorbées permet d'obtenir un système d'une grande stabilité.

En revanche, si la fonctionnalisation a lieu dans des conditions basiques, les nanodisques se groupent en petits groupes de deux ou trois objets (voir Figure 2.14). Ces nanodisques s'agrègent ensuite au cours du temps, ce qui se traduit par une forte diminution de l'absorbance en spectroscopie UV-visible.

Afin de palier ces inconvénients, nous proposons un nouveau protocole qui se rapproche davantage de celui utilisé par Sastry et al. [193]. Ce nouveau protocole fait intervenir des échanges de solvants.

2.3.4 Fonctionnalisation avec échange de solvant

Le nouveau protocole proposé ici comporte une fonctionnalisation dans l'éthanol puis un transfert en milieu aqueux afin de pouvoir faire varier le pH. Le protocole expérimental est similaire au précédent et est décrit ci-après :

Protocole de fonctionnalisation 2 :

1. La solution de nanodisques d'argent est centrifugée à 25000 rpm ou 54500g pendant 25 minutes à 25°C. Le surnageant est prélevé directement dans le flacon de centrifugation et un volume équivalent d'éthanol est ajouté dans le flacon. Le flacon contenant la solution est agité manuellement et ensuite placé dans un bain à ultrasons pour une parfaite homogénéité. Le transfert de solvant a été effectué car le 4-MBA est très peu soluble dans l'eau mais soluble dans l'éthanol.
2. 0,42mL d'une solution éthanolique d'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA) de concentration $2,6 \cdot 10^{-2}$ M sont ensuite ajoutés à 16mL de solution éthanolique de nanodisques d'argent, préparée à l'étape précédente. Le mélange est ensuite placé sous agitation magnétique pendant 1 heure.
3. La solution de nanodisques d'argent est de nouveau centrifugée en suivant les mêmes conditions qu'à l'étape 1. Le surnageant est prélevé directement dans le flacon de centrifugation et un volume équivalent d'eau au pH désiré est ajouté dans le flacon.
4. Le pH est ensuite mesuré en fonction de l'ajout progressif de faibles volumes d'une solution à 0,1 M de NaOH (conditions acides) ou de 0,1 M de HNO₃ (conditions basiques).

Des mesures spectroscopiques UV-visibles, IR-TF ainsi que des images MET sont réalisées après les différentes étapes.

La Figure 1.19a) présente les spectres UV-visible des nanodisques d'argent avant et après la fonctionnalisation dans l'éthanol. Après fonctionnalisation, les trois contributions sont toujours présentes. Le pic d'oscillation dipolaire dans le plan, initialement centré à 508 nm, est déplacé vers les plus faibles énergies à 554 nm, soit un $\Delta\lambda=48$ nm. La contribution quadrupolaire hors du plan (à 410 nm) n'est plus visible mais le pic dipolaire hors du plan, centré initialement à 335 nm, reste inchangé. L'intensité du pic dans le plan diminue légèrement tandis que la valeur de l'absorbance est doublée dans la région UV du spectre (300-400 nm).

La Figure 1.19b) présente une image MET caractéristique des nanodisques d'argent

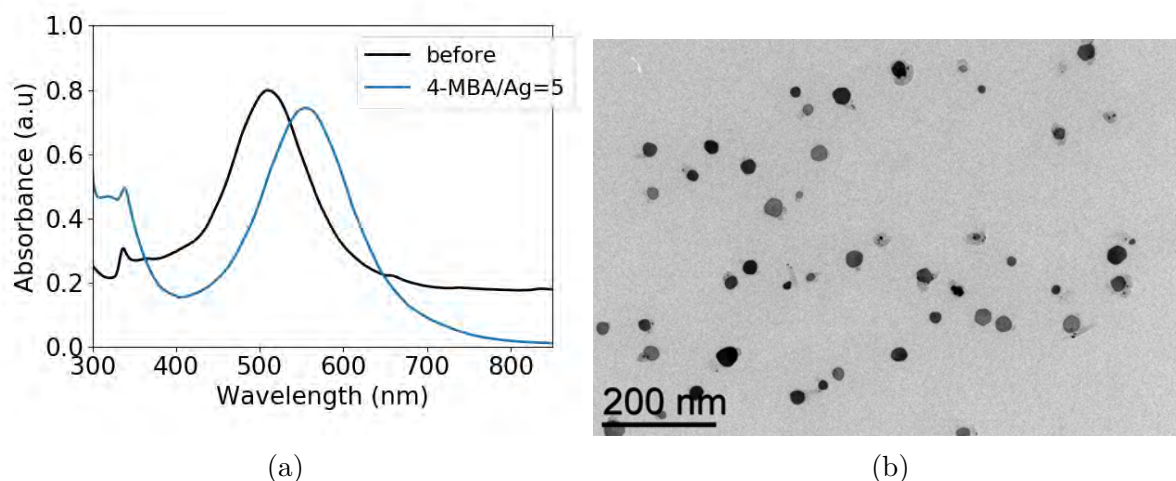


FIGURE 2.21 : (a) Spectre UV-visible et (b) image MET d'une suspension de nanodisques d'argent 1h après avoir été fonctionnalisés dans l'éthanol avec un ratio 4-MBA/Ag=5. La contribution spectrale du ligand a été soustraite de la courbe pour la solution de nanodisques fonctionnalisés.

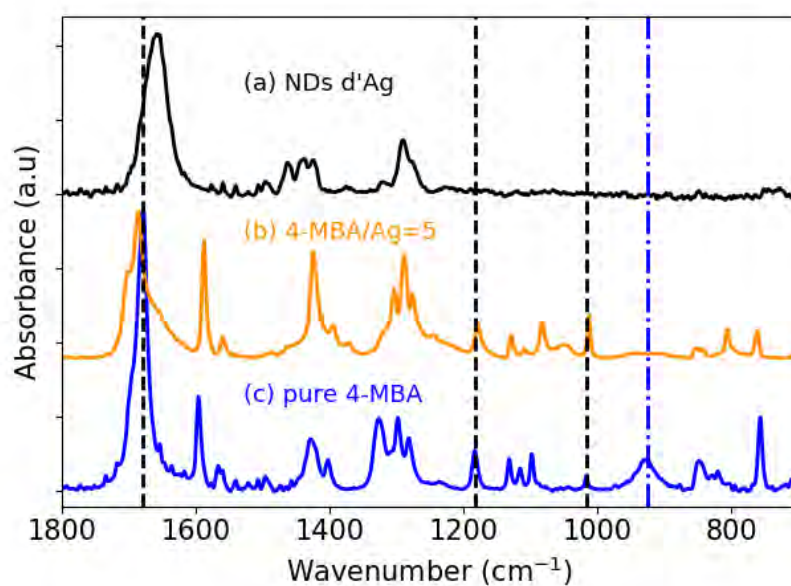


FIGURE 2.22 : Spectres IR-TR (a) d'une solution de nanodisques d'argent avant fonctionnalisation, (b) de nanodisques fonctionnalisés avec un ratio 4-BDT/Ag=1,3 et (c) de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque. Les bandes caractéristiques du groupement COOH sont mises en évidence par la présence de lignes verticales noires pointillées. La vibration de la liaison SH est représentée par une ligne verticale bleue pointillée.

après la fonctionnalisation dans l'éthanol. Ceux-ci sont séparés les uns des autres. Il est possible d'observer quelques zones où le contraste est un peu différent : il s'agit sans doute de ligand, présent en excès en solution ou en surface des nanodisques, les images

ayant été réalisées à partir d'échantillons prélevés directement après la fonctionnalisation (après l'étape 2) et donc non lavés.

Les mesures IR-TF ont été réalisées avec le même protocole que précédemment et sont présentées en Figure 2.22. Le spectre IR-TF des nanodisques d'argent avant la fonctionnalisation est représenté en Figure 2.22a). Il correspond au spectre IR-TF du PVP qui stabilise les nanodisques. Le spectre Figure 2.22c) correspond à celui de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA) dont l'attribution des bandes caractéristiques est reportée précédemment dans la Table 2.3. Enfin, le spectre en Figure 2.22b) présente les nanodisques fonctionnalisés dans l'éthanol avec un ratio 4-MBA/Ag=5.

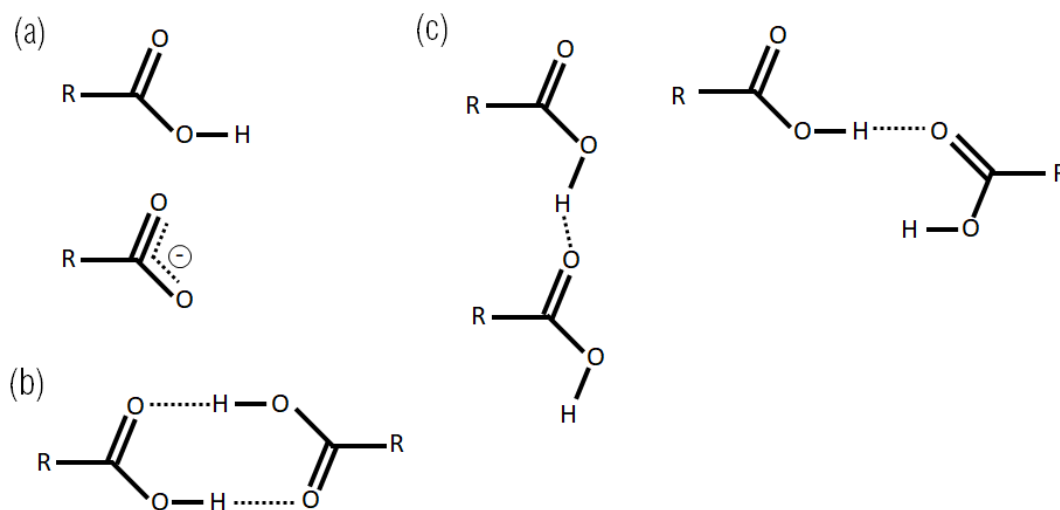


FIGURE 2.23 : Schéma des différentes interactions possibles entre les acides carboxyliques, adapté de Arnold et al. [199]. (a) Acide carboxylique et carboxylate, (b) dimères cycliques de deux acides carboxyliques, (c) dimères non cycliques de deux acides carboxyliques.

La présence de 4-MBA sur les surfaces est confirmée par la présence de tous les pics caractéristiques des vibrations du cycle benzénique en Figure 2.22b). La zone spectrale $1750-1690\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison $C=O$. Contrairement au spectre lors de la fonctionnalisation en milieu aqueux, la bande d'absorbance est large mais mieux définie. Comme évoqué précédemment, la spectroscopie IR-TF est sensible aux variations de conformation de l'acide carboxylique. Un faible épaulement à 1656 cm^{-1} peut être attribué à la présence résiduelle du PVP (bande $C=O$ du PVP centrée à 1658 cm^{-1}). Deux autres contributions à 1687 cm^{-1} et 1704 cm^{-1} sont présentes. La première est attribuée à la vibration de la bande d'élongation de la liaison $C=O$ du 4-MBA sous sa forme non adsorbée. Arnold et al. [199] ont étudié les différentes configurations possibles des acides carboxyliques en surface lors d'assemblages multicouches sur des surfaces. Lorsque les acides carboxyliques sont apparents, ceux-ci peuvent avoir

différents types d'interactions, représentées ci-après en Figure 1.21, qui vont influencer la position des vibrations en IR-TF. Les pics présents dans le spectre (b) suggèrent donc que l'acide carboxylique est sans doute présent sous sa forme protonée et qu'il forme des liaisons hydrogène de type dimères. De plus, un pic intense est présent à 1426 cm^{-1} et peut être attribué à la vibration de déformation de la liaison C-O-H ($\sim 1430\text{ cm}^{-1}$), impliquée dans ce type d'interactions. La bande associée à la vibration de la liaison S-H, centrée à 925 cm^{-1} , n'est pas présente. Comme expliqué précédemment, cette bande a une faible intensité et n'est pas toujours présente. En revanche, étant dans l'éthanol, on peut écarter la présence de thiolates libres (S^-), ce qui suggère plutôt une interaction covalente entre le thiol et la surface.

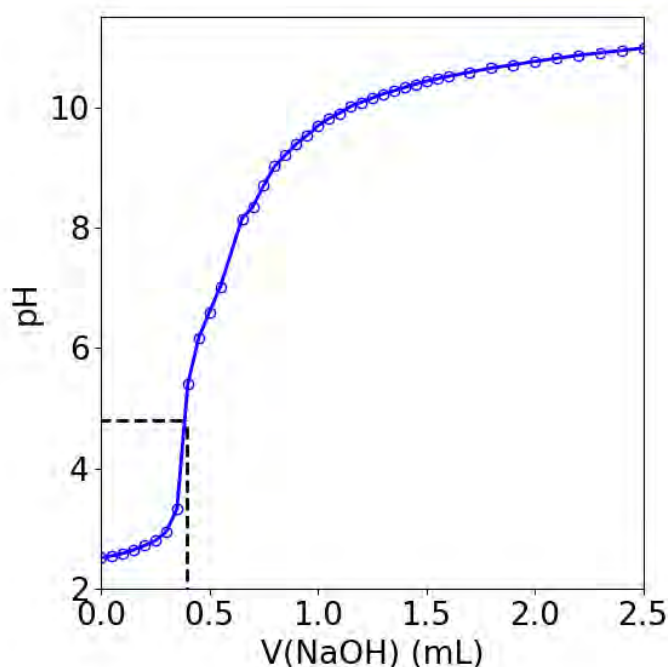


FIGURE 2.24 : Courbes de titrage pour une suspension de nanodisques d'argent fonctionnalisés dans l'éthanol avec un ratio 4-MBA/Ag=5 puis transférés en milieu aqueux à pH=3. Les titrages ont été réalisés en ajoutant de faibles volumes de NaOH.

Les différentes caractérisations réalisées après la fonctionnalisation dans l'éthanol confirment la présence de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA) à la surface des nanodisques. L'IR-TF confirme le remplacement partiel du PVP par le 4-MBA sous sa forme acide carboxylique et non carboxylate. La spectroscopie UV-visible montre un décalage du pic principal plus fort que dans le cas de la fonctionnalisation en milieu aqueux. Cependant, il n'y a pas d'assemblages mis en évidence par les images MET. Un transfert en milieu aqueux (étapes 3 et 4) est nécessaire afin de faire varier le pH et provoquer des assem-

blages. Dans un premier temps, le transfert en milieu aqueux (étape 4 du protocole) se fait à $\text{pH}=3$ en utilisant une solution d'acide nitrique HCl à 10^{-3} M de concentration.

Un nouveau titrage peut alors être réalisé via l'ajout de petits volumes d'une solution à 0,1 M de NaOH . La courbe de titration est représentée en Figure 2.24. La présence d'un pKa d'une valeur de 4 peut être observée cette fois, démontrant ainsi que les fonctions acides sont accessibles en surface et que le 4-MBA est lié par les thiols à la surface. Une légère inflexion du pH est présente autour de $\text{pH}=7,8$, ce qui suggère qu'il reste peut être quelques thiols en surface.

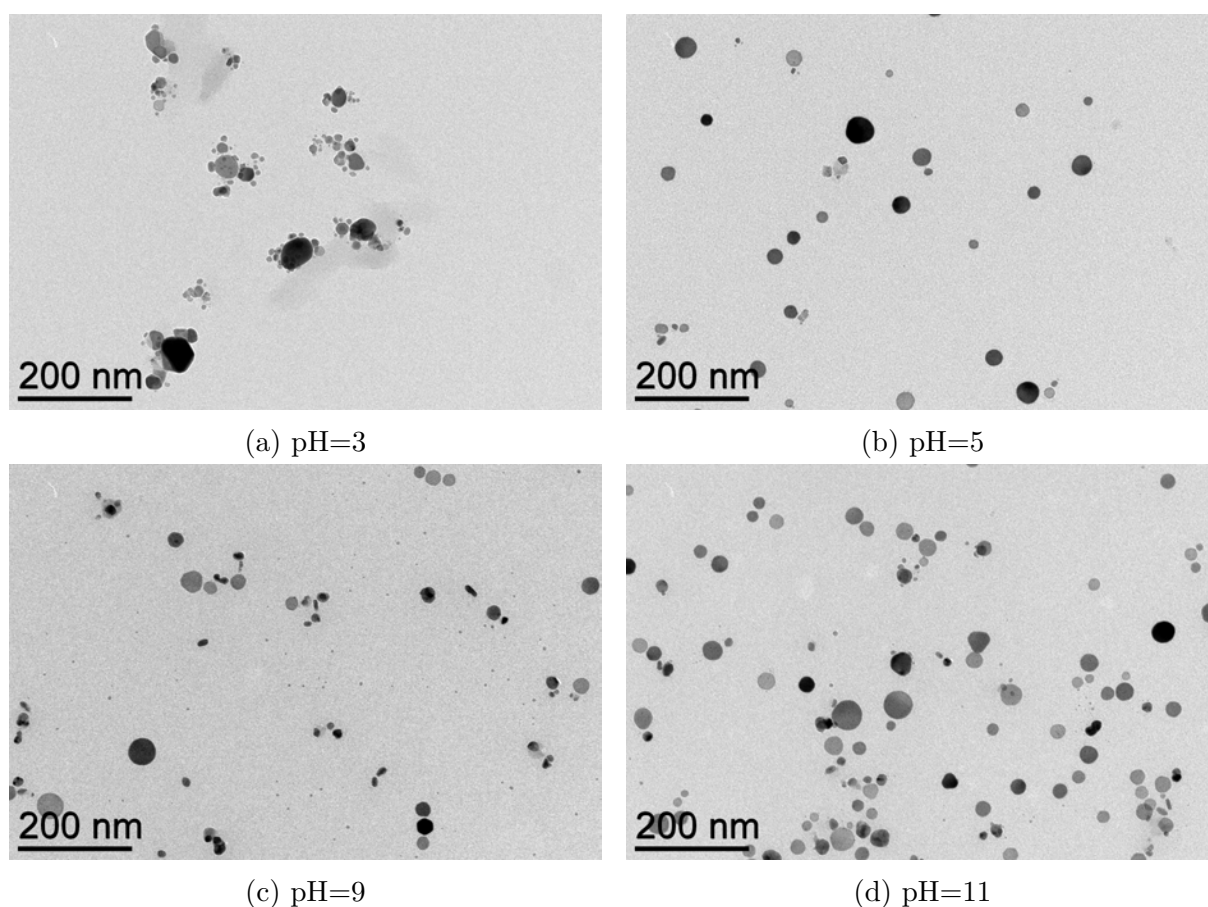


FIGURE 2.25 : Images MET d'une suspension de nanodisques d'argent fonctionnalisés dans l'éthanol avec un ratio 4-MBA/Ag=5, puis transférés en milieu aqueux à $\text{pH}=3$. De faibles volumes d'une solution diluée de NaOH a permis d'ajuster ensuite le pH à des valeurs supérieures.

La Figure 2.25 présente les images MET réalisées sur des prélèvements d'aliqots de suspension au cours du titrage afin de déterminer l'évolution de la structure des agrégats présents et éventuellement la présence d'un désassemblage. La Figure 2.25a) montre que les nanodisques fonctionnalisés sont présents sous forme d'agrégats après le transfert en milieu aqueux à $\text{pH}=3$. Ces agrégats sont de taille inférieure à ceux observés lors de la fonctionnalisation dans l'eau au même pH . Lorsque le pH augmente à une valeur $\text{pH}>5$,

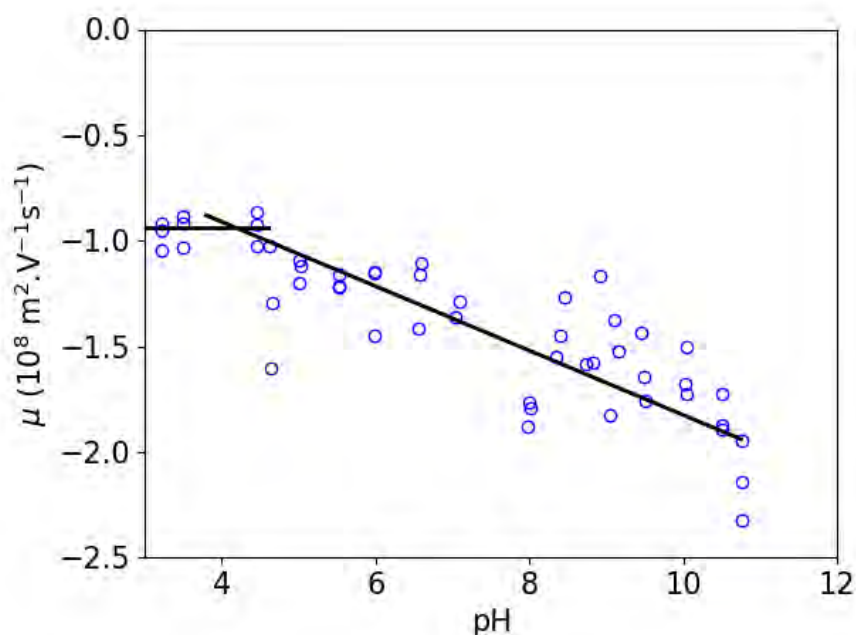


FIGURE 2.26 : Mesures de mobilités électrophorétiques pour des nanodisques d'argent fonctionnalisés avec un ratio 4-MBA/Ag=5 dans l'éthanol, puis transférés dans de l'eau à pH=3 (10^{-3} M HCl) puis ajusté grâce à l'ajout d'une solution de NaOH à 0,1 M.

les nanodisques sont séparés les uns des autres en Figure 2.25b, c et d). Le désassemblage est donc possible avec ce nouveau protocole.

Des mesures de mobilité électrophorétique ont pu être réalisées dans des conditions similaires (Figure 2.26). En partant d'un pH acide, la valeur de la mobilité reste constante jusqu'à une valeur de pH=4,5 puis sa valeur absolue $|\mu|$ augmente progressivement avec l'augmentation du pH. Ces derniers résultats sont en adéquation avec ceux de la courbe de titration qui indiquent qu'au delà pH=4, les acides carboxyliques se changent en carboxylates (COO^-), faisant augmenter la mobilité $|\mu|$ et permettant un désassemblage par répulsion électrostatique.

Pour conclure, la fonctionnalisation par l'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA) a permis de faire des assemblages. Les spectres UV-visibles présentent des décalages vers les faibles énergies dus à l'adsorption de 4-MBA en surface pouvant atteindre 48 nm. Les assemblages sont réalisables directement en milieu aqueux après la synthèse mais ceux-ci sont irréversibles une fois formés. En optimisant le protocole et en passant par une étape de fonctionnalisation dans l'éthanol avant de repasser en milieu aqueux, les assemblages sont mieux contrôlés et permettent l'assemblage et le désassemblage attendus. De plus, cela permet un contrôle de la charge des nanodisques d'argent en fonction du pH sur une large gamme de pH.

2.4 Conclusion générale

Dans ce chapitre, la fonctionnalisation a été employée afin de faire varier les positions des résonances plasmoniques des nanodisques d'argent. Pour cela, nous avons utilisé des molécules organiques bifonctionnelles pouvant créer des liaisons avec les surfaces. Ces molécules présentaient également des chaînes courtes et rigides, avec un cycle benzénique, afin de favoriser le rapprochement des nanoparticules entre elles.

La première molécule choisie est un dithiol, le 1,4-benzènedithiol (4-BDT). La fonctionnalisation s'est faite dans l'éthanol et l'adsorption de cette molécule a induit des décalages plasmoniques conséquents en fonction du temps et de la concentration (jusqu'à atteindre des valeurs $\Delta\lambda=100$ nm). Ce décalage s'accompagne en revanche également d'une diminution de l'intensité des pics. En effet, les différentes caractérisations nous ont permis de confirmer la présence de la formation d'une coquille autour des nanodisques, constitué d'un complexe 4-BDT-Ag. Celle-ci est formée spontanément en solution via l'adsorption des ligands et réagit avec les premières couches surfaciques d'argent, ce qui implique une diminution du signal plasmonique.

L'adsorption de cette molécule n'a pas permis la formation d'assemblages de nanodisques et donc de couplage plasmonique. En revanche, une coquille organo-métallique a été formée autour des nanodisques d'argent. La formation de cette nouvelle structure cœur-coquille permet un fort décalage plasmonique (jusqu'à 100 nm). De plus, cette coquille permet de protéger la nanoparticule d'une oxydation ou corrosion au cours du temps, ainsi que de prévenir la redissolution d'ions Ag^+ en solution, ce qui permet d'envisager des applications en biologie ou en catalyse.

Le choix de la seconde fonctionnalisation s'est porté sur une molécule bifonctionnelle, l'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA). L'intérêt de ce type de molécule est de favoriser l'interaction spécifique d'une des fonctions avec la surface et de provoquer des auto-assemblages grâce à la seconde fonction. Notre étude a permis d'établir que le choix du solvant contrôle par quelle fonction la molécule se lie à la surface. Lors d'une fonctionnalisation en milieu aqueux, le 4-MBA est lié à la surface par l'acide sous sa forme carboxylate COO^- . Si la fonctionnalisation a lieu dans l'éthanol en revanche, le 4-MBA se lie par les thiols de manière covalente par la formation de liaisons Ag-S.

Dans le cas de la fonctionnalisation en milieu aqueux, les fonctions thiol sont libres en surface et peuvent interagir avec les autres ligands par la formation de ponts disulfures et/ou d'interactions π . Des assemblages sont formés de manière irréversibles et les décalages plasmoniques obtenus sont faibles ($\Delta\lambda=15$ nm). Si la fonctionnalisation a lieu dans l'éthanol mais que l'on transfère le système en milieu aqueux, les fonctions acides sont

libres et permettent la formation d'assemblages par liaisons hydrogène qui se détachent lorsque le pH augmente. Les décalages plasmoniques sont plus importants ($\Delta\lambda=48$ nm).

D'après cette étude, la fonctionnalisation a permis de faire varier les propriétés plasmoniques en réalisant une nouvelle structure cœur-coquille ou en formant des assemblages. Le choix de la molécule dépend alors de l'application visée. L'organisation des nanoparticules en solution a été étudiée dans ce chapitre. Le chapitre suivant sera dédié à la compréhension de leur organisation sur des substrats, avec pour objectif la démonstration de l'utilité des nanodisques développés pour une application : la spectroscopie Raman exaltée.

Chapitre 3

Assemblage dirigé de nanodisques d'argent sur des substrats

L'organisation de nanoparticules procure de nouvelles propriétés. Les assemblages de nanoparticules peuvent être développés directement en solution par le biais de la fonctionnalisation, ce qui a été développé dans le chapitre précédent. Les assemblages peuvent également être obtenus par dépôt sur des surfaces, ce qui est l'objet de ce chapitre.

Dans le cas des nanoparticules métalliques, des dépôts denses sur substrat peuvent conduire à des propriétés optiques ou électriques intéressantes. Des films flexibles conducteurs contenant des nanoparticules métalliques peuvent être utilisés comme capteurs de jauge de déformation par exemple [56, 57]. La détection de molécules par effet SERS est également une des applications possibles puisque les dépôts denses peuvent permettre la formation de points chauds, propices à une exaltation locale importante du champ électromagnétique.

Nous nous sommes intéressés à cette dernière application, notamment la détection de molécules par spectroscopie Raman exaltée (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy* ou SERS). La spectroscopie Raman peut être réalisée avec des lasers de différentes longueurs d'onde, classiquement situés dans les domaines du visible (532 nm, 633 nm) et du proche infrarouge (785 nm). Ces longueurs d'onde possèdent des réponses Raman très différentes : un meilleur signal Raman est obtenu pour les lasers situés dans le domaine du visible mais celui-ci est très affecté par le phénomène de fluorescence qui sera abordé par la suite. Le proche infrarouge y est moins sensible mais le signal Raman est alors plus faible également. On pourrait envisager de réaliser des "patches" de nanoparticules avec différentes résonances plasmon sur un même substrat. Cela permettrait la détection de différentes molécules sur un même substrat en changeant la longueur d'onde du laser. Classiquement, les nanoparticules sont déposées par séchage mais, dans l'objectif de réaliser des assemblages structurés, notre étude portera sur des méthodes de dépôt originales, assistées par

la force électrostatique. Après la réalisation de ces assemblages, ceux-ci seront utilisés pour la détection de molécules par effet d'exaltation de diffusion Raman (SERS).

3.1 Quelques exemples de voies d'assemblage sur substrat

Les assemblages sur substrat permettent une organisation dirigée des nanoparticules sur une surface. A l'instar de l'assemblage par fonctionnalisation (voir Chapitre 2), ces méthodes d'assemblage peuvent être le résultat de forces d'attraction (électrostatique, Van der Waals) ou de la formation de nouvelles liaisons (covalentes, hydrogène) entre la surface et les particules. La présence d'un substrat peut également induire de nouvelles forces propices aux assemblages comme l'effet Marangoni lié à la tension de surface ou les forces capillaires lors du séchage. La densité de particules et l'homogénéité de leur répartition sur la surface dépendent alors fortement de la méthode d'assemblage et des paramètres expérimentaux.

3.1.1 La méthode Langmuir-Blodgett

Une méthode classique permettant d'assembler des particules en solution sur une surface consiste à utiliser la méthode de Langmuir-Blodgett [200, 201]. Cette technique est très utilisée pour la réalisation de films de tensio-actifs situés à une interface liquide-gaz, dont l'épaisseur peut être réduite à une monocouche.

Cette technique a ensuite été adaptée afin de réaliser des films ultra-minces d'un nombre contrôlé de couches de nanoparticules superposées. Les films sont réalisés en laboratoire dans une cuve de Langmuir. Cet appareil permet de former un film monocouche et de le transférer sur un substrat solide. Les films sont des structures mixtes constituées généralement de nanoparticules fonctionnalisées et de tensio-actifs qui se forment à l'interface liquide-air. Les nanoparticules sont déplacées à l'interface par une barrière mobile ce qui permet de réduire l'espace libre entre les particules jusqu'à atteindre leur contact. Ce film de nanoparticules peut être transféré sur un substrat solide par immersion et retrait de celui-ci [202]. Le transfert des nanoparticules sur le substrat est le résultat de l'effet Marangoni qui régit les mouvements le long d'une interface sous l'action d'un gradient de tension superficielle. La répétition du transfert permet alors de réaliser un dépôt cristallin multicouches contrôlé [203, 204]. La qualité du dépôt dépend de la mouillabilité du liquide sur les parois de la cuve de Langmuir notamment [205].

Cette méthode est généralement appliquée à des nanoparticules sphériques, incom-

pressibles et pouvant être piégées au niveau d'une interface. Il s'agit principalement de nanoparticules de silice, de polystyrène (PS) ou de poly(métacrylate de méthyl) (PMMA). Il ne s'agit donc pas d'une méthode de dépôt adaptée pour les nanodisques d'argent.

3.1.2 Dépôt par évaporation

Plusieurs méthodes utilisent l'évaporation du solvant afin de contrôler le dépôt de colloïdes sur des surfaces. La suspension de nanoparticules est mise en contact avec un substrat solide par immersion. Plusieurs stratégies de retrait sont ensuite possibles et permettent toutes la formation d'un ménisque au point de contact triple substrat-liquide-air.

La Figure 3.1 présente les trois différentes régions lors de l'assemblage des particules : les particules sont dirigées grâce aux flux de convection vers l'interface liquide-air (région I), elles s'organisent et se rapprochent les unes des autres au niveau du ménisque (région II) et enfin forment un film dense dont le liquide s'évapore (région III). Les dépôts finaux sont tridimensionnels lorsque les flux de convection dominant l'assemblage (Figure 3.1b) et bidimensionnels dans le cas où le liquide s'évapore et forme un film plus mince que le diamètre de la particule. Les forces capillaires permettent un rapprochement des particules qui forment une monocouche sur le substrat (Figure 3.1c). Ce type de dépôt 2D implique généralement des particules de grande taille.

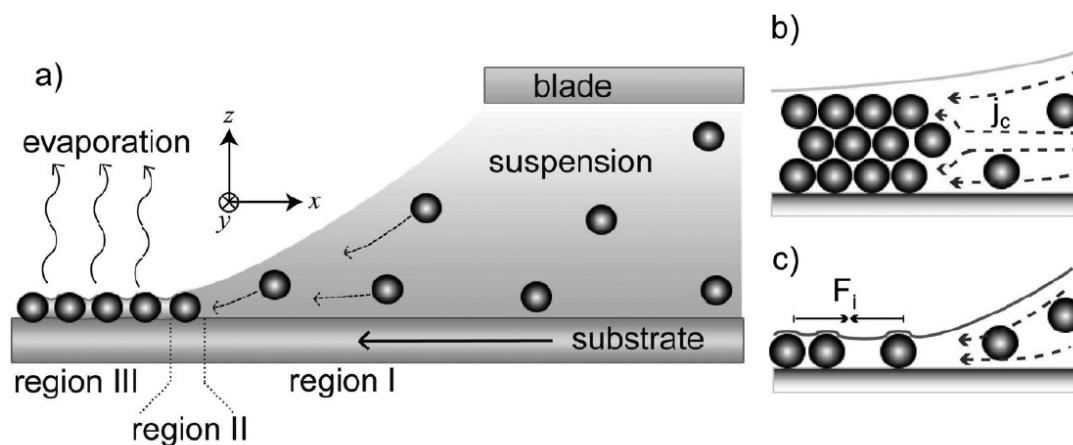


FIGURE 3.1 : (a) Représentation schématique de dépôt horizontal par convection, (b et c) représentation des mécanismes de cristallisation, d'après Born et al. [206]

Des forces extérieures peuvent être ajoutées afin d'obtenir des films cristallins de nanoparticules : force gravitationnelle, cisaillement, forces électrostatiques ou électrophorétiques appliquées sur la surface d'une électrode. Le *spin-coating* correspond au dépôt d'une goutte de suspension sur le substrat soumis à un cisaillement par rotation. La qualité du résultat dépend alors de l'équilibre entre la vitesse de cisaillement et celle d'évaporation

du solvant [207, 208, 209].

Ces différentes méthodes de dépôts permettent la réalisation d'assemblages contrôlés de particules sur des surfaces. Les paramètres expérimentaux peuvent être ajustés afin d'obtenir une variation de la densité de dépôt : l'équilibre des différentes forces (évaporation du solvant et force capillaire par exemple) contribue à la qualité de celui-ci. L'uniformité du dépôt peut difficilement être contrôlée aussi il n'est pas rare d'observer des zones d'hétérogénéités (multicouches ou trous) sur ce type de dépôts [210]. L'inconvénient majeur de ces techniques de dépôt par séchage réside dans l'impossibilité de structurer le film déposé.

3.1.3 Dépôt dirigé sur substrat

Les dépôts de nanoparticules peuvent être dirigés sur des surfaces par attraction sélective en utilisant des interactions chimiques, électrostatiques ou supramoléculaires [211]. Les substrats peuvent être structurés et les particules fonctionnalisées (voir Chapitre 2) afin de favoriser cette attraction.

Des motifs chargés positivement/négativement peuvent également être créés en utilisant différentes méthodes. La fonctionnalisation avec des molécules chargées [212] et l'adsorption de polyélectrolytes [213, 214] permettent la présence de groupements chargés en surface. L'organisation du dépôt est dirigée par la compétition entre l'attraction électrostatique des particules de charge opposée sur le substrat et la répulsion électrostatique des particules de même charge entre elles. Une fois adsorbées, les particules sont immobilisées et ne se désorbent pas.

Certains groupes couplent les techniques de structuration du substrat afin de diriger les assemblages : structuration topographique des substrats grâce à des méthodes *top-down* de lithographie, puis structuration chimique par la fonctionnalisation. Les nanoparticules sont ensuite déposées sur ces motifs via les différentes méthodes de dépôt évoquées précédemment en Section 3.1.1 et 3.1.2.

Fustin et al. [215] réalisent des assemblages de nanoparticules en combinant la photolithographie et la fonctionnalisation de surface, dont les différentes parties du protocole sont présentées en Figure 3.2. La photolithographie est tout d'abord utilisée afin de réaliser un motif topographique. Pour cela, une résine photosensible est déposée sur le substrat par *spin coating* puis exposée à une lumière UV au travers d'un masque en chrome. Ce masque permet de réaliser le motif désiré sur la surface. Cette étape est suivie d'une fonctionnalisation de la surface dans les creux du motif rendant ces zones hydrophobes. Après dissolution de la résine, différentes zones hydrophiles et hydrophobes sont donc présentes.

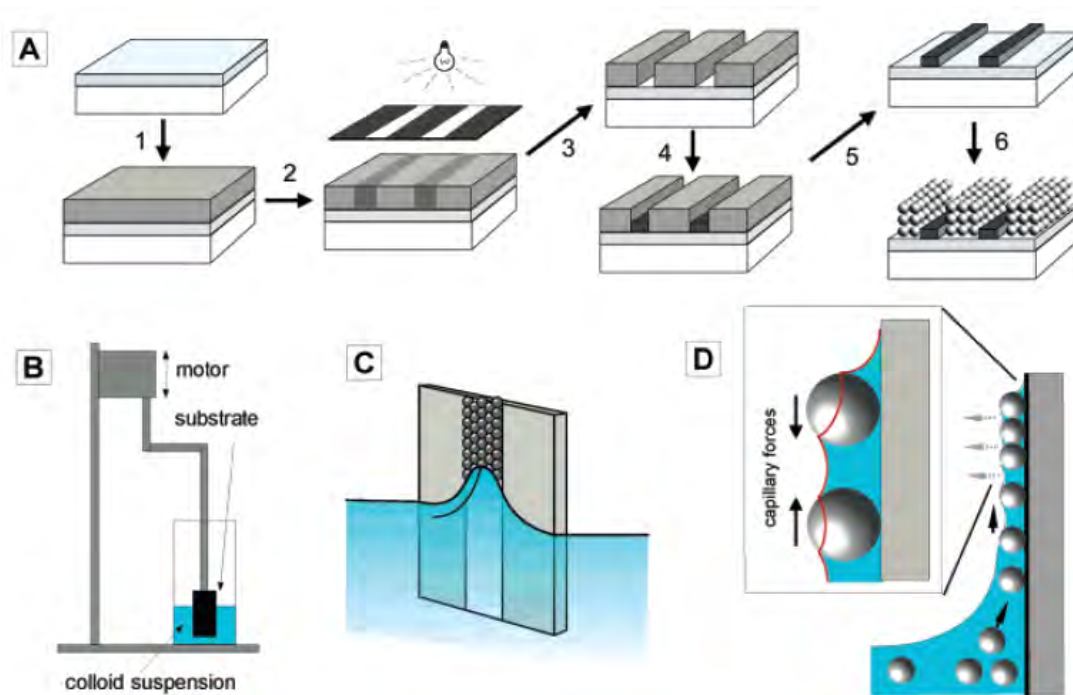


FIGURE 3.2 : Représentation schématique par Fustin et al. [215] de leur procédé d'assemblage. Les différentes étapes de structuration du substrat sont détaillées en A : (1) dépôt de la résine photosensible sur le substrat, (2) photolithographie à travers un masque, (3) les motifs sont formés dans la résine, (4) fonctionnalisation de la surface avec 1H,1H,2H,2H-perfluorodécyltrichlorosilane, (5) rinçage de la surface et dissolution de la résine, (6) dépôt des nanoparticules. Le procédé d'immersion et retrait du substrat est représenté en B et le détail des mécanismes d'assemblage à la surface et C et D.

Des nanoparticules sont assemblées sur les zones hydrophiles de manière sélective grâce aux flux convectifs transportant les particules jusqu'au ménisque et aux forces capillaires ensuite permettant de les rapprocher lorsqu'elles sont en monocouche.

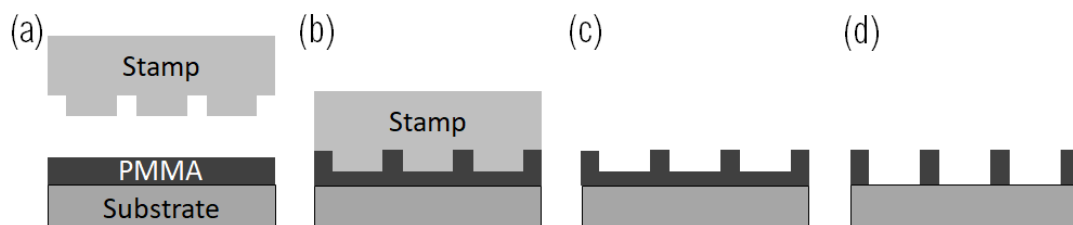


FIGURE 3.3 : Représentation schématique du procédé de lithographie par nano-impression (NIL), inspiré de Maury et al. [216] : (a) présentation de l'ensemble timbre et substrat recouvert d'un film de PMMA ; (b) application du timbre sur le substrat à $T > T_g$; (c) retrait du timbre ; (d) ablation de la couche résiduelle de PMMA en surface.

La lithographie par nano-impression (NIL pour *nanoimprint lithography*) est utilisée

pour texturer la surface, principalement dans le cas des substrats silanés [217, 218, 219, 216]. La Figure 3.3 présente le processus de texturation. Un wafer de silicium texturé est utilisé comme timbre solide et pressé sur le substrat recouvert d'une fine couche de polymère (Figure 3.3a). L'ensemble est chauffé au delà de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère et le timbre est pressé à la surface (Figure 3.3b). Une fois le système refroidi, le timbre est retiré et le motif est imprimé sur la surface du substrat (Figure 3.3c). Enfin, la couche superficielle de PMMA peut être retirée par ablation laser (Figure 3.3d). Les zones non occupées par le polymère peuvent alors être fonctionnalisées et les particules assemblées spécifiquement sur ses zones. Les motifs en PMMA peuvent par la suite être retirés pour ne laisser apparents que les motifs de particules.

La nanolithographie est une technique utilisant une pointe de microscope à force atomique (AFM) afin de créer des motifs directement sur la surface du substrat. Cette méthode peut être utilisée afin de greffer des fonctions chimiques, alors appelée *dip-pen lithography*, ou bien afin de polariser la surface afin d'y ajouter des charges, alors appelée nanoxérogographie.

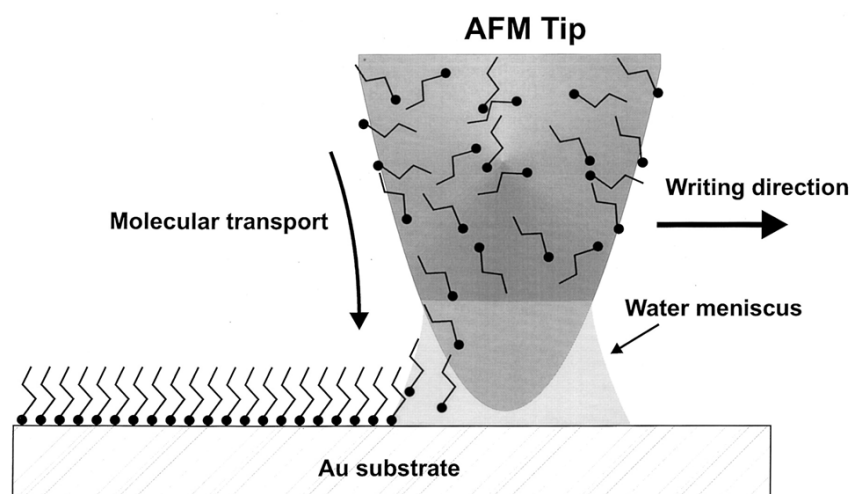


FIGURE 3.4 : Représentation schématique du procédé de *dip-pen lithography*, d'après Mirkin et al. [220]. La solution de molécule, ou encre, forme un ménisque entre la pointe AFM et la surface du substrat.

Dans le cas de la *dip-pen lithography*, la pointe AFM permet de transférer directement les molécules à l'endroit choisi de la surface du substrat, comme le présente la Figure 3.4. La pointe AFM, imprégnée d'une solution, va former un ménisque au contact du substrat. L'adsorption des molécules se fait par transport moléculaire et dépend de la taille du ménisque, de la mouillabilité entre le liquide et la surface du substrat. Mirkin et al. [220] ont ainsi pu adsorber sélectivement des alcanethiols sur des surfaces d'or. Cette technique peut être appliquée au transfert de nombreuses molécules organiques, de polymères mais

également de particules colloïdales [221].

La nanoxérographie fait appel à une polarisation locale du substrat afin de créer des charges permanentes sur celui-ci. Cette méthode d'assemblage est un transfert à l'échelle nanométrique de la technique de xérographie utilisée dans les imprimantes laser. Ce procédé utilise des substrats conducteurs et une pointe AFM comme électrodes en appliquant un certain voltage, induisant ainsi des charges localement dans le matériau [222]. Les zones chargées servent ensuite de pièges électrostatiques afin d'organiser les colloïdes sur la surface. Pour cela, l'échantillon structuré est immergé dans la solution colloïdale. Les particules s'adsorbent rapidement à la surface.

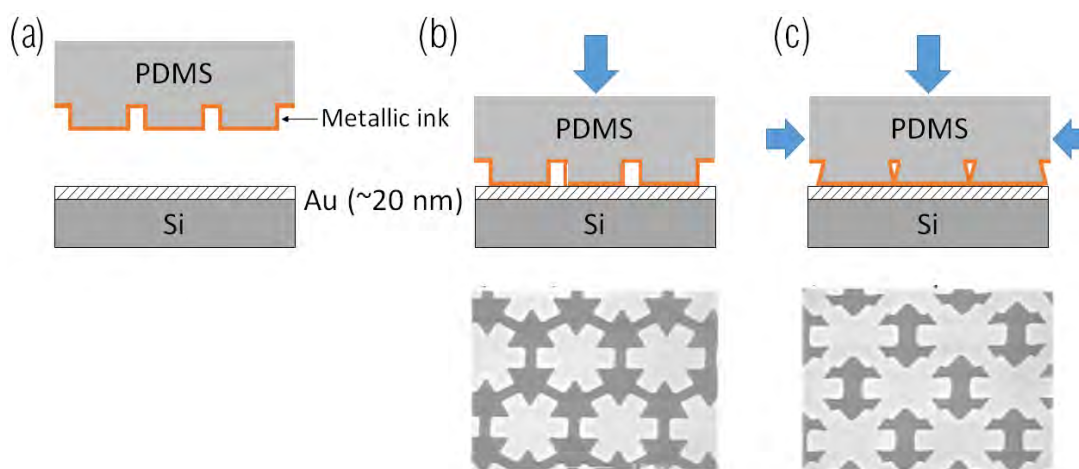


FIGURE 3.5 : Représentation schématique de l'assemblage de nanoparticules métalliques par *micro-contact printing*, adapté de Xia et Whitesides [223] : (a) présentation de l'ensemble substrat et timbre, (b) impression par tamponnage classique, (c) impression par tamponnage en ajoutant des forces latérales de compression. Les images de microscopie électronique à balayage sont présentées sous les schémas correspondants.

L'impression par micro-contact ou *micro-contact printing* peut également être utilisée comme une technique de microlithographie. Un timbre flexible en élastomère, généralement du poly(diméthylsiloxane) (PDMS), est réalisé dans un moule structuré par photolithographie ou autre technique. Ce timbre peut ensuite être utilisé pour fonctionnaliser la surface du substrat sous la forme de motifs. Xia et Whitesides utilisent cette technique afin de réaliser une monocouche d'alcanethiol sur une surface d'or [223]. La Figure 3.5 présente schématiquement le procédé de transfert. En Figure 3.5a), le timbre est immergé dans une solution éthanolique d'hexadécane-thiol qui joue alors le rôle d'encre. Le timbre est ensuite appliqué sur le substrat, un wafer recouvert d'une fine couche d'or. Les molécules sont transférées par simple pression du timbre à la surface, suivant le même processus qu'un tampon encreur (Figure 3.5b). Si des forces latérales de compression sont appliquées au timbre lors de l'impression, le motif peut être déformé comme en Figure 3.5c.

Une variante de cette technique est l'*electric micro-contact printing* qui permet l'impression de motifs chargés sur la surface. Un timbre métallisé est appliqué sur la surface et est utilisé comme électrode afin d'appliquer une différence de potentiel. Comme dans le cas de la nanoxérographie avec la pointe AFM, des charges sont induites localement dans le matériau.

Pour conclure, de nombreuses méthodes d'assemblages sont possibles pour assembler des nanoparticules sur un substrat. Notre choix s'est porté sur les méthodes d'assemblage sur des motifs structurés chargés. En effet, les nanodisques d'argent sont naturellement chargés négativement, aussi des assemblages électrostatiques peuvent être espérés sans avoir recours à une fonctionnalisation supplémentaire.

Ce travail a été mené en collaboration avec Étienne Palleau du Laboratoire de Physique et de Chimie des Nano-Objets (LPCNO). Celui-ci fait partie de l'équipe de recherche "NanoTech" dont les activités portent sur le développement de techniques originales d'assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales sur des substrats. Dans cette équipe, plusieurs travaux portent sur le développement d'applications de ces assemblages tels que des capteurs de jauges de contrainte [56] ou d'humidité [57], mais également des marqueurs anti-contrefaçon.

Deux méthodes d'assemblage dirigé ont été choisies pour notre étude qui visait à illustrer l'utilisation possible des nanodisques d'argent comme source d'exaltation Raman : la nanoxérographie et l'impression par micro-contact électrique. La suite de ce chapitre porte donc sur l'application de ces deux techniques d'assemblage sur les nanodisques d'argent synthétisés. Nous comparerons aussi la performance de ces substrats à celle d'assemblages obtenus par séchage de suspension.

3.2 Étude de l'assemblage dirigé de nanodisques d'argent sur des surfaces

Après la synthèse (voir Chapitre 1), les nanodisques d'argent obtenus possèdent une charge négative en surface. Cette charge reste cependant faible et elle ne permet pas, seule, une stabilisation électrostatique sur des temps longs, c'est pourquoi ces objets sont également stabilisés par du poly(vinyl pyrrolidone) (PVP).

Les deux techniques d'assemblage électrostatique choisies permettent de structurer la surface du substrat afin de placer des charges permanentes, de manière locale sous forme de motifs. Ces charges permettent ainsi de diriger l'assemblage des nanodisques d'argent grâce aux forces électrostatiques. Il s'agit de la nanoxérographie et de l'impression par micro-contact électrique.

3.2.1 La nanoxérographie

Les différentes étapes du protocole d'assemblage des nanodisques d'argent par nanoxérographie sont détaillées ci-après et sont représentées en Figure 3.6.

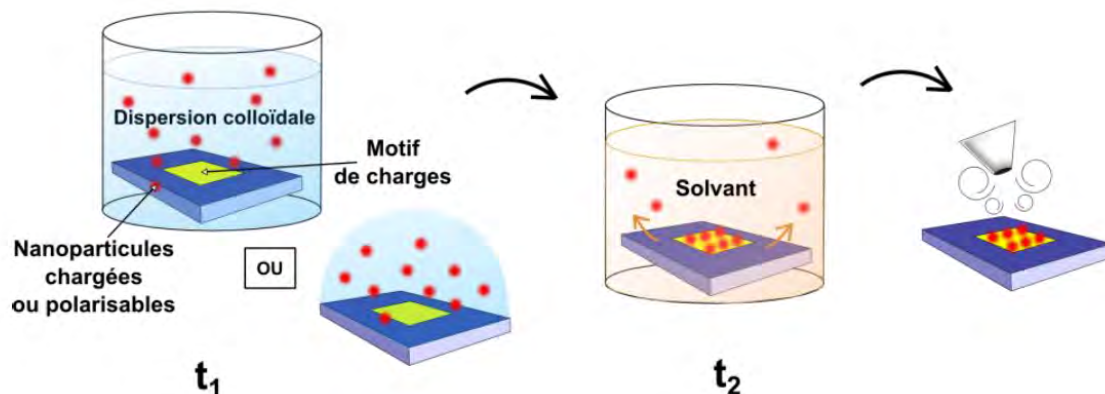


FIGURE 3.6 : Représentation schématique des phases du procédé de nanoxérographie, d'après Palleau et al [224] : mise en contact de la suspension de nanoparticules avec la surface de PMMA, rinçage par immersion dans un solvant choisi et séchage sous flux d'azote.

Le substrat choisi est un wafer de silicium (001) conducteur dopé P à 10^{16} cm^{-3} , de 1 cm^2 , recouvert d'un film de polymère, le poly(méthylméthacrylate) (PMMA). Celui-ci fait partie de la catégorie des électrets, c'est-à-dire un matériau diélectrique capable de conserver un état de polarisation électrique après que le champ externe appliqué revienne à zéro. Il possède alors une charge quasi-permanente. Il a été démontré que le PMMA offre des propriétés de rétention de charges de plusieurs mois [225].

Le PMMA est déposé via un procédé de *spin coating*. Pour cela, une goutte d'une solution de PMMA ($M_w=99\,600 \text{ g.mol}^{-1}$) à 20 g/L et réalisée dans un solvant organique, la méthylisobutylcétone (MIKB)) est déposée sur le wafer de silicium. L'échantillon est ensuite placé dans un *spin coater* SPIN150i de chez POLOS. Un cisaillement à une vitesse de rotation de 3000 tr/min est appliqué pendant 30 secondes avec une vitesse d'accélération de 2000 rpm . Le substrat ainsi recouvert d'un film fin de PMMA est ensuite placé sur une plaque chauffante à 120°C pendant 1 minute afin d'évaporer le solvant résiduel. L'épaisseur finale du film de PMMA est de 100 nm .

La polarisation est induite par le mécanisme de décharge de couronne : grâce à l'application d'une tension continue ou alternative, un champ électrique est induit entre des électrodes [226]. La pointe de microscope à force atomique (AFM) est utilisée comme électrode asymétrique et placée à quelques millimètres du matériau. Le champ est créé entre la pointe et le silicium, au sein du PMMA. L'injection de charges est réalisée sur un microscope à champ proche ICON de chez Bruker. Le déplacement en x , y et z de

l'échantillon est commandé par le logiciel de pilotage du microscope à partir d'un script spécifique. L'injection se fait en mode dynamique (*tapping*) avec une vitesse de déplacement de $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Ce mode permet de limiter le temps de contact entre la pointe et le polymère et de limiter la détérioration de ce dernier. La tension appliquée est de 80 V et le temps d'injection de 1 ms à une fréquence de 50 Hz, ce qui correspond à une périodicité de 20 ms. Le motif choisi est un carré de $5 \mu\text{m}$ de côté.

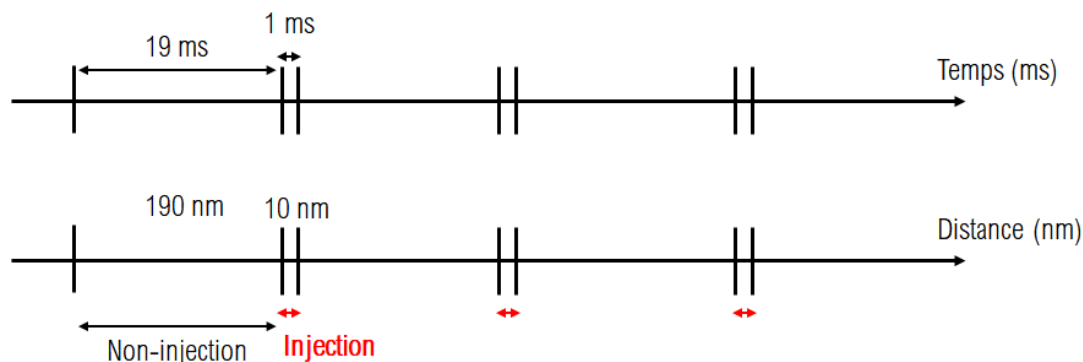


FIGURE 3.7 : Correspondance entre les paramètres expérimentaux "classiques" d'impulsions d'une durée de 1 ms avec une vitesse de déplacement de la pointe de $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et la distance qui sépare les points d'injection (en nm).

La correspondance entre vitesse de déplacement de la pointe et la distance entre les points d'injection est représentée en Figure 3.7. Les différents points d'injection sont donc séparés d'une distance de 190 nm dans ces conditions expérimentales.

Une fois les charges injectées dans le substrat, $30 \mu\text{L}$ d'une suspension éthanolique de nanodisques d'argent est déposée à la surface du substrat et laissée au repos pendant 30 secondes. L'emploi d'un solvant ayant une constante diélectrique plus faible que l'eau est nécessaire de manière à intensifier les effets électrostatiques, d'où le choix d'une solution éthanolique de nanodisques d'argent.

Cette étape est suivie d'un rinçage à l'eau ultrapure par immersion pendant 30 secondes, puis d'un séchage sous flux de gaz inerte (N_2). Le rinçage permet de faciliter la désorption des nanoparticules adsorbées de manière non sélective sur les zones non chargées. L'adsorption de particules en dehors des motifs chargés peut être liée à une affinité chimique avec le PMMA par exemple ou bien l'action de forces de Van der Waals pour les particules les plus proches de la surface. Le choix du solvant de rinçage est donc déterminant. Enfin, un séchage sous flux d'azote permet d'éliminer toute trace de solvant en surface.

Dans le cadre de cette étude, le microscope à force atomique (AFM) est utilisé à la fois pour l'injection de charges dans les couches de PMMA et pour l'observation topographique

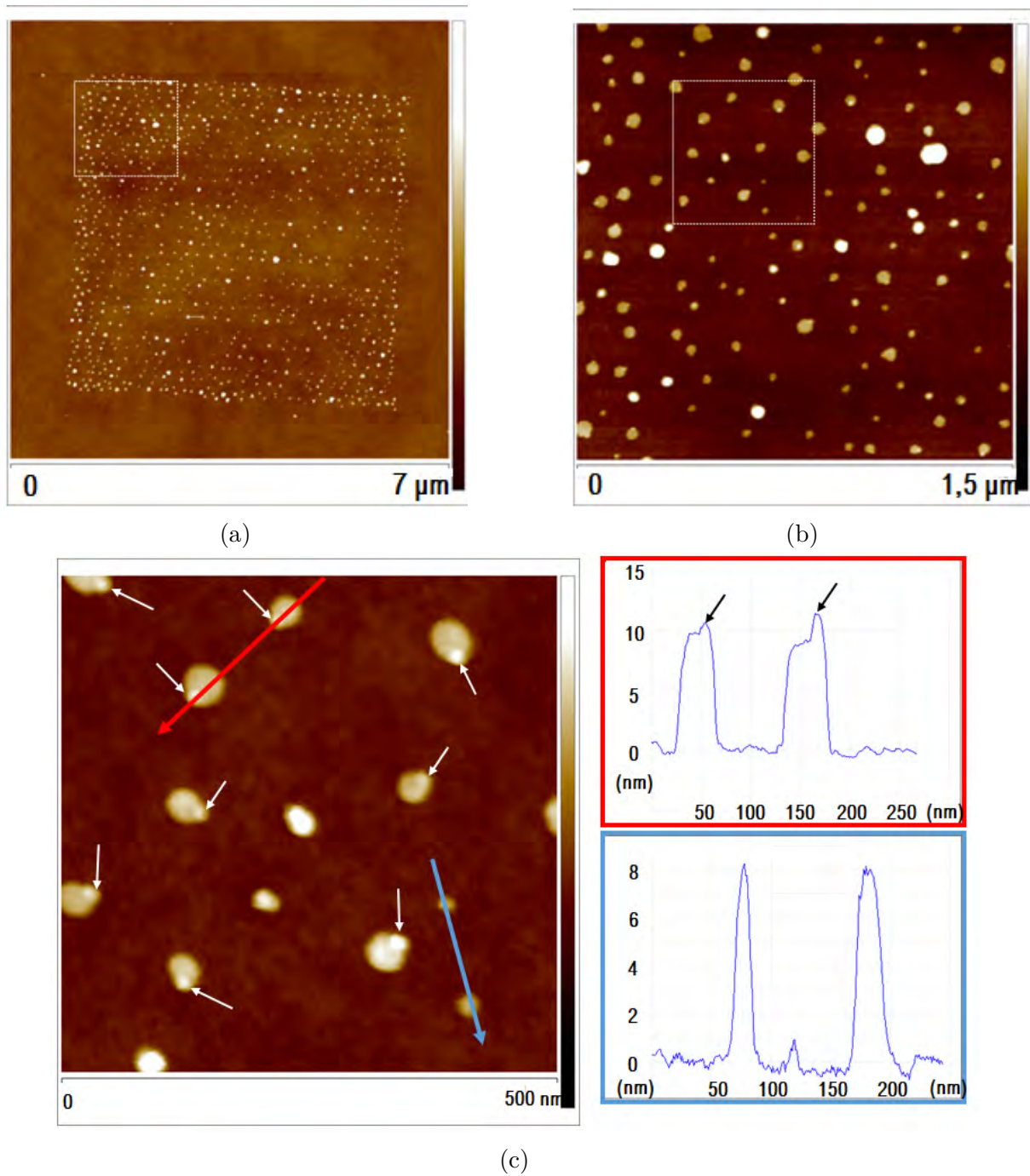


FIGURE 3.8 : Images topographiques par AFM des assemblages réalisés de nanodisques d'argent sur un substrat de PMMA structuré par nanoxérographie à différents grossissements ainsi que deux profils d'épaisseur.

finale des nanoparticules assemblées électrostatiquement sur les zones chargées du PMMA. La Figure 3.8 présente les images topographiques obtenues par AFM après assemblages des nanodisques d'argent sur la surface de PMMA. Les nanodisques sont localisés de manière sélective sur le motif carré. Les limites du motif sont bien définies. Les nanodisques sont

répartis de manière uniforme avec des distances inter-particules situées entre 150 et 200 μm , ce qui est cohérent avec la distance entre les points d'injection (voir Figure 3.7).

Sur l'image topographique de plus fort grossissement, il peut être observé que les nanoparticules sont en fait souvent présentes sous forme de paires, constituées d'un nanodisque et d'une particule de plus petite taille placée sur un des bords du nanodisque, mise en évidence par une flèche. La présence de ces petites particules est confirmée par le profil de déplacement en z . Rappelons que l'AFM permet d'obtenir des résolutions en z de l'ordre de l'Å mais que la résolution latérale en revanche n'est pas aussi précise du fait de la géométrie du sommet de la pointe ou apex. Les profils d'épaisseurs indiquent une première hauteur de 8 nm puis un décalage de 2-3 nm supplémentaire au niveau de la position supposée de la particule "satellite". Ces dernières sont vraisemblablement des nanoparticules n'ayant pas bénéficié de l'étape de croissance lors de la synthèse.

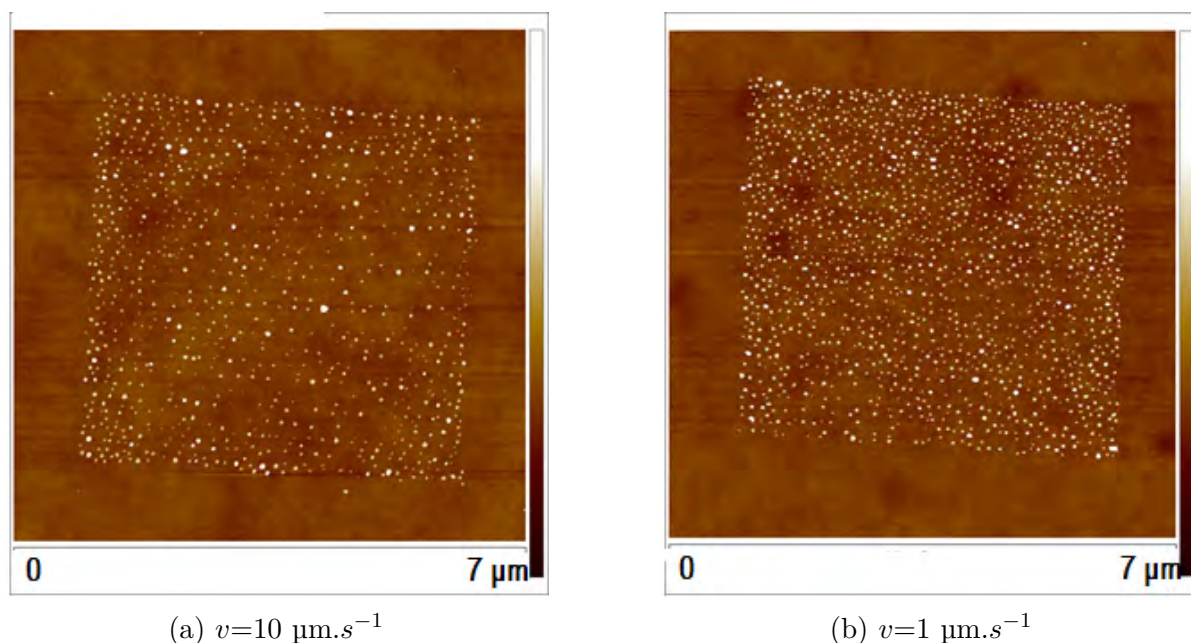


FIGURE 3.9 : Images topographiques AFM d'assemblages dirigés de nanodisques d'argent sur des surfaces de PMMA avec des vitesses de déplacement de la pointe variables.

La densité en particules étant faible, un des objectifs serait de pouvoir l'améliorer et de créer des points de contact entre les particules. Pour cela, il est possible de faire varier la vitesse de déplacement de la pointe AFM lors des impulsions de tension. La Figure 3.9 présente les images topographiques des assemblages de nanodisques d'argent réalisés avec des vitesses de déplacement de la pointe AFM de $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La fréquence est conservée à l'identique. En Figure 3.9a), la distance inter-particule pour une vitesse de déplacement de la pointe de $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ coïncide avec la distance entre les différents points d'injection (190 nm). Lorsque la vitesse est réduite ($1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), la distance entre

les points d'injection diminue à 19 nm. Cette valeur est proche de celle du diamètre des nanodisques, ce qui devrait induire un dépôt dense. La Figure 3.9b) montre cependant des nanodisques toujours bien espacés les uns des autres. Le recouvrement de la surface est supérieur à celui obtenu pour une vitesse de déplacement de $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, mais ne permet pas d'obtenir un assemblage dense. Ceci est vraisemblablement dû à des répulsions entre les nanodisques, qui s'opposent à l'assemblage. Ces répulsions peuvent être électrostatiques ou stériques, dues à la présence de PVP.

En conclusion, la nanoxérographie permet d'assembler les nanodisques d'argent sur un substrat texturé de manière dirigée mais peu dense. Le choix des conditions expérimentales a permis un assemblage sélectif sur les zones chargées. Des forces de répulsion sont présentes entre les nanodisques d'argent, empêchant la réalisation d'un dépôt dense en faisant uniquement varier la distance entre les points d'injection. Cette méthode d'assemblage est précise mais son application se résume à de petites surfaces. Une alternative permettant de structurer les substrats sur de grandes surfaces est l'impression par micro-contact électrique.

3.2.2 L'impression par micro-contact électrique

L'assemblage par *electric micro-contact printing* (e- μ CP) a été développé afin de pallier aux inconvénients de la nanoxérographie. Par la méthode présentée dans cette étude, le timbre flexible est utilisé pour "imprimer" des charges à la surface de l'électret en suivant le même mécanisme que précédemment.

Le protocole est similaire à celui de la nanoxérographie, seule l'injection des charges est différente. Un timbre en copolymère cyclo-oléfine (COC) métallisé à l'or a été utilisé dans cette étude [227]. Une fois mis en contact avec le substrat grâce à un CNI (*Compact NanoImprint tool*) de chez NILT, adapté pour des contacts électriques, un générateur extérieur permet de polariser toute la surface du timbre.

La pression appliquée est de 4 bars pendant 1 minute avec une injection de 50 V en continu pendant 45 secondes. La force de contact entre le timbre et le substrat doit être optimisée afin d'assurer un contact homogène sur toute la surface du substrat tout en évitant de détériorer la surface du timbre. Le timbre peut être réutilisé mais l'usure du matériau va impacter la qualité de l'impression des motifs sur le long terme. L'assemblage des nanodisques d'argent est ensuite réalisé de la même manière que pour la nanoxérographie avec les étapes d'immersion, de rinçage et de séchage.

La Figure 3.10 présente les images topographiques obtenues par AFM à différents grossissements d'un assemblage de nanodisques d'argent par *electric micro-contact printing*.

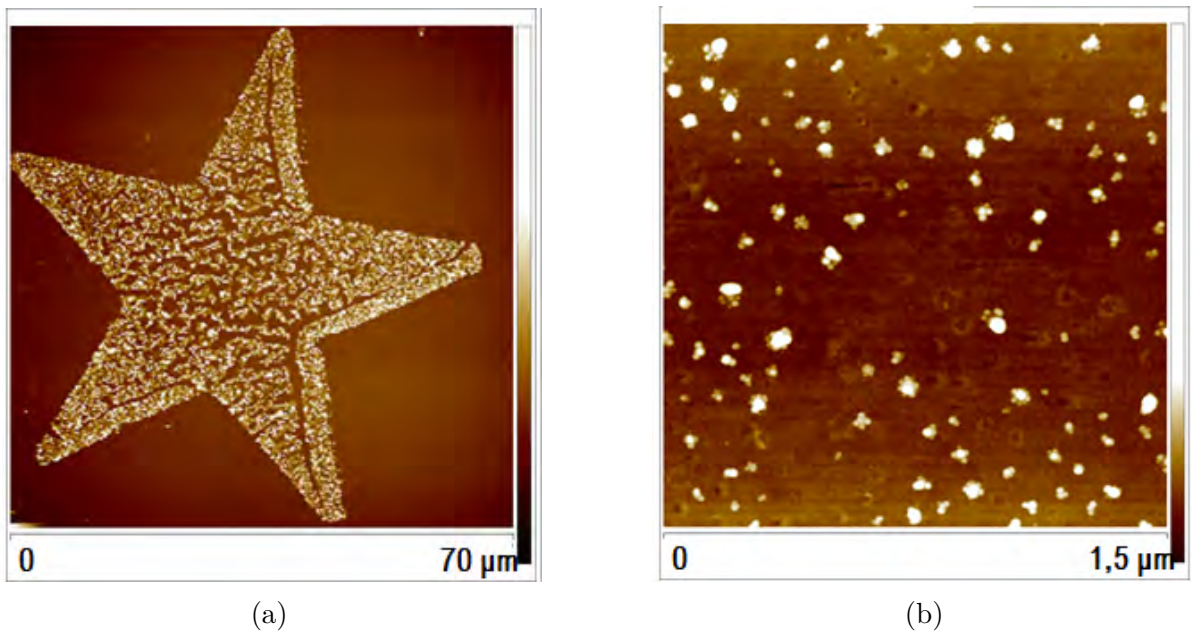


FIGURE 3.10 : Images topographiques AFM d'un assemblage dirigé de nanodisques d'argent sur une surface de PMMA par *micro-contact printing* à différents grossissements.

La taille du motif est bien supérieure à celle obtenue par nanoxérographie : de l'ordre de 70 μm d'une branche de l'étoile à l'autre, contre un motif carré de 5 μm de côté. A échelle équivalente cependant, la densité de particules est assez similaire : les nanoparticules sont réparties de manière non uniforme sous forme de petits agrégats de 4-5 nanoparticules, éloignés les uns de autres d'environ 200nm (Figure 3.10b). Les assemblages ne sont pas denses mais sont sous forme d'agrégats.

La Figure 3.11 présente des assemblages de nanodisques d'argent suivant différents motifs, observés en microscopie en champ clair et champ sombre. Les motifs sont davantage contrastés en champ sombre. Des points lumineux peuvent être observés en dehors des zones chargées en champ sombre mais peuvent être simplement liés à l'interaction de la lumière avec le PMMA recouvrant le substrat. La sélectivité de l'assemblage peut donc être confirmée. La Figure 3.11b) montre des assemblages sur un motif à largeur variable et la sélectivité est toujours confirmée pour des valeurs de 5 μm. La Figure 3.11c) montre qu'il est également possible de réaliser des géométries plus complexes, avec des contours fins, sans perdre en sélectivité. Enfin la Figure 3.11d) présente des motifs simples mais périodiques pouvant être utilisés dans l'application visée, à savoir la détection par effet SERS.

En conclusion, l'*electric micro-contact printing* permet donc de réaliser des assemblages de nanodisques d'argent dans des zones spécifiques selon une grande variété de

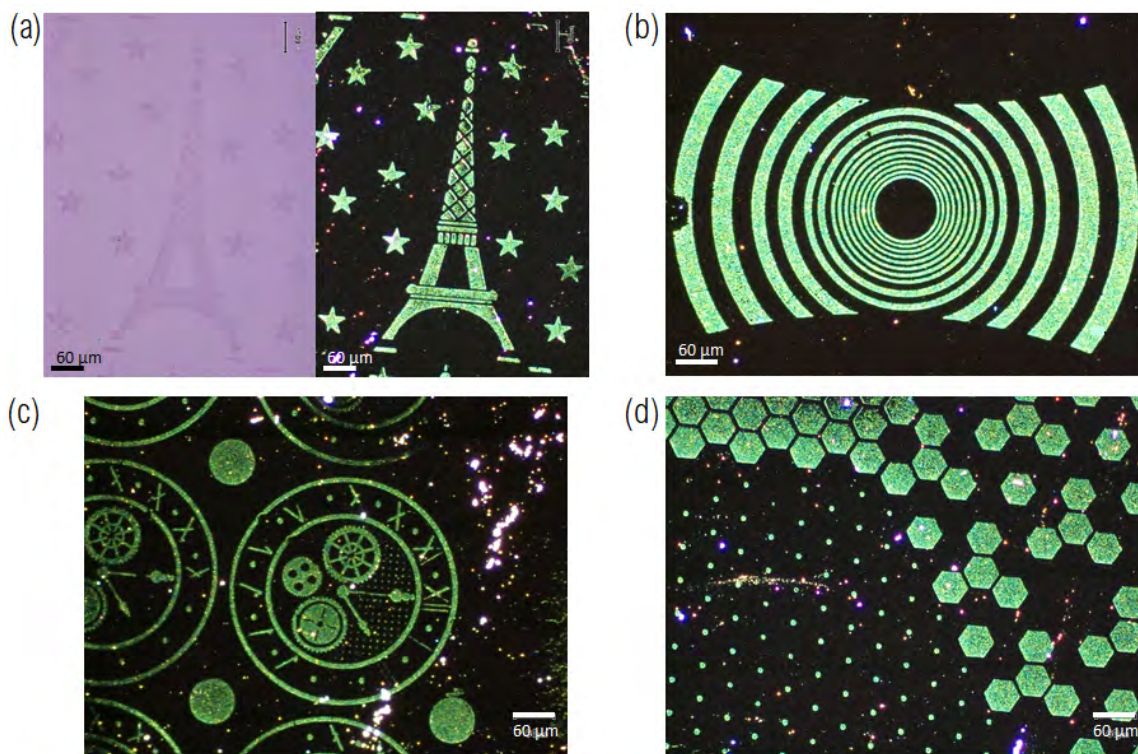


FIGURE 3.11 : Images microscopiques d'assemblages de nanodisques d'argent par *micro-contact printing* selon différents motifs : (a) motif Tour Eiffel en champ clair et champ sombre, (b) cercles et arcs de cercles concentriques d'épaisseurs variable, (c) motif d'horloge, (d) motifs de points et d'hexagones. La barre d'échelle est de $60\mu\text{m}$ sur toutes les images.

motifs. Ceux-ci peuvent être de dimensions et de formes très diversifiées. Les nanodisques sont présents sous forme de petits agrégats dispersés et répartis de manière uniforme sur chacun des motifs. La répartition des agrégats est similaire à celle obtenue pour les nanodisques dans les assemblages réalisés en nanoxérographie : le dépôt est peu dense, mais les agrégats peuvent bénéficier de quelques points chauds bénéfiques au SERS.

3.3 Conclusion sur les assemblages dirigés

Afin de pouvoir faire varier la position des résonances plasmon, plusieurs méthodes peuvent être utilisées. Des assemblages de nanoparticules peuvent être réalisés en solution mais également sur des substrats. Ce type d'assemblage sur substrat permet de nombreuses applications, notamment en terme de films conducteurs ou de détection de molécules par effet de diffusion Raman exaltée (SERS).

Classiquement, les nanoparticules sont assemblées par séchage pour ces applications. Dans l'espoir de pouvoir assembler différentes nanoparticules sur des zones distinctes sous forme de "patches" sur un même substrat, nous avons souhaité tester des méthodes

originales d'assemblage dirigé électrostatiquement.

Les méthodes d'assemblages développées par l'équipe Nanotech du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets (LPCNO) ont pu être utilisées dans cette étude afin de déposer les nanodisques d'argent synthétisés de manière localisée sur des substrats. Les deux méthodes choisies permettent de diriger l'adsorption via la présence de motifs de charge opposée à celle des nanodisques.

L'assemblage par nanoxérographie de nanodisques d'argent permet de réaliser un dépôt uniforme dans les "patches" et sélectif à la surface du substrat. Les nanodisques sont bien dispersés, ce qui permet également de réaliser des caractérisations supplémentaires sur leur morphologie et leurs dimensions. Les assemblages sont dirigés par les forces électrostatiques car les nanodisques d'argent sont chargés. Certains paramètres expérimentaux comme la vitesse de déplacement de la pointe AFM, la charge ou le type de solvant utilisé lors de l'étape de rinçage sont déterminants afin d'assurer un assemblage sélectif. Cette méthode ne permet cependant pas de réaliser des dépôts de forte densité de recouvrement en jouant uniquement sur ces paramètres. Une fonctionnalisation de surface des nanodisques pourrait être envisagée afin d'augmenter la charge de surface, mais avec l'inconvénient majeur de potentiellement augmenter la répulsion entre les disques.

L'assemblage par *electric micro-contact printing* permet de réaliser des dépôts sélectifs également, mais sur des surfaces plus importantes et avec des géométries plus variées. La différence majeure réside dans la méthode d'injection des charges à la surface, qui se fait cette fois de manière parallèle. Les forces dirigeant le dépôt sont similaires. Les assemblages peuvent être réalisés sur des surfaces plus importantes grâce à cette méthode, mais l'impression des charges est cependant moins précise qu'avec la nanoxérographie. De plus, celle-ci est dépendante du bon contact entre le substrat et le timbre ainsi que de l'usure de ce dernier. Les nanodisques assemblés sont présents sous forme d'agrégats de 4-5 objets, éloignés les uns des autres. Cette agrégation peut cependant être intéressante dans le cas de certaines applications comme la détection de molécule (SERS) car elle introduit des points chauds.

Pour conclure, les deux assemblages électrostatiques permettent la réalisation de dépôts uniformes et localisés, mais de faible densité en particules. Ces assemblages peuvent être utilisés dans le cadre d'applications faisant intervenir les propriétés associées aux nanoparticules métalliques et tirant parti de leur organisation sur des surfaces. Nous avons choisi de tester l'effet d'exaltation du signal Raman (SERS) sur les assemblages réalisés par *electric micro-contact printing*, qui permettent la formation de petits agrégats probablement bénéfiques au SERS, ainsi que la création de "patches" plus grands de manière à faciliter l'étude sur microscope Raman.

Dans la suite de ce chapitre, nous étudierons vers la détection de molécules par effet SERS en détaillant davantage ce phénomène, puis nous testerons l'efficacité des assemblages de nanodisques d'argent par *electric micro-contact printing* en les comparant à des assemblages par séchage.

3.4 La diffusion Raman exaltée de surface (SERS)

Comme évoqué précédemment, des surfaces métalliques peuvent produire un effet d'exaltation du signal Raman de par leur nature. L'effet SERS peut être présent sur des nanoparticules métalliques en solution ou déposées sur un substrat. L'avantage de l'assemblage sur substrat est de pouvoir organiser les particules à grande échelle, agrégées ou non selon les techniques de dépôt évoquées précédemment. En réalisant des assemblages de nanoparticules anisotropes, une modification du champ électromagnétique local et global est attendue, ce qui peut induire des réponses différentes. L'effet SERS est expliqué plus en détail dans cette partie, ainsi que l'influence des différents paramètres. Les critères du choix de la molécule cible seront également développés. Enfin, les mesures expérimentales seront présentées.

Tout d'abord, il est important de définir ce qu'est le phénomène de diffusion Raman et comment il est utilisé en spectroscopie pour caractériser des molécules. Ensuite, les différentes contributions possibles à l'exaltation du signal Raman diffusé seront discutées.

3.4.1 La spectroscopie Raman comme méthode de caractérisation structurale

Lorsqu'une molécule est soumise à un champ électromagnétique, le champ est majoritairement transmis ou réfléchi mais une petite fraction est également diffusée. Sous l'action d'un photon, trois types de désexcitation sont possibles :

- Retour au niveau d'énergie initial via l'émission d'un photon de même longueur d'onde (diffusion élastique) : il s'agit de la diffusion Rayleigh
- Retour au niveau d'énergie initial via l'émission d'un photon d'une longueur d'onde différente (diffusion inélastique) : il s'agit de la diffusion Raman

Si émission d'un photon de plus basse énergie : diffusion Stokes

Si émission d'un photon de plus haute énergie : diffusion Anti-Stokes

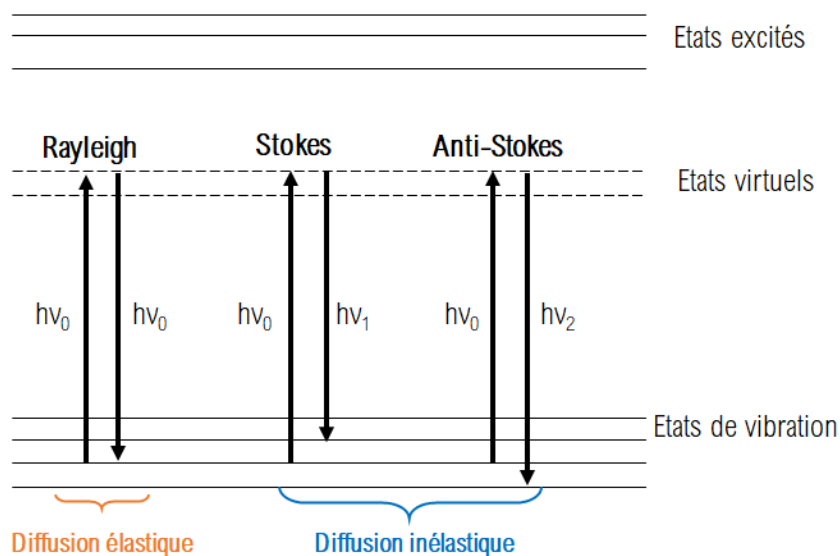


FIGURE 3.12 : Schéma de l'excitation et des différents modes de désexcitation dans le cadre de la diffusion Rayleigh, Raman Stokes et Raman Anti-Stokes.

La plupart des photons sont diffusés élastiquement mais une faible portion est diffusée de manière inélastique. Il s'agit là de l'inconvénient majeur de la spectroscopie Raman conventionnelle.

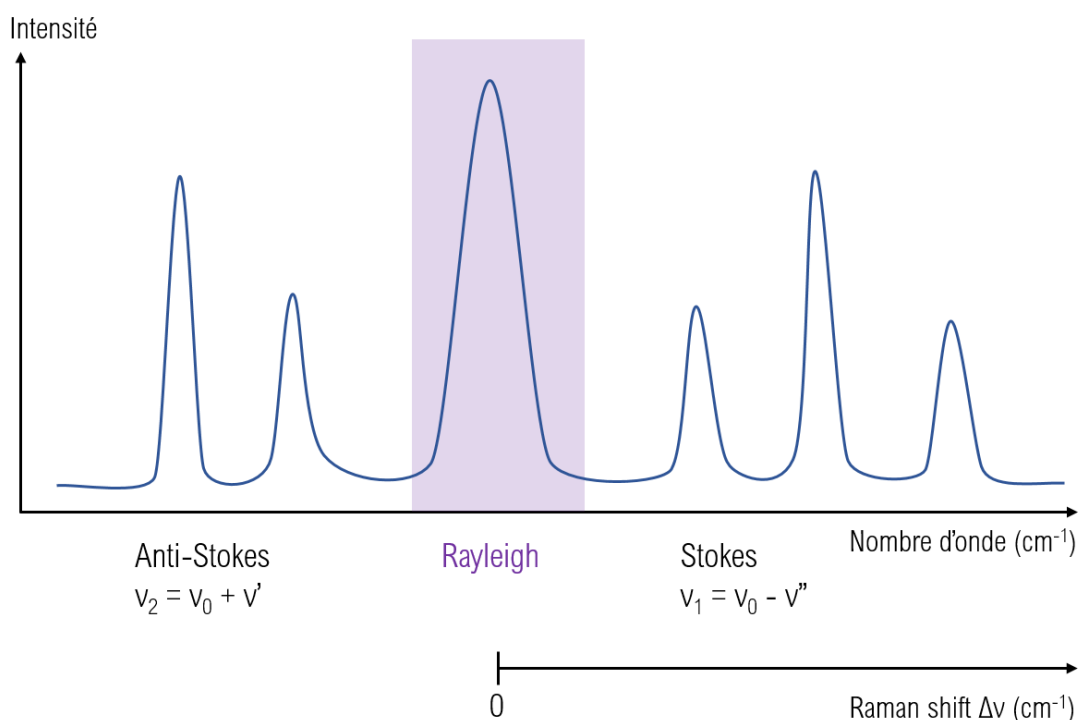


FIGURE 3.13 : Représentation schématique d'un spectre Raman.

Le spectre Raman obtenu lors de la mesure représente l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la différence de fréquence entre le photon incident et diffusé. Le décalage

en nombre d'onde dépend des différentes liaisons au sein de la molécule, indépendamment de la longueur d'onde incidente. Chaque spectre est unique et caractéristique d'une molécule. C'est pourquoi cette méthode d'analyse, non destructive, est souvent utilisée en complément de la spectroscopie infra-rouge, dont les règles de sélection sont différentes, dans le cadre de la caractérisation de molécules connues ou non. Le principal inconvénient étant la faible intensité du signal, comme évoqué précédemment, de nombreuses études ont cherché un moyen d'y remédier.

3.4.2 Les différentes origines de l'effet SERS

En 1974, Fleischmann et al. mettent en évidence une augmentation nette de l'intensité Raman diffusée après une mise au contact de l'échantillon avec une surface métallique nanostructurée ou ayant une certaine rugosité. L'effet mesuré peut atteindre un facteur 10^6 en comparaison avec des surfaces planes [228, 229].

Cette première observation a été suivie de nombreuses études expérimentales et théoriques afin de connaître l'origine de ces phénomènes d'exaltation. Ceux-ci peuvent varier en fonction de certains paramètres comme l'affinité chimique de l'espèce sondée avec le substrat ou la longueur d'onde d'excitation.

Les origines chimiques : L'origine chimique de l'exaltation Raman est la contribution la plus difficilement mesurable. Trois contributions possibles sont détaillées dans les travaux de Morton et al. [230] et sont résumées ci-après.

Si la longueur d'onde incidente est proche de celle d'une transition électronique de la molécule, le signal Raman est exalté. Cet effet est appelé résonance ou pré-résonance Raman (RRS pour *resonant Raman scattering*), et est représenté en Figure 3.14. Cette exaltation peut atteindre un facteur de 10^6 dans certains systèmes [231]. S'il ne s'agit pas directement d'un phénomène de surface, celui-ci est susceptible d'être influencé par la proximité de la surface métallique.

Le transfert de charges est un mécanisme assez similaire à celui de la résonance Raman et résulte de l'interaction entre les fonctions d'onde de la molécule et du métal. La Figure 3.15 représente schématiquement ce mécanisme. Si la molécule est suffisamment proche du métal, le niveau de Fermi E_F de celui-ci va avoir tendance à descendre entre le niveau de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et celui de la plus basse orbitale moléculaire vacante (LUMO) de la molécule. Le transfert de charges est rendu possible dans les deux sens (HOMO vers E_F et E_F vers LUMO). Ce mécanisme peut intervenir lorsque la molécule est liée au métal par liaison covalente ou électrostatique par exemple. C'est l'apparition de nouveaux états électroniques liés à l'interaction

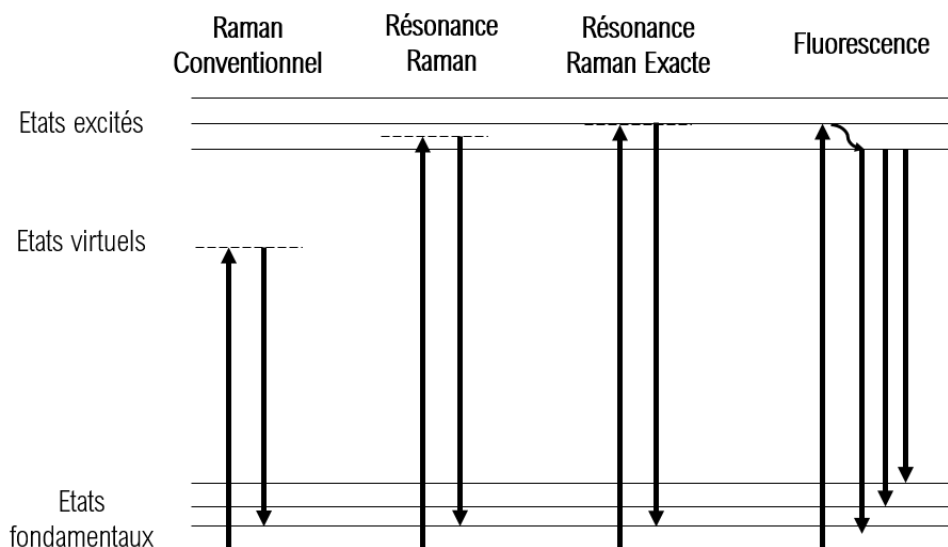


FIGURE 3.14 : Schéma de l'excitation et la désexcitation dans le cas de la diffusion Raman, avec ou sans résonance, en comparaison avec le phénomène de fluorescence.

molécule-métal qui permet l'exaltation du signal Raman. Lombardi et al. ont obtenu des facteurs d'exaltation de l'ordre de grandeur de ceux obtenus en résonance Raman [232].

La chimisorption de la molécule sondée sur les atomes ou agrégats métalliques peut induire une contribution. Il s'agit d'un effet à très courte portée qui n'affecte que la première couche moléculaire. Il est à l'origine d'effets SERS sur des surfaces métalliques planes ayant des effets électromagnétiques plus faibles [233] ainsi que sur des métaux non-plasmoniques [234]. C'est la contribution la plus faible de l'effet SERS.

Les origines électromagnétiques : Les effets électromagnétiques constituent la plus grande contribution à l'exaltation du signal et sont liées à la géométrie des particules, leur nature ainsi que l'organisation de celles-ci entre elles.

La première contribution est liée à la géométrie, notamment l'effet d'antenne ou *lightening rod effect* utilisée en microscopie champ proche. La condition est la présence sur le substrat de points singuliers ou protubérances pouvant être assimilés à des pointes métalliques [235]. Le champ électromagnétique incident va venir perturber le nuage électronique de manière à créer une accumulation de charges très localisées et créer un moment dipolaire. Cette accumulation de charges se situe dans les zones de fortes courbures donc les protubérances et les interstices. Ces effets sont particulièrement importants sur certaines géométries de nanoparticules non sphériques comme les prismes [236, 51], les bâtonnets [237, 238, 51, 239], les étoiles [239]. De ce phénomène découle également une technique d'exaltation de la diffusion Raman appelée *Tip-Enhanced Raman Scattering* (TERS) uti-

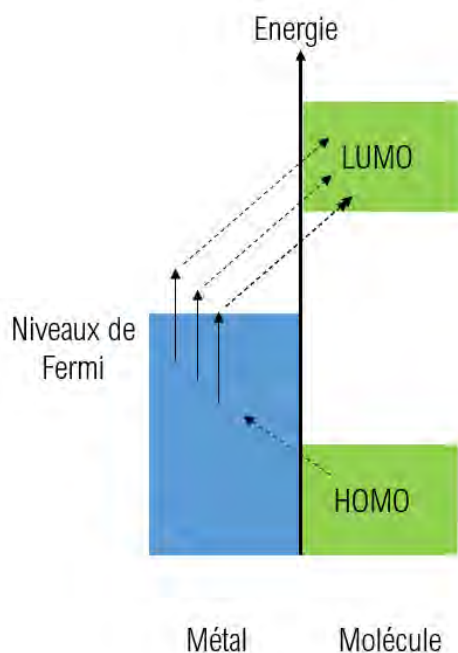


FIGURE 3.15 : Schéma du mécanisme de transfert de charge entre un métal et les orbitales HOMO et LUMO d'une molécule adsorbée.

lisant une pointe AFM métallisée comme substrat de détection [240, 235] et permettant d'atteindre des facteurs d'exaltation de l'ordre de 10^9 - 10^{10} [231].

Une autre contribution importante de l'exaltation du signal est celle faisant intervenir l'excitation des plasmons de surface. Tout comme les vibrations moléculaires, les modes plasmoniques peuvent être excités par l'adsorption d'un rayonnement à la longueur d'onde adéquate. Leur excitation induit un champ électromagnétique local très intense dont l'amplitude décroît perpendiculairement à la surface sur une centaine de nanomètre. Ce plasmon de surface peut créer un transfert d'énergie vers les molécules adsorbées. L'intensité de ce champ électromagnétique et sa portée sont fortement dépendants de la taille et de la géométrie de la surface ou de la particule.

Si l'on considère deux sphères proches de quelques nanomètres, le champ électromagnétique est bien supérieur à celui d'une particule isolée, comme démontré par Le Ru et al. [130, 131] et Hao et Schatz [51]. Cet effet de couplage influence directement le spectre d'excitation par la création d'une nouvelle bande de résonance plasmon due au couplage. Plus les particules sont proches, meilleur est le couplage entre les modes plasmons de chaque sphère et meilleure est l'exaltation [129]. Ces zones inter-particules sont appelées des points chauds (ou *hot spots*) et permettent une exaltation majeure du signal pour atteindre des facteurs de l'ordre de 10^5 - 10^6 [231].

Une des solutions, afin de pouvoir optimiser ces effets de couplage, est donc de réaliser des agrégats de nanoparticules ou des assemblages denses. En effet, l'activité SERS serait alors importante due à la présence de nombreuses jonctions et interstices entre les particules [241, 242]. L'organisation générale des nanoparticules (fractale ou aléatoire) va avoir un impact majeur sur la localisation et l'intensité du champ électromagnétique. Dans la pratique, il arrive souvent que la distribution de l'exaltation soit inhomogène car le substrat contient généralement un faible nombre de zones actives SERS et de larges zones avec une exaltation modérée.

Dans le cadre de notre étude, nous disposons de nanoparticules d'argent anisotropes déposées de manière sélective sur des substrats. Un bon substrat SERS peut être décrit comme étant un substrat permettant d'obtenir un signal fort et uniforme sur la surface analysée. Selon la méthode d'assemblage utilisée, les objets peuvent être agrégés ou non. De plus, des effets d'exaltation liés à la géométrie peuvent être espérés, même s'il n'y a pas de points chauds. Les assemblages sur substrat réalisés précédemment sont donc de bons candidats pour des applications SERS. Le choix de la molécule sonde est cependant important afin de tester les substrats réalisés.

3.4.3 Le choix de la molécule sonde

Si la spectroscopie Raman peut être utilisée sur une large variété de molécules, certaines présentent des caractéristiques favorables à leur utilisation en tant que molécule sonde pour le SERS. Les propriétés intrinsèques ainsi que l'interaction entre le métal et la molécule sont les principaux points à prendre en compte [231].

La puissance du signal P_{SERS} varie fortement selon la molécule étudiée et la longueur d'onde utilisée. Cette puissance est dépendante du nombre de molécules, de l'intensité du laser et de la section efficace d'absorption σ_{abs} [243].

La section efficace d'absorption σ_{abs} d'une molécule correspond à la surface efficace d'un faisceau homogène incident dont la molécule va pouvoir absorber tous les photons. Elle s'exprime en m^2 ou plus communément en cm^2 et peut être décrite par l'équation suivante :

$$P = \sigma_{abs} \cdot S_{inc} \quad (3.1)$$

avec P la puissance exprimée en Watts, qui est proportionnelle au nombre de photons par unité de temps, et S_{inc} la densité de puissance incidente, exprimée en W/m^2 . Une représentation schématique est présentée en Figure 3.16. La section efficace d'absorption σ_{abs} est définie pour une molécule unique, même si dans la plupart des expériences plusieurs molécules sont impliquées. Celle-ci est particulièrement élevée pour les colorants, dont les

exemples les plus courants sont le cristal violet (CV), la rhodamine 6G (R6G) et le vert de malachite (MG).

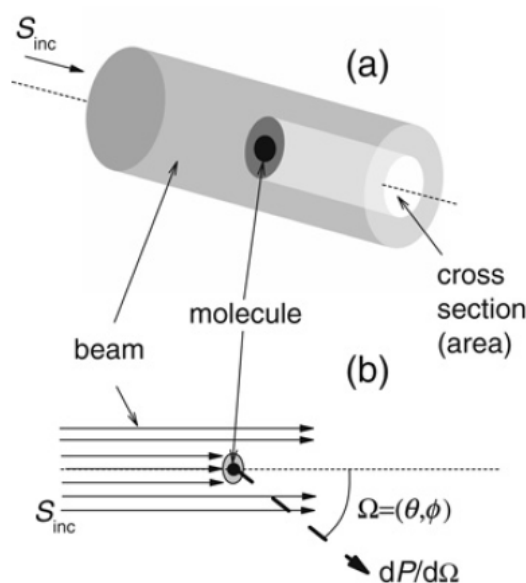


FIGURE 3.16 : a) Schéma représentatif du concept de *cross-section* comme étant une surface issue du faisceau incident, d'après Le Ru et Etchegoin [231] ; b) représentation de la puissance relative diffusée.

La diffusion Raman est également dépendante de la longueur d'onde du laser utilisée. La puissance du signal est particulièrement intense pour des molécules dont les énergies électroniques sont proches de l'énergie d'excitation du laser. C'est le cas pour les molécules faisant partie de la catégorie des colorants. Cela permet d'entrer dans des conditions de résonance Raman (RRS) et donc d'exalter le signal final (voir la Figure 3.14), ce qui en fait des molécules de choix pour de nombreuses études [244].

De plus, l'adsorption de la molécule sur le métal est importante afin d'être utilisée comme sonde. La molécule peut être chimisorbée, c'est-à-dire qu'elle s'attache à la surface via une liaison covalente, ou bien physisorbée, c'est-à-dire que la molécule s'attache sans former de liaisons chimiques. Cette chimisorption peut permettre une exaltation d'origine chimique par transfert de charges par exemple [231].

Le métal utilisé est généralement de l'argent ou de l'or, aussi certaines molécules comme les thiols peuvent être utilisées pour tirer avantage de leur affinité avec ce type de surface comme pour la fonctionnalisation (voir Chapitre 2) [245, 246, 247, 248].

D'autres mécanismes d'interaction molécule-métal peuvent être envisagées comme des interactions électrostatiques. Il est alors difficile de détecter des molécules ayant une charge de même signe que celle du substrat. La surface métallique peut également être fonctionnalisée avec des certains antigènes afin d'adsorber des anti-corps spécifiques [249, 250, 251].

L'inconvénient majeur des colorants en SERS réside dans le fait qu'il s'agit de fluorophores. La fluorescence est un phénomène d'émission spontanée de photon. Les différentes étapes de ce phénomène sont résumées en Figure 3.17.

Elle met en jeu l'excitation d'un électron de son état fondamental S_0 à son état excité S_1 via l'absorption d'un photon d'énergie E_L issu d'un faisceau laser incident. L'électron relaxe ensuite au sein des sous-états vibrationnels de manière quasi-spontanée (temps inférieur à 10 ps) jusqu'à atteindre le plus bas du niveau S_1 [231]. Ensuite, une relaxation spontanée vers le niveau fondamental S_0 a lieu. Le photon émis à la suite de ce phénomène de fluorescence possède une énergie $E_{Diff} < E_L$.

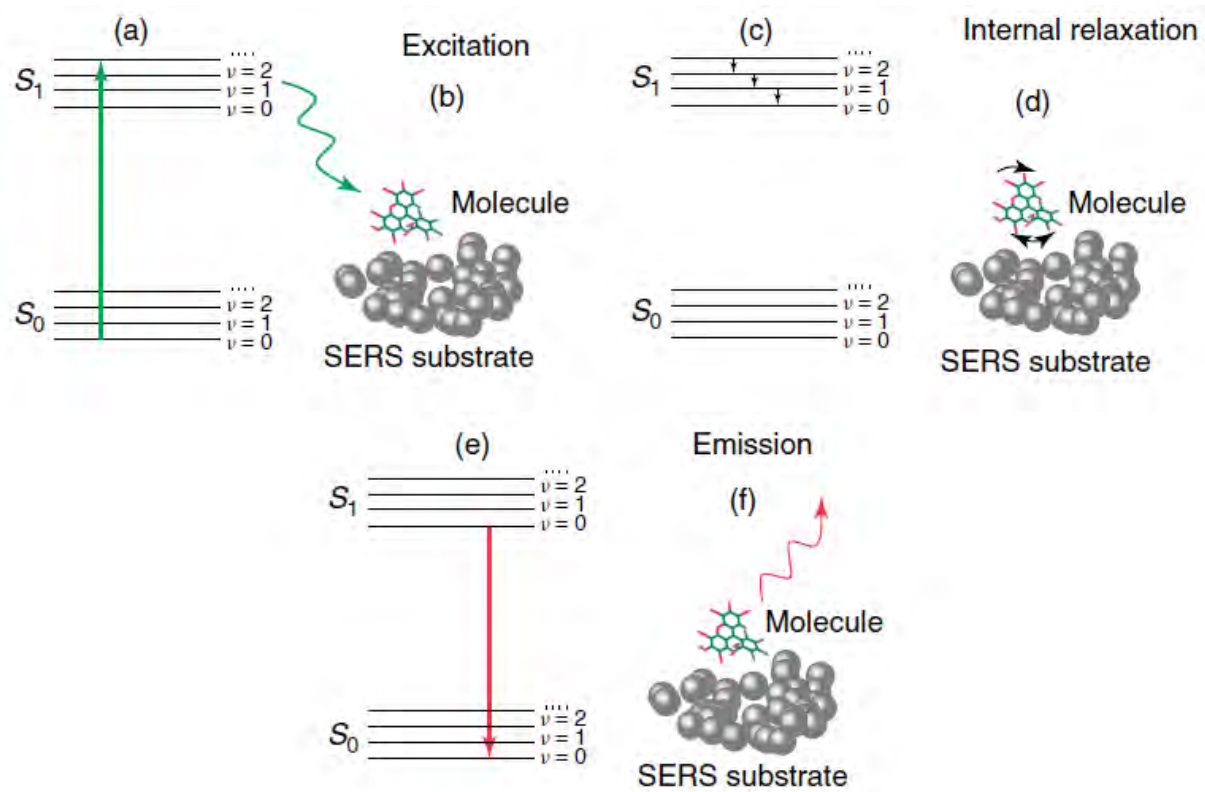


FIGURE 3.17 : Schéma représentatif du processus de fluorescence, d'après Etchegoin et Le Ru [252]. La fluorescence débute avec l'adsorption d'un photon (représenté en a et b). La molécule relaxe ensuite dans les différents sous-états vibrationnels (représenté en c et d). Après un certain temps (de l'ordre de la nanoseconde), la molécule relaxe ensuite jusqu'à l'état vibrationnel fondamental en émettant un photon (représenté en e et f).

Il s'agit donc un processus en deux étapes qui agit sur une échelle de temps de l'ordre de grandeur des phénomènes spontanés. Elle joue un rôle important dans le cadre des études de détection SERS. En effet, si la diffusion Raman est exaltée grâce à la présence d'une surface métallique, la fluorescence l'est également et rend la mesure des pics délicate. On parle alors de *Surface Enhanced Fluorescence* (SEF).

La section efficace d'absorption σ_{abs} permet de mesurer l'efficacité relative des différents mécanismes optiques. Une comparaison des sections efficaces en Raman σ_{abs}^R et en fluorescence σ_{abs}^{Fluo} peut être réalisée pour une même molécule. Celle-ci permet d'établir le nombre de photons utilisés dans chacun des mécanismes. La tendance générale veut que $\sigma_{abs}^R < \sigma_{abs}^{Fluo}$. Cependant, un phénomène d'extinction de la fluorescence, *quenching* en anglais, peut parfois intervenir.

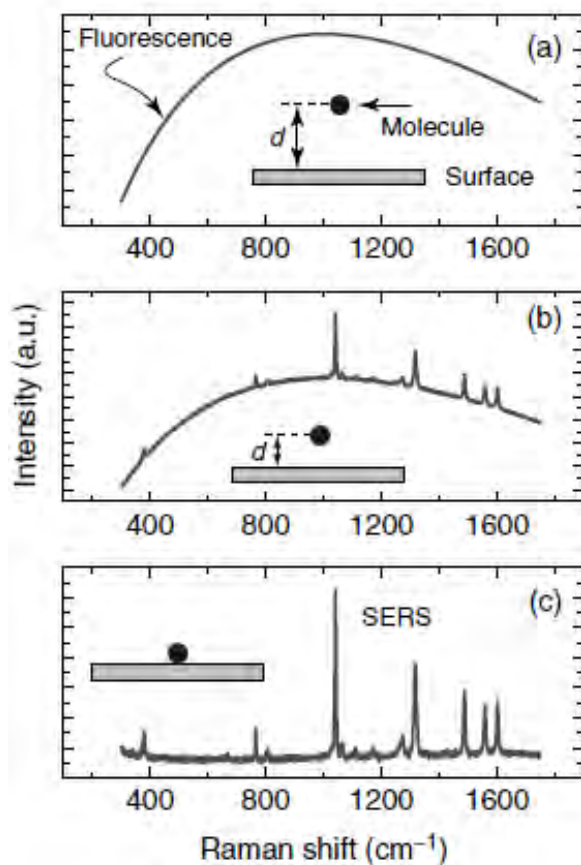


FIGURE 3.18 : Représentation schématique des intensités relatives SERS et de fluorescence pour une même molécule à différentes distances de la surface métallique, d'après Etchegoin et Le Ru [252] : a) la molécule se situe loin de la surface et la fluorescence domine ; b) la molécule s'approche de la surface ($d \sim 10\text{nm}$), l'effet SERS est exalté tandis que la fluorescence est éteinte partiellement ; c) la molécule est très proche de la surface ($d < 10\text{nm}$) et la fluorescence est complètement éteinte, révélant le spectre SERS avec son maximum d'efficacité.

La Figure 3.18 représente les différences d'exaltation des phénomènes de fluorescence et SERS en fonction de la distance d entre la molécule sonde et la surface SERS métallique. Lorsque la molécule se situe loin de la surface, le signal issu de la fluorescence est bien supérieur à celui du Raman et il domine.

Lorsque la distance entre la molécule et la surface métallique diminue, typiquement

pour $d \sim 10\text{nm}$, l'effet d'exaltation du signal Raman commence mais n'est pas suffisant pour compenser la différence d'intensité entre la fluorescence et le SERS. De plus, la fluorescence peut également être exaltée et dominer le spectre final.

En revanche, pour des distances plus faibles, $d < 10\text{nm}$, le phénomène d'extinction de la fluorescence débute et le signal Raman bénéficie d'une forte exaltation. Cela serait le cas pour une monocouche adsorbée sur une surface métallique.

La fluorescence peut être un inconvénient lorsque les molécules analysées sont éloignées de la surface ($> 10\text{ nm}$) et peut parasiter le signal, rendent les pics Raman difficilement identifiables. Cette fluorescence peut être limitée par l'utilisation d'un laser émettant dans le proche infra-rouge ou alors en réalisant l'analyse sur des substrats SERS dits 2D [231]. En effet, il est possible de réaliser des nano-structures métalliques sur des surfaces selon différentes méthodes (voir Section 3.1) et de les utiliser comme substrats SERS. Une goutte de la solution à analyser est déposée sur le substrat et séchée. Le séchage favorise le dépôt des molécules sous forme de monocouche si la concentration est suffisamment faible. La fluorescence est donc inhibée avec cette méthode d'analyse et n'est pas supposée avoir un impact significatif.

En prenant en compte les différents critères de sélection évoqués, notre choix s'est tourné vers deux molécules sondes : le cristal violet et l'acide 1,4-mercaptobenzoïque. La première est très couramment utilisée pour les applications SERS [253, 244, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260]. Elle fait partie de la catégorie des colorants qui sont utilisés classiquement afin d'obtenir des signaux SERS intéressants : en effet, cette catégorie de molécule présente des sections efficaces d'absorption supérieures à celles de plus petites molécules comme certains thiols. Si la fluorescence peut être un enjeu pour une étude en solution, celle-ci a un faible impact dans le cas d'une détection après séchage : le phénomène d'extinction au voisinage de la proche surface permettant d'obtenir un spectre SERS optimal.

La seconde molécule a été choisie pour son affinité avec les surfaces d'argent. De nombreux thiols ont été utilisés dans le cadre de la détection par effet SERS. L'affinité de celui-ci a déjà été étudiée dans le Chapitre 2 sur la fonctionnalisation des nanodisques d'argent. Dans l'éthanol, l'acide 1,4-mercaptobenzoïque se lie à la surface des nanodisques via une liaison covalente Ag-S. Cette affinité spécifique pourrait apporter une exaltation chimique en plus de l'exaltation électromagnétique et serait identifiable par la disparition des bandes caractéristiques de la liaison S-H.

3.5 Étude de la détection SERS pour les assemblages de nanodisques d'argent sur substrat

Différentes méthodes d'assemblages dirigés de nanodisques d'argent sur des substrats ont été évoqués. Ces assemblages font intervenir les forces électrostatiques afin de déposer les nanodisques sélectivement sur ces substrats. Ces assemblages sont utilisés ici afin de mettre en évidence l'effet SERS via la détection de molécules.

Nous nous sommes tournés vers les assemblages par *electric micro-contact printing* (e- μ CP). La surface est structurée sous forme de motifs chargés répétés grâce à l'application d'un timbre sur la surface du substrat. Une fois les zones chargées, les nanodisques sont dirigés électrostatiquement sur la surface. Cette méthode permet de déposer des nanoparticules sur des surfaces importantes, contrairement à la nanoxérographie, et des petits agrégats sont présents, formant ainsi des points chauds.

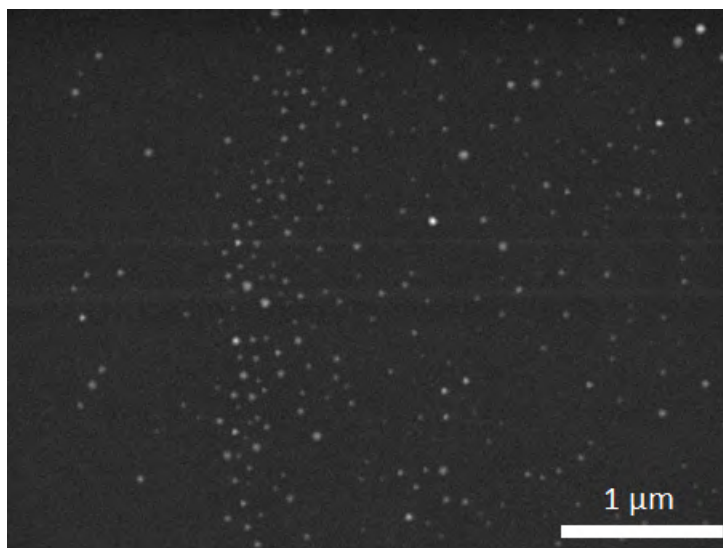


FIGURE 3.19 : Image MEB d'un assemblage de nanodisques d'argent par *micro-contact printing*.

Des images de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur un microscope JEOL 7800F entre 6 et 8 kV pour caractériser ces assemblages. Elles ont été réalisées directement sur les assemblages obtenus par *electric micro-contact printing*. La Figure 3.19 présente une image montrant des nanodisques d'argent sous forme de monocouche, séparés les uns des autres.

Afin de comparer l'exaltation du signal Raman en fonction de l'organisation des particules, un deuxième type d'assemblage sur substrat a été réalisé par simple dépôt d'une

goutte de 40 μ L d'une solution éthanolique de nanodisques d'argent sur le même substrat que celui utilisé en *electric micro-contact printing* mais non chargé. Cette goutte a séché à l'air libre, permettant aux nanodisques de s'organiser à la surface au cours du séchage [261].

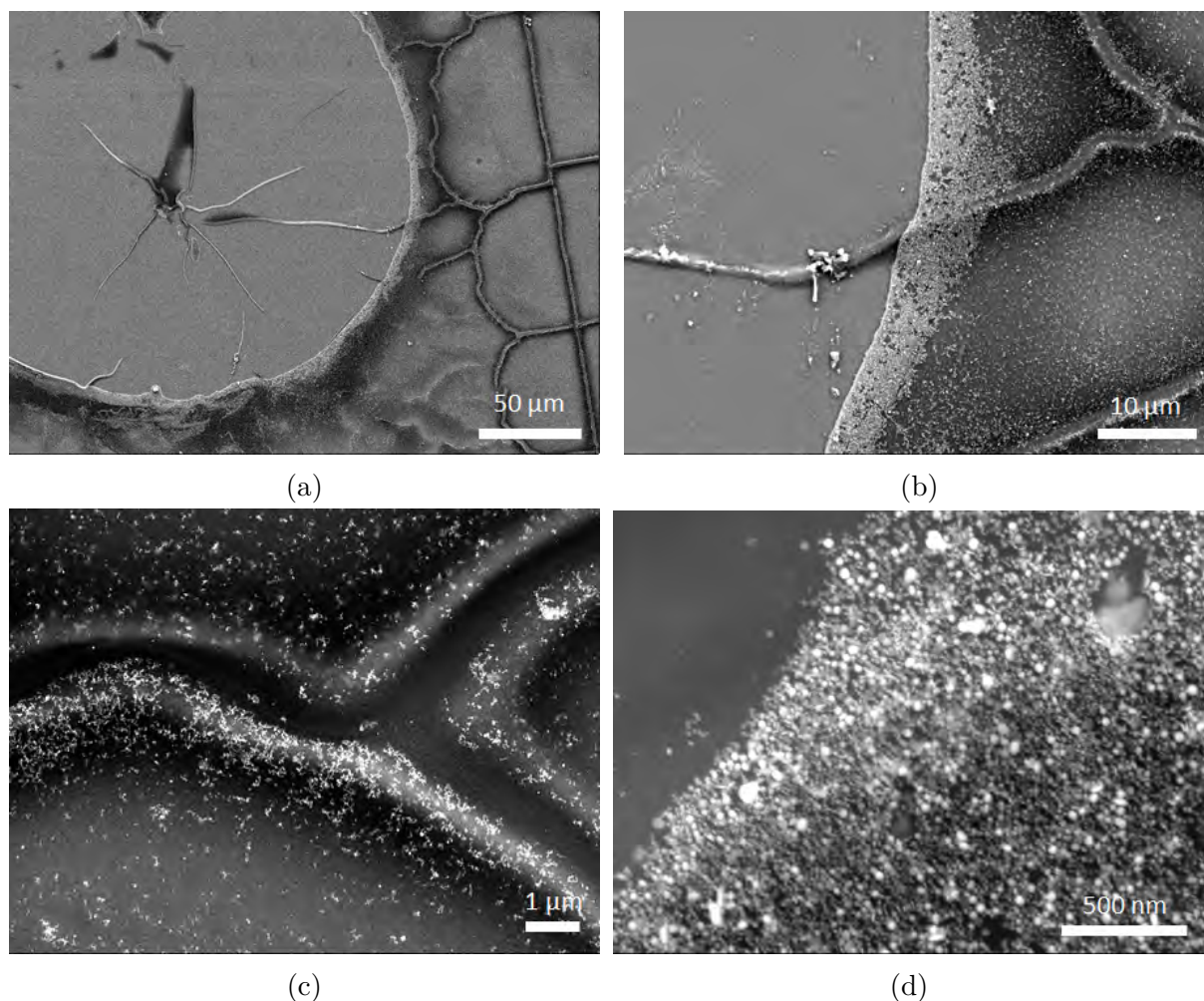


FIGURE 3.20 : Images MEB d'un assemblage de nanodisques d'argent par dépôt de goutte et séchage.

La Figure 3.20 présente des images de différentes zones d'un assemblage de nanodisques d'argent par dépôt de goutte. La Figure 3.20a est réalisée à faible grossissement numérique (x400) et permet de visualiser la morphologie globale du dépôt. Des plis et des fissures sans doute liés au séchage peuvent être observés à la surface du substrat. Des zones circulaires de substrat nu sans nanodisques sont présentes. La Figure 3.20b confirme que les nanodisques sont répartis de manière non homogène sur la surface, avec une accumulation de nano-objets sur les bords des zones circulaires ainsi qu'au niveau des fissures et des plis en surface. La Figure 3.20c permet de confirmer un gradient du nombre de nanodisques au niveau d'un pli du substrat. Ceux-ci semblent présents sous forme d'agrégats, ce qui

pourrait conduire à la formation de points chauds en SERS. La Figure 3.20d présente la forte accumulation de nanodisques d'argent au bord de la zone circulaire de substrat nu. La concentration en nanodisques est très élevée et des multicouches sont observables. De nombreux points chauds doivent être présents dans ces régions.

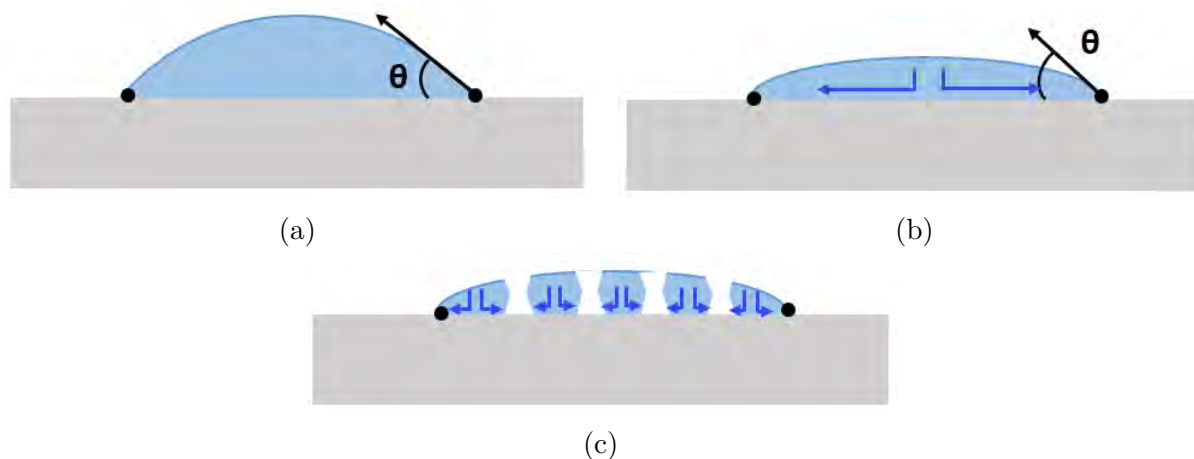


FIGURE 3.21 : Représentation schématique du séchage d'une goutte de suspension éthanolique de nanodisques d'argent sur un wafer de Si/PMMA. Les flux de convection sont représentés par des flèches bleues.

L'assemblage des nanodisques d'argent par séchage de goutte peut être décrit par les étapes présentées en Figure 3.21. Lors du dépôt sur le wafer de Si/PMMA (voir Figure 3.21a), la goutte s'étale sur la surface et peut être caractérisée par son angle de contact θ entre l'air, le substrat et le liquide. Cet angle augmente lorsque la mouillabilité entre le liquide et le substrat est faible. La suspension éthanolique de nanodisques d'argent possède une bonne mouillabilité avec le PMMA, on peut donc supposer que l'angle $\theta < 90^\circ$.

La Figure 3.21b présente la première étape du séchage de cette goutte. Lors de l'évaporation, les points de contact entre la goutte, l'air et le substrat sont fixés en raison de la rugosité de surface. La goutte se déforme afin de garder ses points de contact fixes. L'évaporation, plus intense au niveau de la ligne triple, provoque un flux de convection de la suspension.

Lors de ce déplacement de fluide du centre vers les bords, on peut assister à un phénomène de démouillage non contrôlé comme présenté en Figure 3.21c, ce qui forme de nouvelles lignes triples. Celles-ci génèrent de nouvelles accumulations préférentielles de particules et la répartition finale des nanodisques correspond à des zones de substrat nu entourés de bords très denses en particules. D'autre part, le PMMA en surface peut se déformer à cause des contraintes qui lui sont appliquées durant le séchage, formant ainsi

les plis et les fissures observées en microscopie.

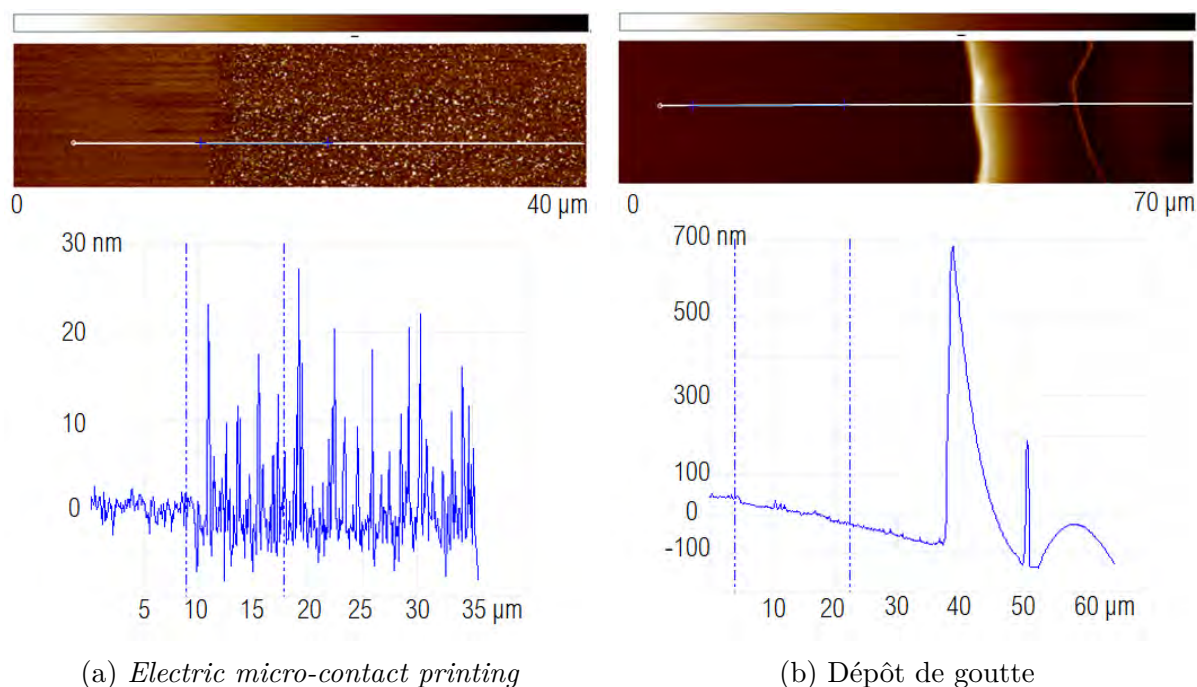


FIGURE 3.22 : Images topographiques AFM et profils d'épaisseur pour différents assemblages de nanodisques d'argent : (a) par *electric micro-contact printing* et (b) par dépôt de goutte.

Des profils d'épaisseur par microscopie de force atomique (AFM) ont été réalisés à l'aide d'un microscope à champ proche ICON de chez Bruker. Ces profils sont présentés en Figure 3.22 et révèlent une épaisseur de 500 nm au niveau de la forte accumulation de nanodisques observable en microscopie (Figure 3.20d), ce qui permet de confirmer la présence de multicouches de nanodisques à la surface des substrats pour l'assemblage par dépôt de goutte. En comparaison, une épaisseur comprise entre 8 et 20 nm est mesurée pour les assemblages par *electric micro-contact printing*, ce qui indique plutôt la présence d'une monocouche de nanodisques, espacés les uns des autres.

En conclusion, les assemblages réalisés par *electric micro-contact printing* permettent d'obtenir une monocouche uniforme de nanodisques d'argent de manière reproductible et simultanée sur différentes zones du substrat. Les zones d'assemblage sont définies par les motifs du timbre : il s'agit de carrés de 50 μm de côté. La densité surfacique est faible, les nanodisques ne sont pas proches les uns des autres, ce qui implique des zones de substrat "nu" entre les nanodisques, ainsi que l'absence de points chauds.

Les assemblages sur substrat réalisés par dépôt de goutte permettent quant à eux de recouvrir une grande proportion de la surface du substrat. La répartition des nanodisques

sur la surface n'est cependant pas uniforme. Des zones denses peuvent être observées, il existe des points chauds, mais l'effet SERS sera donc dépendant de la zone du substrat sondée lors de l'acquisition du spectre.

3.5.1 Détection du cristal violet

Le protocole de dépôt du cristal violet :

1. Les assemblages de nanodisques d'argent sur substrat sont préparés au préalable selon la méthode choisie (dépôt de goutte ou *electric micro-contact printing*). Les substrats obtenus correspondent à des wafers de 1 cm² de silicium dopé de 280 µm d'épaisseur, recouverts de poly(méthylméthacrylate) (PMMA) via un procédé de *spin-coating* et comportant des zones recouvertes de nanodisques d'argent.
2. 30 µL d'une solution aqueuse de cristal violet de concentration 10⁻⁷M sont déposés sur toute la surface du substrat réalisé en étape 1 puis séchés à l'air libre.
3. Pour les concentrations supérieures, 30 µL d'une solution aqueuse de cristal violet de concentration supérieure sont déposés sur la surface du même échantillon et séchés. Les spectres Raman sont réalisés entre chaque nouveau dépôt.
4. Afin de déterminer le spectre Raman non exalté de la molécule sonde, 30µL d'une solution aqueuse de cristal violet de concentration 10⁻¹M sont déposés sur toute la surface d'un substrat Si/PMMA sans nanodisques d'argent puis séchés à l'air libre.

Les spectres Raman ont été réalisés à l'aide d'un microscope Raman LabRAM HR de Horiba Jobin Yvon Ltd, avec une excitation de 532 nm pour une gamme spectrale comprise entre 200 et 1800 cm⁻¹. Un microscope confocal est utilisé avec un objectif x50, possédant une ouverture numérique de 0,5.

La Figure 3.23 présente les spectres Raman et SERS de référence des substrats en l'absence de molécule sonde. Ces spectres ont été réalisés avec des temps d'acquisition de 5 secondes à 0,1% de la puissance du laser. Le spectre représenté en noir correspond au spectre Raman du wafer de Si/PMMA en l'absence de nanodisques d'argent. Le pic intense situé à 520 cm⁻¹ est attribué au silicium [262]. Malgré la présence d'un film de PMMA en surface, aucun pic apparent n'est présent en dehors de celui du silicium. Ceux-ci doivent être présents dans le bruit de la mesure. L'attribution des pics Raman du PMMA

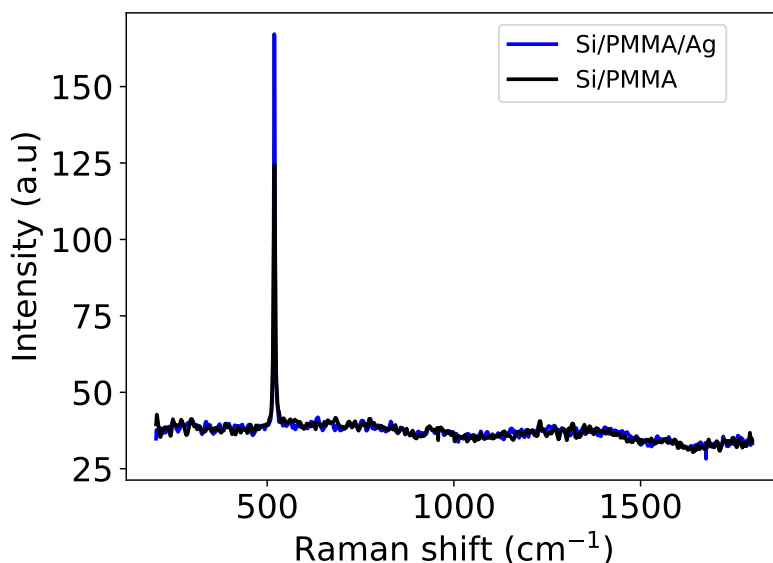


FIGURE 3.23 : Spectres Raman et SERS des wafers de silicium recouvert d'un film mince de PMMA par *spin-coating* avec et sans la présence de nanodisques d'argent assemblés par *electric micro-contact printing*. Les spectres sont réalisés avec des temps d'acquisition de 5 secondes à 0,1% de la puissance du laser.

est présentée en Annexe D.

Le spectre Raman d'un assemblage de nanodisques d'argent réalisé par *electric micro-contact printing* a également été réalisé et est présenté en bleu sur la même Figure 3.23. La présence de nanodisques d'argent à la surface permet une augmentation de l'intensité du pic du silicium. Aucun autre pic lié à la présence des nanodisques n'est observé. Les pics du poly(vinylpyrrolidone) (PVP) pourraient être attendus du fait de leur présence sur les nanodisques comme stabilisant, confirmée par des mesures de spectroscopie infrarouge (IR-TF) dans le Chapitre 2. Cependant, dans le cas des mesures en spectroscopie Raman réalisées, aucun des pics caractéristiques du PVP, dont la description est présentée en Annexe D, n'a pu être observé.

Tout d'abord, la détection sur les assemblages par dépôt de goutte est étudiée. La Figure 3.24 présente les spectres SERS du cristal violet adsorbé à différentes concentrations, comprises entre 10^{-7}M et 10^{-2}M , sur des assemblages de nanodisques d'argent réalisés par dépôt de goutte sur un wafer Si/PMMA. Pour ces assemblages, les spectres ont été réalisés avec un spot d'analyse de $1,3\mu\text{m}$ de diamètre, avec des temps d'acquisition de 5 secondes pendant 5 accumulations à 0,1% de la puissance du laser.

Dès la concentration de 10^{-7}M en cristal violet, des bandes Raman apparaissent distinctement et peuvent être comparées aux bandes caractéristiques du cristal violet, dont

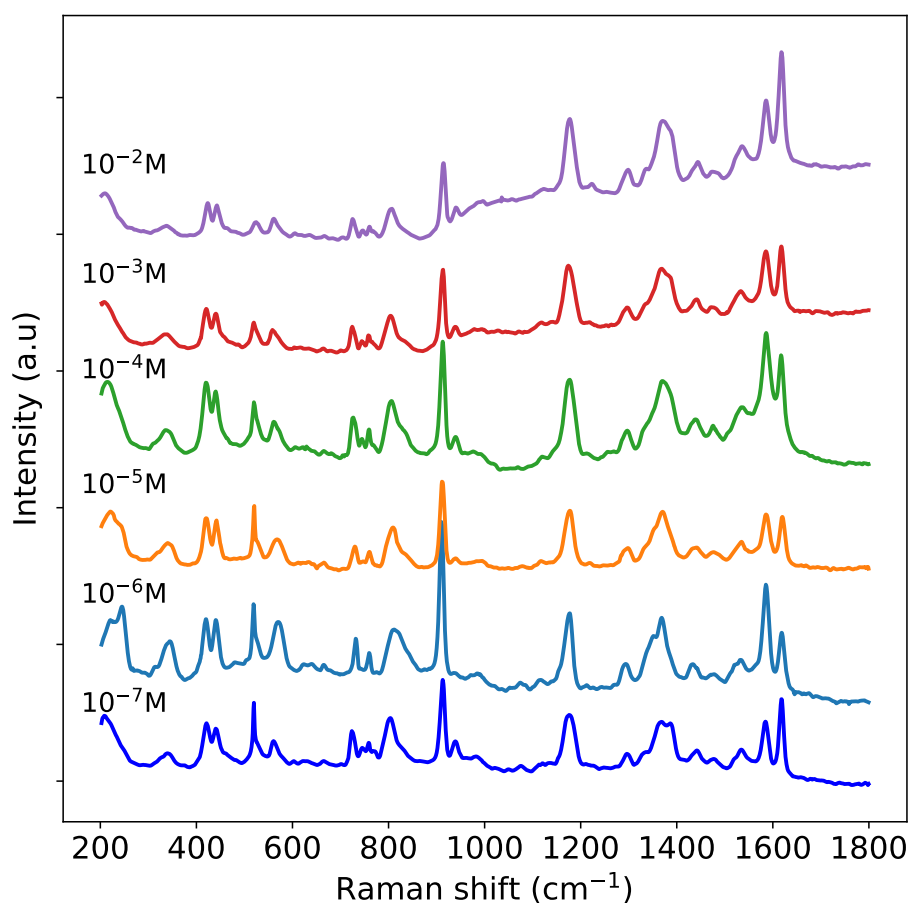


FIGURE 3.24 : Spectres SERS du cristal violet adsorbé avec une concentration variable sur la surface des nanodisques d'argent assemblés par dépôt de goutte sur un wafer Si/PMMA. Les spectres ont été mesurés dans un spot de $1,3\mu\text{m}$ de diamètre. Les spectres SERS sont représentés avec un décalage en intensité pour plus de clarté.

le détail est présenté en Table 3.1. Toutes les bandes situées entre 750 et 1800 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des cycles benzéniques, ainsi que les pics situés à 328 cm^{-1} et 436 cm^{-1} . Les pics situés à 722 cm^{-1} et 523 cm^{-1} sont attribués quant à eux à la déformation des liaisons C-N-C. La bande centrée à 218 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation de la liaison N-Ag [259]. Ceci témoigne de l'adsorption du cristal violet lié à l'argent par le doublet non liant de ses atomes d'azote.

Lorsque la concentration augmente, l'intensité des pics augmente un peu, jusqu'à atteindre son maximum pour une valeur de 10^{-4}M . Au delà de cette valeur, une hausse de l'intensité pour des valeurs supérieures à 1000 cm^{-1} peut être observée et attribuée à un phénomène de fluorescence.

Cette apparition de la fluorescence peut être expliquée par un dépôt multicouches de la molécule sonde. Lors du dépôt, les surfaces métalliques sont proches les unes des autres

Raman shift (cm ⁻¹)	Attribution	SERS (cm ⁻¹)
1612	as. $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{cycle}})$	1618
1580	as. $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{cycle}})$	1582
1530	as. $\nu(\text{N}-\text{C}_{\text{cycle}})$	1533
1376	as. $\nu\text{C-N}$, as. $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{cycle}}-\text{C})$	1370
1168	$\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{cycle}})$, $\nu\text{C-H}$	1174
908	$\omega(\text{N}-\text{C}_{\text{cycle}})$	910
796	$\beta(\text{H}-\text{C}_{\text{cycle}})$ hors du plan	805
722	s. $\nu(\text{C-N-C})$	723
523	as. $\beta(\text{C-N-C})$	521
436	as. $\beta(\text{C}-\text{C}_{\text{cycle}}-\text{C})$ hors du plan	436
328	$\beta(\text{C}-\text{C}_{\text{cycle}})$	325
218	s. $\nu(\text{N-Ag})$	218

Tableau 3.1 : Attribution des bandes principales du spectre Raman du cristal violet, d'après Harraz et al [259]. Abréviations : s : symétrique; as : assymétrique; ν : élongation (*stretching*); β : déformation (*bending*); ω : relaxation (*breathing mode*). Bandes principales SERS obtenues en Figure 3.25

et comportent des points chauds. Ceux-ci permettent une forte exaltation du signal Raman dès les plus faibles concentrations (10^{-7}M). Lorsque la concentration en molécules sondes augmente, le signal est toujours dominé par l'exaltation liée aux points chauds, ce qui explique la faible variation de l'intensité des pics entre 10^{-7}M et 10^{-4}M . Si les molécules sondes s'accumulent en surface en revanche, l'effet SERS des couches supérieures, les plus éloignées de la surface, est atténué. De plus, la présence de multicouches peut également provoquer une exaltation de la fluorescence, puisque ces dernières couches sont plus éloignées de la surface, comme expliqué précédemment. A partir de 10^{-4}M , on peut donc supposer que l'on se trouve en présence d'une multicouches de cristal violet à la surface des nanodisques d'argent : il en résulte une augmentation relative du signal de la fluorescence des couches supérieures par rapport au signal Raman exalté.

La Figure 3.25 permet de comparer le spectre SERS obtenu pour une concentration de cristal violet à 10^{-7}M avec le spectre Raman non exalté obtenu pour une concentration de 10^{-1}M sur un substrat sans nanodisques. Ce dernier présente une augmentation de l'intensité au delà de 1000 cm^{-1} due à la fluorescence. On constate que les bandes caractéristiques sont toutes présentes mais un léger décalage de la position des pics peut être observé. En effet, si le spectre SERS d'une molécule est très similaire à son spectre Raman, il peut exister malgré tout des différences. Les intensités relatives des pics peuvent être influencées par les résonances plasmoniques, qui sont dépendantes de la longueur d'onde. Par conséquent, les parties du spectres sont amplifiées selon différentes contributions relatives aux propriétés plasmoniques des particules métalliques employées. Ces intensités

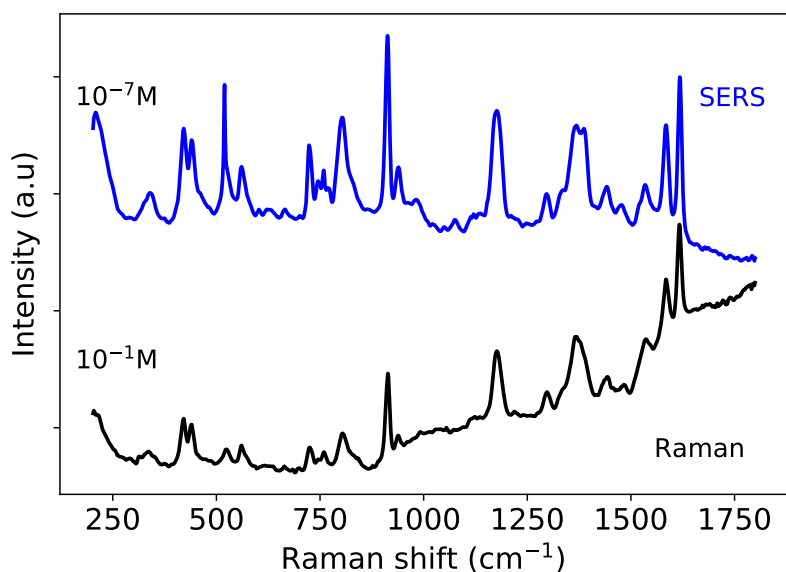


FIGURE 3.25 : Spectres Raman et SERS du cristal violet adsorbé à une concentration de 4-MBA de $10^{-7}M$ sur assemblage de nanodisques d'argent par dépôt de goutte et adsorbé à $10^{-1}M$ sur un substrat sans nanodisques. Les spectres ont été mesurés dans un spot de $1,3\mu m$ de diamètre et sont représentés avec un décalage en intensité pour plus de clarté.

dépendent également du détecteur de l'appareil. La position des pics quant à elle est influencée par les interactions de surface entre la molécule sondée et le métal, ce qui peut induire le déplacement des vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques.

Il est possible de calculer le facteur d'exaltation à l'aide de ces données. Le pic choisi pour cela est situé à 910 cm^{-1} , car il s'agit d'un pic intense non influencé par la fluorescence. Dans la littérature, plusieurs méthodes de calcul du facteur d'exaltation (EF) sont évoquées, permettant d'estimer l'efficacité relative du substrat SERS utilisé [131]. Ce facteur correspond au rapport des intensités relatives observées pour un même pic dans des conditions Raman et SERS. Pour des mesures SERS réalisées dans les mêmes conditions que les mesures Raman, le calcul de ce facteur, appelé analytique, est le suivant :

$$AEF = \frac{I_{SERS}/C_{SERS}}{I_{RS}/C_{RS}} \quad (3.2)$$

avec I_{RS} et I_{SERS} les intensités d'un même pic pour un signal Raman et Raman exalté (SERS), C_{RS} et C_{SERS} les concentrations en molécules sondes pour un signal Raman et Raman exalté (SERS)

Pour que cette équation soit validée, il est nécessaire que l'adsorption de la molécule sonde soit sous la forme d'une mono-couche, le signal SERS des couches supérieures étant atténué, et que l'adsorption de la molécule à la surface de l'argent soit uniforme sur tout l'échantillon [231]. Si une mono-couche de cristal violet est formée à la surface pour

une concentration de 10^{-7}M , ce n'est pas le cas pour l'échantillon de référence à 10^{-1}M . Le signal Raman étant très affecté par la fluorescence en l'absence de nanodisques, une forte concentration est nécessaire afin de pouvoir distinguer des pics. Cette expression du facteur d'exaltation est cependant très utilisée dans la littérature et sera retenue ici pour permettre des comparaisons.

Il n'est pas possible d'obtenir précisément le facteur d'exaltation ici car la plus faible concentration testée est de 10^{-7}M et possède des pics bien distincts. On peut considérer que des spectres bien résolus auraient pu être obtenus avec des concentrations en cristal violet inférieures. Le facteur d'exaltation calculé est de 10^6 , ce qui indique qu'il est en réalité supérieur à cette valeur. Il s'agit de l'ordre de grandeur pouvant être obtenu pour des substrats SERS possédant des points chauds [231]. Ceci démontre que les nanodisques d'argent assemblés par dépôt de goutte et séchage permettent une production aisée de bons substrats SERS [231].

Considérons à présent les assemblages de nanodisques d'argent réalisés par *electric micro-contact printing*. La Figure 3.26 présente les spectres SERS du cristal violet adsorbé à différentes concentrations, comprises entre 10^{-6}M et 10^{-3}M , sur ce type d'assemblages. Les spectres ont été réalisés sur une zone d'acquisition de taille supérieure en utilisant le mode DuoScan de l'appareil, afin de pallier la faible densité en nanodisques à la surface. Il s'agit d'une zone carrée de $20\mu\text{m}$ de côté. Les autres paramètres sont conservés, à savoir des temps d'acquisition de 5 secondes et 0,1% de la puissance du laser.

Pour une concentration en cristal violet de 10^{-6}M , le spectre présente un pic intense situé à 520 cm^{-1} , caractéristique du silicium [262], ainsi que certaines bandes de faible intensité. L'apparition de ces bandes Raman peut être attribuée à l'adsorption d'une nouvelle molécule sur la surface du substrat mais les intensités ne sont pas suffisamment fortes pour pouvoir confirmer la présence du cristal violet. Une hausse de l'intensité pour des valeurs supérieures à 1000 cm^{-1} peut être observée et celle-ci peut être attribuée à phénomène de fluorescence.

A partir d'une concentration de 10^{-5}M , des bandes Raman apparaissent distinctement et celles-ci peuvent être comparées aux bandes caractéristiques Raman du cristal violet. Une hausse de l'intensité pour des valeurs supérieures à 1000 cm^{-1} est toujours observable pour cette valeur de concentration.

Pour les concentrations 10^{-4}M et 10^{-3}M , la position des pics est identique et leur intensité augmente avec la concentration. La hausse d'intensité due à la fluorescence n'est plus présente à partir d'une concentration de 10^{-4}M . Cette fluorescence est sans doute due à la faible densité de surface en nanodisques. Lorsque la concentration en molécules sondes est faible, celles-ci sont présentes à la fois sur les surfaces métalliques et sur le substrat nu.

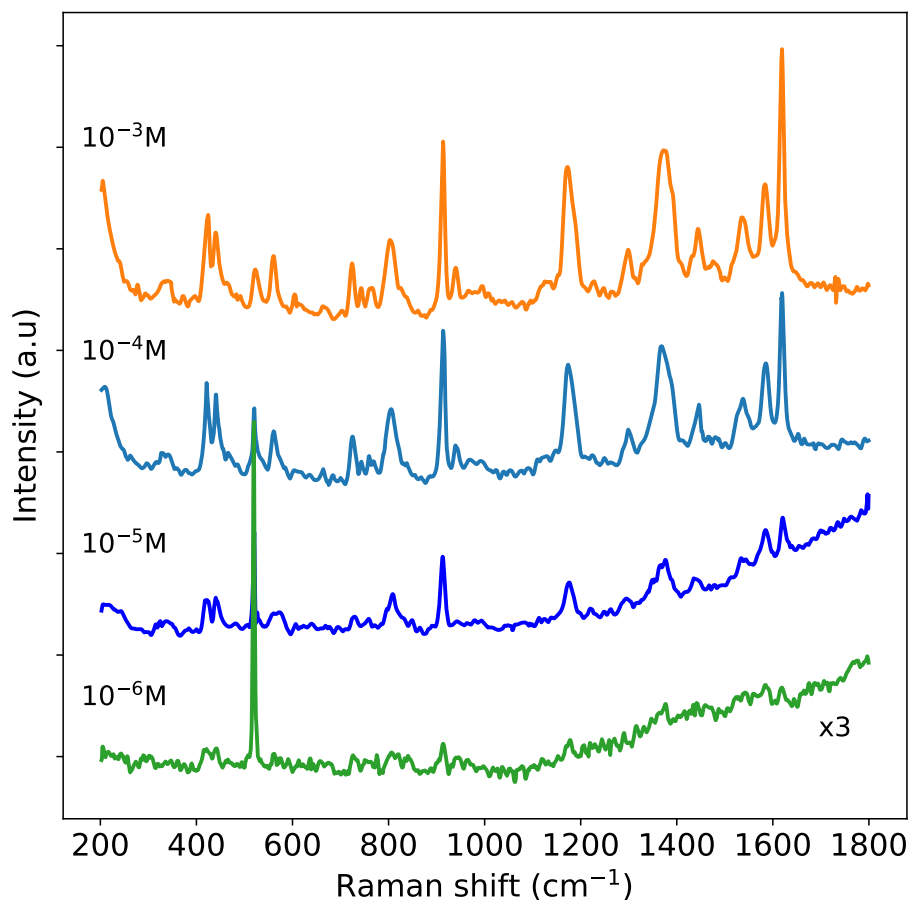


FIGURE 3.26 : Spectres SERS du cristal violet adsorbé avec une concentration variable sur la surface des nanodisques d'argent assemblés par *micro-contact printing* sur un wafer Si/PMMA. Les spectres ont été mesurés dans une zone carrée de $20\mu\text{m}$ de côté. Les spectres SERS sont représentés avec un décalage en intensité pour plus de clarté.

Le signal exalté par le contact avec l'argent n'est pas suffisamment intense pour compenser la fluorescence due au contact d'une surface non métallique. A partir d'une concentration de 10^{-4}M en cristal violet, la majorité de la surface d'argent est recouverte et le signal SERS est suffisamment intense pour dominer celui de la fluorescence.

Le spectre SERS obtenu pour une concentration de 10^{-5}M de cristal violet sur un assemblage par *electric micro-contact printing* correspond cette fois à la limite de détection et peut donc être comparé au spectre Raman non exalté pour une concentration de 10^{-1}M sur un substrat sans nanodisques en Figure 3.27. Il est possible dans ce cas de calculer le facteur d'exaltation pour le pic situé à 910 nm en utilisant l'Equation (3.2). Le facteur obtenu est proche de 10^4 . Cette valeur correspond à l'ordre de grandeur observé pour des molécules adsorbées sans affinité particulière à la surface des nanoparticules et en l'absence de points chauds, ce qui est en adéquation avec la faible densité de nanoparticules

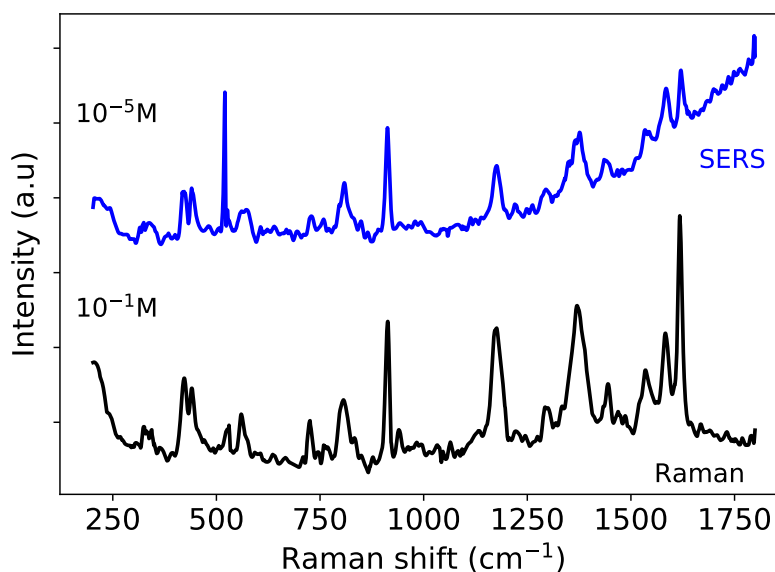


FIGURE 3.27 : Spectres Raman et SERS du cristal violet adsorbé à une concentration de 4-MBA de $10^{-5}M$ sur assemblage de nanodisques d'argent par *micro-contact printing* et adsorbé à $10^{-1}M$ sur un substrat sans nanodisques. Les spectres ont été mesurés dans une zone carrée de $20\mu m$ de côté et sont représentés avec un décalage en intensité pour plus de clarté.

dans la zone analysée [231].

En conclusion, les assemblages réalisés par dépôt de goutte ont permis d'obtenir des recouvrements denses de nanodisques d'argent et ceux-ci permettent d'obtenir un facteur d'exaltation intéressant, supérieur à 10^6 . Ceci montre que ce type d'assemblages est favorable à la détection par effet SERS de faibles concentrations de molécules sondes.

Les assemblages par *electric micro-contact printing* permettent également la détection du cristal violet. La densité en nanodisques d'argent n'est pas très élevée et les molécules peuvent s'adsorber sur le substrat nu, ce qui induit de la fluorescence aux plus faibles concentrations et diminue le facteur d'exaltation. L'avantage de cette méthode d'assemblage réside surtout dans le fait que les zones comportant des nanodisques sont facilement identifiables au microscope au moment de la mesure. De plus, cette méthode permet un dépôt plus uniforme, les motifs peuvent donc être choisis de manière indifférenciée lors de l'analyse. La répétabilité entre les différents spots de mesures au sein d'un même échantillon fait partie des caractéristiques d'un bon substrat SERS, évoquées par Natan [263].

3.5.2 Détection de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque

Le dépôt de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA) sur la surface des substrats est réalisé selon le même protocole que pour le cristal violet. Des solutions éthanoliques de concentrations variable en 4-MBA sont déposées sur la surface des différents assemblages puis séchés à l'air libre.

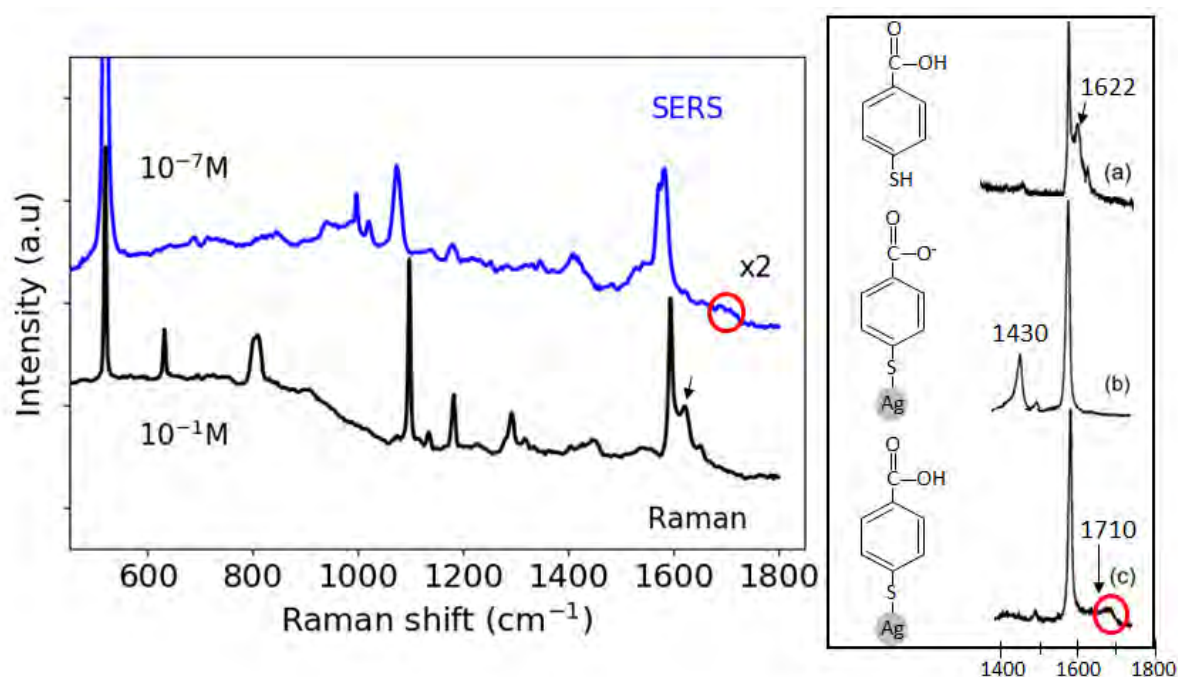


FIGURE 3.28 : Spectres Raman et SERS du 4-MBA adsorbé à une concentration de 4-MBA de 10^{-7}M sur assemblage de nanodisques d'argent par dépôt de goutte et adsorbé à 10^{-1}M sur un substrat sans nanodisques. Les spectres ont été mesurés dans un spot de $1,3\mu\text{m}$ de diamètre et sont représentés avec un décalage en intensité pour plus de clarté. La gamme spectrale $1400\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ peut être comparée au travail de Talley et al. [264], dont la figure a été adaptée ici.

La Figure 3.28 présente le spectre SERS obtenue pour une concentration de 10^{-7}M d'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA) sur un assemblage de nanodisques d'argent par dépôt de goutte. Ce spectre est comparé à celui non exalté du 4-MBA à une concentration de 10^{-1}M sur un substrat sans nanodisques. Une hausse de l'intensité pour des gammes de shift Raman inférieures à 1000 cm^{-1} peut être observée pour le spectre Raman non exalté et est attribué à la fluorescence. L'attribution des pics observés est reportée dans la Table 3.2 et confirme la présence du 4-MBA.

D'après Talley et al. [264], la position de la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$ varie en fonction du type d'interaction du 4-MBA avec la surface. Lorsque la molécule se lie à une surface d'argent via une liaison covalente Ag-S , le pic caractéristique initial, situé à 1622 cm^{-1} , disparaît au profit de l'apparition d'un autre pic. La position et l'intensité de

ce nouveau pic dépend de la forme du groupement carboxylique et donc du pH. Lorsque l'acide carboxylique est sous sa forme protonée, un léger épaulement à 1710 cm^{-1} apparaît. Si l'acide est déprotoné et sous sa forme carboxylate, un pic fin à 1430 cm^{-1} est présent.

En Figure 3.28, le spectre Raman non exalté présente un pic à 1622 cm^{-1} tandis qu'il n'est plus présent dans le spectre SERS. On perçoit un léger épaulement à 1710 cm^{-1} qui pourrait être attribué à la vibration de la liaison C=O pour le 4-MBA lié à l'argent. Ceci serait en adéquation avec les résultats en spectroscopie infrarouge (IR-TF) du Chapitre 2 portant sur la fonctionnalisation des nanodisques d'argent par le 4-MBA dans l'éthanol.

Les vibrations caractéristiques de la liaison S-H se situent habituellement à 2580 cm^{-1} et 911 cm^{-1} pour les vibrations d'élongation et de déformation respectivement [265, 266]. Un épaulement à 911 cm^{-1} peut être observé dans le spectre Raman non exalté mais la présence de la fluorescence ne permet pas une attribution claire. La disparition de ces pics ne peut pas être confirmée par le spectre SERS mais les résultats antérieurs ainsi que la disparition du pic à 1622 cm^{-1} permettent de conclure à l'adsorption du 4-MBA sur l'argent par liaison covalente.

Raman shift (cm^{-1})	Attribution	SERS (cm^{-1})
1622	$\nu(\text{C}=\text{O})$	
1593	benzène (8a)	1585
1447	$\nu(\text{C}-\text{C}), \beta(\text{C}-\text{H})$	1436
1289	benzène (3)	1285
1179	$\beta(\text{C}-\text{H})$ (9), $\beta(\text{O}-\text{H})$	1179
1130	$\beta(\text{C}-\text{H})$ (9), $\gamma(\text{O}-\text{H})$	1130
1095	benzène (1), $\nu(\text{C}-\text{S})$	
	$\nu(\text{C}-\text{S}), \omega(\text{C}-\text{C})$ dans le plan	1072
911	$\beta(\text{S}-\text{H})$	
807	$\beta(\text{COO})$	800
	benzène (11), $\omega(\text{COO})$	710
629	benzène (6b)	

Tableau 3.2 : Attribution des bandes principales du spectre Raman du 4-MBA, d'après Li et al. [194]. Abréviations : s : symétrique ; as : assymétrique ; ν : élongation (*stretching*) ; β : déformation (*bending*) ; γ : rotation (*rocking*) ; ω : relaxation (*breathing mode*). Bandes principales SERS obtenues en Figure 3.28

Une fois de plus, le facteur s'exaltation ne peut pas être calculé précisément car la concentration en 4-MBA de 10^{-7}M ne semble pas être la limite de détection. L'application de l'Equation (3.2) montre seulement que le facteur d'exaltation est supérieur à $4,6 \cdot 10^5$ pour le pic le plus intense non influencé par la fluorescence à $\lambda=1593\text{ nm}$. Ce facteur est toujours en adéquation avec la présence de points chauds entre les nanodisques d'argent.

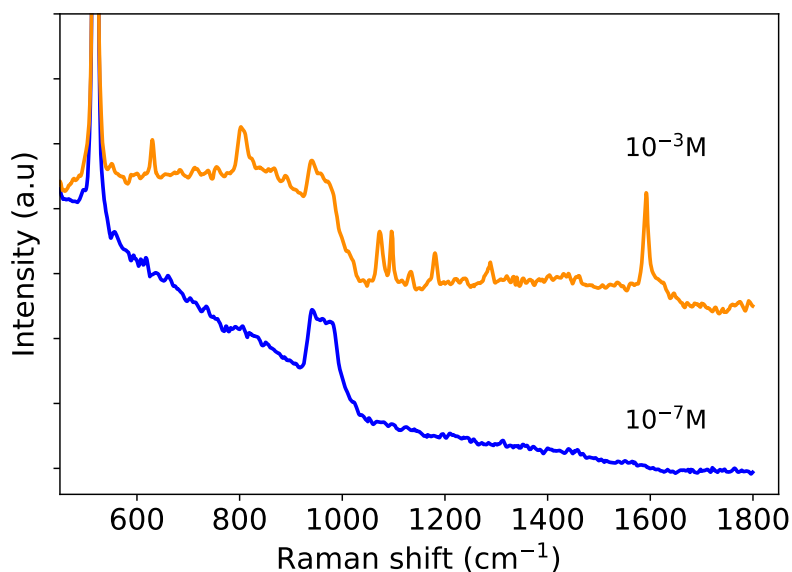


FIGURE 3.29 : Spectres SERS du 4-MBA adsorbé sur la surface des nanodisques d'argent assemblés par *electric micro-contact printing* avec des concentrations de 10^{-7}M et 10^{-3}M . Les spectres ont été mesurés dans un spot de $1,3\mu\text{m}$ de diamètre et sont représentés sans décalage en intensité.

Considérons les assemblages par *electric micro-contact printing*. La Figure 3.29 présente les spectres SERS de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA) adsorbé sur les assemblages de nanodisques d'argent par *electric micro-contact printing* à différentes concentrations. Ces spectres ont été réalisés avec des temps d'acquisition de 5 secondes, pendant 5 accumulations, à 2,5% de la puissance du laser. Seules deux concentrations en 4-MBA ont été mesurées : à 10^{-7}M et à 10^{-3}M .

Pour une concentration de 10^{-7}M en 4-MBA, un pic fin et intense situé à 520 cm^{-1} ainsi qu'une bande plus large entre 940 et 975 cm^{-1} sont apparents. Il s'agit des bandes caractéristiques du silicium [262] qui n'étaient pas toutes apparentes en Figure 3.23, probablement à cause de la faible puissance du laser utilisée dans les tests précédents. Une forte augmentation de l'intensité pour des décalages Raman inférieurs à 1000 cm^{-1} peut être observée et attribuée à un phénomène de fluorescence du à l'adsorption du 4-MBA sur du substrat sans nanodisques. Les pics caractéristiques du 4-MBA ne sont pas apparents à cette concentration.

Lorsque la concentration en 4-MBA est de 10^{-3}M , des pics Raman caractéristiques sont présents mais la fluorescence également. La position des pics est inchangée, ce qui suggère qu'il y a des molécules qui n'interagissent pas avec la surface d'argent. De plus, le pic à 1622 cm^{-1} est toujours présent. Ces résultats sont cohérents avec la présence de 4-MBA adsorbé sur un substrat sans nanodisques. Le signal des molécules adsorbées

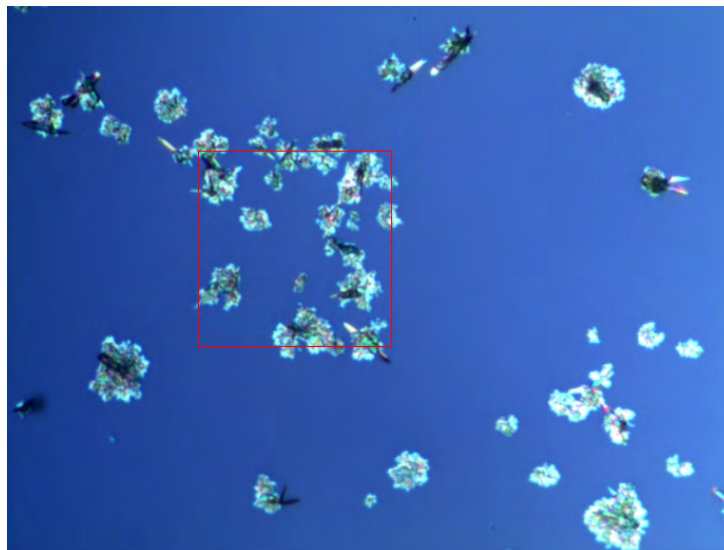


FIGURE 3.30 : Image de microscopie optique réalisée avant la mesure du spectre Raman du 4-MBA adsorbé à une concentration de 4-MBA de 10^{-3} M sur assemblage de nanodisques d'argent *electric micro-contact printing*. La zone contenant des nanodisques d'argent suit un motif carré de $50\ \mu\text{m}$ de côté et représenté par une ligne rouge.

sur le substrat n'est pas compensé par celui du 4-MBA adsorbé de manière covalente sur l'argent, comme c'était précédemment le cas avec le cristal violet à faibles concentrations (voir Figure 3.26).

Une image de microscopie optique pour cette mesure est présentée en Figure 3.30. Un carré rouge représente le motif de $50\ \mu\text{m}$ de côté contenant initialement des nanodisques d'argent. Le 4-MBA est présent sous forme de cristaux répartis de manière non uniforme à l'intérieur du motif mais également en dehors. Puisque le 4-MBA a cristallisé, il est difficile de connaître la nature de l'interaction avec l'argent ni si les nanodisques sont toujours présents à la surface. Le facteur d'exaltation n'a donc pas pu être calculé dans ce cas. Il serait nécessaire de réaliser des mesures à des concentrations intermédiaires, ce qui n'a pu être fait dans le temps imparti.

En conclusion, les assemblages réalisés par dépôt de goutte ont permis la détection de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque avec un facteur d'exaltation d'au moins 10^5 , similaire au facteur obtenu pour le cristal violet.

Concernant la molécule sonde, les assemblages par *electric micro-contact printing* (e- μ CP) permettent une détection de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque, avec un faible facteur d'exaltation.

3.6 Conclusion sur la détection SERS par les nanodisques d'argent

Les deux principales catégories de molécules favorables à la détection SERS sont les colorants et certaines molécules organiques ayant une bonne sélectivité avec les métaux. Notre choix, pour cette étude, s'est donc porté sur un des exemples les plus courants de colorants, le cristal violet, ainsi que sur un thiol dont on a étudié l'affinité avec les nanodisques d'argent dans le précédent chapitre, l'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA).

Différentes méthodes d'assemblage ont été étudiées précédemment afin d'obtenir des dépôts de nanodisques d'argent sur des surfaces. Notre choix s'est tourné vers un assemblage par *electric micro-contact printing* (e- μ CP) car cette méthode permet la réalisation de dépôts homogènes et rapides sur des grandes surfaces selon des motifs choisis. Les nanodisques d'argent sont présents sous forme de monocouche et sont séparés les uns des autres. Des assemblages par dépôt de goutte de suspension de nanodisques suivi d'un séchage ont également été réalisés afin de varier la densité en particules à la surface du substrat. En effet, lors du séchage d'une goutte, des effets convectifs vont permettre la création de zones très denses en nanodisques, sous forme de multicouches.

La détection des deux molécules sondes choisies a pu être réalisée sur les deux types d'assemblage. Pour les assemblages par dépôt de goutte, des spectres SERS avec des pics caractéristiques ont été obtenus pour les plus faibles concentrations testées, de 10^{-7} M, pour les deux molécules. Le facteur d'exaltation est supérieur à 10^6 , ce qui coïncide avec la présence de points chauds pour des densités élevées en nanodisques. Les mesures ont confirmé l'adsorption de l'acide 1,4-mercaptobenzoïque sur l'argent de manière covalente, ainsi que la forme protonée de son groupement acide en surface.

Les assemblages par *electric micro-contact printing* (e- μ CP) ont également permis la détection des deux molécules, avec un facteur d'exaltation d'environ 10^4 pour le cristal violet, en adéquation avec l'absence de points chauds. Les nanodisques d'argent étant séparés les uns des autres dans ce cas, les molécules s'adsorbent également sur les zones nues du substrat. Pour de faibles concentration, la fluorescence engendrée dans ces zones n'est pas compensée par le signal Raman exalté par les nanodisques. De plus, il est nécessaire de couvrir une zone de mesure plus importante afin de collecter suffisamment de signal au vue de la répartition des disques sur la surface.

Si les assemblages par *electric micro-contact printing* (e- μ CP) permettent un dépôt homogène et localisé, utile lors de la caractérisation microscopique, ce sont les assemblages par dépôt et séchage de goutte qui ont permis les meilleures exaltations du signal Raman.

Nous avons cependant démontré ici la faisabilité de la production de substrats SERS structurés spatialement grâce à des effets électrostatiques. Il sera nécessaire d'augmenter la densité en particules sur les patches afin d'atteindre des performances de détection similaires aux assemblages par séchage. Il est possible de combiner les techniques d'assemblages par *electric micro-contact printing* et séchage, comme dans l'étude de Teulon et al. [267]. Ce point sera développer par la suite dans les perspectives.

Conclusion

Les nanoparticules métalliques sont connues pour leurs propriétés particulières, notamment la présence de résonances plasmon qui leur permet d'adsorber et de diffuser une onde électromagnétique dans le domaine du visible. Notre choix s'est porté sur les nanodisques d'argent, dont l'anisotropie ainsi que la grande surface spécifique est souhaitée dans le cadre de certaines applications (SERS, catalyse).

La fabrication de ces objets suit les étapes classiques de la synthèse d'un nanocristal à savoir une nucléation, la formation de germes et la croissance de ceux-ci. Afin de provoquer l'anisotropie désirée, il est nécessaire de contrôler les cinétiques de réduction aux différentes étapes de la synthèse. Une nucléation rapide est attendue afin de créer les défauts cristallins nécessaires à l'anisotropie. En revanche, une croissance relativement lente et contrôlée permet d'assurer le développement de ces défauts à l'échelle de tous les nano-cristaux.

De nombreuses études proposent des synthèses en deux étapes afin de pouvoir varier les cinétiques de réduction. Dans notre étude, la synthèse est réalisée en "one-pot" avec une injection successive de deux réducteurs, l'un faible (l'acide L-ascorbique) et l'autre fort (le borohydrure de sodium). Cette synthèse permet un contrôle des différentes étapes *in situ*. Cela permet d'envisager une production à l'échelle industrielle avec un réacteur de taille supérieure ou un système d'injection en continu par exemple.

Ce type de synthèse présente cependant aussi un inconvénient : certains paramètres expérimentaux sont à contrôler avec attention, notamment le temps entre l'injection des deux réducteurs, appelé dans notre étude le temps d'injection T_{inj} . La réduction des ions Ag^+ débute au moment de l'injection du premier réducteur, l'acide L-ascorbique (AA), mais la nucléation est déclenchée au moment de l'injection du second réducteur, le borohydrure de sodium ($NaBH_4$). Cette nucléation est rapide et permet la formation de défauts. La croissance est ensuite assurée par la production lente et continue de nouveaux atomes Ag^0 par l'acide L-ascorbique non consommé. Il existe une valeur critique de temps d'injection en deçà duquel la concentration en réactifs restants après la nucléation est trop élevée et ne permet pas une croissance sélective des défauts : cela conduit à la formation

d'objets 3D en plus des nanodisques. Il existe aussi une gamme optimale de T_{inj} pour laquelle les nanodisques sont formés de manière uniforme. A 25°C, cette gamme optimale est comprise entre 15 et 30 secondes. Les nanodisques obtenus ont alors un diamètre moyen de 22 nm et une épaisseur de 8 nm.

La température de la synthèse influence la cinétique de réduction et la diffusion des atomes à la surface des nanodisques. Une synthèse réalisée à 10°C ne permet de former des nanodisques que dans une gamme de temps d'injection réduite, proche de 10 sec. A 40°C, la nucléation et la consommation des réactifs sont rapides, ce qui permet d'atteindre très tôt le régime de croissance sélective. La gamme optimale de T_{inj} est plus étendue qu'à 25°C : des nanodisques sont formés de manière très homogène et contrôlée pour T_{inj} compris entre 5 et 120 sec.

Une fois la synthèse des nanodisques d'argent maîtrisée, il est intéressant de faire varier les caractéristiques de ces nanodisques au regard des phénomènes de résonance plasmon afin d'accéder à des applications dans le domaine de l'optique ou de la détection, qui permettraient l'utilisation, par exemple, de laser de longueurs d'onde variables. Pour cela, différentes stratégies ont été mises en place : variation des dimensions, de la structure et de la distance entre les objets.

La taille des nanodisques a pu être modifiée en jouant sur les paramètres de la synthèse, comme la concentration en réducteurs. En conservant le reste des paramètres constants, une augmentation de la concentration en NaBH_4 permet un décalage plasmonique du pic principal vers les faibles longueurs d'onde. Ce type de décalage est associé à une diminution du rapport d'aspect des nanoparticules anisotropes. La même tendance est observée en gardant tous les paramètres constants et en augmentant la concentration en acide L-ascorbique (AA). L'injection de NaBH_4 déclenche la nucléation et le nombre de *nuclei* augmente donc avec la concentration. La nécessité de répartir ces atomes d'argent Ag^0 formés ensuite sur les nombreux germes conduit à une diminution du rapport d'aspect des nanodisques.

Dans un second temps, la fonctionnalisation est utilisée afin de modifier les propriétés plasmoniques des nanodisques d'argent. Nous avons choisi deux molécules organiques bifonctionnelles pouvant créer des liaisons avec les surfaces : le 1,4-benzènedithiol (4-BDT) et l'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA). Le 4-BDT a permis la formation d'une couche poreuse organo-métallique à la surface des nanodisques d'argent. Les différentes caractérisations (MET, IR-TF, EDS) ont confirmé que le 4-BDT se lie de manière covalente à la surface des nanodisques et réagit avec l'argent pour former au cours du temps une coquille d'environ 5 nm, constituée à la fois d'atomes de soufre et d'argent. Cette coquille se forme dès 1h de mise en contact avec le dithiol mais est homogène à la surface de toutes les

particules au bout de 24h. La formation de cette nouvelle structure cœur-coquille permet d'atteindre des décalages plasmoniques importants, allant jusqu'à 100 nm vers les grandes longueurs d'onde, tout en protégeant la surface, contre 60 nm en faisant varier le rapport d'aspect. Ces systèmes cœur-coquille pourraient également être intéressants pour des applications en catalyse.

L'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA) se lie à l'argent par une des fonctions et permet de former des assemblages grâce à la seconde. Le choix du solvant permet le contrôle des assemblages formés. Si la fonctionnalisation est réalisée en milieu aqueux, les agrégats sont formés de manière irréversibles. Le 4-MBA se lie à la surface par son groupement carboxylate via des liaisons de coordination et les interactions entre les molécules permettent une grande stabilité du système. En revanche, en fonctionnalisant les nanodisques d'argent dans l'éthanol et en réalisant un transfert ensuite en milieu aqueux, le 4-MBA se lie à la surface par des liaisons covalentes Ag-S et l'assemblage peut être contrôlé en faisant varier le pH. A $\text{pH} < 5$, les fonctions libres ne sont pas chargées et les nanodisques sont assemblés. Lorsque le pH augmente, les groupements acides en surface se déprotonent et permettent la rupture de ces assemblages par répulsion électrostatique. La réversibilité de ces assemblages est intéressante mais ces assemblages n'ont pas permis de produire de déplacement notable des résonances plasmoniques. Une faible distance inter-particules peut provoquer des effets de couplage mais ces effets sont davantage visibles lorsque les objets sont déposés sur des substrats.

Par la suite, des méthodes d'assemblage sur substrat ont été étudiées afin d'obtenir des organisations denses de nanodisques d'argent. Plusieurs applications peuvent découler de ce type d'assemblages notamment la fabrication de films conducteurs ou la détection de molécules par effet d'exaltation du signal Raman (SERS).

Pour réaliser ces assemblages, plusieurs méthodes sont possibles. Notre choix s'est porté sur la structuration de surface par injection de motifs chargés. Cela permet un assemblage dirigé et localisé des nanoparticules sur une surface par attraction électrostatique. Cet assemblage dirigé permet la formation de différents "patches" de nanoparticules sur un même substrat, avec des réponses plasmoniques différentes, pouvant détecter des molécules différentes.

L'injection des charges à la surface du substrat a été réalisée selon deux méthodes : la nanoxérographie qui utilise une pointe AFM comme électrode afin de générer un champ électrique localement, et l'impression par micro-contact électrique (*electric micro-contact printing* ou e- μ CP) qui utilise un timbre flexible conducteur pour induire des charges suivant un motif de taille et forme variable. Ces deux méthodes permettent un dépôt uniforme et localisé de nanodisques d'argent sur le substrat mais de faible densité, avec

la présence de petits agrégats dans le cas de l'*electric micro-contact printing*.

Nous avons choisi de tester la détection de molécules par effet d'exaltation Raman (SERS) sur les assemblages réalisés par *electric micro-contact printing* ainsi que sur des assemblages réalisés plus classiquement par dépôt de goutte et séchage. La densité en nanodisques d'argent varie fortement selon la méthode de dépôt et permet donc de comparer les effets d'exaltation. En effet, le dépôt par *electric micro-contact printing* est peu dense tandis que le dépôt par séchage conduit à des zones très denses présentant des multicouches de nanodisques d'argent mais réparties de façon très hétérogène.

Les principales catégories de molécules favorables à la détection par effet SERS sont les colorants et les molécules organiques ayant une affinité chimique avec les métaux. Notre choix s'est porté sur un membre de chacune d'elles à savoir le cristal violet et l'acide 1,4-mercaptobenzoïque (4-MBA). L'affinité chimique de cette dernière molécule avec les nanodisques d'argent a été déjà étudiée précédemment dans le contexte de la fonctionnalisation de surface.

Pour les assemblages de nanodisques par dépôt de goutte, des spectres Raman caractéristiques ont permis d'estimer un facteur d'exaltation d'au moins 10^6 pour les deux molécules analysées (CV et 4-MBA), ce qui est en accord avec la présence de points chauds. Les assemblages par *electric micro-contact printing* ont révélé des facteurs d'exaltations de l'ordre de 10^4 dans le cas du cristal violet, qui est l'ordre de grandeur attendu en l'absence de points chauds. Cette étude préliminaire a permis de démontrer la faisabilité de la production de substrats SERS micro-structurés. Il reste à optimiser ce procédé afin d'obtenir des facteurs d'exaltation similaires à ceux obtenus plus classiquement par séchage. Les différentes perspectives de ce travail de thèse sont présentées ci-après.

Perspectives

Dans un premier temps, des nanodisques d'argent ont pu être réalisés lors d'une synthèse "one-pot" de manière homogène et reproductible. A ce stade, il serait intéressant d'envisager cette synthèse à une plus grande échelle, par exemple dans un réacteur de plus grande contenance ou en production continue.

Dans le cas d'une production continue, les différents réactifs peuvent être injectés successivement dans un milli- ou micro-réacteur à l'aide de différents canaux. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte. Les volumes des réactifs sont très différents les uns des autres, environ 51 mL pour le mélange de nitrate d'argent (AgNO_3) et de PVP contre 60 μL et 120 μL pour les réducteurs (NaBH_4 et AA). Ces différences de volumes vont nécessiter un très bon contrôle des vitesses d'injection.

De plus, la nucléation est initiée lors de l'ajout de NaBH_4 à une faible concentration (ratio molaire $\text{BH}_4^-/\text{Ag}^+=1/116$). Celle-ci n'est normalement pas suffisamment élevée pour provoquer la nucléation, aussi avons-nous conclu que la réduction des Ag^+ en Ag^0 était plus rapide que le temps de mélange. Il est donc nécessaire lors du transfert en réacteur continu de s'assurer que cette condition soit toujours respectée : le mélange doit être in-homogène afin de se placer dans des conditions favorables à la *burst nucleation* et donc à la formation de nanoparticules anisotropes.

Dans une seconde partie, les nanodisques ont été fonctionnalisés avec deux molécules : le 1,4-benzènedithiol et l'acide 1,4-mercaptobenzoïque. En fonctionnalisant avec la première molécule présentée, celle-ci réagit avec la surface et forme une structure de type cœur-coquille. Cette coquille est de nature organo-métallique et protège la surface de l'argent d'une éventuelle corrosion ou oxydation. Ce type de structure peut être utilisé lors de réactions catalytiques [268]. En effet, de nombreuses réactions utilisent les nanoparticules d'argent comme catalyseur. La présence d'une couche poreuse en surface permet le transport des espèces jusqu'à la surface de l'argent tout en limitant une éventuelle dégradation de celle-ci. Parmi les réactions catalytiques, on peut notamment citer l'hydrogénation de cétones [269] ou les réactions de couplages à 3 composants (*A³ coupling reaction*) [268, 270, 271, 272]. Les nanoparticules d'argent sont également souvent

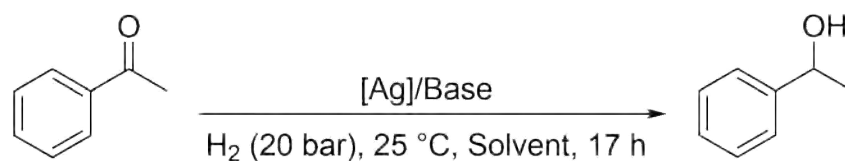


FIGURE 3.31

employées comme photocatalyseurs pour la production de H_2 [273, 274].

L'hydrogénation de cétone pourrait être testée afin de vérifier le pouvoir catalytique de nos objets. Elle est généralement réalisée dans un réacteur sous pression. La réaction d'hydrogénation de l'acétophénone catalysée par l'argent et développée par Wang et al. [269] est décrite par l'équation de la réaction est présentée en Figure 3.31. La réaction a lieu dans un solvant organique anhydre. Les nanoparticules sont dispersées dans l'éthanol, il sera donc nécessaire de réaliser un transfert de solvant afin que tous les réactifs soient miscibles notamment.

Dans le troisième volet de cette thèse, les essais révèlent que les assemblages par *electric micro-contact printing* (e- μ CP) permettent un dépôt uniforme et localisé, facilement identifiable au moment de la caractérisation en microscopie, mais qu'il serait cependant intéressant, voire nécessaire, d'améliorer la densité en nanoparticules afin d'atteindre des facteurs d'exaltation proches de ceux obtenus par séchage. En ce sens, on pourrait considérer des modifications de ce mode de dépôt des nanoparticules.

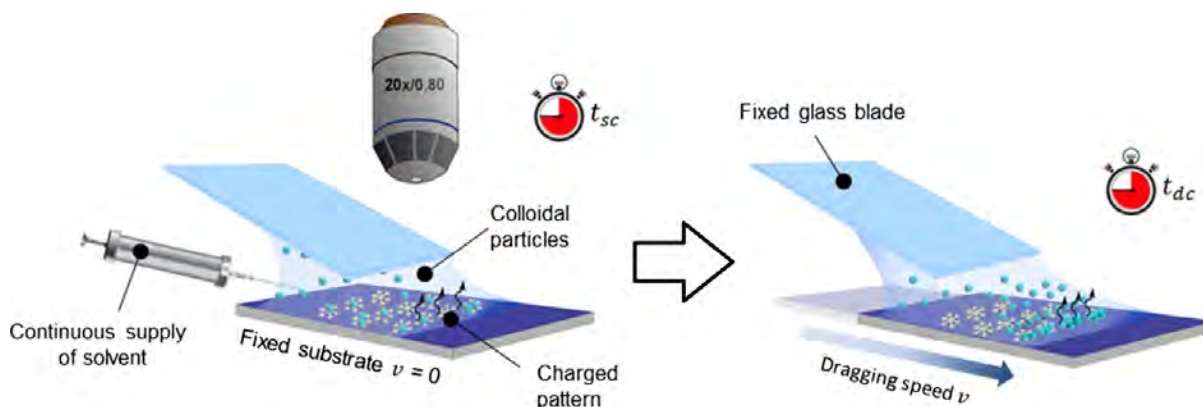


FIGURE 3.32 : Représentation schématique par Teulon et al. [267] du flux convectif permettant le dépôt des particules au moment du contact initial durant un temps t_{SC} , puis lors du retrait par translation d'une lame de verre, durant un temps t_{DC} .

L'*electric micro-contact printing* peut par exemple être combiné avec un processus de séchage afin de réaliser des assemblages plus denses grâce aux mouvements de convection. Les motifs chargés sont imprimés sur le substrat mais la technique de mise en contact avec les molécules est différente. Au lieu de mettre en contact les nanoparticules par dépôt de

goutte et de rincer, une méthode de dépôt horizontal par convection peut être utilisée [267]. Celle-ci est représentée en Figure 3.32. Une lame de verre est placée parallèlement au substrat et la suspension de particules se situe entre les deux, formant un ménisque au niveau du point de contact. Un flux de convection des particules est provoqué, ce qui les rapproche de la surface lors du déplacement de ce ménisque le long du substrat. Teulon et al. [267] évoquent une augmentation de la densité de recouvrement avec le temps initial de mise en contact. En revanche, si la vitesse d'évaporation est trop rapide, on perd en sélectivité du dépôt : les particules se déposent sur les motifs mais également en dehors. Il est nécessaire de maîtriser ces différents paramètres afin d'obtenir des dépôts homogènes sur les motifs.

Une autre possibilité serait d'assembler des nanodisques d'argent sous forme d'agrégats en solution. En fonctionnalisant avec l'acide 1,4-mercaptobenzoïque, de grandes structures agrégées peuvent être formées (voir Chapitre 2). En assemblant ces grandes structures par *electric micro-contact printing*, il serait possible d'obtenir des zones denses sur le substrat, la densité de surface étant liée à celle d'un agrégat en suspension. La présence du 4-MBA sur les surfaces d'argent serait alors à prendre en compte lors de la détection de molécules car son signal pourrait également être exalté.

Annexe A

Détermination de la variation du seuil de nucléation avec la température

Une expérience a été réalisée afin de déterminer qualitativement la variation du seuil critique de nucléation avec la température. Il s'agit de la réduction des ions Ag^+ par NaBH_4 en présence de PVP comme stabilisant. La concentration critique minimum de nucléation est alors définie comme étant la concentration à partir de laquelle un changement visible de couleur de la solution apparaît, permettant d'attester de la présence de nanoparticules d'argent.

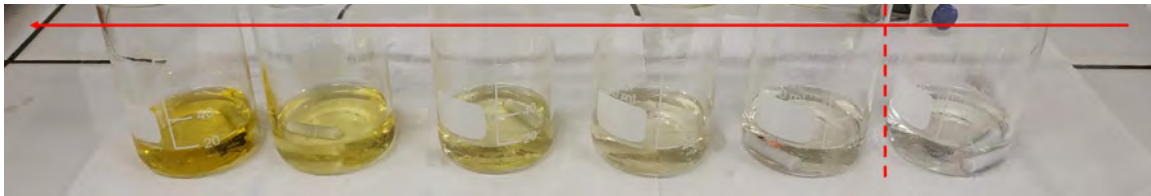
Protocole :

1. Dans un bécher de forme haute de 100 mL, 0,235 mL d'une solution à 11,8 mM de nitrate d'argent (AgNO_3) est ajoutée à 15,765 mL d'une solution aqueuse à 0,145 mM de poly(vinyl pyrrolidone) (PVP, 40 000 g/mol). Le mélange est placé sous agitation magnétique à 1000 rpm dans un bain marie thermostaté à la température choisie ($T=10^\circ\text{C}$ ou 40°C).
2. 0,485 mL d'une solution de concentration variable de borohydrure de sodium (NaBH_4) est ajoutée en une fois. Les ratio molaires $\text{BH}_4^-/\text{Ag}^+$ sont présentés dans le Table A.1 ci-dessous.

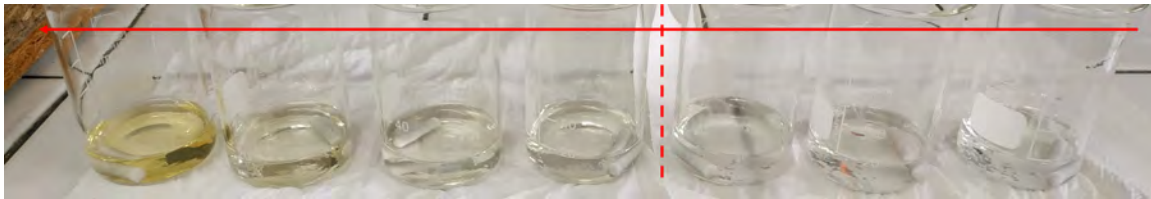
La Figure A.1 présente des images des échantillons issus des synthèses de nanoparticules d'argent réalisées avec une concentration $[\text{NaBH}_4]$ variable. Le seuil critique de nucléation est défini par le changement de couleur de la solution. A 10°C , il est obtenu pour un ratio molaire $\text{BH}_4^-/\text{Ag}^+$ de $2,7 \cdot 10^{-4}$. En revanche à 40°C , le seuil obtenu est supérieur et correspond à un ratio molaire $\text{BH}_4^-/\text{Ag}^+$ d'une valeur de 1/928. Cela permet

Ratio molaire BH_4^-/Ag^+	Seuil critique
$8,6 \cdot 10^{-3} = 1/116$	
$4,3 \cdot 10^{-3} = 1/232$	
$2,1 \cdot 10^{-3} = 1/464$	
$1,1 \cdot 10^{-3} = 1/928$	à $T=40^\circ C$
$5,4 \cdot 10^{-4}$	
$2,7 \cdot 10^{-4}$	à $T=10^\circ C$
$1,3 \cdot 10^{-4}$	

Tableau A.1 : Ratios molaires BH_4^-/Ag^+ et température du seuil critique correspondant de confirmer qualitativement que la valeur critique du seuil de nucléation augmente avec la température.



(a) à $T=10^\circ C$



(b) à $T=40^\circ C$

FIGURE A.1 : Photographies des suspensions de nanoparticules d'argent issues de la réduction par $NaBH_4$ à différentes températures, représentées en fonction du ratio molaire BH_4^-/Ag^+ décroissant (de gauche à droite). Le début du changement de couleur est indiqué par une ligne verticale rouge pointillée.

Annexe B

Notation de Wilson

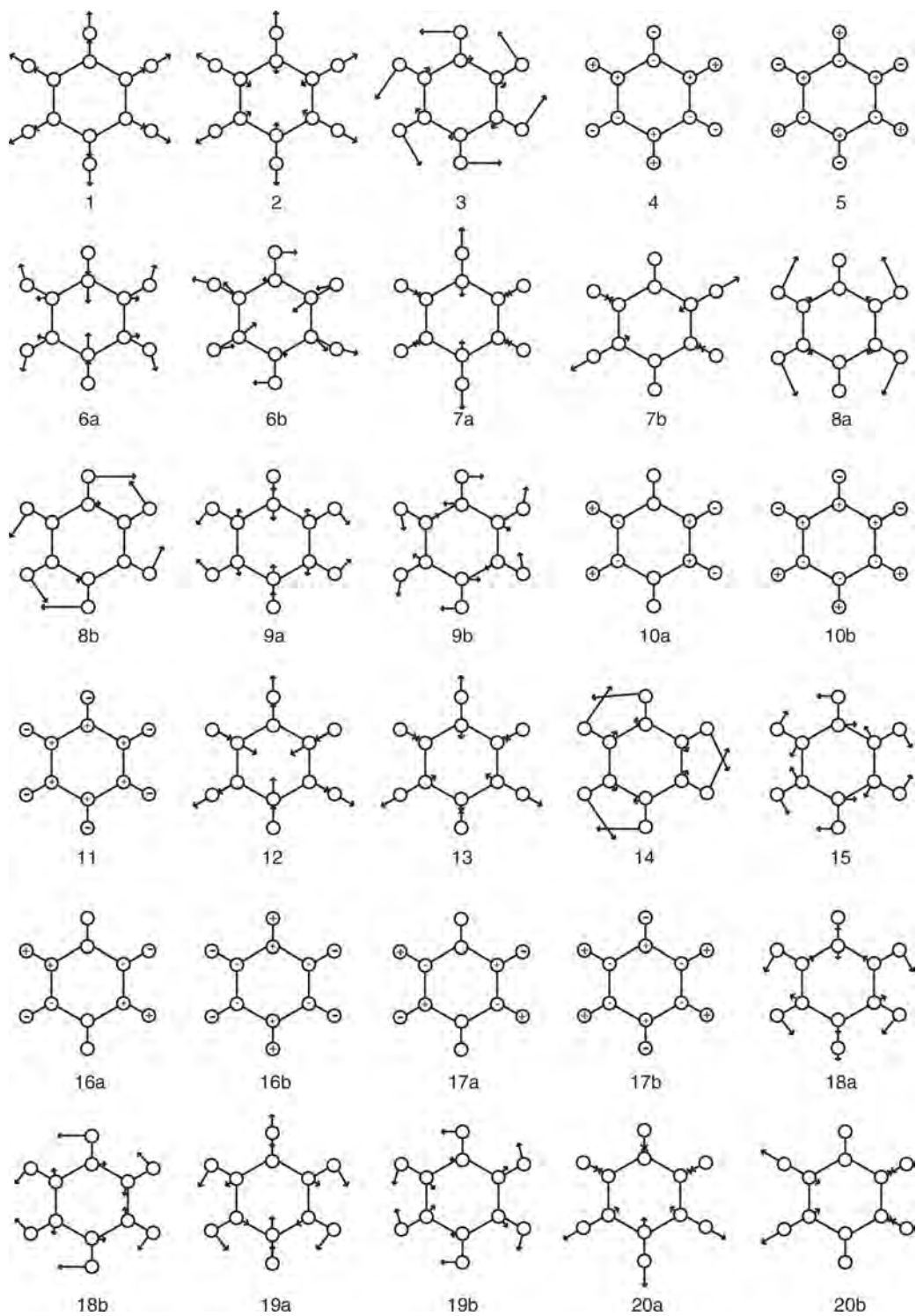


FIGURE B.1 : Notation de Wilson concernant les différentes vibrations du benzène.

Annexe C

Analyses EDX de nanodisques d'argent fonctionnalisés avec le 1,4-benzènedithiol

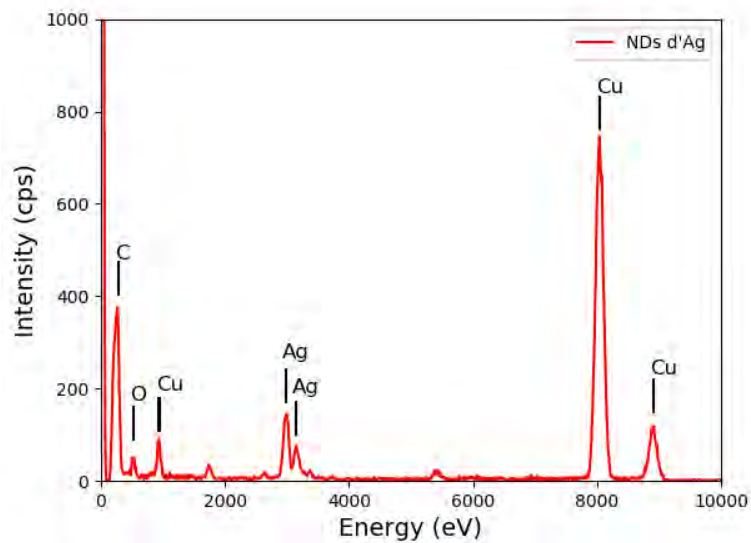
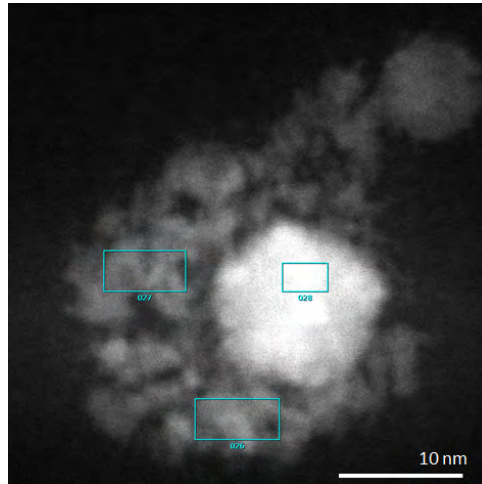
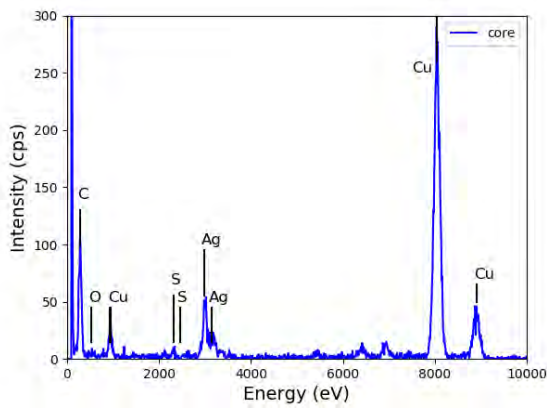


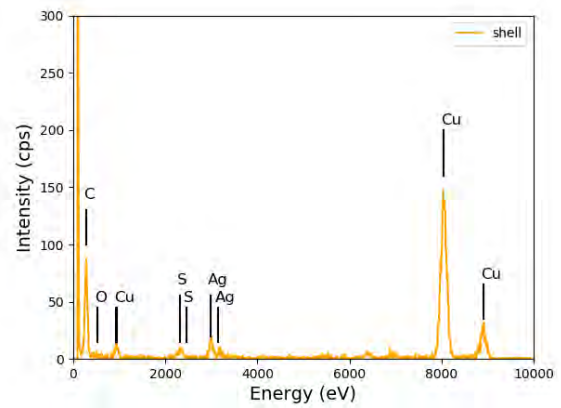
FIGURE C.1 : Spectre EDX d'un nanodisque d'argent non fonctionnalisé. Les pics des éléments sont identifiés par le logiciel.



(a)



(b)



(c)

FIGURE C.2 : (a) Image MET d'un nanodisque d'argent fonctionnalisé avec un ratio 4-BDT/Ag=1,3. Les zones représentées sont celles sélectionnées pour les mesures EDX. (b) Spectre EDX pour le "cœur" de la nanoparticule, (c) Spectre EDX pour la "coquille" de la nanoparticule. Les pics des éléments sont identifiés par le logiciel. Les pourcentages massiques ont été calculés à partir de l'intensité des pics.

Annexe D

Attribution pics Raman du PVP et du PMMA

Raman shift (cm ⁻¹)	Attribution
1665	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1452	$\gamma(\text{CH}_2)$
1429	$\nu\text{O-H}, \gamma(\text{CH}_2)$
1232	as. $\nu(\text{C-N-C})$
1025	$\nu(\text{C-N})$
935	$\nu\text{O-H}, \omega(\text{C}-\text{C})_{\text{cycle}}$
854	$\nu\text{O-H}, \omega(\text{C}-\text{C})_{\text{cycle}}$
756	s. $\nu(\text{C-N-C})$
237	$\nu(\text{O-Ag})$

(a) Poly(vinyl pyrrolidone)

Raman shift (cm ⁻¹)	Attribution
1736	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1648	$\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C-COO})$
1460	as. $\delta(\text{C-H})$
1264	$\nu(\text{C-O}), \nu(\text{C-COO})$
1081	$\nu(\text{C-C})$
999	$\gamma(\text{O-CH}_3)$
925	$\nu(\text{CH}_2)$
853	$\nu(\text{CH}_2)$
602	$\nu(\text{C-COO}), \text{s. } \nu(\text{C-C-O})$

(b) Poly(méthylméthacrylate)

Tableau D.1 : Attribution des bandes principales des spectres Raman pour (a) le PVP, [275, 276] (b) le PMMA, [277]. Abréviations : s : symétrique ; as : assymétrique ; ν : élongation (*stretching*) ; δ : déformation (*bending*) ; γ : bascule (*rocking*) ; ω : relaxation (*breathing mode*).

Bibliographie

- [1] D. I. Tee, M. Mariatti, C. H. See, and K. F. Chong. Study on the Electrical Property of Silver (Ag) Nanoparticles Filled Epoxy Composites for the Application of Electrically Conductive Adhesives (ECAs) in Electronic Packaging. In *2006 Thirty-First IEEE/CPMT International Electronics Manufacturing Technology Symposium*, pages 496–505, November 2006.
- [2] Chao Xu and Xin Wang. Fabrication of Flexible Metal-Nanoparticle Films Using Graphene Oxide Sheets as Substrates. *Small*, 5(19) :2212–2217, 2009.
- [3] Darren J. Lipomi, Michael Vosgueritchian, Benjamin C.-K. Tee, Sondra L. Hellstrom, Jennifer A. Lee, Courtney H. Fox, and Zhenan Bao. Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 6(12) :788–792, December 2011.
- [4] L. N. Lewis. Chemical catalysis by colloids and clusters. *Chemical Reviews*, 93(8) :2693–2730, December 1993.
- [5] Run Xu, Dingsheng Wang, Jiatao Zhang, and Yadong Li. Shape-Dependent Catalytic Activity of Silver Nanoparticles for the Oxidation of Styrene. *Chemistry – An Asian Journal*, 1(6) :888–893, December 2006.
- [6] Sarina Sarina, Eric R. Waclawik, and Huaiyong Zhu. Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation. *Green Chemistry*, 15(7) :1814–1833, June 2013.
- [7] Xiao-Yun Dong, Zi-Wei Gao, Ke-Fang Yang, Wei-Qiang Zhang, and Li-Wen Xu. Nanosilver as a new generation of silver catalysts in organic transformations for efficient synthesis of fine chemicals. *Catalysis Science & Technology*, 5(5) :2554–2574, April 2015.
- [8] Shengdong Wang, Haiyun Huang, Svetlana Tsareva, Christian Bruneau, and Cédric Fischmeister. Silver-Catalyzed Hydrogenation of Ketones under Mild Conditions. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 361(4) :786–790, February 2019.
- [9] Radha Narayanan and Mostafa A. El-Sayed. Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution. *Nano Letters*, 4(7) :1343–1348, July 2004.
- [10] Sukumaran Prabhu and Eldho K. Poullose. Silver nanoparticles : mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *International Nano Letters*, 2(1) :32, December 2012.

- [11] Rachit Agarwal, Vikramjit Singh, Patrick Journey, Li Shi, S. V. Sreenivasan, and Krishnendu Roy. Mammalian cells preferentially internalize hydrogel nanodiscs over nanorods and use shape-specific uptake mechanisms. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(43) :17247–17252, October 2013.
- [12] Babak Sadeghi, Farshid S. Garmaroudi, M. Hashemi, H.R. Nezhad, A. Nasrollahi, Sima Ardalan, and Sahar Ardalan. Comparison of the anti-bacterial activity on the nanosilver shapes : Nanoparticles, nanorods and nanoplates. *Advanced Powder Technology*, 23(1) :22–26, January 2012.
- [13] Malcolm Xing, Liangpeng Ge, Meng Wang, Qingtao Li, Xiojian Li, and Jun Ouyang. Nanosilver particles in medical applications : synthesis, performance, and toxicity. *International Journal of Nanomedicine*, page 2399, May 2014.
- [14] Adriana Scarangella, Marvine Soumbo, Adnen Mlayah, Caroline Bonafos, Marie-Carmen Monje, Christine Roques, Cecile Marcelot, Nicolas Large, Thameur Dammak, and Kremena Makasheva. Detection of the conformational changes of Discosoma red fluorescent proteins adhered on silver nanoparticles-based nanocomposites via surface-enhanced Raman scattering. *Nanotechnology*, 30(16) :165101, February 2019.
- [15] Xiaohua Huang, Ivan H. El-Sayed, Wei Qian, and Mostafa A. El-Sayed. Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 128(6) :2115–2120, February 2006.
- [16] Ales Panacek, Libor Kvítek, Robert Prucek, Milan Kolar, Renata Vecerova, Nadezda Pizúrova, Virender K. Sharma, Tat’jana Nevecna, and Radek Zboril. Silver colloid nanoparticles : synthesis, characterization, and their antibacterial activity. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 110(33) :16248–16253, August 2006.
- [17] Bin Tang, Jinfeng Wang, Shuping Xu, Tarannum Afrin, Weiqing Xu, Lu Sun, and Xungai Wang. Application of anisotropic silver nanoparticles : Multifunctionalization of wool fabric. *Journal of Colloid and Interface Science*, 356(2) :513–518, April 2011.
- [18] Gulen Yesilbag Tonga, Krishnendu Saha, and Vincent M. Rotello. 25th Anniversary Article : Interfacing Nanoparticles and Biology : New Strategies for Biomedicine. *Advanced Materials*, 26(3) :359–370, September 2013.
- [19] Ming-Fong Tsai, Shih-Hui Gilbert Chang, Fong-Yu Cheng, Vijayakumar Shanmugam, Yu-Sheng Cheng, Chia-Hao Su, and Chen-Sheng Yeh. Au Nanorod Design as Light-Absorber in the First and Second Biological Near-Infrared Windows for in Vivo Photothermal Therapy. *ACS Nano*, 7(6) :5330–5342, June 2013.
- [20] Shahid-ul-Islam Shahid-ul Islam, B. S. Butola, and Faqeer Mohammad. Silver nanomaterials as future colorants and potential antimicrobial agents for natural and synthetic textile materials. *RSC Adv.*, 6(50) :44232–44247, 2016.
- [21] Satoshi Kawata, Atsushi Ono, and Prabhat Verma. Subwavelength colour imaging with a metallic nanolens. *Nature Photonics*, 2(7) :438–442, July 2008.

- [22] Takeharu Tani, Shinya Hakuta, Naoharu Kiyoto, and Masayuki Naya. Transparent near-infrared reflector metasurface with randomly dispersed silver nanodisks. *Optics Express*, 22(8) :9262–9270, April 2014.
- [23] Makoto Naruse, Takeharu Tani, Hideki Yasuda, Naoya Tate, Motoichi Ohtsu, and Masayuki Naya. Randomness in highly reflective silver nanoparticles and their localized optical fields. *Scientific Reports*, 4(1), May 2015.
- [24] Hu Cang, Tao Sun, Zhi-Yuan Li, Jingyi Chen, Benjamin J. Wiley, Younan Xia, and Xingde Li. Gold nanocages as contrast agents for spectroscopic optical coherence tomography. *Optics Letters*, 30(22) :3048–3050, November 2005.
- [25] Jingyi Chen, Fusayo Saeki, Benjamin J. Wiley, Hu Cang, Michael J. Cobb, Zhi-Yuan Li, Leslie Au, Hui Zhang, Michael B. Kimmey, Li, and Younan Xia. Gold Nanocages : Bioconjugation and Their Potential Use as Optical Imaging Contrast Agents. *Nano Letters*, 5(3) :473–477, March 2005.
- [26] R Karunamuni, A Tsourkas, and A D A Maidment. Exploring silver as a contrast agent for contrast-enhanced dual-energy X-ray breast imaging. *The British Journal of Radiology*, 87(1041), September 2014.
- [27] Neda Naseri, Elham Ajorlou, Fatemeh Asghari, and Younes Pilehvar-Soltanahmadi. An update on nanoparticle-based contrast agents in medical imaging. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 46(6) :1111–1121, August 2018.
- [28] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. a. G. Requicha, and H. A. Atwater. Plasmonics—A Route to Nanoscale Optical Devices. *Advanced Materials*, 13(19) :1501–1505, 2001.
- [29] Aric W. Sanders, David A. Routenberg, Benjamin J. Wiley, Younan Xia, Eric R. Dufresne, and Mark A. Reed. Observation of Plasmon Propagation, Redirection, and Fan-Out in Silver Nanowires. *Nano Letters*, 6(8) :1822–1826, August 2006.
- [30] Jeffrey N. Anker, W. Paige Hall, Olga Lyandres, Nilam C. Shah, Jing Zhao, and Richard P. Van Duyne. Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nature Materials*, 7(6) :442–453, June 2008.
- [31] Katharina Hering, Dana Cialla, Katrin Ackermann, Thomas Dörfer, Robert Möller, Henrik Schneidewind, Roland Mattheis, Wolfgang Fritzsche, Petra Rösch, and Jürgen Popp. SERS : a versatile tool in chemical and biochemical diagnostics. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390(1) :113–124, January 2008.
- [32] W. E. Smith. Practical understanding and use of surface enhanced Raman scattering/surface enhanced resonance Raman scattering in chemical and biological analysis. *Chemical Society Reviews*, 37(5) :955–964, April 2008.
- [33] Tuan Vo-Dinh, Hsin-Neng Wang, and Jonathan Scaffidi. Plasmonic nanoprobe for SERS biosensing and bioimaging. *Journal of biophotonics*, 3(0) :89–102, January 2010.
- [34] Jean-Claude Tinguely, Idrissa Sow, Claude Leiner, Johan Grand, Andreas Hohe-nau, Nordin Felidj, Jean Aubard, and Joachim R. Krenn. Gold Nanoparticles for Plasmonic Biosensing : The Role of Metal Crystallinity and Nanoscale Roughness. *BioNanoScience*, 1(4) :128–135, December 2011.

- [35] Laura B Sagle, Laura K Ruvuna, Julia A Ruemmele, and Richard P Van Duyne. Advances in localized surface plasmon resonance spectroscopy biosensing. *Nanomedicine*, 6(8) :1447–1462, October 2011.
- [36] Gang Lu, Herlinde De Keersmaecker, Liang Su, Bart Kenens, Susana Rocha, Eduard Fron, Chang Chen, Pol Van Dorpe, Hideaki Mizuno, Johan Hofkens, James A. Hutchison, and Hiroshi Uji-i. Live-Cell SERS Endoscopy Using Plasmonic Nanowire Waveguides. *Advanced Materials*, 26(30) :5124–5128, August 2014.
- [37] Sarah Unser, Ian Bruzas, Jie He, and Laura Sagle. Localized Surface Plasmon Resonance Biosensing : Current Challenges and Approaches. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 15(7) :15684–15716, July 2015.
- [38] Victor K. LaMer and Robert H. Dinegar. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11) :4847–4854, November 1950.
- [39] C. J. Murphy and N. R. Jana. Controlling the Aspect Ratio of Inorganic Nanorods and Nanowires. *Advanced Materials*, 14(1) :80–82, January 2002.
- [40] Martin Mayer, Leonardo Scarabelli, Katia March, Thomas Altantzis, Moritz Tebbe, Mathieu Kociak, Sara Bals, F. Javier García de Abajo, Andreas Fery, and Luis M. Liz-Marzán. Controlled Living Nanowire Growth : Precise Control over the Morphology and Optical Properties of AgAuAg Bimetallic Nanowires. *Nano Letters*, 15(8) :5427–5437, August 2015.
- [41] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy. Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. *Advanced Materials*, 13(18) :1389–1393, September 2001.
- [42] Mahmoud A. Mahmoud. Simultaneous Reduction of Metal Ions by Multiple Reducing Agents Initiates the Asymmetric Growth of Metallic Nanocrystals. *Crystal Growth & Design*, 15(9) :4279–4286, September 2015.
- [43] Nicolas Vogel, Markus Retsch, Charles-André Fustin, Aranzazu del Campo, and Ulrich Jonas. Advances in Colloidal Assembly : The Design of Structure and Hierarchy in Two and Three Dimensions. *Chemical Reviews*, 115(13) :6265–6311, July 2015.
- [44] J. Daniel Padmos and Peng Zhang. Surface Structure of Organosulfur Stabilized Silver Nanoparticles Studied with X-ray Absorption Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(43) :23094–23101, November 2012.
- [45] Sushilkumar A. Jadhav. Self-assembled monolayers (SAMs) of carboxylic acids : an overview. *Central European Journal of Chemistry*, 9(3) :369–378, June 2011.
- [46] Daniel V. Leff, Lutz Brandt, and James R. Heath. Synthesis and Characterization of Hydrophobic, Organically-Soluble Gold Nanocrystals Functionalized with Primary Amines. *Langmuir*, 12(20) :4723–4730, January 1996.
- [47] Étienne Duguet, Céline Hubert, Cyril Chomette, Adeline Perro, and Serge Ravaine. Patchy colloidal particles for programmed self-assembly. *Comptes Rendus Chimie*, 19(1) :173–182, January 2016.

- [48] Jessica Rodriguez-Fernandez, Isabel Pastoriza-Santos, Jorge Pérez-Juste, F. Javier García de Abajo, and Luis M. Liz-Marzán. The Effect of Silica Coating on the Optical Response of Sub-micrometer Gold Spheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(36) :13361–13366, September 2007.
- [49] Yun Yang, Wenfang Wang, Xingliang Li, Wei Chen, Nini Fan, Chao Zou, Xian Chen, Xiangju Xu, Lijie Zhang, and Shaoming Huang. Controlled Growth of Ag/Au Bimetallic Nanorods through Kinetics Control. *Chemistry of Materials*, 25(1) :34–41, January 2013.
- [50] Jie Zeng, Cun Zhu, Jing Tao, Mingshang Jin, Hui Zhang, Zhi-Yuan Li, Yimei Zhu, and Younan Xia. Controlling the Nucleation and Growth of Silver on Palladium Nanocubes by Manipulating the Reaction Kinetics. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(10) :2354–2358, March 2012.
- [51] Encai Hao and George C. Schatz. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. *The Journal of Chemical Physics*, 120(1) :357–366, December 2003.
- [52] John J. Boland. Within touch of artificial skin. *Nature Materials*, 9(10) :790–792, October 2010.
- [53] T. Murphy, H. Schmidt, and H.-D. Kronfeldt. Use of sol-gel techniques in the development of surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates suitable for in situ detection of chemicals in sea-water. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 69(2) :147–150, August 1999.
- [54] S. Lucht, T. Murphy, H. Schmidt, and H.-D. Kronfeldt. Optimized recipe for sol-gel-based SERS substrates. *Journal of Raman Spectroscopy*, 31(11) :1017–1022, November 2000.
- [55] Mürvet Volkan, David Stokes, L., and Tuan Vo-Dinh. A sol-gel derived AgCl photochromic coating on glass for SERS chemical sensor application. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 106(2) :660–667, May 2005.
- [56] Neralagatta M. Sangeetha, Nicolas Decorde, Benoit Viallet, Guillaume Viau, and Laurence Ressier. Nanoparticle-Based Strain Gauges Fabricated by Convective Self Assembly : Strain Sensitivity and Hysteresis with Respect to Nanoparticle Sizes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(4) :1935–1940, January 2013.
- [57] Lucas Digianantonio, Mélanie Gauvin, Thomas Alnasser, David Babonneau, Benoit Viallet, Jérémie Grisolia, Guillaume Viau, Alessandro Coati, Yves Garreau, and Laurence Ressier. Influence of the Humidity on Nanoparticle-Based Resistive Strain Gauges. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(10) :5848–5854, March 2016.
- [58] Z. Starowicz, R. Wojnarowska-Nowak, P. Ozga, and E. M. Sheregii. The tuning of the plasmon resonance of the metal nanoparticles in terms of the SERS effect. *Colloid and Polymer Science*, 296(6) :1029–1037, June 2018.
- [59] Luis M. Liz-Marzán. Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. *Langmuir*, 22(1) :32–41, January 2006.
- [60] Huanjun Chen, Xiaoshan Kou, Zhi Yang, Weihai Ni, and Jianfang Wang. Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 24(10) :5233–5237, May 2008.

- [61] Benjamin J. Wiley, Sang Hyuk Im, Zhi-Yuan Li, Joeseeph McLellan, Andrew Siekinen, and Younan Xia. Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape-Controlled Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(32) :15666–15675, August 2006.
- [62] Benjamin Wiley, Yugang Sun, and Younan Xia. Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties. *Accounts of Chemical Research*, 40(10) :1067–1076, October 2007.
- [63] M. Tréguer-Delapierre, J. Majimel, S. Mornet, E. Duguet, and S. Ravaine. Synthesis of non-spherical gold nanoparticles. *Gold Bulletin*, 41(2) :195–207, June 2008.
- [64] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 116(15) :6755–6759, April 2002.
- [65] Rongchao Jin, Y. Charles Cao, Encai Hao, Gabriella S. Métraux, George C. Schatz, and Chad A. Mirkin. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. *Nature*, 425(6957) :487–490, October 2003.
- [66] G. S. Métraux and C. A. Mirkin. Rapid Thermal Synthesis of Silver Nanoprisms with Chemically Tailorable Thickness. *Advanced Materials*, 17(4) :412–415, February 2005.
- [67] Isabel Pastoriza-Santos and Luis M. Liz-Marzán. Colloidal silver nanoplates. State of the art and future challenges. *Journal of Materials Chemistry*, 18(15) :1724, 2008.
- [68] Benjamin J. Wiley, Yeechi Chen, Joseph M. McLellan, Yujie Xiong, Zhi-Yuan Li, David Ginger, and Younan Xia. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanobars and Nanorice. *Nano Letters*, 7(4) :1032–1036, April 2007.
- [69] Jorge Pérez-Juste, Isabel Pastoriza-Santos, Luis M. Liz-Marzán, and Paul Mulvaney. Gold nanorods : Synthesis, characterization and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(17) :1870–1901, September 2005.
- [70] Jeffrey N. Anker, W. Paige Hall, Olga Lyandres, Nilam C. Shah, Jing Zhao, and Richard P. Van Duyne. Biosensing with plasmonic nanosensors. In *Nanoscience and Technology*, pages 308–319. Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, August 2009.
- [71] Prashant K. Jain, Wenyu Huang, and Mostafa A. El-Sayed. On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs : A Plasmon Ruler Equation. *Nano Letters*, 7(7) :2080–2088, July 2007.
- [72] Christian Kuttner. Plasmonics in Sensing : From Colorimetry to SERS Analytics. *Plasmonics*, November 2018.
- [73] Ming-Ming Jiang, Hong-Yu Chen, Bing-Hui Li, Ke-Wei Liu, Chong-Xin Shan, and De-Zhen Shen. Hybrid quadrupolar resonances stimulated at short wavelengths using coupled plasmonic silver nanoparticle aggregation. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(1) :56–63, 2014.
- [74] Longhua Guo, Joshua A. Jackman, Huang-Hao Yang, Peng Chen, Nam-Joon Cho, and Dong-Hwan Kim. Strategies for enhancing the sensitivity of plasmonic nanosensors. *Nano Today*, 10(2) :213–239, April 2015.

- [75] R. Jin, Wei Cao, Chad A. Mirkin, K. Lance Kelly, George C. Schatz, and J. G. Zheng. Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms. *Science*, 294(5548) :1901–1903, November 2001.
- [76] Y. Sun and Y. Xia. Triangular Nanoplates of Silver : Synthesis, Characterization, and Use as Sacrificial Templates For Generating Triangular Nanorings of Gold. *Advanced Materials*, 15(9) :695–699, May 2003.
- [77] A. Callegari, D. Tonti, and M. Chergui. Photochemically Grown Silver Nanoparticles with Wavelength-Controlled Size and Shape. *Nano Letters*, 3(11) :1565–1568, November 2003.
- [78] Nadia Grillet, Delphine Manchon, Emmanuel Cottancin, Franck Bertorelle, Christophe Bonnet, Michel Broyer, Jean Lermé, and Michel Pellarin. Photo-Oxidation of Individual Silver Nanoparticles : A Real-Time Tracking of Optical and Morphological Changes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(5) :2274–2282, February 2013.
- [79] Jing An, Bin Tang, Xiaohua Ning, Ji Zhou, Bing Zhao, Weiqing Xu, Charlie Corredor, and John R. Lombardi. Photoinduced Shape Evolution : From Triangular to Hexagonal Silver Nanoplates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(49) :18055–18059, December 2007.
- [80] Colby A. Foss, Gabor L. Hornyak, Jon A. Stockert, and Charles R. Martin. Template-Synthesized Nanoscopic Gold Particles : Optical Spectra and the Effects of Particle Size and Shape. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(11) :2963–2971, March 1994.
- [81] M. P. Pileni. Mesostuctured Fluids in Oil-Rich Regions : Structural and Templating Approaches. *Langmuir*, 17(24) :7476–7486, November 2001.
- [82] Marie-Paule Pileni. The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. *Nature Materials*, 2(3) :145–150, March 2003.
- [83] M. P. Pileni. Reverse micelles used as templates : a new understanding in nanocrystal growth. *Journal of Experimental Nanoscience*, 1(1) :13–27, March 2006.
- [84] Nikhil R. Jana, Latha Gearheart, and Catherine J. Murphy. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. *Chemical Communications*, 0(7) :617–618, January 2001.
- [85] Sihai Chen and David L. Carroll. Synthesis and Characterization of Truncated Triangular Silver Nanoplates. *Nano Letters*, 2(9) :1003–1007, September 2002.
- [86] Sihai Chen, Zhiyong Fan, and David L. Carroll. Silver Nanodisks : Synthesis, Characterization, and Self-Assembly. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(42) :10777–10781, October 2002.
- [87] † Sihai Chen*, , and David L. Carroll‡. Silver Nanoplates : Size Control in Two Dimensions and Formation Mechanisms, April 2004.
- [88] J. Tanori and M. P. Pileni. Control of the Shape of Copper Metallic Particles by Using a Colloidal System as Template. *Langmuir*, 13(4) :639–646, February 1997.

- [89] Danielle K. Smith and Brian A. Korgel. The Importance of the CTAB Surfactant on the Colloidal Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods. *Langmuir*, 24(3) :644–649, February 2008.
- [90] A. Filankembo and M. P. Pileni. Is the Template of Self-Colloidal Assemblies the Only Factor That Controls Nanocrystal Shapes? *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(25) :5865–5868, June 2000.
- [91] Tapan K. Sau and Andrey L. Rogach. Nonspherical Noble Metal Nanoparticles : Colloid-Chemical Synthesis and Morphology Control. *Advanced Materials*, 22(16) :1781–1804, April 2010.
- [92] Jose Luis Elechiguerra, Jose Reyes-Gasga, and Miguel Jose Yacaman. The role of twinning in shape evolution of anisotropic noble metal nanostructures. *Journal of Materials Chemistry*, 16(40) :3906–3919, October 2006.
- [93] N. M. Rosengaard and H. L. Skriver. Calculated stacking-fault energies of elemental metals. *Physical Review B*, 47(19) :12865–12873, May 1993.
- [94] C. Lofton and W. Sigmund. Mechanisms Controlling Crystal Habits of Gold and Silver Colloids. *Advanced Functional Materials*, 15(7) :1197–1208, July 2005.
- [95] R. Jagannathan, R. V. Mehta, J. A. Timmons, and D. L. Black. Anisotropic growth of twinned cubic crystals. *Physical Review B*, 48(18) :13261–13265, November 1993.
- [96] Yugang Sun, Yadong Yin, Brian T. Mayers, Thurston Herricks, and Younan Xia. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone). *Chemistry of Materials*, 14(11) :4736–4745, November 2002.
- [97] Nathan D. Burrows, Ariane M. Vartanian, Nardine S. Abadeer, Elissa M. Grzincic, Lisa M. Jacob, Wayne Lin, Ji Li, Jordan M. Dennison, Joshua G. Hinman, and Catherine J. Murphy. Anisotropic Nanoparticles and Anisotropic Surface Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(4) :632–641, February 2016.
- [98] Qiao Zhang, Yongxing Hu, Shirui Guo, James Goebel, and Yadong Yin. Seeded Growth of Uniform Ag Nanoplates with High Aspect Ratio and Widely Tunable Surface Plasmon Bands. *Nano Letters*, 10(12) :5037–5042, December 2010.
- [99] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan. One-Dimensional Nanostructures : Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Materials*, 15(5) :353–389, March 2003.
- [100] Xiaohu Xia, Jie Zeng, Qiang Zhang, Christine H. Moran, and Younan Xia. Recent Developments in Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(41) :21647–21656, October 2012.
- [101] Qiao Zhang, Na Li, James Goebel, Zhenda Lu, and Yadong Yin. A Systematic Study of the Synthesis of Silver Nanoplates : Is Citrate a “Magic” Reagent? *Journal of the American Chemical Society*, 133(46) :18931–18939, November 2011.
- [102] Yugang Sun, Brian Mayers, and Younan Xia. Transformation of Silver Nanospheres into Nanobelts and Triangular Nanoplates through a Thermal Process. *Nano Letters*, 3(5) :675–679, May 2003.

- [103] Arnim Henglein and Michael Giersig. Formation of Colloidal Silver Nanoparticles : Capping Action of Citrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(44) :9533–9539, November 1999.
- [104] Yulan Zhang, Ping Yang, and Lipeng Zhang. Size- and shape-tunable silver nanoparticles created through facile aqueous synthesis. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(1) :1329, January 2013.
- [105] Wenxiu Jin, Guorun Liang, Yuanzhi Zhong, Yongcong Yuan, Zhichao Jian, Zhixiong Wu, and Wanzhong Zhang. The Influence of CTAB-Capped Seeds and Their Aging Time on the Morphologies of Silver Nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 14(1) :81, March 2019.
- [106] Tong Zhang, Yuan-Jun Song, Xiao-Yang Zhang, and Jing-Yuan Wu. Synthesis of Silver Nanostructures by Multistep Methods. *Sensors*, 14(4) :5860–5889, March 2014.
- [107] Bin Tang, Shuping Xu, Jing An, Bing Zhao, Weiqing Xu, and John R. Lombardi. Kinetic effects of halide ions on the morphological evolution of silver nanoplates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(44) :10286–10292, 2009.
- [108] Yu Gu, Sumei Kong, Xintong Diao, Yuhan Guo, Kai Zhang, and Hua He. Mechanistic study on the facet etching effect of silver nanoprisms in the presence of halide ions and their application in the colorimetric sensing of metformin hydrochloride. *New Journal of Chemistry*, 40(9) :7557–7563, August 2016.
- [109] Xuchuan Jiang, Qinghua Zeng, and Aibing Yu. A self-seeding coreduction method for shape control of silver nanoplates. *Nanotechnology*, 17(19) :4929, 2006.
- [110] T. K. Sau and C. J. Murphy. Role of ions in the colloidal synthesis of gold nanowires. *Philosophical Magazine*, 87(14-15) :2143–2158, May 2007.
- [111] Jörg Polte, Xenia Tuaevev, Maria Wuithschick, Anna Fischer, Andreas F. Thuenemann, Klaus Rademann, Ralph Kraehnert, and Franziska Emmerling. Formation Mechanism of Colloidal Silver Nanoparticles : Analogies and Differences to the Growth of Gold Nanoparticles. *ACS Nano*, 6(7) :5791–5802, July 2012.
- [112] H. I. Schlesinger, Herbert C. Brown, A. E. Finholt, James R. Gilbreath, Henry R. Hoekstra, and Earl K. Hyde. Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen¹. *Journal of the American Chemical Society*, 75(1) :215–219, January 1953.
- [113] Clifford M. Kaufman and Buddhadev Sen. Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate : effects of acids and transition metals and their salts. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 0(2) :307–313, January 1985.
- [114] Chil Seong Ah, Yong Ju Yun, Hyung Ju Park, Wan-Joong Kim, Dong Han Ha, and Wan Soo Yun. Size-Controlled Synthesis of Machinable Single Crystalline Gold Nanoplates. *Chemistry of Materials*, 17(22) :5558–5561, November 2005.
- [115] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz. The Optical Properties of Metal Nanoparticles : The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3) :668–677, January 2003.

- [116] A. Brioude and M. P. Pileni. Silver Nanodisks : Optical Properties Study Using the Discrete Dipole Approximation Method. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(49) :23371–23377, December 2005.
- [117] E. Stefan Kooij and Bene Poelsema. Shape and size effects in the optical properties of metallic nanorods. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(28) :3349, 2006.
- [118] Can Xue and Chad A. Mirkin. pH-Switchable Silver Nanoprism Growth Pathways. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(12) :2036–2038, March 2007.
- [119] Bruce T. Draine and Piotr J. Flatau. Discrete-Dipole Approximation For Scattering Calculations. *Journal of the Optical Society of America A*, 11(4) :1491, April 1994.
- [120] Bruce T. Draine and Piotr J. Flatau. Discrete-dipole approximation for periodic targets : theory and tests. *JOSA A*, 25(11) :2693–2703, November 2008.
- [121] P. J. Flatau and B. T. Draine. Fast near field calculations in the discrete dipole approximation for regular rectilinear grids. *Optics Express*, 20(2) :1247–1252, January 2012.
- [122] Tao Li, Andrew J. Senesi, and Byeongdu Lee. Small Angle X-ray Scattering for Nanoparticle Research. *Chemical Reviews*, 116(18) :11128–11180, September 2016.
- [123] Taixing Tan, Chungui Tian, Zhiyu Ren, Jun Yang, Yajie Chen, Li Sun, Zhongtao Li, Aiping Wu, Jie Yin, and Honggang Fu. LSPR-dependent SERS performance of silver nanoplates with highly stable and broad tunable LSPRs prepared through an improved seed-mediated strategy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(48) :21034–21042, November 2013.
- [124] Na Li, Qiao Zhang, Sean Quinlivan, James Goebel, Yang Gan, and Yadong Yin. H₂O₂-Aided Seed-Mediated Synthesis of Silver Nanoplates with Improved Yield and Efficiency. *ChemPhysChem*, 13(10) :2526–2530, July 2012.
- [125] Qiao Zhang, Jianping Ge, Tri Pham, James Goebel, Yongxing Hu, Zhenda Lu, and Yadong Yin. Reconstruction of Silver Nanoplates by UV Irradiation : Tailored Optical Properties and Enhanced Stability. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(19) :3516–3519, April 2009.
- [126] Deirdre M. Ledwith, Aine M. Whelan, and John M. Kelly. A rapid, straight-forward method for controlling the morphology of stable silver nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 17(23) :2459–2464, 2007.
- [127] Sukhdeo Prasad Mushran, M. C. Agrawal, R. M. Mehrotra, and R. Sanahi. Kinetics and mechanism of reduction of silver(I) by ascorbic acid. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 0(14) :1460–1462, January 1974.
- [128] Prashant K. Jain and Mostafa A. El-Sayed. Plasmonic coupling in noble metal nanostructures. *Chemical Physics Letters*, 487(4) :153–164, March 2010.
- [129] Hongxing Xu, Javier Aizpurua, Mikael Käll, and Peter Apell. Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering. *Physical Review E*, 62(3) :4318–4324, September 2000.

- [130] E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin, and M. Meyer. Enhancement factor distribution around a single surface-enhanced Raman scattering hot spot and its relation to single molecule detection. *The Journal of Chemical Physics*, 125(20) :204701, November 2006.
- [131] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoin. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors : A Comprehensive Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(37) :13794–13803, September 2007.
- [132] Zhihong Nie, Alla Petukhova, and Eugenia Kumacheva. Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, 5(1) :15–25, January 2010.
- [133] Kun Liu, Zhihong Nie, Nana Zhao, Wei Li, Michael Rubinstein, and Eugenia Kumacheva. Step-Growth Polymerization of Inorganic Nanoparticles. *Science*, 329(5988) :197–200, July 2010.
- [134] Marek Grzelczak, Jan Vermant, Eric M. Furst, and Luis M. Liz-Marzán. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. *ACS Nano*, 4(7) :3591–3605, July 2010.
- [135] Michael A. Boles, Michael Engel, and Dmitri V. Talapin. Self-Assembly of Colloidal Nanocrystals : From Intricate Structures to Functional Materials. *Chemical Reviews*, 116(18) :11220–11289, September 2016.
- [136] Binbin Luo, John W. Smith, Zixuan Wu, Juyeong Kim, Zihao Ou, and Qian Chen. Polymerization-Like Co-Assembly of Silver Nanoplates and Patchy Spheres. *ACS Nano*, 11(8) :7626–7633, August 2017.
- [137] Nonappa null, Haataja Johannes S., Timonen Jaakko V. I., Malola Sami, Engelhardt Peter, Houbenov Nikolay, Lahtinen Manu, Häkkinen Hannu, and Ikkala Olli. Reversible Supracolloidal Self-Assembly of Cobalt Nanoparticles to Hollow Capsids and Their Superstructures. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(23) :6473–6477, May 2017.
- [138] Nonappa null, Lahtinen Tanja, Haataja Johannes. S., Tero Tiia-Riikka, Häkkinen Hannu, and Ikkala Olli. Template-Free Supracolloidal Self-Assembly of Atomically Precise Gold Nanoclusters : From 2d Colloidal Crystals to Spherical Capsids. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(52) :16035–16038, November 2016.
- [139] Allen C. Templeton, Michael J. Hostetler, Cynthia T. Kraft, and Royce W. Murray. Reactivity of Monolayer-Protected Gold Cluster Molecules : Steric Effects. *Journal of the American Chemical Society*, 120(8) :1906–1911, March 1998.
- [140] Sushilkumar A. Jadhav. Synthesis of fluorescent long-chain thiols/disulfides as building-blocks for self-assembled monolayers preparation. *Central European Journal of Chemistry*, 10(2) :295–299, April 2012.
- [141] Jiang, Zeng, and Yu. Thiol-Frozen Shape Evolution of Triangular Silver Nanoplates. *Langmuir*, 23(4) :2218–2223, 2007.
- [142] Luis M. Rodríguez, J. Esteban Gayone, Esteban A. Sánchez, Oscar Grizzi, Bárbara Blum, and Roberto C. Salvarezza. Room-Temperature Kinetics of Short-Chain Alkanethiol Film Growth on Ag(111) from the Vapor Phase. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(14) :7095–7097, April 2006.

- [143] V. Y. Kutsenko, Y. Y. Lopatina, L. Bossard-Giannesini, O. A. Marchenko, O. Pluchery, and S. V. Snegir. Alkylthiol self-assembled monolayers on Au(111) with tailored tail groups for attaching gold nanoparticles. *Nanotechnology*, 28(23) :235603, May 2017.
- [144] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold : new challenges for a well-known system. *Chemical Society Reviews*, 39(5) :1805–1834, April 2010.
- [145] Julio C. Azcárate, Gastón Corthey, Evangelina Pensa, Carolina Vericat, Mariano H. Fonticelli, Roberto C. Salvarezza, and Pilar Carro. Understanding the Surface Chemistry of Thiolate-Protected Metallic Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(18) :3127–3138, September 2013.
- [146] Hazar Guesmi, Noelia B. Luque, Elizabeth Santos, and Frederik Tielens. Does the SH Bond Always Break after Adsorption of an Alkylthiol on Au(111)? *Chemistry - A European Journal*, 23(6) :1402–1408, January 2017.
- [147] David L. Allara and Ralph G. Nuzzo. Spontaneously organized molecular assemblies. 1. Formation, dynamics, and physical properties of n-alkanoic acids adsorbed from solution on an oxidized aluminum surface. *Langmuir*, 1(1) :45–52, January 1985.
- [148] David L. Allara. Critical issues in applications of self-assembled monolayers. *Biosensors and Bioelectronics*, 10(9) :771–783, January 1995.
- [149] N. E. Schlotter, Marc D. Porter, T. B. Bright, and David L. Allara. Formation and structure of a spontaneously adsorbed monolayer of arachidic on silver. *Chemical Physics Letters*, 132(1) :93–98, November 1986.
- [150] Feng Tao and Steven L. Bernasek. Complexity in the Self-Assembly of Bifunctional Molecules on HOPG : The Influence of Solvent Functionality on Self-Assembled Structures. *Langmuir*, 23(7) :3513–3522, March 2007.
- [151] Hannah Aitchison, Hao Lu, Simon W. L. Hogan, Herbert Früchtl, Izabela Cebula, Michael Zharnikov, and Manfred Buck. Self-Assembled Monolayers of Oligophenylencarboxylic Acids on Silver Formed at the Liquid–Solid Interface. *Langmuir*, 32(37) :9397–9409, September 2016.
- [152] Ashavani Kumar, Saikat Mandal, P. R. Selvakannan, Renu Pasricha, A. B. Mandale, and Murali Sastry. Investigation into the Interaction between Surface-Bound Alkylamines and Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 19(15) :6277–6282, July 2003.
- [153] Rainer C. Hoft, Michael J. Ford, Andrew M. McDonagh, and Michael B. Cortie. Adsorption of Amine Compounds on the Au(111) Surface : A Density Functional Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(37) :13886–13891, September 2007.
- [154] Matthieu Doyen, Jonathan Goole, Kristin Bartik, and Gilles Bruylants. Amino acid induced fractal aggregation of gold nanoparticles : Why and how. *Journal of Colloid and Interface Science*, 464 :160–166, February 2016.
- [155] D Zare, A Akbarzadeh, and N Bararpour. Synthesis and Functionalization of Gold Nanoparticles by Using of Poly Functional Amino Acids. page 8.

- [156] Guangchao Zheng, Zhiyong Bao, Jorge Pérez-Juste, Ruolan Du, Wei Liu, Jiyan Dai, Wei Zhang, Lawrence Yoon Suk Lee, and Kwok-Yin Wong. Tuning the Morphology and Chiroptical Properties of Discrete Gold Nanorods with Amino Acids, December 2018.
- [157] Suraj Kumar Tripathy and Yeon-Tae Yu. Spectroscopic investigation of S–Ag interaction in -mercaptoundecanoic acid capped silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72(4) :841–844, May 2009.
- [158] Siyam Ansar, Saptarshi Chakraborty, Christopher Kitchens, Siyam M. Ansar, Saptarshi Chakraborty, and Christopher L. Kitchens. pH-Responsive Mercaptoundecanoic Acid Functionalized Gold Nanoparticles and Applications in Catalysis. *Nanomaterials*, 8(5) :339, May 2018.
- [159] Laura Fontana, Mauro Bassetti, Chiara Battocchio, Iole Venditti, and Ilaria Fratoddi. Synthesis of gold and silver nanoparticles functionalized with organic dithiols. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 532 :282–289, November 2017.
- [160] Mengtao Sun, Lixin Xia, and Maodu Chen. Self-assembled dynamics of silver nanoparticles and self-assembled dynamics of 1,4-benzenedithiol adsorbed on silver nanoparticles : Surface-enhanced Raman scattering study. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74(2) :509–514, October 2009.
- [161] Rupali S. Patil, Mangesh R. Kokate, Chitra L. Jambhale, Sambhaji M. Pawar, Sung H. Han, and Sanjay S. Kolekar. One-pot synthesis of PVA-capped silver nanoparticles their characterization and biomedical application. *Advances in Natural Sciences : Nanoscience and Nanotechnology*, 3(1) :015013, March 2012.
- [162] Daniela Pencheva, Rayna Bryaskova, and Todor Kantardjiev. Polyvinyl alcohol/silver nanoparticles (PVA/AgNps) as a model for testing the biological activity of hybrid materials with included silver nanoparticles. *Materials Science and Engineering : C*, 32(7) :2048–2051, October 2012.
- [163] H. L. Chou, C. M. Wu, F. D. Lin, and J. Rick. Interactions between silver nanoparticles and polyvinyl alcohol nanofibers. *AIP Advances*, 4(8) :087111, August 2014.
- [164] Iulia Pinzaru, Dorina Coricovac, Cristina Dehelean, Elena-Alina Moacă, Marius Mioc, Flavia Baderca, Ioana Sizemore, Seth Brittle, Daniela Marti, Cornelia Daniela Calina, Aristidis M. Tsatsakis, and Codruța Șoica. Stable PEG-coated silver nanoparticles – A comprehensive toxicological profile. *Food and Chemical Toxicology*, 111 :546–556, January 2018.
- [165] Rukhsana Satar. Elucidating the Antibacterial Potential of PEG Modified Silver Nanoparticles. *Journal of Advanced Catalysis Science and Technology*, 3(2), December 2016.
- [166] Chengcai Luo, Yuhong Zhang, Xiaowei Zeng, Yuewu Zeng, and Yanguang Wang. The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288(2) :444–448, August 2005.
- [167] Ayman M. Atta, Hamad A. Al-Lohedan, and Abdelrahman O. Ezzat. Synthesis of Silver Nanoparticles by Green Method Stabilized to Synthetic Human Stomach Fluid. *Molecules*, 19(5) :6737–6753, May 2014.

- [168] Mengda Xu, Jie Liu, Xiankui Xu, Shanhu Liu, František Peterka, Yanrong Ren, and Xianfeng Zhu. Synthesis and Comparative Biological Properties of Ag-PEG Nanoparticles with Tunable Morphologies from Janus to Multi-Core Shell Structure. *Materials*, 11(10), September 2018.
- [169] Mir Hadi Jazayeri, Hamed Amani, Ali Akbar Pourfatollah, Hamidreza Pazoki-Toroudi, and Bijan Sedighimoghaddam. Various methods of gold nanoparticles (GNPs) conjugation to antibodies. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 9 :17–22, July 2016.
- [170] Nicholas A. Kotov, Imre Dekany, and Janos H. Fendler. Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(35) :13065–13069, August 1995.
- [171] Da-Guang Yu, Wen-Ching Lin, and Ming-Chien Yang. Surface Modification of Poly(l-lactic acid) Membrane via Layer-by-Layer Assembly of Silver Nanoparticle-Embedded Polyelectrolyte Multilayer. *Bioconjugate Chemistry*, 18(5) :1521–1529, September 2007.
- [172] Tom C. Wang, Michael F. Rubner, and Robert E. Cohen. Polyelectrolyte Multi-layer Nanoreactors for Preparing Silver Nanoparticle Composites : Controlling Metal Concentration and Nanoparticle Size. *Langmuir*, 18(8) :3370–3375, April 2002.
- [173] Stephan T. Dubas, Panittamat Kumlangdudsana, and Pranut Potiyaraj. Layer-by-layer deposition of antimicrobial silver nanoparticles on textile fibers. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 289(1) :105–109, October 2006.
- [174] David I. Gittins and Frank Caruso. Tailoring the Polyelectrolyte Coating of Metal Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(29) :6846–6852, July 2001.
- [175] Simon Tricard, Olivier Said-Aizpuru, Donia Bouzouita, Suhail Usmani, Angélique Gillet, Marine Tassé, Romuald Poteau, Guillaume Viau, Phillipe Demont, Julian Carrey, and Bruno Chaudret. Chemical tuning of Coulomb blockade at room-temperature in ultra-small platinum nanoparticle self-assemblies. *Materials Horizons*, 4(3) :487–492, 2017.
- [176] L. M. Martínez-Prieto, I. Cano, A. Márquez, E. A. Baquero, S. Tricard, L. Cusinato, I. del Rosal, R. Poteau, Y. Coppel, K. Philippot, B. Chaudret, J. Cámpora, and P. W. N. M. van Leeuwen. Zwitterionic amidinates as effective ligands for platinum nanoparticle hydrogenation catalysts. *Chemical Science*, 8(4) :2931–2941, March 2017.
- [177] El Said A. Nouh, Edwin A. Baquero, Lise-Marie Lacroix, Fabien Delpech, Romuald Poteau, and Guillaume Viau. Surface-Engineering of Ultrathin Gold Nanowires : Tailored Self-Assembly and Enhanced Stability. *Langmuir*, 33(22) :5456–5463, June 2017.
- [178] E. Bright Wilson. The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule. *Physical Review*, 45(10) :706–714, May 1934.
- [179] E. Bright Wilson. A Partial Interpretation of the Raman and Infrared Spectra of Benzene. *Physical Review*, 46(2) :146–147, July 1934.

- [180] Jean Lecomte. Les spectres d'absorption infrarouges et les modes de vibrations de dérivés benzéniques. I. Dérivés monosubstitués. *Journal de Physique et le Radium*, 8(12) :489–497, 1937.
- [181] Adrian M. Gardner and Timothy G. Wright. Consistent assignment of the vibrations of monosubstituted benzenes. *The Journal of Chemical Physics*, 135(11) :114305, September 2011.
- [182] Chiara Battocchio, Carlo Meneghini, Ilaria Fratoddi, Iole Venditti, Maria Vittoria Russo, Giuliana Aquilanti, Chiara Maurizio, Federica Bondino, Roberto Matassa, Marco Rossi, Settimo Mobilio, and Giovanni Polzonetti. Silver Nanoparticles Stabilized with Thiols : A Close Look at the Local Chemistry and Chemical Structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(36) :19571–19578, September 2012.
- [183] Clément Levard, Brian C. Reinsch, F. Marc Michel, Camella Oumahi, Gregory V. Lowry, and Gordon E. Brown. Sulfidation Processes of PVP-Coated Silver Nanoparticles in Aqueous Solution : Impact on Dissolution Rate. *Environmental Science & Technology*, 45(12) :5260–5266, June 2011.
- [184] Mathias Brust, Merryl Walker, Donald Bethell, David J. Schiffrin, and Robin Whyman. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 0(7) :801–802, January 1994.
- [185] Siyam M. Ansar, Ganganath S. Perera, Patricia Gomez, George Salomon, Erick S. Vasquez, I-Wei Chu, Shengli Zou, Charles U. Pittman, Keisha B. Walters, and Dongmao Zhang. Mechanistic Study of Continuous Reactive Aromatic Organothiols Adsorption onto Silver Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(51) :27146–27154, December 2013.
- [186] Siyam M. Ansar, Ganganath S. Perera, Dongping Jiang, Robert A. Holler, and Dongmao Zhang. Organothiols Self-Assembled onto Gold : Evidence for Deprotonation of the Sulfur-Bound Hydrogen and Charge Transfer from Thiolate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(17) :8793–8798, May 2013.
- [187] Mathieu Berchel, Tony Le Gall, Céline Denis, Sophie Le Hir, François Quentel, Catherine Elléouet, Tristan Montier, Jean-Michel Rueff, Jean-Yves Salaün, Jean-Pierre Haelters, Gary B. Hix, Pierre Lehn, and Paul-Alain Jaffrès. A silver-based metal–organic framework material as a ‘reservoir’ of bactericidal metal ions. *New Journal of Chemistry*, 35(5) :1000–1003, May 2011.
- [188] Clément Levard, E. Matt Hotze, Gregory V. Lowry, and Gordon E. Brown. Environmental Transformations of Silver Nanoparticles : Impact on Stability and Toxicity. *Environmental Science & Technology*, 46(13) :6900–6914, July 2012.
- [189] Andrea Rossin, Giulia Tuci, Lapo Luconi, and Giuliano Giambastiani. Metal–Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts in Hydrogen Production from Lightweight Inorganic Hydrides. *ACS Catalysis*, 7(8) :5035–5045, August 2017.
- [190] Li Zhu, Xiao-Qin Liu, Hai-Long Jiang, and Lin-Bing Sun. Metal–Organic Frameworks for Heterogeneous Basic Catalysis. *Chemical Reviews*, 117(12) :8129–8176, June 2017.

- [191] Ashavani Kumar, A. B. Mandale, and Murali Sastry. Sequential Electrostatic Assembly of Amine-Derivatized Gold and Carboxylic Acid-Derivatized Silver Colloidal Particles on Glass Substrates. *Langmuir*, 16(17) :6921–6926, August 2000.
- [192] Julie V. Maya Girón, Eugenia Zelaya, Aldo Rubert, Guillermo Benítez, Pilar Carro, Roberto C. Salvarezza, and Maria E. Vela. Surface Chemistry of 4-Mercaptobenzoic Acid Self-Assembled on Ag(111) and Ag Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(47) :24967–24974, November 2013.
- [193] Murali Sastry, K. S. Mayya, and K. Bandyopadhyay. pH Dependent changes in the optical properties of carboxylic acid derivatized silver colloidal particles. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 127(1) :221–228, July 1997.
- [194] Ran Li, Haiming Lv, Xiaolei Zhang, Peipei Liu, Lei Chen, Jianbo Cheng, and Bing Zhao. Vibrational spectroscopy and density functional theory study of 4-mercaptobenzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148 :369–374, September 2015.
- [195] Scott M. Rosendahl and Ian J. Burgess. Electrochemical and infrared spectroscopy studies of 4-mercaptobenzoic acid SAMs on gold surfaces. *Electrochimica Acta*, 53(23) :6759–6767, October 2008.
- [196] Krisanu Bandyopadhyay, V. Patil, K. Vijayamohanan, and Murali Sastry. Adsorption of Silver Colloidal Particles through Covalent Linkage to Self-Assembled Monolayers. *Langmuir*, 13(20) :5244–5248, October 1997.
- [197] C. Yan, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, and M. Grunze. Preparation and Characterization of Self-Assembled Monolayers on Indium Tin Oxide. *Langmuir*, 16(15) :6208–6215, July 2000.
- [198] Wen-qiang Ma, Yan Fang, Gang-ling Hao, and Wei-guo Wang. Adsorption Behaviors of 4-Mercaptobenzoic Acid on Silver and Gold Films. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 23(6) :659, 2010.
- [199] Ralf Arnold, Waleed Azzam, Andreas Terfort, and Christof Wöll. Preparation, Modification, and Crystallinity of Aliphatic and Aromatic Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers. *Langmuir*, 18(10) :3980–3992, May 2002.
- [200] Katharine B. Blodgett. MONOMOLECULAR FILMS OF FATTY ACIDS ON GLASS. *Journal of the American Chemical Society*, 56(2) :495–495, February 1934.
- [201] Katharine B. Blodgett. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *Journal of the American Chemical Society*, 57(6) :1007–1022, June 1935.
- [202] Bart van Duffel, Robin H. A. Ras, Frans C. De Schryver, and Robert A. Schoonheydt. Langmuir–Blodgett deposition and optical diffraction of two-dimensional opal. *Journal of Materials Chemistry*, 11(12) :3333–3336, November 2001.
- [203] Maria Bardosova, Martyn E. Pemble, Ian M. Povey, and Richard H. Tredgold. The Langmuir-Blodgett Approach to Making Colloidal Photonic Crystals from Silica Spheres. *Advanced Materials*, 22(29) :3104–3124, 2010.

- [204] Stéphane Reculosa and Serge Ravaine. Synthesis of Colloidal Crystals of Controllable Thickness through the Langmuir-Blodgett Technique. *Chemistry of Materials*, 15(2) :598–605, January 2003.
- [205] Jian Li, Jin Li, and Xing-Hua Xia. Large-Scale and Well-Ordered Assembly of Microspheres in a Small Container. *Langmuir*, 35(25) :8413–8417, June 2019.
- [206] Philip Born, Susanne Blum, Andres Munoz, and Tobias Kraus. Role of the Meniscus Shape in Large-Area Convective Particle Assembly. *Langmuir*, 27(14) :8621–8633, July 2011.
- [207] G. S. Choi, Y. S. Cho, K. H. Son, and D. J. Kim. Mass production of carbon nanotubes using spin-coating of nanoparticles. *Microelectronic Engineering*, 66(1) :77–82, April 2003.
- [208] Young-Kyu Hong, Hanchul Kim, Geunseop Lee, Wondong Kim, Jong-Il Park, Jinwoo Cheon, and Ja-Yong Koo. Controlled two-dimensional distribution of nanoparticles by spin-coating method. *Applied Physics Letters*, 80(5) :844–846, January 2002.
- [209] D. Xia, A. Biswas, D. Li, and S. R. J. Brueck. Directed Self-Assembly of Silica Nanoparticles into Nanometer-Scale Patterned Surfaces Using Spin-Coating. *Advanced Materials*, 16(16) :1427–1432, 2004.
- [210] Antony S. Dimitrov and Kuniaki Nagayama. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. *Langmuir*, 12(5) :1303–1311, January 1996.
- [211] Pascale A. Maury, David N. Reinhoudt, and Jurriaan Huskens. Assembly of nanoparticles on patterned surfaces by noncovalent interactions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 13(1) :74–80, February 2008.
- [212] J. Aizenberg. Crystallization in Patterns : A Bio-Inspired Approach. *Advanced Materials*, 16(15) :1295–1302, 2004.
- [213] J. Feng, B. Wang, C. Gao, and J. Shen. Selective Adsorption of Microcapsules on Patterned Polyelectrolyte Multilayers. *Advanced Materials*, 16(21) :1940–1944, 2004.
- [214] Haipeng Zheng, Michael F. Rubner, and Paula T. Hammond. Particle Assembly on Patterned “Plus/Minus” Polyelectrolyte Surfaces via Polymer-on-Polymer Stamping. *Langmuir*, 18(11) :4505–4510, May 2002.
- [215] Charles-André Fustin, Gunnar Glasser, Hans W. Spiess, and Ulrich Jonas. Parameters Influencing the Templated Growth of Colloidal Crystals on Chemically Patterned Surfaces. *Langmuir*, 20(21) :9114–9123, October 2004.
- [216] P. Maury, M. Péter, V. Mahalingam, D. N. Reinhoudt, and J. Huskens. Patterned Self-Assembled Monolayers on Silicon Oxide Prepared by Nanoimprint Lithography and Their Applications in Nanofabrication. *Advanced Functional Materials*, 15(3) :451–457, 2005.

- [217] Olga Crespo-Biel, Barbara Dordi, David N. Reinhoudt, and Jurriaan Huskens. Supramolecular Layer-by-Layer Assembly : Alternating Adsorptions of Guest- and Host-Functionalized Molecules and Particles Using Multivalent Supramolecular Interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 127(20) :7594–7600, May 2005.
- [218] Olga Crespo-Biel, Barbara Dordi, Pascale Maury, Mária Péter, David N. Reinhoudt, and Jurriaan Huskens. Patterned, Hybrid, Multilayer Nanostructures Based on Multivalent Supramolecular Interactions. *Chemistry of Materials*, 18(10) :2545–2551, May 2006.
- [219] J Huskens, P Maury, O Crespo-Biel, M Péter, and D. N. Reinhoudt. Fabrication of three-dimensional hybrid nanostructures by an integrated process comprising nanoimprint lithography and layer-by-layer assembly. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N : Journal of Nanoengineering and Nanosystems*, 219(4) :157–163, December 2005.
- [220] Richard D. Piner, Jin Zhu, Feng Xu, Seunghun Hong, and Chad A. Mirkin. "Dip-Pen" Nanolithography. *Science*, 283(5402) :661–663, January 1999.
- [221] David S. Ginger, Hua Zhang, and Chad A. Mirkin. The Evolution of Dip-Pen Nanolithography. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(1) :30–45, 2004.
- [222] P. Richetti, J. Prost, and P. Barois. Two-dimensional aggregation and crystallization of a colloidal suspension of latex spheres. *Journal de Physique Lettres*, 45(23) :1137–1143, December 1984.
- [223] Younan Xia and George M. Whitesides. Extending Microcontact Printing as a Microlithographic Technique. *Langmuir*, 13(7) :2059–2067, April 1997.
- [224] Etienne Palleau, Neralagatta M. Sangeetha, Guillaume Viau, Jean-Daniel Marty, and Laurence Ressier. Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography. *ACS Nano*, 5(5) :4228–4235, May 2011.
- [225] Heiko O. Jacobs and George M. Whitesides. Submicrometer Patterning of Charge in Thin-Film Electrets. *Science*, 291(5509) :1763–1766, March 2001.
- [226] * José S. Garitaonandia, † Maite Insausti, † Eider Goikolea, ‡ Motohiro Suzuki, § John D. Cashion, ‡ Naomi Kawamura, ‡ Hitoshi Ohsawa, † Izaskun Gil de Muro, || Kiyonori Suzuki, † Fernando Plazaola, , and Teofilo Rojo†. Chemically Induced Permanent Magnetism in Au, Ag, and Cu Nanoparticles : Localization of the Magnetism by Element Selective Techniques, January 2008.
- [227] David Poirot, Romain Platel, Thomas Alnasser, François Guerin, Etienne Palleau, and Laurence Ressier. Smartphone-Identifiable Photoluminescent Nanoparticle-Based Multilevel Secured Tags by Electrical Microcontact Printing. *ACS Applied Nano Materials*, September 2018.
- [228] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26(2) :163–166, May 1974.
- [229] J. Billmann and A. Otto. Electronic surface state contribution to surface enhanced Raman scattering. *Solid State Communications*, 44(2) :105–107, October 1982.

- [230] Seth M. Morton, Daniel W. Silverstein, and Lasse Jensen. Theoretical Studies of Plasmonics using Electronic Structure Methods. *Chemical Reviews*, 111(6) :3962–3994, June 2011.
- [231] Eric Le Ru and Pablo Etchegoin. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy - 1st Edition, 2006.
- [232] John R. Lombardi, Ronald L. Birke, Tianhong Lu, and Jia Xu. Charge-transfer theory of surface enhanced Raman spectroscopy : Herzberg–Teller contributions. *The Journal of Chemical Physics*, 84(8) :4174–4180, April 1986.
- [233] M. Udagawa, Chih-Cong Chou, J. C. Hemminger, and S. Ushioda. Raman scattering cross section of adsorbed pyridine molecules on a smooth silver surface. *Physical Review B*, 23(12) :6843–6846, June 1981.
- [234] Xudong Jiang and Alan Champion. Chemical effects in surface-enhanced raman scattering : pyridine chemisorbed on silver adatoms on Rh (100). *Chemical Physics Letters*, 140(1) :95–100, September 1987.
- [235] Raoul M. Stöckle, Yung Doug Suh, Volker Deckert, and Renato Zenobi. Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 318(1-3) :131–136, February 2000.
- [236] Samuel L. Kleinman, Bhavya Sharma, Martin G. Blaber, Anne-Isabelle Henry, Nicholas Valley, R. Griffith Freeman, Michael J. Natan, George C. Schatz, and Richard P. Van Duyne. Structure Enhancement Factor Relationships in Single Gold Nanoantennas by Surface-Enhanced Raman Excitation Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 135(1) :301–308, January 2013.
- [237] Christopher J. Orendorff, Latha Gearheart, Nikhil R. Jana, and Catherine J. Murphy. Aspect ratio dependence on surface enhanced Raman scattering using silver and gold nanorod substrates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(1) :165–170, December 2006.
- [238] Babak Nikoobakht, Jianping Wang, and Mostafa A. El-Sayed. Surface-enhanced Raman scattering of molecules adsorbed on gold nanorods : off-surface plasmon resonance condition. *Chemical Physics Letters*, 366(1) :17–23, November 2002.
- [239] Animesh Samanta, Santanu Jana, Raj Kumar Das, and Young-Tae Chang. Wavelength and shape dependent SERS study to develop ultrasensitive nanotags for imaging of cancer cells. *RSC Advances*, 4(24) :12415–12421, February 2014.
- [240] Elena Bailo and Volker Deckert. Tip-enhanced Raman scattering. *Chemical Society Reviews*, 37(5) :921–930, April 2008.
- [241] Mark I. Stockman. Inhomogeneous eigenmode localization, chaos, and correlations in large disordered clusters. *Physical Review E*, 56(6) :6494–6507, December 1997.
- [242] Martin Moskovits. Surface-enhanced Raman spectroscopy : a brief retrospective. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(6-7) :485–496, 2005.
- [243] Katrin Kneipp, Martin Moskovits, and Harald Kneipp. *Surface-Enhanced Raman Scattering : Physics and Applications*. Springer Science & Business Media, June 2006. Google-Books-ID : 5xITw9WCUwEC.

- [244] Katrin Kneipp, Yang Wang, Harald Kneipp, Lev T. Perelman, Irving Itzkan, Ramachandra R. Dasari, and Michael S. Feld. Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Physical Review Letters*, 78(9) :1667–1670, March 1997.
- [245] Robin L. Garrell, Cory Szafranski, and Weslene Tanner. Surface-enhanced Raman spectroscopy of thiols and disulfides. In *Raman and Luminescence Spectroscopies in Technology II*, volume 1336, pages 264–272. International Society for Optics and Photonics, November 1990.
- [246] John Y. Gui, Donald A. Stern, Douglas G. Frank, Frank. Lu, Donald C. Zapien, and Arthur T. Hubbard. Adsorption and surface structural chemistry of thiophenol, benzyl mercaptan, and alkyl mercaptans. Comparative studies at silver(111) and platinum(111) electrodes by means of Auger spectroscopy, electron energy loss spectroscopy, low energy electron diffraction and electrochemistry. *Langmuir*, 7(5) :955–963, May 1991.
- [247] Carlos Caro, Carlos López-Cartes, Paula Zaderenko, and José A. Mejías. Thiol-immobilized silver nanoparticle aggregate films for surface enhanced Raman scattering. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39(9) :1162–1169, 2008.
- [248] Marco Salerno, Amirreza Shayganpour, Barbara Salis, and Silvia Dante. Surface-enhanced Raman scattering of self-assembled thiol monolayers and supported lipid membranes on thin anodic porous alumina. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 8 :74–81, January 2017.
- [249] Wei Xie and Sebastian Schlücker. Medical applications of surface-enhanced Raman scattering. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 15, March 2013.
- [250] Lu Zhou, Jun Zhou, Zhao Feng, Fuyan Wang, Shushen Xie, and Shizhong Bu. Immunoassay for tumor markers in human serum based on Si nanoparticles and SiC@Ag SERS-active substrate. *Analytst*, 141(8) :2534–2541, April 2016.
- [251] Agnieszka Kamińska, Katarzyna Winkler, Aneta Kowalska, Evelin Witkowska, Tomasz Szymborski, Anna Janeczek, and Jacek Waluk. SERS-based Immunoassay in a Microfluidic System for the Multiplexed Recognition of Interleukins from Blood Plasma : Towards Picogram Detection. *Scientific Reports*, 7(1) :1–11, September 2017.
- [252] Pablo G. Etchegoin and Eric C. Le Ru. Basic Electromagnetic Theory of SERS. In Sebastian Schlücker, editor, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, pages 1–37. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, December 2010.
- [253] J. D. Jiang, E. Burstein, and H. Kobayashi. Resonant Raman Scattering by Crystal-Violet Molecules Adsorbed on a Smooth Gold Surface : Evidence for a Charge-Transfer Excitation. *Physical Review Letters*, 57(14) :1793–1796, October 1986.
- [254] Andrzej Kudelski. Raman studies of rhodamine 6g and crystal violet sub-monolayers on electrochemically roughened silver substrates : Do dye molecules adsorb preferentially on highly SERS-active sites? *Chemical Physics Letters*, 414(4-6) :271–275, October 2005.
- [255] Kristin L. Wustholz, Anne-Isabelle Henry, Julia M. Bingham, Samuel L. Kleinman, Michael J. Natan, R. Griffith Freeman, and Richard P. Van Duyne. Exploring

- single-molecule SERS and single-nanoparticle plasmon microscopy. page 739403, San Diego, CA, August 2009.
- [256] Samuel L. Kleinman, Emilie Ringe, Nicholas Valley, Kristin L. Wustholz, Eric Phillips, Karl A. Scheidt, George C. Schatz, and Richard P. Van Duyne. Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Crystal Violet Isotopologues : Theory and Experiment. *Journal of the American Chemical Society*, 133(11) :4115–4122, March 2011.
- [257] Gang Bi, Li Wang, Chunfeng Cai, Kosei Ueno, Hiroaki Misawa, and Jianrong Qiu. Surface-enhanced Raman scattering of crystal violets from periodic array of gold nanocylinders. *Journal of Modern Optics*, 61(15) :1231–1235, September 2014.
- [258] Chunyu Liu, Shaoyan Wang, Gang Chen, Shuping Xu, Qiong Jia, Ji Zhou, and Weiqing Xu. A surface-enhanced Raman scattering (SERS)-active optical fiber sensor based on a three-dimensional sensing layer. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 1 :8–14, August 2014.
- [259] Farid A. Harraz, Adel A. Ismail, Houcine Bouzid, S. A. Al-Sayari, A. Al-Hajry, and M. S. Al-Assiri. Surface-enhanced Raman scattering (SERS)-active substrates from silver plated-porous silicon for detection of crystal violet. *Applied Surface Science*, 331 :241–247, March 2015.
- [260] Kuibao Zhang, Tixian Zeng, Xiulan Tan, Weidong Wu, Yongjian Tang, and Haibin Zhang. A facile surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection of rhodamine 6g and crystal violet using Au nanoparticle substrates. *Applied Surface Science*, 347 :569–573, August 2015.
- [261] Pamela A. Mosier-Boss. Review of SERS Substrates for Chemical Sensing. *Nanomaterials*, 7(6), June 2017.
- [262] Maria B Wieland, Anna Slater, Barry Mangham, Neil Champness, and Peter Berton. Fullerenes as adhesive layers for mechanical peeling of metallic, molecular and polymer thin films. *Beilstein journal of nanotechnology*, 5 :394–401, April 2014.
- [263] Michael J. Natan. Concluding Remarks : Surface enhanced Raman scattering. *Faraday Discussions*, 132 :321, 2006.
- [264] Chad E. Talley, Leonard Jusinski, Christopher W. Hollars, Stephen M. Lane, and Thomas Huser. Intracellular pH Sensors Based on Surface-Enhanced Raman Scattering. *Analytical Chemistry*, 76(23) :7064–7068, December 2004.
- [265] Peng Li, Xiaolei Wang, Haiyan Li, Xuwei Yang, Xiaolei Zhang, Lixia Zhang, Yukihio Ozaki, Bingbing Liu, and Bing Zhao. Investigation of charge-transfer between a 4-mercaptobenzoic acid monolayer and TiO₂ nanoparticles under high pressure using surface-enhanced Raman scattering. *Chemical Communications*, 54(49) :6280–6283, June 2018.
- [266] A. Michota and J. Bukowska. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of 4-mercaptobenzoic acid on silver and gold substrates. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(1) :21–25, January 2003.
- [267] Lauryanne Teulon, Yannick Hallez, Simon Raffy, François Guerin, Etienne Palteau, and Laurence Ressler. Electrostatic Directed Assembly of Colloidal Microparticles Assisted by Convective Flow. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(1) :783–790, January 2019.

- [268] Di Li, Xiaoping Dai, Xin Zhang, Hongying Zhuo, Yan Jiang, Yan-Bing Yu, Pengfang Zhang, Xingliang Huang, and Hai Wang. Silver nanoparticles encapsulated by metal-organic-framework give the highest turnover frequencies of 10 5 h⁻¹ for three component reaction by microwave-assisted heating. *Journal of Catalysis*, 348 :276–281, April 2017.
- [269] Shengdong Wang, Haiyun Huang, Svetlana Tsareva, Christian Bruneau, and Cédric Fischmeister. Silver-Catalyzed Hydrogenation of Ketones under Mild Conditions. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 361(4) :786–790, 2019.
- [270] Wenjin Yan, Rui Wang, Zhaoqing Xu, Jiangke Xu, Li Lin, Zhiqiang Shen, and Yifeng Zhou. A novel, practical and green synthesis of Ag nanoparticles catalyst and its application in three-component coupling of aldehyde, alkyne, and amine. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 255(1-2) :81–85, August 2006.
- [271] Guo-Ping Yong, Dong Tian, Hong-Wu Tong, and Shao-Min Liu. Mesoporous SBA-15 supported silver nanoparticles as environmentally friendly catalysts for three-component reaction of aldehydes, alkynes and amines with glycol as a “green” solvent. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 323(1-2) :40–44, May 2010.
- [272] Mahmoud Nasrollahzadeh, Mohaddeseh Sajjadi, Fatemeh Ghorbannezhad, and S. Mohammad Sajadi. A Review on Recent Advances in the Application of Nanocatalysts in A3 Coupling Reactions. *The Chemical Record*, 18(10) :1409–1473, 2018.
- [273] Jianli Jiao, Jinquan Wan, Yongwen Ma, and Yan Wang. Facile formation of silver nanoparticles as plasmonic photocatalysts for hydrogen production. *RSC Advances*, 6(107) :106031–106034, 2016.
- [274] Mariia V. Pavliuk, Arthur B. Fernandes, Mohamed Abdellah, Daniel L. A. Fernandes, Caroline O. Machado, Igor Rocha, Yocef Hattori, Cristina Paun, Erick L. Bastos, and Jacinto Sá. Nano-hybrid plasmonic photocatalyst for hydrogen production at 20% efficiency. *Scientific Reports*, 7(1), December 2017.
- [275] Chul-Jae Lee, Mohammad Karim, T Vasudevan, Hee-Jin Kim, K Raushan, Maeng-Joon Jung, Dong-Yeub Kim, and Mu-Sang Lee. A Comparison Method of Silver Nanoparticles Prepared by the Gamma Irradiation and in situ Reduction Methods. *Bulletin of The Korean Chemical Society*, 31 :1993–1996, July 2010.
- [276] H B Mao, Jinyang Feng, Xiao Ma, Can Wu, and Xiujian Zhao. One-dimensional silver nanowires synthesized by self-seeding polyol process. *Journal of Nanoparticle Research*, 14, June 2012.
- [277] V P N Nampoori, C P Girijavallabhan, P Radhakrishnan, K J Thomas, and M Sheeba. Raman spectra of polymethyl methacrylate optical fibres excited by a 532 nm diode pumped solid state laser. *Journal of Optics A Pure and Applied Optics*, 10, May 2008.

Résumé :

Les nanoparticules d'argent, déjà largement utilisées en catalyse, optique et électronique, trouvent aujourd'hui de nouvelles applications comme l'imagerie, la photonique ou la détection chimique et biochimique. Parmi ces applications, certaines requièrent des morphologies particulières comme des bâtonnets ou des disques (films conducteurs, spectroscopie Raman exaltée) quand d'autres impliquent principalement une surface spécifique importante comme par exemple en catalyse hétérogène.

Les nanoparticules métalliques anisotropes sont classiquement réalisées en deux étapes, séparant la formation des germes et la croissance de ceux-ci, afin de mieux contrôler la morphologie mais la séparation en deux étapes rend le transfert à l'échelle industrielle délicat à cause des longues périodes d'incubation et de lavage nécessaires.

Nous avons choisi de nous intéresser à la synthèse dirigée de nanoparticules anisotropes, en particulier des nanodisques d'argent, ainsi que leur assemblage, en solution et sur des surfaces. Dans nos travaux, nous avons retenu une approche permettant de réaliser les deux étapes de la formation de nanodisques d'argent dans un même milieu réactionnel. Le principe repose sur l'utilisation de deux réducteurs, l'un faible et l'autre fort, dont les cinétiques de réduction très différentes permettent le contrôle de l'anisotropie. Cette méthode est simple et permet de réduire le temps de synthèse mais nécessite un bon contrôle des différents paramètres expérimentaux. Le temps entre l'ajout des deux réducteurs détermine notamment la morphologie des objets formés. Il existe en réalité une gamme optimale pour ce temps qui dépend particulièrement de la température de la synthèse.

Afin de faire varier les propriétés optiques de ces nanodisques, différentes stratégies peuvent être envisagées. Notre choix s'est tourné vers la formation d'assemblages, en solution dans un premier temps, puis sur des surfaces par des méthodes de dépôt. L'adsorption de molécules organiques bifonctionnelles peut permettre de réaliser des assemblages en solution : une des fonctions a une affinité avec l'argent et l'autre interagit avec les fonctions libres des autres nanoparticules grâce à des liaisons hydrogène ou électrostatiques par exemple.

Les assemblages peuvent également être réalisés sur des surfaces. Nous nous sommes tournés vers des méthodes de dépôts originales, qui permettent des assemblages dirigés des nanodisques par voie électrostatique. Nous avons démontré que ces assemblages sont de bons candidats pour développer des substrats SERS micro-structurés.

Abstract:

Silver nanoparticles, used extensively in catalysis, optics and electronics, are now emerging in new applications such as imaging, photonics or chemical and biochemical detection. Among these applications, some require particular morphologies such as rods or disks (conductive films, enhanced Raman spectroscopy) while others mainly involve a large specific surface area such as in heterogeneous catalysis.

Anisotropic metal nanoparticles are traditionally produced in two stages, separating the formation of seeds and their growth, in order to better control their morphology. However, the two-stage synthesis makes the transfer on industrial scale difficult because of the long incubation time and the washing steps required.

In this context, we decided to focus on the synthesis of anisotropic nanoparticles, in particular silver nanodisks, as well as their assembly in solution and on surfaces. In our work, we adopted an approach that allows to carry out the two stages of the formation of silver nanodisks in the same reaction medium. The principle is based on the use of two reducers, one weak and one strong, with different kinetic reduction rates, allowing the control of anisotropy. This method is simple and fast but requires good control of the experimental parameters. The time between the addition of the two reducers determines the morphology of the formed objects. There is actually an optimal range for this time, which depends particularly on the temperature of the synthesis.

In order to vary the optical properties of these nanodisks, different strategies can be considered. We chose to form assemblies both in solution and on surfaces by different deposition techniques. The adsorption of bifunctional organic molecules can provoke the formation of assemblies in solution: one function has an affinity with silver and the other interacts with the free functions of the other nanoparticles through hydrogen or electrostatic bonds for example.

Assemblies can also be made on surfaces. We have been working on original deposition method, which allow an oriented assembly of nanodisks through electrostatic forces. We have demonstrated that these assemblies are good candidates for developing micro-structured SERS substrates.