

Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique Centre Énergie Matériaux Télécommunications

### AMPLIFICATION DU CHAMP PROCHE PAR RÉSONANCE PLASMONIQUE POUR LA SPECTROSCOPIE RAMAN ET LA PHOTOCATALYSE

Par Chahinez DAB

Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophiae doctor (PhD) en sciences de l'énergie et des matériaux 24 Octobre 2018

#### Jury d'évaluation

Président du jury et Examinateur interne	Prof. François Vidal INRS-Énergie, Matériaux Télécommunications
Examinateur externe	Prof. Ségolène Callard École Centrale de Lyon
Examinateur externe	Prof. Cyril Muehlethaler Université du Québec à Trois-Rivières
Directeur de recherche	Prof. Andreas Ruediger INRS-Énergie, Matériaux Télécommunications

© Droits réservés de Chahinez Dab

### Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire nanophotonique-nanoélectronique de l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS) à Varennes, Canada sous la direction de Professeur Andreas Ruediger. Il a été subventionné par une bourse d'excellence de la Tunisie (entente INRS-Tunisie) entre 2014-2017.

Je ne manque pas de souligner l'intérêt particulier qui a présenté cette thèse. En effet, au bout de ces 4 ans, mon expérience se trouve enrichie et mon savoir approfondi. En plus, cette thèse m'a donné l'occasion de me mettre dans des conditions d'une équipe compétente sous la direction d'un encadrant qui m'a essentiellement préparé à entamer le domaine de la recherche en fortifiant mes habilités de compétence et en améliorant ma capacité de travail.

J'exprime alors ma profonde gratitude à Professeur Andreas Ruediger de m'avoir donné l'occasion de réaliser mon rêve et d'aller jusqu'au bout de mon doctorat. Je lui remercie pour son appui permanent et ses directives et conseils menés le long du travail de thèse. Au-delà de la thèse, il m'a appris la volonté de réussir et la ténacité.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Professeur François Vidal de l'INRS-ÉMT pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce Jury ainsi que pour l'évaluation de ce travail de thèse en tant qu'examinateur interne.

J'exprime toute ma gratitude aux Professeurs Ségolène Callard de l'école centrale de Lyon et Professeur Cyril Muehlethaler de l'université de Québec à Trois-Rivières pour avoir consacré de leur temps précieux à l'évaluation de cette thèse en tant qu'examinateurs externes.

Je souhaite aussi remercier tous les membres du laboratoire nanophotonique-nanoélectronique particulièrement Fabien, Binod, Azza, Clarick, Raoul, Aura, Mohamed. D et Mohamed. S qui ont contribué à une ambiance amicale et joyeuse. Je tiens à remercier aussi Docteur Thameur pour son support quotidien et ses conseils. Je remercie Professeur Reji Thomas pour son amitié et les discussions scientifiques menées tout au long de ces 4 ans.

Finalement, je dédie ce travail à ceux qui m'ont donné la vie : ma mère Najet, symbole de tendresse et mon père Fateh, école de mon enfance. À mes adorables sœurs (Asma, Hanen et Khansa) et frère Nizar.

### Résumé

La spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS) combine la haute résolution produite par la spectroscopie à force atomique (AFM) et l'étude des modes de vibration produites par la spectroscopie Raman. Il s'agit d'une technique à haute sensibilité qui permet la détection des molécules à très faibles concentrations et de fournir une riche information sur la structure ainsi que sur la composition chimique. En tant que technique polyvalente il y'a presque 40 ans de recherches, TERS peut non seulement répondre à des questions scientifiques fondamentales, mais aussi de résoudre des problèmes d'ingénierie dans de nombreuses applications. Cependant, dans tous les cas, le substrat plasmonique présente le composant le plus critique dans ce domaine. La détection de TERS est fortement dépendante du substrat, où l'excitation des plasmons de surface localisés (LSP) augmente les signaux de diffusion Raman des molécules à proximité de la surface étudiée. Dans cette thèse, nous avons d'abord utilisé la spectroscopie Raman exaltée par effet de surface (SERS) pour étudier la surface plasmonique qui est composée de différentes formes de nanostructures plasmoniques. Nous avons discuté l'ordre de grandeur de l'exaltation du champ électromagnétique et le décalage de la résonance dans des matériaux plasmoniques de base, tels que les nanoparticules métalliques, les nanobâtons, les nanotriangles préparés par des procédés de synthèse lithographiques. La corrélation entre les points chauds qui apparaissent entre les nanoparticules plasmoniques et les sites catalytiques a présenté toujours un débat dans la communauté scientifique. Comme solution, nous avons développé une technique avancée de TERS nommé Spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe fonctionnalisée (F-TERS). Nous avons ainsi examiné expérimentalement des nanostructures plasmoniques avec des pointes en or fonctionnalisées avec des molécules de 4-nitrothiophénol active en Raman pour fournir une exaltation du champ intense en TERS. Nous avons discuté après des progrès de recherche de la cartographie chimique des nanostructures plasmoniques présentant des réactions photocatalytiques à leur surface. Nous avons trouvé une bonne corrélation entre les points chauds des nanostructures plasmoniques qui sont dues à l'effet de l'exaltation du champ électromagnétique par effet de surface et leur capacité photocatalytique.

Mots-clés : nanostructures plasmoniques ; réaction photocatalytique ; F-TERS ; points chauds

ii

## Liste des publications

[1] **Dab** C, Thomas R and Ruediger A, Design of a plasmonic platform to improve the SERS sensitivity for molecular detection, **RSC Nanoscale communication**, 2018, à soumettre.

[2] Nicklaus M, Kolhatkar G, Plathier J, **Dab** C and Ruediger A, Direct observation of core-shell structures in individual lead titanate ferroelectric nanostructures by tip-enhanced refractive index mapping, Advanced Functional Materials, 2018, 1806770, 1-7.

[3] **Dab** C, Awada C and Ruediger A, Tip-enhanced second harmonic generation: An approach for hyper-Raman spectroscopy, **Plasmonics**, 2018, 1-9

[4] **Dab C,** Thomas R, Thameur H and Ruediger A, Near-field enhancements and surface plasmon polaritons with multifunctional oxide thin films, **Journal of Raman spectroscopy**, 2018, 1-9

[5] **Dab** C, Thomas R and Ruediger A, Modeling of the surface plasmon resonance tunability of silver/gold core-shell nanostructures, **RSC** Advances, 2018, 8(35), 19616-19626

[6] **Dab** C, Kolhatkar G, Plathier J, Thomas R, Ruediger A, Dependence of apertureless scanning near-field spectroscopy on nanoscale refractive index changes, **Plasmonics**, 2018, 13, 99-106

[7] Kolhatkar G, Merlen A, Zhang J, **Dab C**, Wallace G.Q, Lagugné-Labarthet F and Ruediger A, Optical near-field mapping of plasmonics nanostructures prepared by nanosphere lithography, **Beilstein journal of nanotechnology**, 2018, 9, 1536-1543

[8] Dab C, Awada C, Merlen A, Ruediger A, Near-field chemical mapping of gold nanostructures using a functionalized scanning probe, Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19, 31063-31071

[9] Awada C, Plathier J, **Dab** C, Charra F, Douillard L, Ruediger A, High resolution scanning near field mapping of enhancement on SERS substrates: comparison with photoemission electron microscopy, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2016; 18 (14):9405-11

[10] Kolhatkar G, Boucherif A, **Dab C**, Fafard S, Aimez V, Arès R and Ruediger A, Composition Variation in Al-Based Dilute Nitride Alloys Using Apertureless Scanning Near-Field Optical Microscopy, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2016,18, 30546-30553

### Liste des conférences

- (2018) Presentation orale "Near-field chemical mapping of gold nanostructures using a fonctionalized scanning probe", Chahinez Dab, Chawki Awada, Alexandre Merlen et Andreas Ruediger, American Physical Society (APS) March meeting, Los Angeles, California.
- (2018) Presentation affiche "Near field chemical mapping of gold nanostructres using a functionnalized scanning probe", Chahinez Dab, Chawki Awada, Jiawei Zhang, Alexandre Merlen et Andreas Ruediger, Photonics North, Montréal, Canada
- (2017) Présentation orale "Tip-Enhanced Raman Spectroscopy (TERS) for nanophotonics applications", Chahinez Dab et Andreas Ruediger, Entretiens Jacques Cartier, La lumière au nano-monde, Montréal, Canada.
- (2017) Présentation orale "Tip-Enhanced Hyper-Raman Spectroscopy (TEHRS) for nanoelectronics", Chahinez Dab, Chawki Awada et Andreas Ruediger, Sixth International Conference on Tip-Enhanced Raman spectroscopy (TERS-6), Washington DC, États-Unis
- (2017) Présentation affiche "Surface plasmon polaritons (SPPs) propagation in ultrafast non-linear tip-enhanced Raman spectroscopy", Chahinez Dab et Andreas Ruediger, Colloque Plasma Québec, Montréal, Canada
- (2017) Présentation orale "Surface Plasmon Polariton (SPP) propagation with Tip-Enhanced Raman/Hyper-Raman Spectroscopy (TERS/TEHRS)". Chahinez Dab, Chawki Awada et Andreas Ruediger, International conference of Photonics North, Ottawa, Canada
- (2016) Présentation orale "Chemical Beam Epitaxy Grown AlGaNAs for Photovoltaic Applications", Gitanjali Kolhatkar, Abd Raouf Boucherif, Chahinez Dab, Simon Fafard, Vincent Aimez, Richard Arès et Andreas Ruediger, International Conference of Emerging Technologies ETCMOS, Montréal, Canada
- 8. (2016) Présentation affiche "Modeling of electromagnetic near field interactions with

anisotropic material in Tip-Enhanced Raman Spectroscopy", **Chahinez Dab**, Gitanjali Kolhatkar, Julien Plathier et Andreas Ruediger, Colloque Plasma Québec, **Montréal**, **Canada** 

- (2016) Présentation orale "Non-Linear Raman Spectroscopy at the Nanoscale", Chahinez Dab et Andreas Ruediger, International Conference of Emerging Technologies ETCMOS, Montréal, Canada
- 10. (2015) Présentation orale "Negative image contrast in tip-enhanced Raman imaging due to plasmon resonance frequency shift". Julien Plathier, Vasili Gavrilyuk, Chahinez Dab, Alain Pignolet et Andreas Ruediger. The 5th International Conference on Tip- Enhanced Raman Spectroscopy (TERS-5), Osaka, Japon.
- 11. (2015) Présentation orale "Deconvolution of tip-enhanced Raman spectra and plasmon resonances", Andreas Ruediger, Mischa Nicklaus, Julien Plathier, Chahinez Dab, Chawki Awada, Gitanjali Kolhatkar, Alexandre Merlen, Jean-Pierre Cloarec, 98<sup>th</sup> Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Ottawa, Canada.
- 12. (2015) Présentation affiche" Modeling of electromagnetic near field interactions with anisotropic material in Tip-Enhanced Raman Spectroscopy", Chahinez Dab, Gitanjali Kolhatkar, Julien Plathier et Andreas Ruediger, Colloque Plasma Québec, Montréal, Canada

## Table des matières

Remercier	ments	i
Résumé		ii
Liste des p	publications	iii
Liste des d	conférences	iv
Table des	matières	vi
Introducti	on générale	1
		-
CHAPITE		5
1. La spec	spectroscopie à champ proche	
1.1.1.	MOCP à sonde à ouverture	6
1.1.2.	MOCP à sonde sans ouverture	7
1.2. La	diffusion Raman	7
1.2.1.	Description	7
1.2.2.	Principe	7
1.3. Les	s modes de vibration de phonon	9
1.3.1.	Les modes acoustiques	9
1.3.2.	Les modes optiques	9
1.4. Les	s plasmons polaritons de surface SPP	
1.4.1.	Les plasmons de surface propagatifs (SPPs)	11
1.4.2.	SPP propagatifs à l'interface métal-diélectrique	
1.4.3.	Les plasmons de surface localisés (LSP)	15
1.4.4.	Couplage entre SPP et LSPR	
1.5. La	spectroscopie Raman exaltée de surface SERS	
1.5.1.	Principe de l'effet SERS	
1.5.2.	Origine de l'effet SERS	
1.6. La	spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe TERS	21
1.6.1.	Effet paratonnerre	
1.6.2.	Exaltation du champ électromagnétique	

1.6.3. Dispositif expérimental du TERS	
1.7. La spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe fonctionnalise	ée (F-TERS) 29
1.7.1. Méthode de la fonctionnalisation de la pointe	
1.7.2. Procédures de la fonctionnalisation de la pointe	
1.7.2. Application de F-TERS	
2. La spectroscopie optique non-linéaire	
2.1. La diffusion hyper-Raman	
2.1.1. Description	
2.1.2. Principe	
2.1.3. Le facteur d'exaltation hyper-Raman	
2.2. La spectroscopie hyper-Raman exaltée par effet de pointe	
2.2.1. Principe	
3. Ferroélectricité et symétrie dans les pérovskites	
3.1. Les propriétés des classes cristallines	
3.2. Polarisation d'un matériau ferroélectrique	
3.3. Transition ferroélectrique-paraélectrique	
	12
3.4. Origines de la ferroelectricite dans les perovskites	
<ol> <li>4. Conclusion</li> </ol>	
<ol> <li>Grigines de la rerroelectricite dans les perovskites</li></ol>	43
<ul> <li>4. Conclusion</li> <li>CHAPITRE 2</li> <li>LA RÉSONANCE PLASMONIQUE DES NANOSTRUCTURES OXYDES</li> </ul>	43 
<ul> <li>4. Conclusion</li></ul>	43 
<ul> <li>3.4. Origines de la ferroelectricite dans les perovskites</li></ul>	
<ul> <li>4. Conclusion</li></ul>	
<ul> <li>4. Origines de la ferroelectricite dans les perovskites</li></ul>	
<ul> <li>3.4. Origines de la ferroelectricite dans les perovskites</li></ul>	
<ul> <li>4. Origines de la ferroelectricite dans les perovskites</li></ul>	
<ul> <li>4. Conclusion</li></ul>	
<ol> <li>Origines de la refroelectricite dans les perovskites</li></ol>	43 46 47 MÉTALLIQUES ET 47 47 48 48 49 54 57 80 80 81
<ol> <li>Origines de la ferroelectricité dans les perovskites</li></ol>	43 46 47 MÉTALLIQUES ET 47 47 48 48 49 54 57 80 81 85
<ol> <li>Origines de la terroelectricité dans les perovisities</li></ol>	43 
<ol> <li>Origines de la ferroelectricité dans les perovisities</li></ol>	43 46 47 MÉTALLIQUES ET 47 47 48 49 48 49 49 48 49 47 47 47 47 47 47 47 48 48 49 48 48 49 48 48 48 49 48 48 49 49 48 49 48 49 48 49 48 49 49 49 48 49 
<ol> <li>Origines de la rerroelectricité dans les perovskites</li></ol>	43 46 47 MÉTALLIQUES ET 47 47 48 49 49 48 49 49 47 47 47 47 47 47 47 48 49 48 49 48 49 48 49 48 49 48 49 48 49 48 49 48 49 48 49 48 49 48 49 48 49 48 49 48 49 48 49 48 49 49 48 49 49 48 49 48 49 49 48 49 49 48 49 49 49 49 

CHA	APITRE 3	98
RÉA	CTION PHOTOCATALYTIQUE SUR LES NANOSTRUCTURES F 98	PLASMONIQUES
1.	Introduction	98
2.	La réaction d'oxydoréduction 4-NTP en 4-ATP et 4,4'- DMAB	100
2.	1. Préparation de l'échantillon	
2.2	2. Conditions expérimentales	
3.	Résultats et discussion	105
3.	1. Identification des molécules	
3.2	2. La contribution photochimique	110
3.	3. La contribution électromagnétique (effet de la topographie)	
4.	Conclusion	116
CHA	APITRE 4	117
CON	ICLUSIONS ET PERSPECTIVES	117
ANN	VEXE 1	
SPECT	ROSCOPIE HYPER-RAMAN EXALTÉE PAR EFFET DE POINTE	
1.	Introduction	121
2.	Théorie	121
2.	1. Le principe et les paramètres de la simulation	
2.2	2. Le système étudié par TEHRS	
3.	Efficacité de la pointe en argent	
4.	Optimisation de la puissance du laser	127
5.	La dissipation de la pointe	127
6.	Conclusion	
RÉF	ÉRENCES	

### Liste des figures

Figure 1 : Diagramme de Jablonski qui montre les différents types de la diffusion de la lumière. (1) La diffusion Rayleigh (2) La diffusion Raman avec un décalage Stokes (3) La diffusion Raman avec un décalage anti-Stokes. Ei : l'énergie incidente, Ee: l'énergie émise, h : la constante de Planck, v0 : la fréquence incidente, vv : la fréquence vibrationnelle. 9 10

Figure 2: Mode optique et mode acoustique des phonons

Figure 3: La courbe de dispersion des SPPs : Pour des faibles k, la courbe de plasmon de surface se rapproche de la courbe des photons. 15

Figure 4: (a) Schéma illustrant la propagation des plasmons de surface symétrique et antisymétrique à la surface de l'or. Ces deux types de plasmon de surface ont été déclenchés au niveau d'une nanoparticule sphérique en or déposée sur la couche de l'or. (b) Simulation de la distribution du champ électrique absolue  $(E_x)$  sur la surface de l'or en fonction de la distance x (nm) 17

Figure 5: Modèle en 3D présentant l'exaltation de champ incident ( $E_0=1V/m$ ) pour un dimère de 1 nm de distance. À droite dimère de nanosphère et à gauche dimère de nanotriangle. L'onde d'excitation p-polarisée est de longueur d'onde de 632.8 nm. l désigne le niveau d'énergie. 19

Figure 6 : Schéma représentant le mécanisme de transfert de charge dans la section efficace de SERS. L'énergie du champ incident peut être directement en résonance avec la transition électronique entre la molécule et le métal (1) ou bien par un couplage indirect où un transfert de charge se produit par l'intervention du métal (2) + (3) adapté de <sup>45</sup>. 21

Figure 7 : Dispositif expérimental du système TERS montrant les différents chemins du laser. (Modifiée à partir d'AIST-NT) 26

Figure 8 : Illustration de différentes illuminations possibles et de la géométrie de détection pour la spectroscopie Raman exaltée par effet de la pointe, (a) illumination du bas, (b) illumination du haut, (c) illumination latérale. 29

Figure 9 : L'évolution temporelle du fil d'or lors de la gravure électrochimique montrant la forme finale de la pointe fine après 120 s. (1) 0 s (2) 30 s (3) 60 s (4) 90 s (5)120 s. 31

Figure 10 : Diagramme de Jablonski qui montre les différents types de la diffusion non-linéaire de la lumière. (1) La diffusion hyper-Rayleigh (2) La diffusion hyper-Raman avec un décalage Stokes (3) La diffusion hyper-Raman avec un décalage anti-Stokes. Ei : l'énergie incidente, Ee : l'énergie émise, h : la constante de Planck, v0 : la fréquence incidente, vv : la fréquence vibrationnelle. 36 Figure 11 : Classification des classes cristallines selon leurs propriétés électriques 40

Figure 12 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique qui montre l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. 41

Figure 13 : Structure des pérovskites : Exemple pour le titanate de plomb PbTiO<sub>3</sub>, le Pb occupe les sites A (bleu), le Ti occupe les sites B (rouge) et l'oxygène occupe les sites O (rose). P désigne la polarisation. 44

Figure 14 : (a) Effet de la température sur le décalage des pics Raman pour une couche mince de titanate de plomb déposé sur du platine. La température varie entre 40 °C et 500°C. (b)L'intensité et le décalage Raman de pic  $E(TO_3)$  en fonction de la température extraite de la courbe en (a). 45

Figure 15 : Images en microscopie électronique en transmission (TEM) des differentes géometries des nanotiges en or de gauche à droite. Les dimensions sont (D=25 nm et h=1 nm), (D=25 nm et h=42 nm) et (D=25 nm et h=105 nm). Selon la taille de la nanotige en or, la fonctionnalité qui est décrite par le comportement des plasmons de surface est différente et spécifique. [Ref. www.nanopartz.com]

Figure 16 : Simulation de la distribution de champ électrique sur une composante élémentaire des nanotiges présenté dans la figure 15. La polarisation est verticale,  $\lambda exc = 632.8 nm$ , E0 = 1 V/m.

Figure 17 : La section efficace de l'extinction normalisée de la nanotige en or en fonction de la longueur d'onde pour différentes hauteurs de la nanotige montrant un décalage vers les hautes longueurs d'onde quand la hauteur augmente dans la simulation (figure à gauche) ainsi que dans l'expérience (figure à droite de www.nanopartz.com). Le diamètre de tous les nanotiges est fixé à 25 nm 51

Figure 18 : Haut : distribution du champ électrique pour trois formes des structures nanométriques en argent. Bas : (a) L'exaltation du champ pour trois dimensions des nanotiges en argent en fonction de la longueur d'onde. (b) Exaltation du champ pour trois dimensions des nanotiges en or en fonction de la longueur d'onde. 53

Figure 19 : Simulation de la section efficace de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour une nanotige en or (D=25 nm et h=41 nm) dans différents milieux ; l'air, l'eau et le DMSO. La distribution du champ électrique à droite montre que pour 6 nm de distance entre les deux nanotiges  $E_{loc}/E_0 = 5$ .

Figure 20 : Image AFM d'une distribution des nano triangles en or sur un substrat en verre. Cesnanotriangles ont été fabriqués par lithographie colloïdale.56

Figure 21 : Simulation de la section efficace de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour deux nanotriangles en or (a=15 nm) dans différents milieux ; l'air, l'eau et le DMSO. La distribution du champ électrique à droite montre que pour 6 nm de distance entre les deux nanotriangles  $E_{loc}/E_0 = 5$  56

Figure 22 : Schéma illustrant la structure de dimère noyau en argent et coquille en or dans une configuration chevauchante (à droite) et non chevauchante (à gauche) en suspension dans l'eau (rangé du haut : vue de l'extérieur, rangée du milieu, coupe partielle, rangé du bas coupe partielle de la coquille seulement. d (nm) est la distance de séparation entre les surfaces de deux coquilles en or.  $r_1$  (nm) est le rayon du noyau en argent,  $r_2$  (nm) est le rayon de la coquille en or. t (nm) est l'épaisseur de la coquille, t=  $r_2$ - $r_1$ . Le vecteur du champ électrique du rayonnement incident est le long de l'axe de symétrie radiale avec une longueur d'onde de 632.8 nm. 58

Figure 23. Simulation de l'exaltation du champ électrique pour un modèle de noyau en argent/coquille en or sans chevauchement en suspension dans l'eau dans le cas d'une polarisation longitudinale. La distance entre la surface de deux coquilles est égale à d=1 nm et la longueur d'onde est 610 nm. Le modèle montre une description des niveaux d'énergie possibles pour un système noyaux/coquilles non chevauchants. l désigne le degré de l'harmonique sphérique. 59 Figure 24 : (a) La variation du facteur d'exaltation  $E_{loc}/E_0$  de deux noyaux/ coquilles non chevauchantes en polarisation longitudinale (le noyau en argent avec 22 nm de rayon) et des coquilles en or d'épaisseur 3 nm pour des différents distances de séparation de leur surface. (b) La variation de la longueur d'onde de résonance en fonction de la distance d en nm. (c) La section

efficace d'absorption  $\alpha abs$  de deux noyaux en argent (22 nm de rayons) et les deux coquilles en or (3 nm d'épaisseur) en fonction de la variation de la longueur d'onde pour différentes distances de séparation entre les surfaces des nanocoquilles (0.3 nm. 0.5 nm, 0.8 nm, 1.1 nm, 1.4 nm, 1.7 nm et 2 nm).

Figure 25 : Simulation de l'exaltation du champ électrique pour un modèle de noyau en argent/coquille en or avec chevauchement dans le cas d'une polarisation longitudinale. La distance entre la surface de deux coquilles est égale à d=-10 nm et la longueur d'onde est 570 nm. Le modèle montre une description des niveaux d'énergie possibles pour un système noyaux/coquilles chevauchants.

Figure 26 : (a) Facteur d'exaltation de champ électrique  $E_{loc}/E_0$  en fonction de la variation de la longueur d'onde pour différentes distances entre les surfaces du noyau (b) La longueur d'onde de la résonance en fonction de la distance d en nm (c) Section efficace de l'absorption en fonction de la variation de la longueur d'onde pour des distances entre les surfaces des noyaux. 64

Figure 27 (a) Section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour un dimère de noyau en Ag ( $r_1$ =22 nm) coquille en Au ( $r_2$ =25 nm) chevauchant pour différents indices de réfraction de solvants (n=1.33, n=1.36, n=1.39, n=1.43, n=1.47, n=1.51). (b) Section efficace de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour un dimère creux en or chevauchant ( $r_1$ =25 nm and t=3 nm) pour différents indices de réfraction de solvants (n=1.33, n=1.36, n=1.43, n=1.47, n=1.51). (c) Comparaison de la position du pic relatif ( $\Delta\lambda max$  en référence à celui de la coquille en or dans l'eau) pour un dimère coquilles Au /noyaux Ag et un dimère Au creux en fonction de l'indice de réfraction du solvant de (a) et (b). (d) Comparaison de la position de pic relatif de nos simulations et de l'expérience <sup>170</sup> dans le deux cas : noyau en or et coquille ceux en or individuels.

Figure 28 : (a) Exaltation du champ électrique en fonction de la variation de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la coquille (0.5 nm, 1 nm, 2 nm, 3 nm, 4 nm, 5nm, 10 nm, 15 nm) (b) Courbe extraite de la figure 3a montrant la résonance de l'exaltation du champ électrique maximal en fonction des épaisseurs de la coquille. (c) La section efficace de l'absorption en fonction de la variation de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la coquille en or dans le cas de noyau en argent/coquille en or. (d) La section efficace de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la coquille creuse en or. (c') La longueur d'onde de la résonance du spectre d'absorption en fonction de la coquille en or à partir de la figure 29 c. (d') La longueur d'onde de la résonance du spectre d'absorption en fonction de l'épaisseur de la coquille en or à partir de la figure 29 c. (d') La longueur d'onde de la résonance du spectre d'absorption en fonction de l'épaisseur de la coquille en or à partir de la figure 29 d. 70

Figure 29 : Profil de contour de la dépendance du facteur de la sensibilité  $\Delta\lambda max\Delta n$  ( $\Delta\lambda max$  est le pic relatif obtenu entre les indices de réfraction 1.51 et 1.33), le rayon d'argent est fixé à 22 nm (r<sub>1</sub>=22 nm) et l'épaisseur est variée t (3 nm, 5nm, 10 nm, 15 nm) et par conséquent, le diamètre externe est varié. 72

Figure 30 : (a) Profil de contour de la dépendance du facteur de la sensibilité  $\Delta \lambda max \Delta n$  ( $\Delta \lambda max$  est le pic relatif obtenu entre les indices de réfraction 1.51 et 1.33) (b) une coupe longitudinale avec la ligne point noire : l'accordabilité en fonction de la distance (c) une section transversale avec la ligne blanche en pointillée : l'accordabilité en fonction du rayon de la coquille en or. 74

Figure 31 : (a) Profil de contour de la dépendance du facteur de la sensibilité  $\Delta\lambda max\Delta n$  ( $\Delta\lambda max$  est le pic relatif obtenu entre les indices de réfraction 1.51 et 1.33) (b) Une coupe transversale avec la ligne blanche en pointillée : l'accordabilité en fonction de l'épaisseur de la coquille en or. 75 Figure 32 : Schéma montrant deux noyaux/coquilles chevauchants dont la surface de la coquille en or est fonctionnalisée avec des polymères (a) vue en coupe d'un dimère coquilles en or/ noyaux en argent (b) vue en coupe de dimère coquilles en or/ noyaux en polymères. 76

Figure 33: (a) Section efficace de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour un dimère Au coquilles/Ag noyaux et pour une distance d =-10 nm où la surface de la coquille en or est fonctionnalisée avec différentes solutions en polymères. (b) Section efficace de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour un dimère de coquille en or chevauchant (d=-10 nm) dont les surfaces intérieure et extérieure sont fonctionnalisées avec des différents polymères. (c) Comparaison entre la position du pic relatif ( $\Delta\lambda max$  en référence à celui de deux coquilles en or pour le Poly (methylm-chlorophenylethyl siloxane)) pour un dimère Au coquilles/Ag noyaux et Au coquilles en fonction de l'indice de réfraction de polymère. 77

Figure 34 : Simulation de la variation du champ local  $E_{loc}/E_0$  à la surface du noyau en fonction de la position y en nm pour différentes énergies de laser incident (1.93 eV, 1.82 eV, 1.77 eV et 1.61 eV). Le noyau de l'argent est de 50 nm de rayon et la coquille en or est de 5 nm d'épaisseur. 79 Figure 35 : (a) Facteur d'exaltation de champ électrique en fonction de la longueur d'onde pour différents rayons de la pointe en or (10 nm, 20 nm, 30 nm, 40 nm) pour *Einc*= 1 V/m et une distance pointe-titanate de plomb = 1nm. (b) Maximum du champ électrique *Eres* et maximum de pic de longueur d'onde  $\lambda res$  en fonction du rayon de la pointe en nm. 81

Figure 36 : Distribution de champ électrique pour différentes distances de séparation de la pointe à l'échantillon (a) 1nm, (b) 2nm, (c) 4nm, (d) 6nm, (e) 8nm, (f) 10nm. Exaltation du champ électrique en fonction de la longueur d'onde pour différentes distances entre 1 nm et 10 nm de la pointe à l'échantillon (1) Titanate de plomb (2) Platine. 82

Figure 37 : La section efficace de l'absorption et de l'extinction de la pointe en or normalisée en fonction de la longueur d'onde (a) et (b) le substrat est le platine (c) et (d) le substrat est le titanate de plomb.

Figure 38 : La longueur d'onde de la résonance  $\lambda res$  (maximum de la longueur d'onde) de l'absorption et de l'extinction de la pointe en or normalisée en fonction de la distance. Récapitulatif de la longueur d'onde de la résonance de la figure 37. (a), (b), (c) et (d) 84

Figure 39 : La résonance de plasmon de surface en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon pour différents rayons de la pointe (a) La pointe est au-dessus de titanate de plomb (b) La pointe est au-dessus de platine.

Figure 40 : Position du maximum de la longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface en fonction de la distance de séparation de la pointe à l'échantillon pour le titanate du plomb (noir) ainsi que pour le platine (rouge).

Figure 41 : (a) Simulation de la variation du facteur d'exaltation TERS en fonction de la longueur d'onde pour la phase tétragonale et cubique de titanate de plomb, le rayon de la pointe en or est de 10 nm et la distance de séparation entre la pointe et l'échantillon est 1 nm. Le champ incident est 1 V/m (b) Décalage de l'émission de l'or : résultats expérimentaux sur le PbTiO<sub>3</sub> en phase ferroélectrique (petit cercle pointillé 2) et la phase paraélectrique (grand cercle pointillé 1) à partir de la référence<sup>188</sup>.

Figure 42: Exaltation du champ électromagnétique linéaire  $E\omega$  prise de la référence <sup>191</sup> et exaltation du champ de la génération de second harmonique (GSH)  $E2\omega$  en fonction de la variation du rayon de la pointe (10 nm, 20 nm, 30 nm et 40 nm). 89

Figure 43 : (a) Schématisation du modèle théorique étudié d'une couche mince de BaTiO<sub>3</sub> ou BiFeO<sub>3</sub> déposée sur de l'or excité par un laser 632.8 nm focalisé sur une pointe en or de 10 nm de rayon. (b) Le facteur d'exaltation du champ électrique au bout de la pointe en fonction de la variation de l'excitation en longueur d'onde pour le cas de la pointe est au-dessus de BiFeO<sub>3</sub> et (c) BaTiO<sub>3</sub>. (d) Le facteur d'exaltation du champ électrique au bout de la pointe en fonction de la variation de l'excitation en longueur d'onde pour le cas de la pointe est au-dessus de l'or. Les courbes fines en gris présentent l'ajustement gaussien des pics associés aux courbes (b), (c) et (d).

Figure 44 : (a) Composante longitudinale du champ électrique | Ex | à l'interface entre (a) couche mince  $BiFeO_3/or$  et (b)  $BaTiO_3/or$  (épaisseur 3 nm), (c) film mince  $BiFeO_3/or$  et (d)  $BaTiO_3/or$  (épaisseur 10 nm) en fonction de la coordonnée x. 94

Figure 45 : le champ électrique résonant  $E_{res}$  et la longueur d'onde de résonance  $\lambda_{res}$  en fonction de l'épaisseur de la couche mince (a) BaTiO<sub>3</sub> (b) BiFeO<sub>3</sub> 95

Figure 46 : Les formules chimiques de 4-NTP, 4-ATP et 4,4' DMAB (logiciel ACD/Chemsketch) (a) Spectre Raman de 4-Aminiothéiophénol et (b) Spectre Raman de 4-Nitrothiophénol sur un substrat d'or avec 100 nm de diamètre de nanofils d'or (modifiée à partir de la référence <sup>205</sup>) 102 Figure 47 : Topographies avec spectroscopie à force atomique de la surface étudiée. Les images AFM montrent une distribution de 100 nm d'épaisseur à peu près des nanoparticules nanométriques en or et un zoom de  $0.3 \ \mu m \times 0.3 \ \mu m$  de dimère en or à droite de la figure. 104 Figure 48 : Schématisation d'une monocouche de 4-NTP couplée à la surface de l'apex d'une pointe en or (sphérique). (a) Zoom de la formule chimique de 4-NTP initialement introduit. (b) le processus de la réaction qui a lieu sous une illumination de laser 632.8 nm. (1)Réaction catalytique assistée par plasmon de surface pour former le 4,4'-DMAB à partir de deux molécules de 4-NTP. 105

Figure 49 : (a) Spectre Raman de la molécule de 4-NTP introduit initialement sur la surface de la pointe en or et qui montre les différentes bandes de cette molécule à 1336 cm<sup>-1</sup>, 1078 cm<sup>-1</sup> et 1572 cm<sup>-1</sup>. Ce spectre Raman est pris sur la croix rouge présentée entre les axes de la pointe en pointillés blancs (b) Balayage de  $1\mu m \times 1\mu m$  sur la surface de l'échantillon montrant l'apparition des nouveaux modes de vibration. Le spectre Raman est pris sur la croix rouge (c) Spectre F-TERS moyen sans luminescence pour un balayage de  $100nm \times 100nm$  à la surface de l'échantillon. Le pic à 1330 cm<sup>-1</sup> est attribué aux molécules de 4-NTP initiales, 1140 cm<sup>-1</sup>. 1380 cm<sup>-1</sup>, 1432 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux molécules de 4,4' DMAB.

Figure 50 : Spectre Raman qui montre l'intensité F-TERS en fonction du nombre d'onde après une illumination d'un laser de 632.8 nm et sans luminescence. Les bandes Raman caractéristiques des molécules de 4-NTP et de 4,4'-DMAB sont détectées. 107

Figure 51 : Évolution temporelle de l'intensité sur un pixel (rectangle en noir de la topographie à droite) montrant la réaction et la réaction inverse entre le 4-NTP et le 4,4'-DMAB 108 Figure 52 : Cartographie de la surface étudiée ou la pointe est placée en deux positions différentes. Dans la première position, la pointe est placée au-dessus du rectangle rouge sur les deux nanograins d'or et dans la deuxième position, la pointe est placée au-dessus du carré bleu loin de deux nanograins en or. 109

Figure 53 : Rapport d'intensité entre les molécules de 4-NTP et de 4,4'-DMAB en (a) 4-NTP  $(1330 \text{ cm}^{-1})/4,4$ '-DMAB  $(1380 \text{ cm}^{-1})$  et en (b) 4-NTP  $(1575 \text{ cm}^{-1})/4,4$ '-DMAB  $(1380 \text{ cm}^{-1})$ . 110 Figure 54 : Exaltation F-TERS du pic Raman pour différentes positions à la surface des nanograins d'or (en haut à gauche) qui décrit la distribution de la résonance des plasmons de surface sur la surface des nanograins d'or. (a) Le pic Raman est entre 1056 cm<sup>-1</sup> et 1090 cm<sup>-1</sup> (b) Le pic Raman est entre 1313cm<sup>-1</sup> et 1334cm<sup>-1</sup> (c) Le pic Raman est entre 1550 cm<sup>-1</sup> et 1591 cm<sup>-1</sup>. L'intensité de confinement spatial change tout en changeant la position de pic résonant. 112 Figure 55 : Schéma explicatif des molécules de 4–NTP qui s'ajoutent au comportement de la pointe fonctionnalisée quand elle est mise en position entre les deux nanograins d'or. 114 Figure 56 : (a) Distribution de champ électrique au-dessus, entre et loin de deux nanograins en or (b) Simulation de la distribution de rapport de champ  $E_{loc}/E_0$  pour une excitation de 632.8 nm (les dimensions : 1<sup>er</sup> ellipse 70 nm-50 nm et 2<sup>eme</sup> ellipse 90 nm-50 nm) avec une distance de séparation de la pointe en or de 1 nm. Le champ électrique est suivant la polarisation p avec un angle d'incidence de  $65^{\circ}$ . 115

## Liste des tableaux

## Liste des abréviations

MOCP (SNOM): Microscopie Optique à champ Proche (Scanning Near-Field Microscopy)

**ON** : Ouverture numérique (Numerical Aperture)

**AFM :** Spectroscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy)

**STM :** Spectroscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy)

SERS : Spectroscopie Raman exaltée de surface (Surface Enhanced Raman Spectroscopy)

**TO** : Phonon optique transversal (Transverse Optic)

LO : Phonon optique longitudinal (Longitudinal Optic)

**SPP** : Plasmon polariton de surface (Surface Plasmon Polariton)

**SPR :** Plasmon de surface résonant (Surface Plasmon Resonance)

LSP : Plasmon de surface localisé (Localized Surface Plasmon)

HUMO : Orbitale Moléculaire la plus occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO : Orbitale Moléculaire la moins occupée (Lowest Occupied Molecular Orbital)

**TERS :** Spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (Tip Enhanced Raman Spectroscopy)

**F-TERS :** Spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe fonctionnalisée (Fonctionalized-Tip Enhanced Raman Spectroscopy)

**SEHRS :** Spectroscopie Hyper-Raman exaltée par effet de surface (Surface Enhanced Hyper Raman Spectroscopy)

**TEHRS :** Spectroscopie Hyper-Raman exaltée par effet de pointe (Tip Enhanced Hyper-Raman Spectroscopy)

LAMH : Largeur à mis hauteur (Full width at half Maximum)

GSH: Génération de la seconde harmonique

### Introduction générale

#### 1. Problématique et présentation du projet

C'est quoi les matériaux plasmoniques ?

Les métaux sont généralement considérés comme des conducteurs dans le domaine de l'électronique ou bien des réflecteurs dans le domaine de l'optique. Dans un contexte scientifique, l'utilisation des métaux comme miroirs n'est pas toujours souhaitable, leurs absorptions résiduelles et leur faible seuil d'endommagement les rendent insatisfaisant par rapport aux miroirs à empilement diélectrique, par exemple dans des applications comme les lasers. Cependant, il y a eu récemment une préoccupation intense pour l'optique basée sur les métaux qui va au-delà de leur simple nature de réflexion.

D'un point de vue électromagnétique, les métaux sont des plasmas, comprenant des noyaux d'ions positifs fixes et des électrons de conduction mobiles. Récemment, il y a eu un intérêt spécial qui exploite les oscillations collectives des électrons de conduction de ce plasma, et par conséquent, le sujet est devenu connu sous le nom de la plasmonique. Pendant un siècle, les plasmons ont été explorés comme un phénomène d'onde de surface. Maintenant, ils s'imposent comme un moyen puissant d'incorporer l'optique dans les nanosciences et les nanotechnologies. La taille et les performances des dispositifs électroniques sont soumises à la limite de diffraction. La limite de diffraction limite généralement les échelles de longueurs qui peuvent être explorées sur l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Cependant, lors de l'excitation des matériaux plasmoniques, les plasmons offrent un moyen de battre cette limite de diffraction et ainsi de permettre une étude à l'échelle nanométrique. Nous définissons les nanostructures plasmoniques comme des nanoparticules métalliques qui interagissent avec les photons à travers une excitation de plasmon de surface localisée LSP. La résonance plasmonique de LSP nommée (LSPR) est l'oscillation collective résonnante des électrons de valence, et est établie lorsque la fréquence d'un champ électromagnétique incident correspond à la fréquence propre des électrons de surface oscillant contre la force de rappel des noyaux positifs. Pour les nanostructures beaucoup plus petites que la longueur d'onde de la lumière incidente, l'interaction particule-champ électromagnétique peut être décrite en utilisant l'approximation dipolaire. La présence d'un champ électromagnétique oscillant exaltée, situé à proximité sur la surface de ces nanostructures métalliques et dans les points chauds, permet la formation de plateformes plasmoniques idéales pour des nombreuses applications. Par exemple, les nanoparticules métalliques plasmoniques sont des plateformes utiles dans la spectroscopie Raman exaltée par effet de la surface SERS <sup>12</sup>, la spectroscopie de détection de la molécule unique <sup>345</sup>, les cellules solaires <sup>6</sup> et les capteurs moléculaires de détection <sup>7</sup>.

Au-delà de leur propriété d'amplification du champ électromagnétique locale, les plasmons de surface localisés excités à la surface des nanostructures en argent ou en or pourraient se désintégrer de manière non-radioactive en électrons chauds (trous) avec un niveau énergétique très élevé entre l'énergie du vide et le niveau de Fermi. Les électrons chauds pourraient se disperser dans l'état excité des molécules adsorbées, puis déclencher des réactions chimiques en diminuant l'énergie d'activation, qui est un nouveau type de catalyse des plasmons induisant une réaction photocatalytique. Sur la base des LSPR, la réaction catalytique déclenchée par plasmon peut être déterminée à l'échelle nanométrique en utilisant des nanostructures d'or ou d'argent. Les spectres de la spectroscopie Raman exaltée par effet de surface (SERS) ou de la spectroscopie Raman exaltée par effet de surface (SERS) ou de la spectroscopie Raman exaltée par effet de surface (SERS) ou de la spectroscopie Raman exaltée par effet de surface (SERS) ou de la spectroscopie Raman exaltée par effet de surface surface (SERS) ou de la spectros chauds. L'origine du changement spectral SERS ou TERS est plus complexe, par exemple la résonance de plasmon et la modification des surfaces du métal plasmonique par diffusion Raman sont induites par un couplage fort entre dipôles moléculaires et résonance plasmonique.

Dans cette thèse, nous nous intéressons principalement à la description des différents types de nanostructures métalliques qui ont été explorés dans le cadre de la plasmonique, les techniques de fabrication qui ont été employées, et les propriétés des modes du plasmon induisant les réactions photocatalytiques dans ces nanostructures. Nous avons choisi d'organiser cette thèse autour de différents objectifs.

#### 2. Objectifs et méthodologies

Ce travail de thèse est basé sur trois objectifs majeurs :

 Étudier les facteurs qui influent sur la résonance dans différentes nanostructures plasmoniques de nature métallique et oxyde et de mettre en évidence l'interaction du champ proche électromagnétique avec ces nanostructures plasmoniques. L'exaltation du champ électrique maximal ainsi que le décalage de la résonance de plasmon de surface localisée seront introduits afin de quantifier leur accordabilité.

- Une étude combinée en expérience et théorie des transformations photocatalytiques sur les surfaces des nanostructures plasmoniques métalliques : en plus du processus photophysique, les nanoparticules plasmoniques optiquement excitées peuvent activer des transformations chimiques directes à leur surface. De ce fait, les réactions chimiques sur les nanoparticules plasmoniques seront décrites en se basant sur l'évolution des spectres respectifs.
- Développer une nouvelle technique avancée basée sur le TERS appelé spectroscopie hyper-Raman exaltée par effet de pointe (TEHRS). La particularité de cette technique est sa complémentarité pour les règles de sélections qui, dans certaines mesures, permettent la détection des modes de vibration inaccessibles par spectroscopie Raman et infrarouge. Nos simulations présentent les premières considérations sur l'optimisation des paramètres de la pointe dans la spectroscopie TEHRS.

Dans ce contexte, ce travail de thèse est subdivisé en trois parties majeures. Dans un premier lieu, les propriétés plasmoniques de plasmon de surface localisée (LSP) qui existent dans les nanostructures plasmoniques (nanotiges, nanosphères et nanotriangles) isolées seront étudiées. Leurs sensibilités vis-à-vis le milieu ambiant, la géométrie, la nature du matériau sont tous mis en évidence afin de permettre la création des senseurs efficaces ou bien pour des applications en SERS. L'apex de la pointe, une composante primordiale à tenir en compte dans une spectroscopie en TERS, est généralement assimilé comme étant une nanostructure plasmonique (nanoantenne) présentant des LSPR. Une étude de sa géométrie (rayon et hauteur) sera présentée. La simulation permettra ainsi une compréhension et une prédiction générale des comportements plasmoniques et les facteurs qui influent le décalage de leur résonance. Toutes les simulations dans ce travail de thèse ont été réalisées par le logiciel COMSOL multiphysiques. Une fois tous les paramètres (dimension, angle de polarisation, milieu) optimisés, un modèle en spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe sera mis en évidence pour élaborer différentes structures et couches minces. Nous exploitons ce modèle pour étudier le comportement des plasmons de surface propagatifs (SPPs) qui existent principalement sur des couches minces en oxydes (pérovskite) déposées sur du métal ou sur des métaux pur (l'or dans notre étude). La comparaison entre le modèle en simulation et des expériences faites sur les mêmes matériaux et dans les mêmes conditions montre un très bon accord entre les deux.

En second lieu, nous étudions expérimentalement ces nanoparticules plasmoniques par une technique avancée en spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe que nous avons appelé spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe fonctionnalisée (F-TERS). Cette technique donne des avantages par rapport à la spectroscopie Raman normale d'un point de vue caractérisation des échantillons. Elle consiste à fonctionnaliser la pointe métallique avec des molécules (4nitrothiophénole) actives en Raman. Les procédures de fonctionnalisation ainsi que les molécules utilisées seront décrites en détail dans le chapitre 3. Nous donnons un aperçu du concept d'électrons chauds générés entre les nanostructures métalliques en or et de leurs rôles dans l'activité catalytique. Nous discutons ainsi l'exaltation du champ électromagnétique des nanostructures plasmoniques et les mécanismes à partir desquels ces électrons chauds pourraient provoquer des réactions chimiques sur des sites spécifiques. Les réactions photocatalytiques seront alors mises en évidence et la résonance de plasmon de surface localisée sera décrite quantitativement et qualitativement. F-TERS est une technique puissante que nous a permis de corréler les points chauds et les sites photocatalytiques sur la surface SERS. Une cartographie chimique de la surface contenant des particules plasmoniques en or sera présentée avec l'évolution de la concentration des molécules initiales et des produits de la réaction. Une validation des résultats expérimentaux par des simulations sera formulée après afin de confirmer l'hypothèse de l'effet de la géométrie des nanostructures plasmoniques sur la photo-dimérisation.

Dernièrement, la technique de spectroscopie hyper-Raman exaltée par effet de pointe TEHRS sera étudiée (Annexe 1). Cette étude vise surtout à donner des informations complémentaires sur les matériaux non-centrosymétriques dont certains modes ne sont pas visibles avec la spectroscopie Raman normale et infrarouge. La technique TEHRS est complémentaire au Raman et à l'infrarouge. Des optimisations sur le modèle théorique de la pointe comme les dimensions du rayon de la pointe ou les propriétés optiques de la pointe (diffusion, dissipation) seront discutées pour proposer les meilleures conditions expérimentales et pour évaluer la faisabilité. Une comparaison entre l'exaltation du champ électrique en TERS et en TEHRS sur le même échantillon sera mise en évidence afin de quantifier les grandeurs d'exaltation.

À la fin de cette thèse, une conclusion générale de tous les aspects et les résultats expérimentaux et théoriques seront présentés.

4

# CHAPITRE 1 MÉTHODOLOGIE ET MATÉRIAUX

#### 1. La spectroscopie optique linéaire : Théorie et expérience

#### 1.1. La spectroscopie à champ proche

En 1928, Synge a proposé pour la première fois le principe de la microscopie en champ proche. Son idée consiste à utiliser une onde plane intense à partir d'un arc sous pression derrière un film opaque métallique avec un orifice d'environ 100 nm. Les informations sont alors collectées par un balayage point par point à une distance fixe de 100 nm de l'orifice à la surface. Il a trouvé des difficultés techniques pour le mouvement de détecteur ainsi que pour l'illumination<sup>8,9</sup>. En 1972, Ash et Nicholls ont appliqué le principe du champ proche dans les micro-ondes. En utilisant un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda_0 = 3$  cm, ils ont pu ainsi dépasser la diffraction d'Abbe avec une résolution de  $\frac{\lambda_0}{60}$ <sup>10</sup>.

Une décennie plus tard, un brevet sur un microscope optique à champ proche a été déposé par Pohl<sup>11</sup>, suivi en 1984 par le premier manuscrit qui a utilisé le rayonnement visible pour le champ proche de balayage où la résolution de l'image était d'environ  $\lambda_0/20^{12}$ . Le microscope optique à champ proche (MOCP) possède une ouverture numérique (ON) d'un diamètre inférieur à la longueur d'onde d'excitation focalisée à l'apex d'une pointe métallique. Les auteurs ont maintenu une distance constante de quelques nanomètres entre l'échantillon et la sonde. Le MOCP permet, grâce à un détecteur, de visualiser les champs évanescents et d'avoir des informations et des détails chimiques et physiques sur l'échantillon inférieur à la longueur d'onde incidente. D'autre part, Lewis et al. étaient également conscients du potentiel offert par le microscope MOCP à cette époque. Grâce à leur MOCP, ils ont obtenu une résolution spatiale de 50 nm et une transmission de la lumière à environ  $\lambda_0$  /16 en 1984 <sup>13</sup>. Ils ont ensuite rapporté les premiers résultats en 1986 confirmant la haute-résolution de ce microscope <sup>14,15</sup>. Les expériences faites en utilisant le MOCP a offert deux intérêts : des informations cinétiques de l'échantillon étudié ainsi qu'une haute résolution spatiale inférieure à 50 nm (environ  $\lambda_0 / 10$ ) de taille ont été obtenues. À cause de la limite de diffraction d'Abbe, l'observation des structures nanométriques ayant une dimension inferieure à la longueur d'onde incidente reste un défi principal. Cette limite de diffraction décrit une lumière de longueur d'onde  $\lambda$  se propageant dans un milieu d'indice de réfraction *n* qui converge en une tache focale de rayon *d*. Le minimum de la résolution *d* du composant optique est exprimé par le critère de Rayleigh :

$$d \cong 0.61 \frac{\lambda_0}{n \sin \theta} \tag{I.1.1}$$

Où *nsinθ* est défini comme étant l'ouverture numérique (ON) du composant ou microscope optique qui peut atteindre un maximum de 1.3 à 1.4 dans les objectifs modernes.  $\lambda_0$  est la longueur d'onde dans le vide. Ainsi, cette limite de résolution est de l'ordre de  $\lambda_0/2$  pour les microscopes optiques conventionnelles<sup>16</sup>. Si par exemple, on considère la lumière verte (500 nm) avec une ouverture numérique égale à 1, la limite de résolution sera de 250 nm qui est plus petite que les cellules biologiques (entre 1µm et 100 µm).

Grâce à la microscopie en champ proche, la surface de l'échantillon peut être sondée avec une plus haute résolution. Cette technique permet d'identifier les caractéristiques nanométriques de l'échantillon avec la collection du contraste chimique. Parmi les techniques populaires basées sur le champ proche, nous décrivons les techniques MOCP à ouverture et les techniques MOCP sans ouverture.

#### 1.1.1. MOCP à sonde à ouverture

Le MOCP à sonde à ouverture fonctionne en mode de transmission ou de réflexion permettant ainsi le passage de faisceau lumineux à travers une ouverture ayant un diamètre inférieur à la longueur d'onde. La distance entre l'échantillon et l'ouverture doit aussi être inférieure à la longueur d'onde incidente. Elle permet de confiner spatialement, avec une résolution typique de l'ordre de 30 à 50 nm, le rayon lumineux tout en éliminant le bruit produit par les zones adjacentes. Le MOCP à ouverture a été proposé par E. H. Synge (1928-1932)<sup>9,17</sup>. Pour obtenir cette ouverture, généralement de 50 à 100 nm, une fibre optique doit être recouverte d'une couche de métal. Le champ proche, passant à travers cette fibre, décroît exponentiellement en éloignant l'échantillon de la fibre. A une certaine distance, de l'ordre de 10 nm, le champ proche sera détectable. Ce principe permet d'étudier des échantillons biologiques, les matériaux diélectriques, conducteur ou les semi-conducteurs. Par contre, ce type de sonde présente un défi majeur en point de vue perte du signal.

#### 1.1.2. MOCP à sonde sans ouverture

Le MOCP à sonde sans ouverture appelé aussi sonde diffusante est la sonde utilisée en microscopie à sonde locale comme la spectroscopie à force atomique (AFM) ou le microscope à effet tunnel (STM). Cette sonde est constituée d'un matériau diélectrique, semi-conducteur ou métallique. Les études expérimentales sur ces sondes ont été proposées par C. Boccara<sup>18,19</sup>. Au lieu d'utiliser une ouverture métallique pour illuminer l'échantillon, les auteurs ont empêché la lumière incidente d'atteindre la zone de la surface de l'échantillon en utilisant un petit écran métallique. Cet effet est obtenu en utilisant une pointe de tungstène gravé vibrant à une amplitude donnée (20-200 nm). Cette pointe est déposée perpendiculairement au-dessus de la surface de l'échantillon sur laquelle un faisceau laser visible est focalisé par une large ouverture numérique (ON). Le système pointefaisceau incident illumine une zone nanométrique de l'échantillon à 2 nm de distance. Au début, les vibrations de la pointe perturbent le champ de la zone éclairée de l'échantillon sous la pointe. Puis, ce champ est amplifié par détection synchrone en fournissant des informations sur cette zone. Cette zone sélectionnée optiquement de la surface de l'échantillon ne fait que périodiquement partie de la lumière réfléchie. La résolution spatiale obtenue par le MOCP à ouverture dépend bien évidemment de plusieurs facteurs comme la distance pointe-échantillon, la forme et le diamètre de l'apex de la pointe utilisée, le matériau de la pointe et aussi de l'angle d'incidence de faisceau lumineux. L'une des microscopies populaires basées sur le MOCP à sonde sans ouverture est la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS) qui est basée sur la diffusion Raman.

#### 1.2. La diffusion Raman

#### 1.2.1. Description

En 1928, un phénomène optique de la diffusion Raman a été mis en évidence par C.V Raman et L. Mandelstam <sup>20</sup>. Raman a obtenu le prix Nobel en physique en 1930. La diffusion Raman est une diffusion inélastique due à un échange d'énergie entre le photon incident et certains phonons optiques de l'échantillon. Le photon émis peut absorber ou céder une énergie égale à l'énergie vibrationnelle (ou rotationnelle) produisant ainsi un décalage par rapport à l'état initiale.

#### 1.2.2. Principe

La diffusion Raman provient d'un changement de la polarisabilité de la liaison chimique. Pour bien illustrer l'effet Raman, une approche classique est introduite. Soit une molécule placée dans un champ électrique. Cette molécule présente un changement de sa polarisabilité notée  $\alpha$ . Pour le cas

de champ électrique *E* faible associé à l'onde électromagnétique du photon  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(v_0 t)$ , ce moment dipolaire *P* est présenté comme suite :

$$\vec{P}^{(1)} = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(1)} \vec{E} = \overline{\alpha} \vec{E}$$
(I.2.1)

Où  $\chi$  est la susceptibilité électrique,  $\varepsilon_0$  est la permittivité relative dans le vide et  $\nu_0$  la fréquence incidente. La fluctuation de la polarisabilité  $\alpha$  par un mode de vibration normale Q $\propto$  Q<sub>0</sub>cos( $\nu_v$ t) vibrant à la fréquence  $\nu_v$  est donnée par :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha' Q \tag{I.2.2}$$

Où  $\alpha_0$  est la polarisabilité d'équilibre et  $\alpha' = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0$ , la variation de  $\alpha$  autour de la position d'équilibre. Q désigne la position du centre de masse de la molécule par rapport à la position d'équilibre. L'équation (I.2.2) donne ainsi :

$$\vec{P}^{(1)} = \overline{\alpha}\vec{E} = \overline{\alpha}_{0}\vec{E}_{0}\cos(\nu_{0}t) + \frac{1}{2}Q_{0}\overline{\alpha'}_{0}\vec{E}_{0}\cos((\nu_{0}\pm\nu_{\nu})t)$$
(I.2.3)

À partir de l'équation (I.2.3), la diffusion Raman se caractérise par deux types de décalage :

<u>Un décalage Stokes</u> : ce type de décalage est nommé à l'hommage de G.G Stokes qui l'a développé dans la fluorescence de la minérale fluorine (CaF<sub>2</sub>) en 1852. Dans ce type de décalage il y a une perte de l'énergie du photon. Par conséquent, sa longueur d'onde est plus longue (décalage vers les hautes longueurs d'onde). (Signe '-' dans le second terme de l'équation (I.2.3))

<u>Un décalage anti-Stokes</u> : dans ce type de décalage le photon diffusé a plus d'énergie que le photon incident. La longueur d'onde est plus courte (décalage vers les faibles longueurs d'onde). (Signe '+' dans le second terme de l'équation (I.2.3)).

Dans le cas où il y a une conservation de l'énergie du photon, la longueur d'onde du photon incident ne sera pas décalée. Il s'agit de la diffusion Rayleigh. La figure 1 présente le diagramme de Jablonski pour les différents types de la diffusion de la lumière<sup>21</sup>.



Figure 1 : Diagramme de Jablonski qui montre les différents types de la diffusion de la lumière. (1) La diffusion Rayleigh (2) La diffusion Raman avec un décalage Stokes (3) La diffusion Raman avec un décalage anti-Stokes.  $E_i$  : l'énergie incidente,  $E_e$ : l'énergie émise, h : la constante de Planck,  $v_0$  : la fréquence incidente,  $v_v$  : la fréquence vibrationnelle.

#### 1.3. Les modes de vibration de phonon

La diffusion Raman est basée sur le mode de vibration des phonons. Toutefois, elle dépend de la symétrie de la molécule (cristal) qui impose des règles de sélection limitant les modes de vibration. Pour les solides cristallins qui contiennent plusieurs atomes par maille, ces modes de vibrations sont très nombreux. Il existe ainsi deux types de mode de vibration : les modes acoustiques et les modes optiques.

#### 1.3.1. Les modes acoustiques

Les modes acoustiques correspondent typiquement aux ondes sonores dans le réseau cristallin où les atomes vibrent dans le même sens. La fréquence de ce mode est nulle dans le centre de la zone de Brillouin. Selon la vibration parallèle ou perpendiculaire des atomes par rapport à la direction de propagation de l'onde, les photons acoustiques sont classés longitudinaux (LA) ou transversaux (TA), respectivement.

#### 1.3.2. Les modes optiques

Les modes optiques possèdent une fréquence non nulle dans la zone de Brillouin ce qui leur permet de produire des pics dans le spectre de la diffusion Raman. Dans ce mode, l'oscillation entre des atomes de charges opposées est déphasée de 180 degrés. Il existe aussi deux types de phonons

optiques : transversaux (TO) et longitudinaux (LO). La figure 2 présente une illustration des modes optiques et acoustiques des phonons.



Figure 2: Mode optique et mode acoustique des phonons

#### 1.4. Les plasmons polaritons de surface SPP

Les plasmons polariton de surface sont des oscillations de charges qui existent dans les structures métalliques. Ces oscillations collectives sont associées à la propagation des électrons libres le long de la surface du métal. Le couplage entre ces oscillations et l'onde électromagnétique incidente génère un champ proche optique confiné le long de la surface du métal et est appelé polariton de plasmon de surface (SPP). Ces SPP ont été découvert au début de 20<sup>e</sup> siècle par Wood, qui pour la première fois a observé la diffraction de la lumière dans un spectre de réseau de diffraction où les SPP se manifestent par une variation rapide de l'intensité de spectre diffracté dans la bande de fréquence étroite<sup>22</sup>. Après cette découverte et un siècle après, les SPP ont été considérés comme une partie essentielle dans le domaine de nanophotonique, les technologies optoélectroniques et les capteurs grâce à leur haute sensibilité et leur détection rapide<sup>23</sup>.

La résonance de plasmon de surface (SPR) se présente sous deux formes distinctes : SPR localisé (LSPR) et polaritons de plasmon de surface (SPP) propagatifs. Le LSPR se produit lorsque les dimensions d'une nanostructure métallique sont inférieures à la longueur d'onde de la lumière incidente, conduisant à des oscillations collectives mais non propagatrices des électrons de surface dans la nanostructure métallique. Le LSPR dépend fortement de l'indice de réfraction du milieu ambiant, fournissant la base pour les capteurs plasmoniques. Le LSPR concentre également le champ électromagnétique incident (EM) autour de la nanostructure. Le champ électromagnétique

local peut influencer les processus optiques tels que la fluorescence, la diffusion Raman et l'absorption infrarouge, résultant par exemple en une fluorescence exaltée par plasmon (PEF) ou une diffusion Raman en surface (SERS). Le champ électromagnétique associé au LSPR s'étend dans le milieu ambiant (généralement ~ 30 nm) et décroît exponentiellement pour un dipôle. Contrairement au LSPR, les SPP propagatifs sont les oscillations de charge en propagation sur la surface de couches métalliques minces. Le SPP propagatif ne peut pas être excité par un rayonnement en espace libre, mais nécessite une adaptation de la quantité de mouvement, comme par exemple une périodicité dans une nanostructure, pour une excitation jusqu'à la résonance. Le SPP propagatif peut également jouer un rôle dans la modulation du rayonnement dans la fluorescence exaltée par plasmon et le SERS. Le champ EM évanescent de SPP propagatifs se désintègre sur une échelle plus grande (généralement ~ 200 nm) que le LSPR, ce qui permet de moduler le SPP propagatifs par un changement à une distance plus éloignée de la surface de la nanostructure.

#### 1.4.1. Les plasmons de surface propagatifs (SPPs)

Les électrons de conduction libres d'un métal possèdent un mouvement oscillatoire qui est déphasé de 180 degrés en raison de la charge de l'électron et de l'amortissement. Comme tous les oscillateurs, les électrons de conduction ont une fréquence caractéristique, dans ce cas connu comme la fréquence du plasma<sup>24</sup> :

$$\omega_{\rm p} = \sqrt{\frac{{\rm n}{\rm e}^2}{{\rm m}_{\rm eff} \epsilon_0}} \tag{I.4.1}$$

La fréquence du plasma dépend de la densité d'électrons *n*, de la masse effective  $m_{eff}$  qui correspond à la facilité avec laquelle les électrons peuvent se déplacer en réponse au champ incident, *e* est la charge d'un électron et  $\varepsilon_0$  est la permittivité dans le vide.

En moyenne, les électrons de conduction libres dans la masse du métal n'oscillent pas contre une force de rappel, donc contrairement à une masse sur un ressort, il n'y a pas une seule fréquence de résonance. Cependant, le mouvement est similaire à une masse qui est traînée dans un fluide visqueux, et diffère selon que les électrons peuvent répondre rapidement à la force motrice du champ incident. Si la lumière a une fréquence supérieure à la fréquence du plasma (dans la gamme

de spectre ultraviolet (UV) pour les métaux), les électrons n'oscilleront plus et la lumière sera transmise ou absorbée dans les transitions interbandes <sup>24</sup>. Dans la gamme des UV, les électrons oscillent à 180 degrés hors phase avec la lumière incidente, provoquant une forte réflexion. La combinaison de la fréquence du plasma et des transitions interbandes donne aux métaux leur couleur caractéristique. Ce comportement est décrit par la partie réelle de la fonction diélectrique  $(\epsilon'_m)$ :

$$\frac{\varepsilon_{\rm m}'}{\varepsilon_0} = 1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{\rm p}}\right)^2 \tag{I.4.2}$$

Lorsque la fréquence de la lumière est supérieure à la fréquence du plasma, la partie réelle de la fonction diélectrique est positive et la lumière est transmise. Lorsque la fréquence de la lumière est inférieure à la fréquence du plasma, la partie réelle de la fonction diélectrique est négative et la partie majeure de la lumière est réfléchie.

L'aspect physique de SPP propagatifs devient intéressant et plus pratique quand leur excitation est à la résonance. La résonance des SPP propagatifs ayant lieu quand la composante tangentielle de l'onde évanescente est équivalente à la norme du vecteur d'onde des SPP propagatifs.

$$k_{x}(\omega) = k_{SP}(\omega) \tag{I.4.3}$$

Où  $k_x(\omega)$  représente les propriétés de l'onde incidente et  $k_{SP}(\omega)$  définit la propagation des plasmons de surface. La résonance des plasmons de surface (SPR) est alors détectée et est sensible à plusieurs facteurs, telles que la longueur d'onde, l'angle d'incidence et la polarisation de l'onde incidente. Les propriétés optiques des matériaux tel que la permittivité diélectrique ou l'indice de réfraction/extinction et la configuration géométrique tel qu'épaisseur de la couche mince, sont également d'autres facteurs qui influent sur la propagation des SPPs.

#### 1.4.2. SPP propagatifs à l'interface métal-diélectrique

La relation de dispersion entre l'onde incidente et la propagation des plasmons de surface doit être mise en évidence afin d'avoir les conditions nécessaires pour la propagation des SPR défini dans l'équation (I.4.4). Généralement le nombre d'onde k figure dans la relation de dispersion des SPP et est défini dans les trois directions (x, y et z) par :

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$
(I.4.4)

 $k_y$  est un complexe à partie réelle non nulle et traduit la propagation de l'onde le long de l'axe y.  $k_y^2 = 0$ , ainsi à l'interface entre un métal et un diélectrique  $k_{xd} = k_{xm}$  (l'indice 'd' désigne le diélectrique et l'indice 'm' désigne le métal).

Pour un diélectrique

$$k_x^2 + k_{zd}^2 = \varepsilon_d \frac{\omega^2}{c^2}$$
(I.4.5)

Pour un métal

$$k_x^2 + k_{zm}^2 = \varepsilon_m \frac{\omega^2}{c^2}$$
(I.4.6)

Par suite

$$\frac{\mathbf{k}_{zd}}{\varepsilon_d} + \frac{\mathbf{k}_{zm}}{\varepsilon_m} = 0 \tag{I.4.7}$$

Ainsi on peut tirer de ces équations les expressions explicites du nombre d'onde des SPP en fonction de leur fréquence  $\omega$ :

$$k_x^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}$$
(I.4.8)

$$k_{zd}^{2} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^{2} \frac{\varepsilon_{d}^{2}}{\varepsilon_{m} + \varepsilon_{d}}$$
(I.4.9)

$$k_{zm}^{2} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^{2} \frac{\varepsilon_{m}^{2}}{\varepsilon_{m} + \varepsilon_{d}}$$
(I.4.10)

À l'interface métal/diélectrique, le vecteur d'onde des SPPs se propageant dans la direction x est ainsi défini comme :

$$k_x = k'_x + ik''_x$$
 (I.4.11)

Où  $k'_x$  est la partie réelle qui détermine la longueur d'onde des SPPs et  $k''_x$  est la partie imaginaire associée à l'atténuation produite par ces SPPs le long de l'interface de propagation. En tenant compte des pertes associées à la diffusion d'électrons dans le métal définies dans la partie imaginaire de la permittivité électrique on aura :

$$\varepsilon_{\rm m} = \varepsilon_{\rm m}' + {\rm i}\varepsilon_{\rm m}^{"} \tag{I.4.12}$$

Sous l'approximation que la perte dans la partie imaginaire est toujours inferieur à la partie réelle dans l'équation (I.4.12), les termes du nombre d'onde dans l'équation (I.4.11) sont exprimés comme suite :

$$k'_{x}{}^{2} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^{2} \frac{\varepsilon'_{m}\varepsilon_{d}}{\varepsilon'_{m} + \varepsilon_{d}}$$
(I.4.13)

$$k_{x}^{"^{2}} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^{2} \frac{\varepsilon_{m} \varepsilon_{d}}{\varepsilon_{m}^{'} + \varepsilon_{d}} \frac{\varepsilon_{m}^{"} \varepsilon_{d}}{(\varepsilon_{m}^{'} + \varepsilon_{d}) 2\varepsilon_{m}^{'}}$$
(I.4.14)

La condition de résonance pour exciter les SPP propagatifs est donnée ainsi par :

$$k_{SPP} = \left(\frac{\omega}{c}\right) \sqrt{\frac{\varepsilon'_m \varepsilon_d}{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}}$$
(I.4.15)

L'équation (I.4.15) donne la courbe de dispersion pour les SPPs (voir figure 3). La courbe de dispersion montre le vecteur d'onde de la lumière nécessaire pour exciter un SPP pour une interface donnée. Le vecteur d'onde ou l'impulsion de l'onde de charge oscillante est toujours supérieure à celle du photon. Par conséquent le SPP ne peut pas être directement excité par la lumière incidente, mais peut être seulement excité par un prisme dans la géométrie de Kretschmann et Otto, ou par un réseau pour fournir le moment supplémentaire. Lorsque les électrons dans un métal oscillent, la partie réelle de la fonction diélectrique est négative, annulant ainsi le dénominateur de l'équation, ce qui conduit à une condition de résonance à :

$$\omega_{\rm SPP} = \frac{\omega_{\rm p}}{\sqrt{(1+\varepsilon_d)}} \tag{I.4.16}$$

L'énergie des SPPs subit une décroissance exponentielle à l'interface métal/ diélectrique. Ainsi, la longueur de propagation des SPPs le long d'un métal est définie par :

$$L_{x} = \frac{1}{2 k_{x}''}$$
(I.4.17)

Pour l'argent, par exemple, la longueur de propagation pour une longueur d'onde de 514.5 nm et 1060 nm est  $L = 22 \ \mu m$  et  $L = 500 \ \mu m$ , respectivement. La figure 3 résume la relation de dispersion des SPPs à l'interface métal diélectrique. La courbe  $\omega = c \times k_x$  présente la dispersion de la lumière à l'interface métal/diélectrique.



Figure 3: La courbe de dispersion des SPPs : Pour des faibles k, la courbe de plasmon de surface se rapproche de la courbe des photons.

#### 1.4.3. Les plasmons de surface localisés (LSP)

En plus des plasmons polaritons de surface qui existent à l'interface entre un diélectrique et un métal, un autre type d'oscillation des électrons appelé plasmon de surface localisé LSP peut exister dans d'autres configurations comme les nanoparticules métalliques. La fréquence de ces LSP est déterminée à partir de l'approximation électrostatique par la résolution des équations de Laplace avec des conditions aux limites convenables. Cette approximation électrostatique néglige l'effet de la retardation et est valide quand la taille caractéristique du système est très faible par rapport à la longueur d'onde qui correspond à la fréquence de LSP. À la résonance, les plasmons de surface localisés sont nommés LSPR. La condition exacte de LSPR est résolue pour des nanosphères en utilisant la théorie de Mie ou un simple modèle d'oscillateur harmonique. La section efficace de l'extinction (absorption + diffusion) est exprimée comme suite :

$$\sigma_{\text{ext}} = \left(\frac{\omega}{c}\right) \varepsilon_{\text{d}}^{\frac{3}{2}} V \frac{\varepsilon_{\text{m}}^{"}}{(\varepsilon_{\text{m}}' + 2\varepsilon_{\text{d}})^{2} + (\varepsilon_{\text{ml}}^{"})^{2}}$$
(I.4.18)

L'équation (I.4.18) montre que quand les électrons du métal oscillent et la partie réelle de la fonction diélectrique est négative, la condition de résonance se produit :

$$\omega_{\rm LSPR} = \frac{\omega_{\rm p}}{\sqrt{(1+2\varepsilon_{\rm d})}} \tag{I.4.19}$$

L'équation (I.4.19) montre que le décalage de LSPR dépend au changement du milieu ambiant local. Les oscillations cohérentes des électrons produisent une section efficace d'absorption et de

diffusion à la résonance supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la taille physique de la nanoparticule, donnée par  $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ .

Les plasmons polariton de surface présentent un type différent d'excitation que celui des plasmons de surface localisées. Dans la section précédente, à partir de la figure 3 de la relation de dispersion des SPPs,  $\omega_{sp} = \omega k_{sp}$  qui sont des modes de propagation de surface, par contre, les plasmons de surface localisées sont confinées sur des particules métalliques. Ils présentent une fréquence complexe et discrète qui dépend principalement de la fonction diélectrique et de la géométrie de métal dont ils sont confinés. Les plasmons de surface localisées peuvent être excités avec une lumière de fréquence appropriée indépendamment du vecteur d'onde de la lumière excitante. En revanche, un mode SPP ne peut être excité que si la fréquence et le vecteur d'onde de la lumière excitante correspondent à la fréquence et au vecteur d'onde des SPPs. Ceci dit, la résonance de plasmon de surface localisée joue un rôle important dans le comportement des SPPs sur une surface rugueuse si leur fréquence est proche de la fréquence des SPPs. Dans ce cas, les plasmons de surface localisées peuvent se décomposer en polariton de plasmon de surface et, à leur tour, peuvent être excités par les SPPs. Il en résulte une amplification significative de la diffusion des SPPs par des défauts de surface si la fréquence de SPPs et la fréquence de résonance de LSP sont proches les unes des autres. Étant donné qu'un LSP est confiné sur une surface de la particule, il se manifeste par une amplification significative du champ électromagnétique à la surface des nanoparticules métalliques en raison du faible volume du mode LSP.

Cet effet contribue à des nombreux phénomènes tels que l'émission de lumière provenant des jonctions tunnel STM, la diffusion Raman exaltée en surface et la génération de second harmonique<sup>25–27</sup>, et présente des applications dans la nanophotonique et le microscope à sonde à ouverture MOCP discuté précédemment.

#### 1.4.4. Couplage entre SPP et LSPR

Puisque le SPP et LSPR ont des champs locaux, le couplage peut se produire entre SPP / SPP, SPP / LSPR et LSPR / LSPR. Le couplage peut conduire à un champ local exaltée et à un décalage dans la position spectrale en raison de l'hybridation entre les modes<sup>28</sup>. Par exemple, l'exaltation du champ local de deux sphères passe de ~ 10 à ~  $10^4$  quand elles sont rassemblées<sup>29,30</sup>. Le décalage dans la fréquence des SPPs ou LSPR peut être atteint en rassemblant plusieurs structures

plasmoniques lors de l'ajout d'un analyte, permettant des niveaux de détection inférieurs par rapport à la particule unique.

Supposant une structure plane constituée d'une couche métallique épaisse prise en sandwich entre deux diélectriques semi-infinis. Cette structure supporte deux types de plasmons de surface indépendants aux limites opposées de la couche mince métallique. Si la couche métallique est mince, le couplage entre les plasmons de surface à des frontières opposées de la couche mince métallique peut se produire, donnant lieu à des modes mixtes de champs électromagnétiques. Des plasmons de surface asymétriques et antisymétriques sont produits. Les caractéristiques de ces plasmons de surface peuvent être trouvées à partir des équations de Maxwell et des conditions aux limites appropriées<sup>31,32</sup>. Le plasmon de surface symétrique se caractérise par une constante de propagation et une atténuation, qui tous les deux augmentent avec la croissance de l'épaisseur de la couche mince métallique. La figure 4 présente une simulation de propagation symétrique et antisymétrique des plasmons de surface en or. La propagation des SPPs est atténuée tout au long de la longueur de la surface de l'or.



Figure 4 : (a) Schéma illustrant la propagation des plasmons de surface symétrique et antisymétrique à la surface de l'or. Ces deux types de plasmon de surface ont été déclenchés au niveau d'une nanoparticule sphérique en or déposée sur la couche de l'or. (b) Simulation de la distribution du champ électrique absolue  $(E_x)$  sur la surface de l'or en fonction de la distance x (nm)

#### 1.5. La spectroscopie Raman exaltée de surface SERS

#### 1.5.1. Principe de l'effet SERS

L'objectif principal de l'effet Raman exaltée de surface SERS est de donner des informations physico-chimiques sur la structure des molécules adsorbées sur une surface appropriée. Cet effet a été observé pour la première fois par l'équipe de Fleischman en 1974<sup>33</sup> en étudiant la pyridine adsorbée à la surface d'une électrode d'argent soumise à des cycles d'oxydo-réduction. Trois années plus tard, Jeanmaire et Albrecht<sup>34,35</sup> ont trouvé, en se basant sur une approche expérimentale, une augmentation de 4 à 6 fois de la section efficace de diffusion Raman pour la pyridine liquide. Ainsi, ils ont approuvé une sensibilité suffisante pour étendre les études de processus cinétiques qui se produisent à la surface des électrodes. Ce nouveau phénomène a confirmé que l'amplification de l'intensité provient plutôt des propriétés intrinsèques de la surface. Moskovits a montré après, en 1978, que l'effet SERS est extrêmement sensible aux métaux nobles, comme les agrégats nanométriques de l'or et l'argent ayant une résonance dans le visible, qui présentaient des points chauds amplifiant le signal SERS <sup>36</sup>. Une exaltation du signal Raman sur l'électrode de 10<sup>5</sup> a été ainsi mise en évidence. Cette exaltation a été expliquée par la taille de l'hétérogénéité de structures métalliques à cette époque. Néanmoins, Billmann et Otto<sup>37</sup> ont confirmé en 1980 que les structures nanométriques présentant une rugosité de surface apportent une exaltation SERS de 10<sup>6</sup>.

Comme son nom l'indique, l'effet SERS consiste à l'amplification du champ électromagnétique incident à la surface ou dans les zones proches d'un matériau. Cela produit une modification de la polarisabilité des molécules adsorbées à la surface et par suite une diffusion Raman résonante dans la zone d'excitation. Le spectre SERS obtenu est alors le résultat de l'interaction des photons incidents et du niveau d'énergie vibrationnel des molécules de surface. Généralement, l'intensité du signal SERS dépend de trois facteurs principaux : La section efficace de l'adsorbant, le nombre des sites actifs (ainsi que leur rugosité, homogénéité et nature) et le nombre d'adsorbant.

#### 1.5.2. Origine de l'effet SERS

Depuis l'observation de l'effet SERS, les chercheurs ont tenté de détailler son origine. Toutefois, deux effets coopératifs ont été proposés pour expliquer l'observation de l'exaltation : l'effet chimique et l'effet électromagnétique qui existe entre la molécule et la surface. En effet,

l'exaltation SERS provient du principe de la diffusion Raman classique où l'intensité correspondante est déterminée par le moment dipolaire induit *P*.

#### 1.5.2.1. L'effet électromagnétique

L'effet électromagnétique explique l'origine de l'exaltation comme étant la perturbation du champ local  $\overrightarrow{E_{\omega 0}}$ . Cette perturbation est due à la résonance des plasmons de surfaces SPR à la surface du substrat. La distance de séparation interparticulaire influe sur l'amplitude de l'exaltation Raman. Pour des structures fortement liées comme les dimères ou bien les particules présentant une extrémité pointue, l'exaltation peut atteindre  $10^{11-38,39}$ . La découverte de l'effet de plasmon de surface résultant de l'exaltation du champ Raman diffusé est due à B. Pettinger <sup>40</sup> qui l'a montré en 1980 par l'utilisation de pyridine sur des électrodes métalliques d'or, argent et de cuivre. Ces particules métalliques ont généralement une polarisabilité et une section efficace d'adsorption très large par rapport aux molécules isolées. Elles jouent le rôle d'une antenne réceptrice et émettrice de la diffusion Raman. Les photons diffusés par le métal constituent alors le signal amplifié lors de désintégrations des plasmons polaritons de surface. Le signal entre deux nanoparticules métalliques amplifié peut atteindre 4 à 6 ordres de grandeur le signal d'une nanoparticule unique sans tenir compte de sa forme géométrique (sphère ou bien triangle) comme illustrée dans la figure 5.



Figure 5: Modèle en 3D présentant l'exaltation de champ incident ( $E_0=1V/m$ ) pour un dimère de 1 nm de distance. À droite dimère de nanosphère et à gauche dimère de nanotriangle. L'onde d'excitation *p*-polarisée est de longueur d'onde de 632.8 nm. *l* désigne le niveau d'énergie.

D.A Weitz a estimé une relation entre le facteur d'amplification SERS due à la contribution électromagnétique et le spectre d'absorption des plasmons de surface comme suite<sup>41</sup> :
$$g^{EM}(SERS) = \frac{|\varepsilon(\omega_0)|^2 |\varepsilon(\omega_{DR})|^2}{\varepsilon^{"}(\omega_0)\varepsilon^{"}(\omega_{DR})\omega_{DR}\omega_0} Abs(\omega_0)Abs(\omega_{DR})$$
(I.5.1)

Cette équation présente l'absorbance *Abs* de l'échantillon obtenue expérimentalement avec la fonction diélectrique du métal  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$  à la fréquence du laser incident  $\omega_0$ , la fréquence de la diffusion Raman normal  $\omega_{DR} = \omega_0 - \omega_k$  où  $\omega_k$  est le nombre d'onde de vibration moléculaire.  $\omega_{DR}$  et  $\omega_0$  sont la fréquence due à la diffusion Raman et la fréquence initiale respectivement. Ce modèle empirique ne contient pas bien évidemment l'effet de la résonance de plasmon de surface qui parvient des modes non observables par le champ lointain ultraviolet-visible du spectre d'absorbance.

#### 1.5.2.2. L'effet chimique

Bien que l'effet électromagnétique puisse être appliqué indépendamment à la nanoparticule étudiée, il n'apporte pas une explication complète de l'exaltation SERS observée. Ainsi, pour les nanoparticules, un autre mécanisme chimique d'exaltation du champ a été décrit sans impliquer l'effet de plasmon de surface. Typiquement, l'effet chimique apporte moins d'amplification du signal Raman que l'effet électromagnétique. Ce mécanisme principalement étudié par Otto <sup>42,43</sup> ajoute un facteur de 10<sup>1</sup> à 10<sup>2</sup> à l'exaltation électromagnétique du signal Raman. Il se manifeste dans le changement de la polarisabilité de la molécule suite à une adsorption des molécules sur la surface du métal. La polarisabilité modifiée est plus résonante avec l'excitation que la polarisabilité d'origine (sous l'effet de transfert de charge entre métal-adsorbant). L'intensité de l'exaltation Raman augmente à la suite de la condition de résonance. La figure 6 présente le mécanisme de transfert de charge dans une section efficace de SERS. Le schéma met en évidence les deux transitions HOMO (en anglais « highest occupied molecular orbital ») à LUMO (en anglais « lowest unoccupied molecular orbital »). En général, la transition HOMO à LUMO pour de nombreuses molécules nécessite beaucoup plus d'énergie.

Lorsque le HOMO et le LUMO deviennent symétriques par rapport au niveau de Fermi de la surface métallique, la lumière ayant la moitié de l'énergie est utilisée pour effectuer la transition, où le métal agit comme un intermédiaire de transfert de charge<sup>44</sup>. Ainsi, une transition spectroscopique qui pourrait normalement avoir lieu dans l'ultraviolet peut-être excitée par la lumière visible.



Figure 6 : Schéma représentant le mécanisme de transfert de charge dans la section efficace de SERS. L'énergie du champ incident peut être directement en résonance avec la transition électronique entre la molécule et le métal (1) ou bien par un couplage indirect où un transfert de charge se produit par l'intervention du métal (2) + (3) adapté de <sup>45</sup>.

#### 1.6. La spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe TERS

Une seconde approche de spectroscopie optique à champ proche qui a été mis en évidence est la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe TERS. Dans ce cas, une pointe AFM ou STM généralement métallique est utilisée pour assurer une exaltation maximale du champ incident. La résolution spatiale latérale est alors améliorée selon les dimensions de l'apex de la pointe, l'état de son métal et ses propriétés optiques ainsi que la distance qui sépare la pointe à l'échantillon. Ces paramètres influent également sur l'amplitude d'exaltation du champ incident en TERS.

En TERS, le champ incident lointain du laser  $E_0$  excite les plasmons de surface ce qui crée un champ proche électrique induit  $E_{loc} = gE_0$  à la surface de la pointe où *g* représente un facteur qui dépend de la permittivité (milieu ambiant et métal de la pointe). Ce champ proche électrique induit est renforcé au sommet de la pointe grâce à la combinaison des oscillations des LSP à la surface de la pointe métallique et l'effet paratonnerre<sup>46</sup>. Pendant que la pointe balaye la surface de l'échantillon, un spectre Raman est enregistré à chaque position pour obtenir une topographie et un spectre Raman de surface de l'échantillon étudié. L'exaltation du champ et le confinement optique permettent la détection de signaux Raman à partir de très petits volumes d'échantillons et même la détection de molécules uniques avec une résolution latérale en nanomètre.

Comme dans le cas de SERS, l'effet électromagnétique et l'effet chimiques sont les origines de l'exaltation du champ en TERS. À ces deux effets s'ajoute un autre effet paratonnerre lié étroitement à la pointe utilisée.

### **1.6.1. Effet paratonnerre**

L'effet paratonnerre nommé aussi l'effet de pointe en électrostatique est une notion inventée pour la première fois par Benjamin Franklin en 1752<sup>47</sup> pour avoir une protection contre la foudre. Des années plus tard, son principe a été appliqué pour étudier l'exaltation du champ en TERS. Ce phénomène consiste à l'accumulation des charges électriques à l'apex de la pointe. Plus le rayon de courbure de la pointe est faible plus le confinement et l'exaltation du champ sera élevée. Donc, il s'agit d'un effet purement géométrique dépendant bien évidemment de son couplage avec l'orientation de champ incident<sup>48</sup>. L'axe de la pointe et le faisceau laser incident sont généralement alignés afin d'avoir une bonne exaltation du champ. En TERS, le matériau de la pointe présente aussi un paramètre pertinent. Les travaux antérieurs ont montré que les pointes métalliques obtenues par des méthodes différentes comme la gravure électrochimique dans des solutions concentrées d'acide chlorhydrique (HCl) et d'éthanol<sup>49</sup> ou par le dépôt sous vide<sup>50</sup> sont les plus convenables pour les expériences en TERS. Toutefois, les pointes en or (Au) sont caractérisées par leur bonne reproductibilité et durabilité. L'or possède une permittivité diélectrique dont la partie réelle est large et la partie imaginaire est faible. Cela contribue à la détection de la luminescence qui sera amplifiée par l'intervention de plasmon de surface localisé au bout de la pointe. Les pointes en argent (Ag), par contre, sont sensibles à l'oxydation et la sulfuration dans certaines conditions ambiantes. Ils ne sont alors utilisés que directement après leur fabrication.

## 1.6.2. Exaltation du champ électromagnétique

Comme il a été mentionné précédemment, le facteur d'amplification désigne l'ordre de grandeur de l'exaltation du signal Raman diffusé. L'exaltation se produit quand la longueur d'onde d'excitation correspond à la résonance de plasmon de surface du métal. Le champ local induit  $E_{loc}$  peut être différent du champ électrique incident  $E_0$  en amplitude et en orientation. Pour le cas du TERS ainsi que pour le SERS, la présence d'un métal influe sur le processus d'exaltation selon trois façons :

#### **1.6.2.1. Exaltation du champ local**

Le champ électrique est fortement modifié au voisinage des particules nanométriques, en amplitude et en orientation. Cette condition est bien vérifiée lorsque la longueur d'onde d'excitation correspond à la résonance du système ou aussi selon la position. Le champ induit possède alors une amplitude plus élevée que le champ incident qui peut être augmenté pour des positions spécifiques où les particules sont bien localisées et proches, dites « hot spot ». Il se produit ainsi un fort couplage entre les plasmons de surface localisés à la surface du métal. Nous obtenons ainsi, le facteur d'amplification du champ local  $E_{loc}$  (qui correspond à une fréquence  $\omega_{loc}$ ) en intensité qui est associé à l'excitation de moment dipolaire<sup>45</sup>.

$$g_{loc}(\omega_l) = \frac{|E_{loc}(\omega_{loc})|^2}{|E_0|^2} \sim g^2$$
(I.6.1)

Ce facteur caractérise l'exaltation du champ électrique mais il néglige toute modification de sa polarisation.

#### 1.6.2.2. Exaltation par rayonnement

Sous certaines conditions en TERS et SERS, un dipôle oscillant rayonne à proximité du métal. La puissance totale rayonnée par ce dipôle subit une exaltation sous l'effet de la permittivité diélectrique relative du matériau, sa géométrie et aussi la position et l'orientation de son dipôle. Pour d'autres métaux contenant des plasmons de surface et ayant une fonction diélectrique telle que  $\text{Re}(\varepsilon_{\omega}) < 0$ , une augmentation du champ local se produit. Cette exaltation est due essentiellement au fort couplage de la résonance de plasmon de surface localisée radiative (La fréquence radiatif est  $\omega_{\text{R}}$ ) entre les particules de métal.

$$g_{\rm R}(\omega_{\rm R}) = \frac{|E_{\rm loc}(\omega_{\rm R})|^2}{|E_0|^2} \sim g^2$$
(I.6.2)

#### 1.6.2.3. Tenseur de polarisabilité Raman

Le tenseur de polarisabilité Raman peut être aussi un facteur de l'exaltation du champ. Dans la plupart des cas, la modification de la polarisabilité est un effet secondaire de l'amplification de champ. Les différents paramètres qui influent sur la polarisabilité sont : la taille et le type du métal de la sphère, la permittivité ambiante ainsi que la longueur d'onde d'excitation. Selon Clausius-Mossotti, la polarisabilité  $\alpha$  est définie comme suite :

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 r^3 \cdot g = 4\pi\epsilon_0 r^3 \frac{\epsilon_{met(\lambda,r)} - \epsilon_{env}}{\epsilon_{met(\lambda,r)} + 2\epsilon_{env}}$$
(I.6.3)

*r* est le rayon spécifique de la particule,  $\varepsilon_{met}$  est la permittivité du métal,  $\varepsilon_{env}$  est la permittivité de l'environnement. À partir de l'équation (I.6.3), la résonance de plasmon de surface la plus intense se produit quand  $\varepsilon_{met(\lambda,r)} = -2\varepsilon_{env}$ . Pour les nanoparticules avec une forte activité plasmonique, il existe une bande dans le spectre d'extinction ultra-violet/visible. De plus, pour que la résonance de plasmon de surface soit efficace, la partie imaginaire de la permittivité diélectrique (qui est due à l'absorption) doit être faible. Ces conditions ne sont satisfaites que pour certaines nanoparticules métalliques (par exemple Au, Ag, Cu, Al). Si nous considérons seulement l'exaltation du champ produite par l'exaltation de champ local (excitation) et une exaltation par rayonnement (réémission), alors l'exaltation du champ en TERS peut être exprimée comme suite :

$$g_{\text{TERS}}(\omega_{l},\omega_{R}) \approx g_{\text{loc}}(\omega_{l})g_{R}(\omega_{R}) = \frac{|E_{\text{loc}}(\omega_{\text{loc}})|^{2}}{|E_{0}|^{2}}\frac{|E_{\text{loc}}(\omega_{R})|^{2}}{|E_{0}|^{2}}$$
(I.6.4)

Il s'agit ainsi d'une expression de l'exaltation du champ avec une approximation de E<sup>4</sup>. Sachant que généralement le décalage Raman est petit, l'approximation que  $\omega_{loc} \cong \omega_{DR}$  donne l'expression de l'exaltation TERS :

$$g_{\text{TERS}}(\omega_l) \approx \frac{|E_{\text{loc}}(\omega_{\text{loc}})|^4}{|E_0|^4} = g^4$$
 (I.6.5)

#### 1.6.2.4. Précision du facteur d'exaltation

Le facteur d'exaltation g est très important pour la mesure de la qualité de la pointe en spectroscopie TERS. À cause de la présence d'artefact lointain ce facteur est souvent surestimé dans les mesures TERS. N. Kumar et al.<sup>51</sup> ont déterminé l'origine de la surestimation. Ils ont comparé l'intensité TERS à l'intensité du contraste du champ lointain. En tenant en compte des zones de diffusion respectives, ils ont corrigé le facteur d'exaltation dans les bandes qui se distinguent du bruit dans les spectres rétractés :

$$g = \left(\frac{I_{\text{TERS}} - I_{\text{champ lointain}}}{I_{\text{champ lointain}}}\right) \left(\frac{V_{\text{champ lointain}}}{V_{\text{TERS}}}\right)$$
(I.6.6)

Où I<sub>TERS</sub> et I<sub>champ lointain</sub> sont les intensités du signal Raman avec la pointe en contact et la pointe rétractée (pointe qui n'est pas en contact avec la surface de l'échantillon après les mesures) de l'échantillon. V<sub>champ lointain</sub> et V<sub>TERS</sub> sont les volumes de la pointe qui contribuent aux signaux du

champ lointain et du champ proche, respectivement. En pratique, pour une couche suffisamment mince, ces volumes de la pointe sont approximés par les zones de la pointe correspondant au diamètre de la tache laser :  $A_{champ \ lointain}$  et la pointe TERS :  $A_{TERS}$ .

## 1.6.3. Dispositif expérimental du TERS

Le système TERS utilisé durant ce projet de thèse permet d'analyser des échantillons avec une haute résolution spatiale. Grâce à un microscope TERS, les échantillons sont scannés selon différentes configurations (transmission ou réflexion). Cela permet d'avoir un domaine d'analyse de 100 µm-100 µm-15 µm (AIST-NT Inc). Afin d'avoir un dispositif expérimental TERS efficace, différentes composantes doivent être mis en évidence. Le laser, un composant qui est nécessaire pour assurer l'excitation des molécules de l'échantillon, doit avoir une partie de l'énergie localisée sur une pointe STM active en Raman et à une distance nanométrique suffisamment proche à proximité de l'échantillon. La lumière émise est après collectée et analysée. Le dispositif expérimental, schématisé dans la figure 7, résume les composantes du système optique ainsi que la trajectoire des différents faisceaux laser (433 nm, 514 nm et 633 nm). Dans cette section, les différentes géométries optiques et les techniques de SPM sont évaluées en mettant en évidence leurs avantages et désavantages ainsi que les domaines d'application possible.

## 1.6.3.1. La géométrie optique

Selon les propriétés physiques de l'échantillon étudié (biologie-transparent-inorganique), le choix de la géométrie optique doit être approprié. Trois types de configurations géométriques sont alors utilisés : le dispositif d'illumination du bas, le dispositif d'illumination du haut ou le dispositif d'illumination de côté. Selon le choix du schéma d'illumination, l'utilisation de l'objectif doit être appropriée<sup>52</sup>. Par exemple, les objectifs avec une ouverture numérique de 1.4 à 1.6 peuvent être utilisés dans les dispositifs à illumination de bas. Par contre, les objectifs ayant une distance considérable avec une ouverture numérique entre 0.28 et 0.7 sont généralement utilisés dans les configurations d'illumination du haut ou du côté<sup>53</sup>. La longueur d'onde du laser et l'ouverture numérique de valeur élevée permet une focalisation étroite du laser autour de la pointe en diminuant la contribution du champ lointain. Elle détermine aussi l'efficacité de la lumière collectée (angle solide) après l'illumination qui est généralement plus élevée dans la configuration de bas que celle en haut et du côté.



Figure 7 : Dispositif expérimental du système TERS montrant les différents chemins du laser. (Modifiée à partir d'AIST-NT)

Dans certaines conditions où il se produit une complication d'aligner la pointe avec le laser, le point focale présente une limite pour la résolution de l'image. Le tableau 1 résume quelques études de la littérature de l'ordre de grandeur de l'exaltation du champ électrique dans différentes configurations ainsi que la résolution spatiale correspondante.

#### 1.6.3.2. Illumination du bas

Dans les années 2000, la configuration TERS la plus utilisée était la géométrie d'illumination du bas<sup>54–56</sup>. Dans cette configuration, la lumière du laser est focalisée par en dessous d'un support transparent pour illuminer la pointe et l'échantillon. Les substrats en verre sont généralement les plus utilisés comme porte échantillon, d'autres utilisent des nanoplaquettes en or comme support qui eux aussi offrent des propriétés intéressantes. Les substrats conducteurs et optiquement transparents comme l'oxyde d'indium-étain et les couches minces en or ont été utilisées dans les années 2002 par B. Pettinger <sup>79</sup>. D'autre part, la pointe qui est fixée à un diapason est localisée audessus de l'échantillon à certaines distances nanométriques et elle interagit directement avec le faisceau laser ou le champ évanescent. Afin de rassembler un signal Raman maximal à partir de l'échantillon, un objectif avec une ouverture numérique de l'ordre de 1.4 est utilisé. Cela permet de collecter le signal émis à partir de l'échantillon. L'illumination radiale a été décrite en détail par N. Kazemi-Zanjani et al.<sup>80</sup>. La figure 8 a illustre un schéma de la configuration d'illumination du bas. Le tableau 1 présente l'exaltation et la résolution spatiale obtenue par cette configuration.

		Exaltation	Références	Résolution	Références
		du champ		spatial	
	Illumination	10 <sup>2</sup> -10 <sup>4</sup>	57–59	4,14-20	57,60–62
Spectroscopie	du bas			nm	
à force	Illumination	9×10 <sup>6</sup>	53	20-50 nm	63
atomique	du haut				
(AFM)	Illumination	104	64,65	<1 nm,	66,67
	latéral			20 nm	
	Illumination	10 <sup>5</sup> -10 <sup>7</sup>	53,68	12-15 nm	53,69
	de haut				
Le microscope	(lentille)				
à effet Tunnel	Illumination	104-106	70–72	10-15 nm	70,73
(STM)	du haut (MP)				
	Illumination	104-107	74–77	20-50 nm	75,78
	latéral				

Tableau 1: Le facteur d'exaltation et la résolution spatiale pour différentes configurations du TERS : MP : miroir parabolique.

## 1.6.3.3.Illumination du haut

Dans le cas où l'échantillon n'est pas transparent, la configuration d'illumination du haut est la plus convenable. Les échantillons opaques comme le silicium, les échantillons avec des phases cristallines nanométriques ou les échantillons ayant une épaisseur nanométrique dont les pertes en configuration en transmission sont élevées, sont les plus étudiés avec cette configuration. Dans ce cas, la lumière du laser est focalisée tout au long de l'axe de la pointe et perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Le laser est focalisé de façon symétrique permettant d'avoir un faisceau très étroit. Le problème majeur pour cette configuration optique est l'emplacement de la pointe qui est entre l'objectif et le laser, ce qui empêche certaines quantités de la lumière du laser de passer lors de l'excitation. La taille, ainsi que la position de la pointe dans cette configuration bloque aussi la quantité de la lumière lors de la détection du signal. Pour remédier à ce problème, deux solutions ont été mis en évidence, l'utilisation des miroirs paraboliques et des objectifs ayant une ouverture

numérique de l'ordre de 1 pour bien focaliser le laser et illuminer le maximum autour de la pointe. Étant donné que la direction de propagation de ce laser est alignée avec la pointe, l'excitation de la pointe est plus efficace quand l'onde est dans la direction longitudinale à l'axe de la pointe<sup>81,82</sup>. La figure 8 b illustre un schéma de la configuration d'illumination du haut. Le tableau 1 présente l'exaltation et la résolution spatiale obtenues par cette configuration.

#### **1.6.3.4. Illumination latérale**

Le premier dispositif TERS utilisant des pointes AFM avec une illumination latérale a été présenté en 2001 pour dépasser les limitations des études des échantillons transparents traités avec l'illumination en bas<sup>83</sup>. Des années plus tard, d'autres approches en utilisant l'AFM et STM avec l'illumination de côté ont été mis en évidence<sup>64,84–86</sup>. Dans ce dispositif, le faisceau laser est focalisé au bout de la pointe fine en utilisant des objectifs à longues distances avec une ouverture numérique entre 0.28-0.7 et avec un angle variant entre 45°-70° par rapport à l'axe de la pointe. Pour compenser l'augmentation de la taille des pointes, les puissances utilisées pour l'éclairage latéral varient souvent entre 5 et 10 mW. L'avantage n'est évidemment pas une limitation dans le choix du support d'échantillons et la capacité de travailler sur des échantillons opaques. Malgré la faible ouverture numérique, ces systèmes peuvent bénéficier de la polarisation p et de dipôle miroir dans la surface métallique en cas d'un substrat métallique. L'exaltation supplémentaire du champ électrique est de l'ordre de 10<sup>2</sup>, même surcompensant les pertes dues à la petite ouverture numérique. Le tableau 1 résume les ordres de grandeur de l'exaltation de champ et la résolution spatiale dans cette configuration. La figure 8 c illustre le schéma d'illumination latéral. Durant cette thèse, nous avons utilisé la configuration d'illumination latérale. En premier lieu, un échantillon de silicium de référence est utilisé pour l'alignement et le calibrage du capteur CCD. Ce capteur possède une résolution de 255-1024 pixels ce qui donne une résolution spectrale de 2 cm<sup>-1</sup>/pixel par rapport à un domaine spectral de 1800 cm<sup>-1</sup>. Un objectif monté sur un positionneur piézoélectrique, est utilisé afin de faciliter l'alignement optique entre la pointe et le laser. Afin d'opérer les expériences dans les bonnes conditions, la distance entre la tête du diapason, le porte échantillon et l'objectif nécessite une distance aux alentours de 20 mm, qui est produite avec des objectifs à ouvertures numériques de 0.7 et un angle d'incidence de 65° entre l'axe de la pointe et le laser. Durant toutes les expériences nous avons choisi une longueur d'onde de 632.8 nm qui est proche de la fréquence de résonance de plasmon de surface de la pointe en or. D'autre part, le microscope, qui est indépendant du chemin optique, possède trois directions donc 9 degrés de libertés. La distance entre la pointe et l'échantillon est assurée par la rétroaction de l'AFM ou STM. Le champ diffusé est collecté après à travers le même objectif grâce à des filtres spectraux. Il est après détecté en utilisant un spectromètre avec un CCD.

#### 1.7. La spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe fonctionnalisée (F-TERS)

Parmi les techniques de spectroscopie d'imagerie à l'échelle nanométrique, la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe TERS présente une technique convenable afin d'étudier et mesurer des propriétés chimiques, physiques ou aussi photocatalytique. Toutefois, certaines propriétés des matériaux, comme les polymères ou les cellules biologiques, nécessitent des pointes modifiées chimiquement afin d'aborder en détail leurs propriétés fonctionnelles.

Ces mesures sont possibles en utilisant des pointes AFM fonctionnalisées chimiquement. Il s'agit ainsi de la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe fonctionnalisée (F- TERS).



Figure 8 : Illustration de différentes illuminations possibles et de la géométrie de détection pour la spectroscopie Raman exaltée par effet de la pointe, (a) illumination du bas, (b) illumination du haut,(c) illumination latérale.

#### 1.7.1. Méthode de la fonctionnalisation de la pointe

Dans ce contexte de thèse, la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe fonctionnalisée (F-TERS) est utilisée pour la première fois comme une solution pour corréler entre les points chauds <sup>87</sup> et les sites photocatalytiques <sup>88</sup>sur la surface des substrats SERS. Parmi les différentes approches fondamentales à considérer, nous citons :

- 1. Porte échantillon amovible.
- 2. Faible rayon de courbure de la pointe pour avoir une haute résolution spatiale.
- 3. Idéalement, les pointes doivent être sans signature Raman propre.
- 4. Idéalement, les pointes doivent êtres sans propriétés plasmoniques pour éviter le couplage entre la pointe et la surface.

Le choix des pointes en or est dû à leurs disponibilités, à leur non-activité en Raman et la maitrise de la fonctionnalisation malgré leur activité plasmonique.

## 1.7.2. Procédures de la fonctionnalisation de la pointe

## 1.7.2.1. La gravure électrochimique

La gravure électrochimique permet de produire des pointes avec des propriétés intéressantes comme un faible rayon de courbure et une bonne amplification. Dans tout ce travail de thèse, nous avons utilisé des pointes en or car elles offrent ces propriétés. La gravure électrochimique implique la dissolution anodique d'un fil métallique de sorte que le flux anodique soit entrainé et un vortex soit généré dans le ménisque<sup>89</sup> :

Premièrement, un potentiel électrique est appliqué entre un fil d'or et la cathode de la cellule électrochimique. L'or est ainsi oxydé et se lie au chlore pour former l'oxyde d'or (équation I.7.1). Deuxièment, le chlorure d'or est réduit à la cathode tout en déposant l'or sur l'électrode (équation I.7.2). Troisièment, des bulles d'hydrogène à la surface de la cathode et des bulles d'hydrogènes à la surface de l'anode sont générées sous l'effet de l'électrolyse de l'eau dans la solution de l'acide chlorhydrique (équations I.7.1 et I.7.2).

Au + (n + 1)HCl 
$$\rightarrow$$
 HAuCl<sub>n+1</sub> + nH<sup>+</sup> + ne<sup>-</sup> (I.7.1)  
2H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup>

$$HAuCl_{n+1} + nH^{+} + ne^{-} → Au + (n + 1)HCl$$
 (I.7.2)  
2H<sub>2</sub>O + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub> + 2OH<sup>-</sup>

Où n = (1,3) est le degré d'oxydation de l'or.

La figure 9 illustre les étapes de la formation de la pointe en or à partir d'un fil d'or au cours des temps de (1) 0 s à (5) 120 s.

## 1.7.1.1. La fonctionnalisation de la pointe

Les molécules les plus utilisées pour la fonctionnalisation sont le 4-nitrothiophénol (4-NTP) ou le 4- aminothiophénol (4-ATP). Ces molécules sont très actives en Raman. Au début, les molécules de 4-NTP sont dissoutes dans une solution de 100% d'éthanol. Ensuite, la pointe en or est immergée dans la solution de 4-NTP durant au moins 24 heures puis bien lavée dans une solution d'éthanol. À la fin, une monocouche est formée à la surface de la pointe en or.

## 1.7.1. Application de F-TERS

Les premiers résultats expérimentaux et théoriques de la réaction de catalyse à la surface d'un métal à partir de para-aminothiophénol (p-ATP) par des plasmons de surface locaux et propagatifs pour produire du p, p'-dimercaptoazobenzène (p, p'-DMAB) ont été rapportés en 2010<sup>90</sup>. Des travaux récents ont également montré que les plasmons locaux peuvent conduire une réaction catalytique de DMAB converti à partir de 4-nitrothiophénol (4-NTP), assisté par des plasmons de surface locaux<sup>91,92</sup>.



Figure 9 : L'évolution temporelle du fil d'or lors de la gravure électrochimique montrant la forme finale de la pointe fine après 120 s. (1) 0 s (2) 30 s (3) 60 s (4) 90 s (5)120 s.

Il y a au moins duex découvertes importantes dans ce domaine de recherche :

1) Dans le domaine de la diffusion Raman exaltée par effet de surface (SERS), il y a eu l'interprétation depuis 1994 <sup>93</sup> du mécanisme chimique (transfert de charge) entraînant trois pics Raman supplémentaires de p-ATP exaltée par Raman (1143 cm<sup>-1</sup>,1390 cm<sup>-1</sup>, 1432 cm<sup>-1</sup>) dans les solutions Ag ou Au. Cette interprétation a été corrigé avec un nouveau mécanisme où il a été

démontré théoriquement que le p, p'-DMAB est produit à partir de p-ATP par des réactions de couplage catalytique avec les nanoparticules d'argent. Ainsi, les spectres Raman de p, p'-DMAB sont en accordance avec les spectres SERS de p-ATP<sup>94</sup>.

2) Une nouvelle méthode pour synthétiser de nouvelles molécules induites par des plasmons de surface locaux ou des guides d'ondes de plasmon à l'échelle nanométrique a été mis en évidence.

Le tableau 2 présente certains facteurs d'exaltation et résolution obtenue récemment des réactions chimiques plasmoniques, en particulier aux réactions catalysées par le plasmon de surface.

Molécules liées	Exaltation du	Résolution	Matériaux de la	Références
à la surface de	champ	spatiale	pointe	
la pointe				
4-NTP	160-200,	12 nm	Au	87,95
	1.86.10 <sup>5</sup>			
	6.8.10 <sup>5</sup>	15 nm	Ag	91,96,97
p-ATP	500		Au/Ag	98
4-ATP		20 nm	Ag	99,100

Tableau 2 : Exaltation du champ et résolution spatiale obtenues pour différentes pointes fonctionnalisées.

## 2. La spectroscopie optique non-linéaire

Les deux ouvrages intéressants de R.W Boyd <sup>101</sup> et de S. Alam <sup>102</sup> ont bien décrit l'optique nonlinéaire dont certains résumés ont été inspiré dans cette section. L'optique non-linéaire consiste à l'étude des phénomènes qui se produisent sous l'effet de la modification des propriétés optiques de certains matériaux par la présence d'un laser suffisamment intense pour provoquer ce phénomène. La découverte du domaine de l'optique non-linéaire est due à Franken et al. (1961) <sup>103</sup>qui a observé que le faisceau laser incident à un matériau peut être converti en un autre laser ayant une fréquence double dont la longueur d'onde est la moitié de celle du laser incident.

En se basant sur l'amplification résonante, la spectroscopie non-linéaire produit ainsi des informations structurales sur les matériaux dont la spectroscopie linéaire ne peut pas les couvrir. En 1929, Goeppert Mayer <sup>104</sup>, a prédit théoriquement l'existence d'un niveau virtuelle pour le

processus d'absorption et d'émission de deux photons. Elle a après conclut que la probabilité d'absorption de deux photons est proportionnelle au carré de l'intensité du laser, une confirmation des résultats de Franken. Cette technique permet d'obtenir des images en microscope de génération de seconde harmonique<sup>105</sup>. Les techniques de spectroscopie non-linéaire présentent plusieurs avantages et caractéristiques par rapport aux autres techniques de spectroscopies linéaires qui sont récapitulées comme suite :

- La spectroscopie non-linéaire peut être utilisée pour étudier les processus interfaciaux et de surface. Cela permet d'avoir une haute spécificité de surface et une large application. Nous citons comme exemple le cas de la spectroscopie de la génération de la seconde harmonique pour l'étude des phénomènes interfaciaux quartz/liquide, quartz/CCl4<sup>106</sup>.
- La spectroscopie non-linéaire peut être utilisée pour étudier des interactions dans des zones du spectre électromagnétique non accessibles aux méthodes spectroscopiques linéaires.

Pour bien illustrer le processus non-linéaire, un champ électrique est appliqué à un matériau. Cela produit un moment dipolaire et par suite une polarisation linéaire et non-linéaire dépendant linéairement au champ électrique et qui est définie par l'équation (II.1) Dans l'optique non-linéaire, la réponse optique du matériau est décrite en expriment la polarisation par une série de puissance du champ électrique :

$$\vec{\mathbf{P}} = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(1)} \cdot \vec{\mathbf{E}} + \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} : \vec{\mathbf{E}} \vec{\mathbf{E}} + \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(3)} \vec{\mathbf{E}} \vec{\mathbf{E}} \vec{\mathbf{E}} + \cdots$$
(II.1)  
$$= \vec{\mathbf{P}}^{(1)} + \vec{\mathbf{P}}^{(2)} + \vec{\mathbf{P}}^{(3)} + \cdots$$

Avec  $\chi$  représente le tenseur de susceptibilité macroscopique qui décrit l'ordre de perturbation dans chaque dipôle induit. Le tenseur de susceptibilité est une réflexion directe des propriétés des matériaux et il obéit à la même symétrie que le matériau possède. Lorsqu'une symétrie d'inversion est appliquée pour le système (dans l'approximation dipolaire), la polarisation du second ordre devient interdite pour les milieux centrosymétriques. Nous traitons dans les sections suivantes seulement deux types de spectroscopies non-linéaires, la spectroscopie hyper-Raman exaltée de surface (SEHRS) et la spectroscopie hyper-Raman exaltée par effet de pointe (TEHRS).

## 2.1. La diffusion hyper-Raman

## 2.1.1. Description

La diffusion hyper-Raman (DHR) est un type non-linéaire de la diffusion Raman. Elle peut réduire considérablement, voir éliminer les effets de la fluorescence. La diffusion hyper-Raman est un phénomène dans lequel deux photons de même fréquence  $\omega_0$  sont absorbés simultanément à l'état excité puis un seul photon de fréquence  $2\omega_0 \pm \omega_{vib}$  avec  $\omega_{vib}$  la fréquence de vibration est émis à l'état initial. Ce processus à deux photons permet alors d'atteindre plus d'informations sur l'état excité qui ne peuvent pas être déterminées pour le cas de la diffusion Raman normal.

En 1965, Terhune, Maker et Savage ont développé leur première expérience dans laquelle ils ont observé les spectres hyper-Raman dans l'eau puis dans quelques gazes en 1970<sup>107</sup>. Un peu du temps après, le phénomène d'hyper-Raman a été exploré dans les solides où le nombre des recherches théoriques a augmenté considérablement<sup>108</sup>. En 1978, Balagurov et Vaks <sup>109</sup> ont démontré qu'une diffusion hyper-Raman intense peut aussi être observée dans les matériaux ferroélectriques. Des études sur les pérovskites de titanate ont été mises en évidence récemment<sup>110</sup>. L'avantage principal de DHR réside dans ses règles de sélection plus détendues par rapport à l'infrarouge (IR) et au Raman. L'effet hyper-Raman obéit aux règles de sélections qui sont différentes de l'effet Raman linéaire. Donc des vibrations moléculaires sont observées dans le spectre hyper-Raman qui sont interdites dans le spectre Raman et IR comme il est indiqué dans le tableau 3 ci-dessous.

	Les modes						
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	$B_1$	B <sub>2</sub>	E		
infrarouge	X	•	•	•	X		
Raman	X	•	X	X	X		
hyper-Raman	X	X	X	X	X		

Tableau 3: Exemple pour le groupe d'espace P4mm (exemple :  $BaTiO_3$ ) :  $x \equiv$  représente les modes qui peuvent être détectés

## 2.1.2. Principe

La diffusion hyper-Raman devient significative quand une intensité suffisante du champ électrique incident est appliquée. Supposons deux ondes (1 désigne la première et 2 désigne la seconde onde) incidentes à un échantillon non-centrosymétrique tel que leur polarisation est :

$$P_{1} = \beta E_{01}^{2} \cos(2\omega_{1} t)$$
 (II.1.1)

$$P_2 = \beta E_{02}^2 \cos(\omega_2 t) \qquad (II.1.2)$$

Où  $\beta$  est le tenseur d'hyperpolarisabilité  $(C \cdot m^3 \cdot V^{-2})^{111}$ . Si les deux ondes possèdent la même fréquence  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ , seulement le second terme du moment dipolaire de l'équation (II.1) est pris en compte pour décrire ce processus :

$$P_{i}^{(2)}(2\omega) = \chi_{ijk} E_{1j}(\omega) E_{2k}(\omega)$$
(II.1.3)

Avec  $\chi_{ijk}$  est la susceptibilité non-linéaire du second ordre  $(m \cdot V^{-1})$  qui est liée au tenseur d'hyperpolarisabilité  $\beta_{ijk}$  comme suite  $\chi_{ijk} = \frac{N}{\epsilon_0} \beta_{ijk}$  où N désigne le nombre de molécule par unité de volume,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide (Farads  $\cdot m^{-1}$ ). L'expansion de ce tenseur en série de Taylor dans les coordonnées normales est Q = Q<sub>0</sub>cos( $\omega_{vib}$ t)<sup>112</sup>.

$$\beta = \beta_0 + \beta' Q \tag{II.1.4}$$

$$\beta = \beta_0 + \left(\frac{\partial\beta}{\partial Q}\right)_0 Q \tag{II.1.5}$$

$$\beta = \beta_0 + \left(\frac{\partial \beta}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \cos(\omega_{\rm vib} t) + \cdots$$
(II.1.6)

Le coefficient  $\left(\frac{\partial \beta}{\partial Q}\right)_0$  est généralement très faible. On pose que : E = E<sub>0</sub> cos( $\omega_0 t$ )

L'équation générale responsable de la diffusion hyper-Raman est :

$$P^{(2)}(2\omega) = \frac{1}{2}\beta EE$$

$$= \frac{1}{2}\beta_0 E_0 E_0 cos^2(\omega_0 t)$$

$$+ \frac{1}{8}\beta' E_0 E_0 [\cos(2\omega_0 + \omega_{vib})t + \cos(2\omega_0 - \omega_{vib})t + 2\cos(\omega_{vib})t]$$
(II.1.7)

Les trois émissions optiques résultantes possèdent trois fréquences différentes  $2\omega_0$ ,  $(2\omega_0 + \omega_{vib})$  et  $(2\omega_0 - \omega_{vib})$  qui correspondent respectivement à l'effet hyper-Rayleigh, l'effet hyper-

Raman anti-Stokes et l'effet hyper-Raman Stokes. La figure 10 illustre le diagramme de Jablonski pour la diffusion non-linéaire de la lumière.

Le nombre de photons par seconde dans l'effet hyper-Raman Stokes qui est produit de la destruction de deux photons à la fréquence  $\omega_0$  et la création du photon à  $2\omega_0 - \omega_{vib}$  est exprimé comme suite :

$$n^{\rm DHR} = \sigma^{\rm DHR} n_0^2 \tag{II.1.8}$$

$$\sigma^{\text{HRS}} \propto \left\langle \left| \beta_{ijk} \right|^2 \right\rangle \tag{II.1.9}$$

Avec  $n_0$  la fréquence d'excitation exprimée en photon par cm<sup>2</sup> par seconde,  $\sigma^{DHR}$  est la section efficace de la diffusion hyper-Raman. Les règles de sélection dans la diffusion hyper-Raman dépendent alors du tenseur d'hyperpolarisabilité  $\beta^{DHR}$ . Des approches théoriques ont été bien mises en évidence dans la littérature pour calculer le tenseur d'hyperpolarisabilité, spécifiquement pour des longueurs d'onde d'excitation qui sont non-résonantes avec les transitions électroniques des molécules<sup>113,114</sup>.



Figure 10 : Diagramme de Jablonski qui montre les différents types de la diffusion non-linéaire de la lumière. (1) La diffusion hyper-Rayleigh (2) La diffusion hyper-Raman avec un décalage Stokes (3) La diffusion hyper-Raman avec un décalage anti-Stokes.  $E_i$  : l'énergie incidente,  $E_e$  : l'énergie émise, h : la constante de Planck,  $v_0$  : la fréquence incidente,  $v_v$  : la fréquence vibrationnelle.

Par contre pour des conditions proches de la résonance, d'autres méthodes de calcul de l'hyperpolarisabilité ont été utilisées pour déterminer principalement l'exaltation résonante en modes sélectifs<sup>115,116</sup>.

#### 2.1.3. Le facteur d'exaltation hyper-Raman

Basée sur la diffusion hyper-Raman (DHR), la spectroscopie hyper-Raman exaltée par effet de la surface (SEHRS) présente un potentiel intéressant grâce à sa sensibilité et sa spécificité vibrationnelle pour des applications en détection biomédicale et biologique. Quoique cette technique soit considérée comme étant un processus faible qui nécessite une puissance laser très élevée, une excitation avec un laser en proche infrarouge couplé avec une détection bleu-vert en SEHRS permet toutefois d'augmenter la longueur de pénétration dans divers échantillons et la réduction de l'endommagement suite aux réactions photochimiques. Comme en SERS, le SEHRS présente deux contributions dans l'exaltation de champ électrique : une exaltation chimique et une exaltation électromagnétique. Basé sur l'équation (II.I.9), la section efficace de SEHRS est exprimée comme suite :

$$\sigma^{\text{SEHRS}} = \sigma_{\text{ads}}^{\text{DHR}} |g(\omega_0)|^4 |g(\omega_{\text{DHR}})|^2 \quad , \tag{II.1.10}$$

Avec  $\sigma_{ads}^{DHR}$  représente la section efficace due à l'effet chimique et elle est liée à la transition de l'hyperpolarisabilité de la molécule adsorbée à la surface du métal (équation (II.1.9)). g( $\omega_{DHR}$ ) présente le facteur d'exaltation du champ électrique (défini précédemment) :

$$g^{2} = \frac{|E_{loc}(\omega_{l})|^{2}}{|E_{0}|^{2}}$$
(II.1.11)

Le facteur d'amplification en SEHRS est proportionnel à  $|E_{loc}(\omega_1)|^4$ , par contre, en SERS on a démontré qu'il est proportionnel à  $|E_{loc}(\omega_1)|^2$ . Cela implique que la diffusion hyper-Raman gagne plus de l'exaltation électromagnétique que la diffusion Raman normale, seulement si la condition de la résonance est réalisée. L'amplification majeure provient du facteur d'exaltation  $g^4$  de la fréquence de diffusion en cas de la résonance. Dans le cas inverse, une obtention d'un spectre de diffusion hyper-Raman dans des conditions d'excitation non-résonantes sera très compliquée selon des études théoriques sur l'exaltation SEHRS <sup>117,118</sup>. Toutefois, selon le niveau de la théorie utilisé dans le calcul et le dispositif expérimental, le facteur d'exaltation en SEHRS possède des valeurs entre 10<sup>10</sup> et 10<sup>13</sup> qui est plus élevé que celle de SERS normale dont le facteur d'amplification est entre 10<sup>5</sup> et 10<sup>7117,118</sup>. Ceci est à cause de la contribution chimique, sans tenir compte de l'effet de

la résonance, qui est l'un des facteurs influant et est plus important en SEHRS (10<sup>2</sup>-10<sup>4</sup>) qu'en SERS (10<sup>1</sup>-10<sup>2</sup>)<sup>119</sup>. Plusieurs approches ont été mis en évidence afin d'estimer ce facteur d'exaltation en SEHRS dont l'un est de le comparer en SERS. Par exemple par la mesure du même spectre Raman en utilisant le premier et le second ordre de diffraction<sup>120</sup>. Cela implique que la diffusion hyper-Raman réalisée sur des nano-agrégats d'argent doit avoir un niveau d'exaltation six ordres de grandeur plus élevée que la diffusion Raman. En plus de l'exaltation chimique, l'exaltation électromagnétique constitue un autre facteur influent sur l'amplification très élevée en SEHRS. L'exaltation électromagnétique en SEHRS a été estimée comme suite<sup>120</sup> :

$$g^{EM}(SEHRS) = \frac{|\varepsilon(\omega_0)|^4 |\varepsilon(\omega_{DHR})|^2}{\varepsilon^{"2}(\omega_0)\varepsilon^{"}(\omega_{DHR})\omega_{DHR}\omega_0^2} Abs^2(\omega_0)Abs(\omega_{DHR})$$
(II.1.12)

Cette équation présente l'absorbance *Abs* de l'échantillon obtenue expérimentalement avec la constante diélectrique du métal  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$  à la fréquence du laser incident  $\omega_0$ , la fréquence de diffusion hyper-Raman  $\omega_{DHR} = 2\omega_0 - \omega_k$  où  $\omega_k$  est le nombre d'onde de vibration moléculaire.  $\omega_{DHR}$  et  $\omega_0$  sont la fréquence due à la diffusion hyper Raman et la fréquence initiale, respectivement. Selon le système nanoparticule-molécule, le facteur d'exaltation électromagnétique SEHRS est estimé être 10<sup>6</sup> fois celui de facteur d'exaltation électromagnétique en SERS<sup>120</sup>.

#### 2.2. La spectroscopie hyper-Raman exaltée par effet de pointe

#### 2.2.1. Principe

La spectroscopie hyper-Raman exaltée par effet de pointe (TEHRS) est une technique qui permet d'atteindre des spectres hyper-Raman avec une résolution spatiale élevée. Cette technique nécessite notamment deux photons pour le doublement de fréquences et par suite des lasers pulsés dans la plage de picoseconde ou en dessous. Ces lasers viennent avec une largeur de bandes limitées (« Fourier limited bandwidth » en anglais) qui affectent la résolution spectrale du signal Raman. Les lasers femtosecondes et picosecondes avec des impulsions ultra-courtes sont alors couplés à la pointe afin d'exciter les plasmons de surface localisés à l'apex de la pointe et d'améliorer ensuite la diffusion hyper-Raman à partir d'un domaine nanométrique en dessous et autour de l'apex de la pointe. Donc le but principal de TEHRS est la compréhension de l'interaction du système plasmon-molécule à l'échelle nanométrique.

	Exaltation	Références	Résolution	Références
	du champ		spectrale	
	10 <sup>10</sup>	118		
	10 <sup>12</sup>	117,124,125	-	
SEHRS	10 <sup>13</sup>	117	2-6 cm <sup>-1</sup>	113,121–123
	1014	126	-	
	10 <sup>20</sup>	127		
TEHRS				

Tablaan	1. T a	factour	d'avaltation	at la	rácolution	an actrola		CEIDC	at	TELIDO
1 ableau -	+. LC	Tacleur	u examation	et la	resolution	spectrale	pour	SEUVS	eι	ΙΕΠΚΟ

Cette technique a été inspirée par l'amplification de signal Raman observée par le SEHRS. Le tableau 4 récapitule les ordres de grandeur de l'exaltation du champ électrique et la résolution spectrale correspondante dans la littérature en utilisant les spectroscopies SEHRS et TEHRS.

## 3. Ferroélectricité et symétrie dans les pérovskites

## 3.1. Les propriétés des classes cristallines

En 1964, Aizu <sup>128</sup> a expliqué en détail la ferroélectricité ainsi que la symétrie cristalline existant entre les différents groupes ponctuels. Parmi les 32 groupes de symétries ponctuels qui définissent les classes cristallines, il existe 20 groupes piézoélectriques, qui ne possèdent pas de centre d'inversion (nommé non-centrosymétrique). Parmi les 20 groupes piézoélectriques, 10 groupes sont pyroélectriques<sup>1</sup>. Ces matériaux possèdent un seul axe de symétrie nommé aussi axe polaire. Les ferroélectriques<sup>2</sup> ne sont qu'une subdivision de ces composés pyroélectriques. Les matériaux ferroélectriques sont des matériaux polaires qui possèdent au minimum deux orientations spontanées du vecteur de polarisation en absence du champ électrique. La figure 11 illustre les différentes classes cristallines ainsi que leurs propriétés électriques.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Une propriété pour laquelle un changement de la température entraine une variation de la polarisation du matériau.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Un ferroélectrique est un matériau qui présente une polarisation globale spontané en absence de toutes excitation extérieures. Cette polarisation peut être commutée entre deux états d'équilibre en fonction d'un champ électrique appliqué.

## 3.2. Polarisation d'un matériau ferroélectrique

La signature des matériaux ferroélectriques est présentée par un cycle d'hystérésis de P(E) ainsi que par la présence des domaines ferroélectriques.



Figure 11 : Classification des classes cristallines selon leurs propriétés électriques

## 3.2.1. Domaines ferroélectriques

Les domaines ferroélectriques sont des microrégions dans le cristal formées par des polarisations élémentaires uniformément orientés. Tous domaines adjacents sont séparés par une barrière d'énergie, dite paroi de domaine. Les parois qui séparent les domaines d'une polarisation orientée de façon opposée sont appelés parois à 180°. Par contre, ceux qui séparent des régions ayant une polarisation mutuellement perpendiculaire sont appelés parois de 90°. Dans le titanate de plomb (PbTiO<sub>3</sub>) qui est un cristal de structure pérovskite de formule ABO<sub>3</sub> (où A est un cation dont la valeur est de +1 à +3 et le B est un cation de valeur de +1 à +6 et O désigne l'oxygène) et qui se transforme de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique à une température  $T_c$ = 490°C, la polarisation spontanée se produit généralement le long de l'axe c<sub>T</sub> de la maille élémentaire

tétragonale et sa distorsion est décrite en terme de décalage des ions O et Ti relatives au Pb. Ce cristal se déforme spontanément dans sa phase ferroélectrique avec  $a_T (= 0.390 \text{ nm}) < a_c < c_T (= 0.415 \text{ nm})$  où  $a_T$  et  $a_c$  sont les axes 'a' de la maille élémentaire tétragonale et cubique et  $c_T$  correspond à l'axe 'c' de la maille élémentaire tétragonale. Puisque les axes  $c_T$  et  $a_T$  d'un cristal en phase tétragonale sont différents, l'angle entre les directions de polarisation de chaque côté d'une paroi de domaine de 90° est légèrement inférieur à l'angle 90°. Cette polarisation change de façon continue d'un domaine à un autre entre les parois de domaine.

Dans les matériaux ferroélectriques comme le titanate du plomb  $PbTiO_3$ , la largeur des parois de domaine observée par un microscope électronique à transition est de l'ordre de 1-10 nm qui est de 2 à 3 la maille élémentaire du cristal <sup>129–131</sup>.

## 3.2.2. Cycle d'hystérésis

Parmi les caractéristiques les plus intéressantes dans les matériaux ferroélectriques est l'inversion de la polarisation par l'effet d'un champ électrique. Une conséquence de mouvement des parois de domaines dans les matériaux ferroélectriques est l'apparition d'un cycle d'hystérésis, comme est montrée dans la figure12.





Selon cette figure nous distinguons différentes régions citées comme suite :

- Toute augmentation faible du champ électrique entraine une croissance linéaire de la polarisation avec l'amplitude du champ électrique correspondant au segment AB. Dans cette région, le champ électrique n'est pas si intense pour pouvoir inverser les domaines avec une direction de polarisation suffisante.
- Quand le champ électrique croit, la polarisation des domaines avec la direction de polarisation insuffisante commence à s'inverser le long des directions qui sont cristallographiquement proches à la direction du champ comme est montré par le segment BC. Dans cette région, la densité de charge mesurée est augmentée rapidement et la réponse de la polarisation est non linéaire.
- Quand tous les domaines sont alignés comme montré au point C de la figure, le matériau ferroélectrique se comporte une autre fois comme un diélectrique linéaire comme est montré par le segment CD.
- Quand, l'amplitude de champ commence à décroitre, quelques domaines se renversent de nouveau, par contre quand le champ est nul, la polarisation est différent de zéro (polarisation rémanente au point P<sub>R</sub>). Pour arriver à un état où la polarisation est zéro, le champ électrique doit être inversé (point F). Dans la partie négative, toute croissance du champ électrique entraine un nouvel alignement des domaines et une saturation (point G).
- À la fin, l'amplitude du champ électrique décroît jusqu'à atteindre zéro et elle est inversée pour compléter le cycle au total.

Le champ électrique nécessaire pour avoir une polarisation nulle est appelé champ coercitif,  $E_c$  (voir figure 12). Ce champ a comme valeur de l'ordre de 0.1-10 MV/m dans les céramiques et les cristaux. Un cycle d'hystérésis est dit idéal s'il est symétrique. Dans ce cas, le champ coercitif de valeur négative et positive ainsi que la polarisation rémanente positive et négative sont égaux. Parmi les facteurs qui peuvent affecter le champ coercitif, la polarisation rémanente et spontanée, l'épaisseur de l'échantillon, les contraintes mécaniques, les conditions de préparation ou aussi le traitement thermique.

## 3.3. Transition ferroélectrique-paraélectrique

La plupart des composés ferroélectriques subissent une transition de phase structurale dont la température de transition de phase est appelée température de Curie et notée  $T_C$ . Lorsque  $T > T_C$ , le matériau est dans sa phase paraélectrique. Lorsque  $T < T_C$ , le matériau est dans une phase

ferroélectrique. Il présente une polarisation spontanée. La direction de polarisation spontanée dépend de l'anisotropie de la structure cristalline. Elle est due à une différence en position entre les barycentres des charges positifs et des charges négatifs qui crée un moment dipolaire. Il s'agit des matériaux dont la structure cristalline ne présente pas un centre de symétrie (centre d'inversion) et qui sont riches en ions polarisables comme les matériaux piézoélectriques.

Suite à un refroidissement du matériau piézoélectrique à une température  $T < T_{c}$ , deux types de transition de phase peuvent avoir lieu; un premier type displacif et un second type ordre-désordre. Dans une transition displacive, et pour des raisons de symétrie cristalline, les moments dipolaires sont inexistants dans la phase paraélectrique, par contre, sous l'effet du déplacement des atomes autour de leurs positions d'équilibre dans la phase ferroélectrique, ces moments dipolaires apparaissent. La transition displacive est un type de transition de phase structurelle où une rupture de symétrie et une formation du dipôle électrique dans la maille élémentaire se produisent. Un exemple de transition displacive se trouve dans le titanate du plomb ou aussi les transitions des polymorphes à basse température de SiO<sub>2</sub> (quartz, tridymite et cristobalite) vers leurs polymorphes à haute température, qui impliquent des distorsions ou des rotations des tétraèdres de  $SiO_4^{132}$ . Dans le second cas de transition ordre-désordre, les moments dipolaires existent dans les deux phases ferroélectrique et paraélectrique. Ces moments dipolaires sont bien ordonnés d'une maille à l'autre dans la phase ferroélectrique, par contre, ils ne sont pas bien corrélés dans la phase paraélectrique. Cela résulte à une apparition d'une polarisation macroscopique dans la phase ferroélectrique et une polarisation nulle dans la phase paraélectrique. J.T Wang et al ont attribué la transition ordredésordre à l'interaction dipôle-dipôle qui sont formés une fois que l'interaction entre les dipôles dans la maille élémentaire est formée <sup>133</sup>.

## 3.4. Origines de la ferroélectricité dans les pérovskites

Les matériaux ferroélectriques ont un domaine d'application très large. Ils sont utilisés dans le domaine de la science et la nanotechnologie. Leurs propriétés optiques, électriques et thermiques sont ainsi exploitées pour les dispositifs et les composantes électroniques. Dans cette partie, nous expliquons l'origine de la ferroélectricité dans le titanate du plomb PbTiO<sub>3</sub>, le titanate du baryum BaTiO<sub>3</sub> ainsi que dans la ferrite de bismuth BiFeO<sub>3</sub> (noté aussi BFO), les trois pérovskites exploités dans cette thèse.

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par une polarisation macroscopique commutable. Certaines pérovskites similaires, mais chimiquement différentes, présentent un comportement ferroélectrique très différent. La grande sensibilité des ferroélectriques à la chimie, aux défauts, aux conditions aux limites électriques et à la pression provient d'un équilibre délicat entre les forces coulombiennes à longue portée (favorisant l'état ferroélectrique) et les répulsions à courte portée (favorisant la structure cubique non polaire). Pour comprendre la transition avec précision, des études ont expliqué les effets de la distorsion de charge et de la covalence <sup>134</sup>. Les distorsions ferroélectriques impliquent un déplacement des cations relativement aux anions. Cela produit un moment dipolaire par unité de volume et ainsi une polarisation. Les pérovskites ferroélectriques, BaTiO<sub>3</sub> et PbTiO<sub>3</sub> ont des propriétés cohésives similaires. Ils ont un volume de maille élémentaire de l'ordre de 64.2 A° et 63.2 A° pour le BaTiO<sub>3</sub> et PbTiO<sub>3</sub>, respectivement. À haute température, ces deux pérovskites sont dans leur phase paraélectrique (non polaire) et leurs structures est cubique (groupe d'espace Pm3m) avec les cations A (Pb et Ba) dans des coordonnées de site (0, 0, 0), les cations B (Ti) dans les coordonnés de site octaédrique (0.5, 0.5, 0.5) et l'oxygène occupe les coordonnées (0.5, 0.5, 0.5, 0) (figure 13).



Figure 13 : Structure des pérovskites : Exemple pour le titanate de plomb PbTiO<sub>3</sub>, le Pb occupe les sites A (bleu), le Ti occupe les sites B (rouge) et l'oxygène occupe les sites O (rose). *P* désigne la polarisation.

Le titanate du plomb a une seule transition de phase, cubique à la tétragonale à 492°C. La figure 14 a présente le décalage du spectre Raman avec l'augmentation de la température entre 40°C et 500°C. La figure 14 b explique la variation de l'intensité et le décalage Raman de pic E(TO3) en fonction de la température. Nous remarquons que le décalage de ce pic décroît vers les faibles longueurs d'onde alors que l'intensité de ce pic Raman croit jusqu'à 440°C avec la croissance de la température. Après 440°C, une chute remarquable de l'intensité se produit.



Figure 14 : (a) Effet de la température sur le décalage des pics Raman pour une couche mince de titanate de plomb déposé sur du platine. La température varie entre 40 °C et 500°C. (b)L'intensité et le décalage Raman de pic  $E(TO_3)$  en fonction de la température extraite de la courbe en (a).

D'autre part, le titanate de baryum présente trois transitions de phase. Une première transition de la phase cubique à la phase tétragonale à 393 K. Une deuxième transition de la phase tétragonale à la phase orthorhombique à 278 K. La dernière transition de la phase orthorhombique à la phase rhomboédrique à 183 K. Le BaTiO<sub>3</sub> et le PbTiO<sub>3</sub> présentent une hybridation entre les états de titane 3d et les états d'oxygène 2p qui sont essentiels pour la ferroélectricité. Le comportement en phase ferroélectrique des deux matériaux est également clair : dans le PbTiO<sub>3</sub>, les états de plomb et d'oxygène s'hybrident, conduisant à une forte déformation qui stabilise la phase tétragonale, alors que dans le BaTiO<sub>3</sub> l'interaction entre le baryum et l'oxygène est principalement ionique, favorisant une structure rhomboédrique.

Dans le BiFeO<sub>3</sub> par contre, la ferroélectricité est due essentiellement à la présence de l'ion Bi<sup>3+</sup> dans les sites dodécaédriques qui est très polarisable induisant ainsi des fortes distorsions de sa structure<sup>135</sup>. En effet, les électrons de valence de Bi sont 6s<sup>2</sup>6p<sup>3</sup>. La paire non appariée d'électron de l'orbitale 6s de Bi induit une distorsion ferroélectrique. Elle est généralement très active d'un point de vue structural conduisant à une polarisation ionique.

## 4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit en détail les différentes techniques des spectroscopies à base de la diffusion Raman et hyper-Raman qui ont été utilisées durant ce travail de thèse. Les propriétés fondamentales des plasmons de surface ont aussi été mises en évidence. Puisque les domaines de l'optique linéaire et non-linéaire traitent le champ optique au voisinage des nanoparticules métalliques, il est évident que de telles excitations collectives jouent un rôle majeur dans ce domaine. Les plasmons interviennent ainsi dans la modification des caractéristiques de l'émission d'un système optique. Une connaissance adéquate de l'interaction des polaritons de plasmon de surface et des plasmons de surface localisées selon la forme de métal et son environnement constitue une tâche primordiale afin de bien comprendre et traiter les images obtenue par la microscopie à champ proche. L'application et les prospects de ces plasmons de surface présentent un potentiel remarquable dans le domaine de la plasmonique.

# CHAPITRE 2 LA RÉSONANCE PLASMONIQUE DES NANOSTRUCTURES MÉTALLIQUES ET OXYDES

## 1. Introduction

La résonance de plasmon de surface (SPR) désigne les oscillations collectives des électrons de conduction dans les nanostructures métalliques. L'intensité et la position du SPR dépendent fortement de la taille, de la forme et de la composition chimique des nanostructures, ainsi que des propriétés diélectriques de l'environnement<sup>136–138</sup>.

Cette diversité des variables sensibles permet de créer des capteurs optiques en utilisant des nanostructures métalliques plasmoniques. Ainsi, les capteurs optiques basés sur des plasmons exaltés présentent des applications croissantes dans la détection des analytes dans les diagnostics biomédicaux, la sécurité interne, la sécurité alimentaire et la surveillance de l'environnement<sup>139–142</sup>. Les SPR se présentent sous deux formes distinctes : SPR localisé (LSPR) et polaritons des plasmons de surface propagatifs (SPPs) dont les définitions correspondantes sont citées dans le chapitre 1. En utilisant les LSPR et/ou SPPs, des nombreuses nanostructures métalliques plasmoniques ont déjà été développées en tant qu'amplificateurs de signaux et transducteurs pour la détection optique<sup>143</sup>.

Les différentes géométries de nanoparticules plasmoniques comme les nanotriangles, les nanotiges ou les nanosphères influent sur les conditions de la résonance de LSPR ce qui permet d'avoir une résonance spécifique pour chaque type des nanostructures. Le confinement du champ électrique appliqué à ces nanostructures métalliques conduit autrement à une sensibilité remarquable aux changements des propriétés optiques du milieu ambiant.

Ce chapitre est formé de deux parties. Dans une première partie (A), nous étudions la résonance des plasmons de surface localisés (LSPR) dans des nanostructures métalliques (des nanotiges, des nanotriangles et des nanosphères noyau/coquille). Nous examinons ainsi l'influence de la géométrie (la hauteur et le rayon), la nature du matériau ainsi que l'effet du milieu ambiant (air, eau, le diméthylsulfoxyde (DMSO)) sur la résonance du plasmon de surface. Nous comparons après les résultats expérimentaux et les simulations afin de donner une idée claire sur le

comportement plasmonique et les facteurs qui influent sur l'amélioration de leur accordabilité. Après une connaissance détaillée du comportement plasmonique des LSPR, nous traitons dans la partie B la résonance des plasmons de surface propagatifs (SPPs) dans une configuration des couches minces des matériaux anisotropes (titanate de plomb, titanate de baryum et bismuth de ferrite) déposées sur un métal par la méthode de spectroscopie à champ proche (TERS). Nous étudions l'exaltation du champ électrique au voisinage d'une pointe en or (dont les effets plasmoniques sont étudiés dans la partie A) pour différentes distances de séparation entre la pointe et l'échantillon (entre 1 nm et 10 nm). Puis, nous comparons la résonance de plasmon de surface SPPs dans différents milieux en simulation et en expérience. Nous étudions aussi l'influence de l'épaisseur des couches minces sur les SPPs. Les modèles théoriques développés dans cette étude permettent de prédire quantitativement la résonance des nanostructures plasmoniques, l'ordre de grandeur de l'exaltation électromagnétique et l'identification locale des matériaux sur des surfaces hétérogènes. Nous avons appliqué ces modèles après dans diverses études<sup>87,88,144</sup>.

# 1. Partie A : Étude de l'effet SERS des nanostructures métalliques

Comme il a été mentionné dans le premier chapitre, la pointe est le facteur primordial dans une expérience en spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe. Les plasmons de surface localisés LSPR à la surface de la pointe sont affectés par les caractéristiques de celle-ci. La pointe est généralement considérée comme une nanoantenne (ou nanoparticule) présentant des fonctionnalités diverses qui dépendent également de sa géométrie et de sa nature chimique. Supposons que le bout de la pointe en or contient une activité aussi intense des plasmons de surface localisés qu'une nanoparticule sphérique en or. Ces nanoparticules en or possèdent des applications intéressantes dans des nombreux domaines :

- Fluorochromes plasmoniques fonctionnalisés : qui consistent à des nanoparticules en or fonctionnalisées in vitro avec de l'amine, de la biotine ou du carboxyle.
- Les pointes Raman in vitro : qui consistent en des pointes Raman à bases de nanoparticules d'or pour des applications in vitro.
- L'imagerie de champ clair : dans laquelle les fils nanométriques et les nanoparticules présentent une forte diffusion de la lumière blanche.

- L'imagerie de champ sombre : qui consiste aux nanosphères en or ou les tiges in vitro utilisées dans la microscopie de champ sombre.
- L'imagerie de la fluorescence : qui consiste à des fluorophores<sup>3</sup> plasmonique basés sur des nanotiges en or qui présentent des améliorations significatives de la fluorescence ainsi que de la stabilité chimique.

## 1.1. Étude des nanotiges métalliques

## 1.1.1. Influence de la géométrie sur le LSPR

Dans cette partie, nous étudions l'effet de la hauteur de la pointe utilisée sur le décalage des plasmons de surface. Pour mettre en valeur cet effet, nous commençons par l'étude de différentes formes des nanotiges ayant le même diamètre D mais de hauteur h distinguée (h=0, h=42 nm et h=105 nm). Ces hauteurs précises ont été exploitées expérimentalement dans la littérature comme est schématisé dans la figure 15. Dans ce qui suit, nous validons nos résultats de simulation par une comparaison avec des valeurs de décalage des plasmons de surface par une approche expérimentale dans les mêmes conditions.

Nous reportons la même configuration (géométrie et matériau) des nanotiges en or qui ont les dimensions suivantes de gauche vers la droite : (D=25 nm et h=1 nm), (D=25 nm et h=42 nm) et (D=25 nm et h=105 nm). La simulation de ces géométries est présentée dans la figure 16 où la polarisation est horizontale (champ électrique polarisé suivant p). La longueur d'onde d'excitation est de 632,8 nm et le champ électrique incident aussi nommé champ lointain  $E_0$  est de 1 V/m. Lorsque la longueur d'onde de la lumière incidente est beaucoup plus grande que la taille des nanoparticules, dans notre cas  $\lambda_{exc} = 632.8$  nm et  $\lambda_{nanoparticule} = 25$  nm, elle peut affecter les conditions de résonance permanente. Quand la lumière est en résonance avec l'oscillation du plasmon de surface, elle provoque l'oscillation des électrons libres dans le métal. Au fur et à mesure que l'onde excite la nanoparticule, la densité électronique dans la nanoparticule est polarisée au niveau de la surface et oscille en résonance avec la fréquence de la lumière entraînant une onde stationnaire. La condition de résonance est déterminée à partir du spectre d'absorption, de diffusion

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Nommée aussi fluorochrome : est une substance chimique capable d'émettre de la lumière de fluorescence après excitation.

ou d'extinction et elle dépend de la forme, de la taille, des constantes diélectriques du métal et du milieu ambiant.



Figure 15 : Images en microscopie électronique en transmission (TEM) des differentes géometries des nanotiges en or de gauche à droite. Les dimensions sont (D=25 nm et h=1 nm), (D=25 nm et h=42 nm) et (D=25 nm et h=105 nm). Selon la taille de la nanotige en or, la fonctionnalité qui est décrite par le comportement des plasmons de surface est différente et spécifique. [Ref. www.nanopartz.com]



Figure 16 : Simulation de la distribution de champ électrique sur une composante élémentaire des nanotiges présenté dans la figure 15. La polarisation est verticale,  $\lambda_{exc} = 632.8 nm$ ,  $E_0 = 1 V/m$ .

Ces facteurs produisent la résonance des plasmons de surface. Au fur et à mesure que la forme ou la taille de la nanoparticule change, la géométrie de la surface change, entraînant un décalage de la densité du champ électrique sur la surface. Cela provoque une modification de la fréquence d'oscillation des électrons, générant différentes sections transversales pour les propriétés optiques, y compris l'absorption, la diffusion et l'extinction. Ces trois effets sont liés comme a été mentionné dans le chapitre 1 (extinction= absorption +diffusion). La figure 17 (à gauche) présente la section efficace d'extinction normalisée de la nanotige en or pour les trois dimensions citées précédemment



(figure 16). La figure 17 (à droite) illustre la résonance de plasmon de surface en fonction de la hauteur de la nanotige en expérience dans les mêmes conditions que la simulation.

Figure 17 : La section efficace de l'extinction normalisée de la nanotige en or en fonction de la longueur d'onde pour différentes hauteurs de la nanotige montrant un décalage vers les hautes longueurs d'onde quand la hauteur augmente dans la simulation (figure à gauche) ainsi que dans l'expérience (figure à droite de www.nanopartz.com). Le diamètre de tous les nanotiges est fixé à 25 nm

Nous remarquons dans les expériences et dans les simulations et pour une valeur fixe du diamètre des nanotiges (D=25 nm), que toute augmentation de la hauteur entraine un décalage vers les hautes longueurs d'onde de mode du plasmon de surface noté  $\lambda_{res}$ . La position spectrale de la résonance des plasmons de surface dépend du rapport d'aspect des nanotiges en or. Pour un nanotige de dimension D=25 nm et h=1 nm, la longueur d'onde résonante est  $\lambda_{res} = 590$  nm. Pour une nanotige ayant un D=25 nm et h=41 nm, la longueur d'onde résonante est  $\lambda_{res} = 600$  nm. Pour un nanotige avec D=25 nm et h=105 nm, la longueur d'onde résonante  $\lambda_{res} = 630$  nm. Ces résultats sont en accord avec d'autres études en littérature <sup>145,146</sup>. Bien qu'il existe de nombreuses méthodes connues pour la synthèse des nanotiges d'or, la capacité de contrôler la taille, la forme et la diversité de ces nanotiges est l'une des tâches nécessaires en nanotechnologies. L'étude des modes de ces plasmons de surface à la résonance constitue une méthode importante pour identifier les meilleures fonctionnalités de ces nanotiges.

#### 1.1.2. Influence de la nature du matériau sur le LSPR

Les matériaux métalliques surtout les métaux nobles comme l'or et l'argent sont les plus utilisés comme un matériau de la pointe en TERS. Ces pointes métalliques présentent des propriétés plasmoniques intéressantes grâce à leur effet résonant dans le visible. La résonance des plasmons de surface de l'or est dans le spectre rouge alors que la résonance des plasmons de surface de l'argent est dans le spectre vert <sup>147</sup>. La partie imaginaire de la permittivité diélectrique de ces métaux est élevée, ce qui facilite la résonance des plasmons de surface. Pour une localisation et une exaltation extrême du champ électrique, une haute qualité de ces pointes métalliques avec un rayon à l'échelle nanométrique est nécessaire. Ces nanostructures délicates, difficiles à fabriquer de façon reproductible, fournissent aux chercheurs une nouvelle capacité dans le régime optique nanométrique avec un très bon contrôle et précision de l'expérience. En outre, les champs des plasmons intenses développés dans ces nanostructures peuvent être couplés avec des émetteurs optiques démontrant une nouvelle génération des dispositifs plasmoniques possédant un gain optique ou une luminescence améliorée. Ici, nous étudions le comportement des plasmons de surface sur trois structures nanométriques en or et en argent qui ont les mêmes dimensions que ceux dans la section précédente. L'exaltation du champ électrique au bout de ces nanotiges sera aussi présentée pour comparer l'amplification produite de chaque matériau. L'exaltation est déterminée dans un point local entre deux nanotiges en or/argent dans un milieu d'air. D'après la figure 18 a et 18 b, nous remarquons que l'exaltation du champ électrique est plus intense pour l'argent que pour l'or. Ceci est pour les trois différentes dimensions des nanotiges. Exemple, pour une hauteur de 41 nm de l'argent,  $E_{loc}/E_0=80$  alors qu'elle est réduite à  $E_{loc}/E_0=65$  pour l'or. L'argent présente deux modes de résonance de plasmon de surface par rapport à l'or qui a seulement un seul mode de résonance. Exemple : pour une hauteur de 41 nm de la nanotige, la résonance de plasmon de surface de l'argent est à 439,4 nm et 525 nm alors que pour l'or, la résonance de plasmon de surface est à 605 nm. L'argent par contre est connu d'être chimiquement moins stable que l'or.

#### 1.1.3. Influence du milieu ambiant sur le LSPR

La modification de la constante diélectrique du milieu ambiant possède un effet considérable sur la fréquence d'oscillation grâce à la capacité de la surface à supporter la densité de charge des électrons à partir des nanotiges métalliques. La modification du solvant entraine systématiquement le changement de la constante diélectrique, mais le matériau des nanoparticules plasmoniques reste le facteur primordial qui influence le décalage de la résonance de plasmon en raison de la nature locale de son effet à la surface de la nanotige.



Figure 18 : Haut : distribution du champ électrique pour trois formes des structures nanométriques en argent.Bas : (a) L'exaltation du champ pour trois dimensions des nanotiges en argent en fonction de la longueur d'onde. (b) Exaltation du champ pour trois dimensions des nanotiges en or en fonction de la longueur d'onde.

Exemple, les molécules liées chimiquement à la surface des nanostructures peuvent être détectées par les changements qu'ils induisent à la densité électronique sur la surface, ce qui entraîne un décalage du maximum d'absorption du plasmon de surface ou aussi le LSPR. C'est la raison de

l'utilisation des nanoparticules métalliques nobles comme capteurs ou biocapteurs sensibles. Les biocapteurs à résonance plasmonique de surface (SPR) appartiennent à des technologies de biocapteurs optiques<sup>148</sup>. La méthode SPR est basée sur la mesure optique des changements d'indice de réfraction associés à la liaison de molécules d'analyte dans un échantillon afin de permettre la reconnaissance biologique de molécules immobilisées sur le capteur SPR. Dans cette partie, nous étudions l'effet de changement du milieu ambiant ; c'est-à-dire le changement de leurs propriétés optiques sur la résonance des plasmons de surface localisés. Nous élaborons trois différents milieux: l'air, l'eau et le diméthylsulfoxyde (DMSO) dont les indices de réfraction à 632.6 nm qui est la longueur d'onde de l'excitation pour notre cas sont donnés dans le tableau 5 <sup>149,150</sup>. Nous changeons après la forme des nanoparticules (nanotriangles et nanotiges) tout en fixant le matériau en or.

Tableau 5: Indices de réfraction des différents milieux : eau-air-DMSO

Milieu ambiant	air	eau	DMSO
Indice de réfraction			
<i>n</i> (à 632.8 nm)	1	1.33	1.47

Commençons par l'étude des nanotiges présentées précédemment dans la figure 16. Nous étudions seulement la dimension D=25 nm et h=41 nm pour un dimer en or afin d'analyser la section efficace d'absorption normalisée dans ces trois milieux différents. La figure 19 montre un décalage vers les hautes longueurs d'onde du spectre d'absorption normalisée quand l'indice optique du milieu croit. Le mode de résonance de plasmon de surface est alors bien influencé par le milieu ambiant entourant ces structures nanométriques :  $\lambda_{max}(air) < \lambda_{max}(eau) < \lambda_{max}(DMSO)$ . Pour s'assurer que le milieu ambiant de la nanostructure n'est pas le seul facteur qui influe sur le décalage de plasmon de surface, nous étudions dans la section suivante des nanotriangles en or dans les mêmes conditions de simulation.

## 1.1. Étude des nanotriangles métalliques

Le comportement plasmonique des nanotriangles métalliques nommés aussi « Fisher patterns » fabriqué avec la lithographie colloïdale, a été étudié à plusieurs reprises<sup>151,152</sup>. La nature et la géométrie des nanotriangles favorisent le confinement du champ électrique sur les extrémités nommées aussi «points chauds ». Ces structures nanométriques ayant une activité plasmonique

intense ont été utilisées dans la spectroscopie confocale, la photopolymérisation, l'ablation à champ proche<sup>153–156</sup>. Dans ces nanostructures, le changement du matériau des nanotriangles ainsi que leurs dimensions (hauteur et longueur) jouent un rôle distinct.



Figure 19 : Simulation de la section efficace de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour une nanotige en or (D=25 nm et h=41 nm) dans différents milieux ; l'air, l'eau et le DMSO. La distribution du champ électrique à droite montre que pour 6 nm de distance entre les deux nanotiges  $E_{loc}/E_0 = 5$ .

L'échantillon étudié a été fabriqué par lithographie colloïdale en collaboration avec le groupe de Prof. François Lagugné-Labarthet à l'université de Western Ontario. Une solution de microsphère de polystyrènes mélangée avec de l'éthanol a été déposé sur une lamelle de verre du microscope. Une fois que l'échantillon est séché, 3 nm de titanium suivis de 30 nm de l'or ont été déposés en utilisant une évaporation par faisceau d'électrons. L'échantillon a ensuite été placé dans un bain à ultrasons de l'éthanol pendant 1 min pour éliminer les particules de polystyrènes. Un modèle des nanotriangles plasmoniques dorés a été obtenu comme montré dans la figure 20. Nous traitons ici la même structure de nanotriangles pour confirmer l'effet des propriétés optiques du milieu sur la résonance des plasmons de surface. D'après les courbes de l'absorption normalisée des nanotriangles en fonction du nombre d'onde dans les différents milieux (air, eau et DMSO) de la figure 21, nous reportons le même comportement de modes de résonance de plasmon de surface
que dans les nanotiges. Toute augmentation de l'indice optique de milieu aboutit à un décalage vers les hautes longueurs d'onde de la résonance des plasmons de surface. Cela permet de quantifier et contrôler ces nanostructures utilisées généralement comme des capteurs.



Figure 20 : Image AFM d'une distribution des nano triangles en or sur un substrat en verre. Ces nanotriangles ont été fabriqués par lithographie colloïdale.



Figure 21 : Simulation de la section efficace de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour deux nanotriangles en or (a=15 nm) dans différents milieux ; l'air, l'eau et le DMSO. La distribution du champ électrique à droite montre que pour 6 nm de distance entre les deux nanotriangles  $E_{loc}/E_0 = 5$ 

### 1.2. Étude des nanosphères hybrides noyau/coquille

Avec le développement de la nanotechnologie, la communauté scientifique a passé de l'utilisation des nanoparticules métalliques homogènes à d'autres nanoparticules complexes plus prometteuses constituées des couches nanométriques qui entourent le noyau et qui sont nommées les nanostructures novau/coquille. Ces nanostructures présentent des propriétés spécifiques et innovantes et contribuent à plusieurs domaines d'application comme en nanoélectroniques<sup>157</sup>, en chimie<sup>158,159</sup>, en biologie<sup>160</sup>, en catalyse<sup>161</sup> et surtout dans le domaine biomédical<sup>162</sup>. Plus récemment, les nanostructures noyau/ coquille bimétalliques ont attiré l'attention après que des nanostructures noyau/coquille (métal/diélectrique) ont été introduites avec succès pour passiver la surface, ajuster la longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface et améliorer les propriétés physicochimiques dans la chimie de surface<sup>163–165</sup>. Ces changements affecteront la stabilité ou aussi la résistance à l'oxydation du noyau. L'intérêt additionnel de ces nanostructures bimétalliques est l'évolution d'une nouvelle résonance de plasmon de surface. En particulier ces nanostructures présentent une accordabilité remarquable de la longueur d'onde de la résonance en fonction de l'indice de réfraction ambiant, une condition préalable pour une bonne accordabilité. Cela a été bien examiné dans la littérature en utilisant un noyau d'argent et une coquille en or<sup>166</sup>. Les propriétés plasmoniques dépendent donc de la géométrie globale incluant l'épaisseur de la coquille, l'anisotropie de la forme, la distance de séparation entre un dimère de nanosphere noyau/coquille<sup>163,166,167</sup>. Notre approche inclut les nanosphères rassemblées ou se chevauchant ayant une distance de séparation négative.

L'or et l'argent restent les candidats les plus forts pour étudier expérimentalement les LSPR, car ils fournissent une densité élevée d'électrons combinée à de faibles pertes dans la gamme spectrale pertinente. Dans cette section, nous nous limitons aux phénomènes d'exaltation électromagnétiques, sachant que l'exaltation chimique par transfert de charge entre l'échantillon et la nanostructure (nanoantenne) peut être considérée comme une exaltation du signal supplémentaire. Le champ électromagnétique local  $E_{loc}$  près de la surface d'une nanostructure plasmonique peut dépasser plusieurs ordres de grandeur que celui du champ incident  $E_0$ . Le domaine des nanoparticules plasmoniques noyau/coquille progresse théoriquement et expérimentalement avec une meilleure compréhension et prédiction des propriétés du côté théorique et un meilleur contrôle des conditions de croissance et donc de la géométrie exacte et de la taille-dispersion de ces nanosphères d'un point de vue expérimental. Nous tentons alors de

fournir une indication sur l'accordabilité de certains paramètres optiques, en particulier l'accordabilité de la longueur d'onde de la résonance de LSPR en fonction de l'indice de réfraction ambiant. Nous décrivons le comportement de LSPR dans la jonction interparticulaire des nanosphères plasmoniques noyau/coquille illustré dans la figure 22 par la méthode des éléments finis pour expliquer les modes mixtes des Ag / Au à l'échelle nanométrique et fournir une description quantitative de la distribution du champ électrique entourant ces nanostructures. Par conséquent, nous proposons dans notre approche deux modèles de noyau/coquille (Ag / Au) (i) Le premier modèle est formé par deux noyaux en argent entourés par deux coquilles en or qui ne se chevauchent pas. Il s'agit d'un couplage capacitif entre les deux nanosphères bimétalliques.



Ag@Au and Au non-chevauchant



Figure 22 : Schéma illustrant la structure de dimère noyau en argent et coquille en or dans une configuration chevauchante (à droite) et non chevauchante (à gauche) en suspension dans l'eau (rangé du haut : vue de l'extérieur, rangée du milieu, coupe partielle, rangé du bas coupe partielle de la coquille seulement. d (nm) est la distance de séparation entre les surfaces de deux coquilles en or.  $r_1$  (nm) est le rayon du noyau en argent,  $r_2$  (nm) est le rayon de la coquille en or. t (nm) est l'épaisseur de la coquille,  $t=r_2-r_1$ . Le vecteur du champ électrique du rayonnement incident est le long de l'axe de symétrie radiale avec une longueur d'onde de 632.8 nm.

À certaines longues distances entre eux, les deux nanosphères se comportent comme une nanosphère unique en termes d'amplification. (ii) Le deuxième modèle est formé par la même structure sauf que les noyaux se chevauchent. Il s'agit d'un couplage conductif entre le deux nanosphères. À très courtes distances, les points chauds atteignent un seuil de couplage maximal entre les électrons de chaque nanosphère. Après ce seuil, il se forme des électrons libres susceptibles de déclencher des réactions chimiques à proximité de la surface de deux nanosphères. Dans ce cas, les deux nanosphères se comportent comme une nanosphère unique.

Nous révisons la conclusion de Y. Wang et al.<sup>168</sup> de l'impact de l'épaisseur de la coquille sur l'accordabilité pour le modèle (ii). Puis, nous subdivisons cette étude en une variation de l'épaisseur de la coquille pour le rayon externe constant de la nanoparticule et une épaisseur constante avec un rayon externe variable. Les résultats présentés dans cette section sont issus de nos études (Dab et al.)<sup>169</sup>.

# Au Ag $l = \infty$ l = 2 l = 2 l = 1 l = 2 l = 1 l = 2 l = 1 l = 2 l = 1 l = 2 l = 1 l = 2 l = 1 l = 2 l = 2 l = 1 l = 2 l = 1 l = 2 l = 1 l = 2 l = 1 l = 2 l = 2 l = 1 l = 2 l = 1 l = 2 l

 $E_{loc}/E_0$ 

# 1.2.1. Noyau/coquille sans chevauchement

Figure 23. Simulation de l'exaltation du champ électrique pour un modèle de noyau en argent/coquille en or sans chevauchement en suspension dans l'eau dans le cas d'une polarisation longitudinale. La distance entre la surface de deux coquilles est égale à d=1 nm et la longueur d'onde est 610 nm. Le modèle montre une description des niveaux d'énergie possibles pour un système noyaux/coquilles non chevauchants. l désigne le degré de l'harmonique sphérique.

Dans cette partie, l'accordabilité de la résonance des plasmons pour un rayon du noyau en argent de 22 nm et une épaisseur de la coquille en or de 3 nm est mise en évidence. La distance d (nm)

entre les surfaces des nanocoquilles est variée tout en gardant les dimensions du noyau / coquille fixées. Puis, une évaluation de l'exaltation du champ électrique à la surface du noyau pour une gamme de longueur d'onde comprise entre 200- 900 nm est présentée. Il est à noter que la structure de dimère novau/coquille est en suspension dans l'eau. La figure 23 présente le modèle simulé de la répartition locale du champ  $(E_{loc} / E_0)$  sur la surface de deux noyaux d'argent ayant un rayon de 22 nm, pour une distance de séparation de 1 nm et entouré par deux coquilles couplées d'Au ayant une épaisseur de 3 nm. La polarisation (la direction du champ électrique) est le long de l'axe de symétrie de dimère. Les courbes calculées de l'exaltation du champ électrique à la surface du noyau et la variation de la résonance de plasmon de surface sont tracées respectivement sur la figure 24 a et la figure 24 b. Les figures représentent clairement un décalage vers les faibles longueurs d'onde des bandes de résonance de LSPR. Aussi, une diminution de  $E_{loc}/E_0$  dans la surface du noyau/coquille est trouvée avec l'augmentation de la distance entre les surfaces de deux coquilles. Les deux comportements de LSPR deviennent plus prononcés pour les petits écarts tendant à 0.3 nm. La distance interatomique dans l'or est de 288.9 pm  $\approx 0.3$  nm. Il est à noter qu'il existe une exaltation maximale du champ électrique  $E_{max}(\lambda)$ , à partir de 25.5 (pour d=0.3 nm) à un maximum de 270 (pour d=2 nm). Nous avons également tracé dans la figure 24 c la section efficace d'absorption correspondant au novau/coquille pour différentes distances entre les surfaces des nanocoquilles. Nous constatons comme le montre la courbe, un deuxième pic de résonance qui apparaît pour des distances inférieures à 1 nm (d=0,3 nm, d=0,5 nm et d=0.8 nm). Pour des distances  $d \gg 1$ , le décalage des modes de plasmon dans le dimère noyau/coquille suit l'énergie d'interaction entre deux dipôles classiques  $(1/d^3)$ . Cependant, lorsque la distance d entre les nanocoquilles diminue ( $0 \le d \le 1$ ) qui aboutit à un fort couplage entre les modes des deux nanoparticules, le couplage symétrique et antisymétrique semble être très large. Dans ce cas, les modes des plasmons multipolaires de la coquille sont assemblés avec les modes du noyau d'or pour former des modes hybrides avec une forte interaction à la surface de la nanocoquille. Le diagramme de niveau d'énergie de la figure 23 explique la contribution des différents modes noyaux/coquilles pour une configuration non chevauchante avec une distance d de 2 nm.



Figure 24 : (a) La variation du facteur d'exaltation  $E_{loc}/E_0$  de deux noyaux/ coquilles non chevauchantes en polarisation longitudinale (le noyau en argent avec 22 nm de rayon) et des coquilles en or d'épaisseur 3 nm pour des différents distances de séparation de leur surface. (b) La variation de la longueur d'onde de résonance en fonction de la distance *d* en nm. (c) La section efficace d'absorption  $\alpha_{abs}$  de deux noyaux en argent (22 nm de rayons) et les deux coquilles en or (3 nm d'épaisseur) en fonction de la variation de la longueur d'onde la longueur d'onde nm. (c) La section entre les surfaces des nanocoquilles (0.3 nm. 0.5 nm, 0.8 nm, 1.1 nm, 1.4 nm, 1.7 nm et 2 nm).

# 1.1.1. Noyau/coquille avec chevauchement

Pour un dimère en noyau/coquille non chevauchant, dans la section précédente, et pour des distances inférieures à 1 nm (figure 24 a), nous avons trouvé des nouveaux modes apparaissant en raison de l'assemblage des modes du noyau et des modes de la coquille.

Nous réduisons encore dans cette section la distance pour des valeurs inférieures à 0 nm (d < 0 nm) afin de mieux comprendre le comportement d'un noyau superposé (et des coquilles par conséquent) sur l'exaltation du champ électrique et la section efficace d'absorption. Sachant qu'une étude quantique est généralement adoptée pour étudier les distances qui correspondent au régime de l'effet tunnel, nous avons utilisé dans notre approche une étude classique tout en supposant que les deux nanosphères bimétalliques forment une nanostructure unique en se chevauchant.



Figure 25 : Simulation de l'exaltation du champ électrique pour un modèle de noyau en argent/coquille en or avec chevauchement dans le cas d'une polarisation longitudinale. La distance entre la surface de deux coquilles est égale à d=-10 nm et la longueur d'onde est 570 nm. Le modèle montre une description des niveaux d'énergie possibles pour un système noyaux/coquilles chevauchants.

Nous étudions les nanosphères en suspension dans l'eau en fixant le noyau d'or à 22 nm, en maintenant l'épaisseur de la coquille à 3 nm et en résolvant  $E_{loc}/E_0$  à la surface du noyau en fonction de la distance *d*. Dans ce cas, la distance *d* est négative et varie de *d* = -0.7 nm à une distance *d* = -10 nm. Bien que cette structure complexe soit pour le moment difficile à synthétiser en pratique, il est cependant intéressant à comprendre les modes de plasmon d'un point de vue modélisation. La figure 25 présente le modèle simulé de la répartition locale du champ ( $E_{loc} / E_0$ )

sur la surface de deux noyaux d'argent, pour une distance de séparation de -10 nm et entouré par deux coquilles en or couplées. La polarisation (la direction du champ électrique) est le long de l'axe de symétrie de dimère et la longueur d'onde est 570 nm. La figure 26 a représente l'exaltation du champ électrique ( $E_{loc}/E_{\theta}$ ) entre deux noyaux d'argent avec un rayon de 22 nm et entourés par une épaisseur de coquille en or de 3 nm. Dans ce cas, les spectres présentent des pics correspondant à une résonance des plasmons de surface entre 500 nm et 900 nm. Un décalage vers les faibles longueurs d'onde se produit au fur et à mesure que la distance entre les deux noyaux/coquilles diminue (les deux noyaux en argent sont de plus en plus chevauchés). Ces constatations sont contradictoires pour le comportement du plasmon dans une coquille non chevauchante où la position de la bande de plasmon passe à une faible longueur d'onde au fur et à mesure que la distance augmente. La différence entre le comportement de la position de la bande de résonance de plasmon pour un modèle noyaux/coquilles chevauchants et non chevauchants implique que des explications différentes doivent être prises en compte. En terme d'amplitude, nous notons que  $|E_{max}(\lambda)|$  diminue lorsque les noyaux/coquilles se chevauchent davantage. Nous soulignons également qu'un nouveau mode de plasmon apparaît dans les courbes de figures 26 a et 26 b de l'exaltation du champ et de l'absorption respectivement entre une gamme de 650 nm et 900 nm. Nous essayons donc de chercher la distance critique de la coquille pour laquelle la structure perd ce mode. Il est intéressant de noter que pour une distance d entre -4 nm et -10 nm, la structure perd ce mode de plasmon. Le diagramme de niveau d'énergie qui explique le couplage des différents modes qui se produisent entre les deux noyaux coquilles chevauchants est représenté sur la figure 25.

# 1.1.1. Accordabilité de LSPR

# 1.1.1.1. L'effet de l'indice de réfraction du milieu

La résonance des plasmons de surface localisés LSPR est sensible à de nombreux facteurs dont l'un est la solution où ils sont immergés. Afin de mieux comprendre le changement spectral dû à l'indice de réfraction du solvant pour notre structure complexe, nous avons immergé les coquilles Ag /Au chevauchants dans différents solvants. Nous avons gardé la même forme sphérique de notre structure que dans la section précédente. Le rayon des coquilles en Au est  $r_2 = 25$  nm et le rayon des noyaux en Ag est  $r_1 = 22$  nm. La distance *d* entre les surfaces des coquilles est d = -10 nm.





Figure 26 : (a) Facteur d'exaltation de champ électrique  $E_{loc}/E_0$  en fonction de la variation de la longueur d'onde pour différentes distances entre les surfaces du noyau (b) La longueur d'onde de la résonance en fonction de la distance *d* en nm (c) Section efficace de l'absorption en fonction de la variation de la longueur d'onde pour des distances entre les surfaces des noyaux.

La figure 27 a montre la section efficace d'absorption calculée de deux noyaux en argent / coquilles en or immergés dans différents solvants avec un indice de réfraction varié (n = 1,33, n = 1,36,

n = 1,39, n = 1,43, n = 1,47, n = 1,51) en fonction de la longueur d'onde variant entre 200 nm à 900 nm. Nous soulignons que la structure complexe présente un décalage significatif vers les hautes longueurs d'onde lorsqu'elle est immergée dans un solvant avec un indice de réfraction plus élevé. Dans cette zone de longueurs d'onde, la position du pic dépend fortement de la partie réelle de la permittivité  $\varepsilon'$  et le champ électromagnétique est exalté par conséquent lorsque :

$$\varepsilon' = -2n_{sol}^2 \tag{II.3.1}$$

Avec  $n_{sol}$  est l'indice de réfraction de solvant. Ces résultats sont confirmés lorsque nous utilisons seulement des coquilles d'or chevauchantes remplies de ses différents solvants comme illustrés sur la figure 27 b qui montre un même décalage de la longueur d'onde lorsque l'indice de réfraction du solvant augmente. La figure 27 c montre une comparaison de la variation spectrale de la position de maximum de pic de la résonance correspondant aux figures 27 a et 27 b d'une coquille d'or chevauchante remplie dans un premier cas avec de l'argent et dans un second cas avec un solvant de nature différente (indice de réfraction différent). Nous remarquons que le décalage relatif de la position du pic (en référence à celui des coquilles d'or dans l'eau),  $\Delta\lambda_{max}$ , dépend linéairement de l'indice de réfraction dans les deux cas.

Nous avons après défini le facteur d'accordabilité comme étant le rapport entre la position de pic relative et l'indice de réfraction (( $\Delta\lambda_{max}$ ) / $\Delta n$ ). Ce facteur d'accordabilité possède des intérêts pratiques. Les capteurs à base des nanostructures plasmoniques sont très sensibles au changement du milieu ambiant. Plus la résonance du plasmon (définie par  $\lambda_{max}$ ) se décale vers les hautes longueurs d'onde, plus le capteur est efficace. Par exemple, les capteurs à base des nanostructures plasmoniques peuvent détecter la concentration du sel ou bien du sucre dans un milieu donné.

Nous avons trouvé que pour des coquilles en or creux et chevauchantes, la pente de la courbe (449,24 nm / UIR : unité d'indice de réfraction) est 4 fois plus sensible aux changements du milieu ambiant par rapport à un dimère Ag/Au (109,5 nm / UIR).

Cette découverte confirme que les coquilles d'or creux avec des dimensions relativement petites et des petites épaisseurs de 3 nm affectent fortement le changement spectral et sont plus sensibles à la résonance de plasmon par rapport à une structure de noyau en argent / coquille en or chevauchant. La figure 27 d compare les valeurs expérimentales de la littérature de la référence <sup>170</sup>

et nos simulations. Nous montrons un très bon accord de la position du pic relatif pour le cas de noyau et de coquille creux individuels avec le changement de l'indice de réfraction du milieu.

# 1.1.1.1. L'effet de l'épaisseur de la coquille

La manière expérimentale la plus pratique pour modifier une structure noyau/coquille est certainement de garder le noyau et de modifier la coquille en terme de matériau, d'épaisseur, de rugosité et de chimie de surface.



Figure 27 (a) Section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour un dimère de noyau en Ag ( $r_1$ =22 nm) coquille en Au ( $r_2$ =25 nm) chevauchant pour différents indices de réfraction de solvants (n=1.33, n=1.36, n=1.39, n=1.43, n=1.47, n=1.51). (b) Section efficace de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour un dimère creux en or chevauchant ( $r_1$ =25 nm and t=3 nm) pour différents indices de réfraction de solvants (n=1.33, n=1.36, n=1.39, n=1.36, n=1.39, n=1.43, n

pic relatif ( $\Delta\lambda_{max}$  en référence à celui de la coquille en or dans l'eau) pour un dimère coquilles Au /noyaux Ag et un dimère Au creux en fonction de l'indice de réfraction du solvant de (a) et (b). (d) Comparaison de la position de pic relatif de nos simulations et de l'expérience <sup>170</sup> dans le deux cas : noyau en or et coquille ceux en or individuels.

Cependant, dans le cas d'une épaisseur de coquille changeable, il faut tenir compte du fait qu'une telle modification affecte également le diamètre global de la nanosphere et, par conséquent, un soin particulier doit être pris lors de la combinaison d'observations avec un seul paramètre.

Dans ce qui suit, nous allons d'abord reproduire la dépendance de l'accordabilité de LSPR pour les nanosphères noyau / coquille avec un diamètre de noyau fixe et une épaisseur de la coquille changeable. Puis, nous fournissons une série de simulations dédiées pour séparer l'épaisseur de la coquille et le rayon externe.

La stabilité de la résonance de plasmon est étudiée dans cette section pour un rayon du noyau d'argent fixé à 22 nm, en faisant varier l'épaisseur de la coquille en or t de 0,5 nm à 15 nm tout en conservant la distance entre la surface des novaux fixe à d=-5 nm. La configuration consiste à un dimère de noyau / coquille superposé. Nous évaluons  $E_{loc} / E_0$  à la surface du noyau pour une zone de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 900 nm. Les courbes de l'exaltation du champ électrique en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la coquille sont tracées dans les figures 28 a et 28 b. Au fur et à mesure que l'épaisseur de la coquille diminue, l'exaltation du champ électrique sur la surface du noyau  $E_{max}$  en or croit de 0,5 à 4,5 et un décalage vers les hautes longueurs d'onde de la résonance maximale  $\lambda_{max}$  a été trouvé de 520 nm à 550 nm. Par conséquent, la force d'interaction entre les deux plasmons de noyau en argent et les coquilles en or est contrôlée par l'épaisseur de la coquille en or utilisée. La conséquence majeure de ce couplage fort est le mélange des modes d'ordre supérieur du dimère d'argent avec les modes dipolaires des nanocoquilles en or. La figure 25 décrit toutes les configurations du couplage possibles entre les différents modes. Plusieurs méthodes ont vérifié et démontré l'accordabilité de la fréquence de la résonance de plasmon sur la géométrie (dimension et forme) de la structure noyau / coquille, en particulier leur dépendance vis-à-vis le rayon interne et externe de la coquille métallique utilisée. Une telle expression décrivant les déformations des gaz d'électrons qui peuvent être décomposées en harmoniques sphériques d'ordre l, dans la surface interne  $(r_1)$  et externe  $(r_2)$  de la coquille est présentée dans l'équation (II.3.2). Nous distinguons deux modes de plasmons hybrides pour l > 0: (i) le premier mode  $\omega$ + correspond au couplage symétrique entre le plasmon de surface sur la surface intérieure et extérieure de la coquille alors que (ii) le second mode  $\omega$ - correspond à leur couplage antisymétrique <sup>171,172</sup>.

$$\omega_{l\pm} = \frac{\omega_{s}^{2}}{2} \left[ 1 \pm \frac{1}{2l+1} \sqrt{1 + 4l(l+1)\left(\frac{r_{1}}{r_{2}}\right)^{2l+1}} \right]$$
(II.3.2)

Pour un nombre azimutal donné m,  $\omega_s$  représente la fréquence du plasmon de surface tel que :

$$\omega_s = \sqrt{\frac{2\pi e^2 n_0}{m}}$$
 (en unité gaussienne) avec  $n_0$  la densité de charge,  $e$  est la charge de l'électron.

En conséquence, dans la figure 28 c qui présente la section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la coquille en or, nous soulignons deux modes (1) à une gamme spectrale de 254 nm et (2) à une gamme spectrale de 375 nm dans la courbe qui correspond aux modes de plasmon antiliant (le plasmon du noyau/coquille est couplé antisymétriquement) car ils appartiennent à la gamme de longueurs d'onde ultraviolet. Cependant, le pic prononcé entre 500 nm et 600 nm est attribué aux modes de liaison (le plasmon du noyau / coquille est couplé symétriquement) car ils sont dans la gamme du visible (figure 28 c'). Autrement, un décalage vers les hautes longueurs d'onde de la bande spectrale de LSPR est trouvé lorsque l'épaisseur des coquilles diminue en étudiant des coquilles d'or creuses remplies d'eau comme représenté dans les spectres d'absorption calculés sur la figure 28 d. La position de la bande de LSPR dans ce cas est comprise entre 600 nm et > 900 nm, ce qui reflète une meilleure sensibilité et un haut niveau de la résonance de plasmon lors de l'utilisation de coquilles d'or creux (figure 28 d'). Cependant, les spectres d'absorption dans ce cas, présentent plus de pics LSPR par rapport à leurs homologues solides, qui sont principalement attribués au couplage des modes dipolaires, quadripolaire et multipolaire, respectivement <sup>173,174</sup>. Ces modes décalés vers les hautes longueurs d'onde sont dues à l'hybridation des plasmons qui sont excités simultanément dans la surface interne et externe des coquilles en or creuses.

Il en résulte ainsi deux modes différents entre les coquilles d'or et la cavité : un mode haute énergie correspondant au couplage antisymétrique  $\omega_{-}$  et un mode basse énergie correspondant au couplage symétrique  $\omega_{+}$  rapporté dans l'équation II.3.2. La résonance des plasmons de surface localisés de ces nanostructures peut être adaptée dans des grandes régions spectrales dans le proche infrarouge

et le visible. Les LSPR sont à l'origine de l'amélioration du champ électromagnétique et sont responsables de la meilleure performance en SERS en améliorant son accordabilité. Nous avons montré dans les sections précédentes que les pics de LSPR dépendent principalement de la forme et de la taille des noyaux d'argent /coquilles en or. La morphologie bien contrôlée et la composition des noyaux en argent / coquilles en or renforcent l'accordabilité en SERS. Par conséquent, il est très important de concevoir des noyaux / coquilles bimétalliques avec des





Figure 28 : (a) Exaltation du champ électrique en fonction de la variation de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la coquille (0.5 nm, 1 nm, 2 nm, 3 nm, 4 nm, 5nm, 10 nm, 15 nm) (b) Courbe extraite de la figure 3a montrant la résonance de l'exaltation du champ électrique maximal en fonction des épaisseurs de la coquille. (c) La section efficace de l'absorption en fonction de la variation de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la coquille en or dans le cas de noyau en argent/coquille en or. (d) La section efficace de l'absorption de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la coquille en or dans le cas de noyau en argent/coquille en or. (d) La section efficace de l'absorption en fonction de la variation de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs de la coquille creuse en or. (c') La longueur d'onde de la résonance du spectre d'absorption en fonction de l'épaisseur de la coquille en or à partir de la figure 29 c. (d') La longueur d'onde de la résonance du spectre d'absorption en fonction de la coquille en or à partir de la figure 29 d.

dimensions optimisées qui offrent à la fois un rendement SERS et un LSPR dépendant de la structure noyau-coquille étudiée.

Bien que la section précédente souligne l'intérêt principal pour ces dimères noyau/coquille, elle soulève la question de l'effet dominant responsable du changement dans le comportement de LSPR. Nous allons maintenant étudier cet effet plus en détail et avons considéré l'approche suivante :

Nous avons choisi seulement deux milieux, et les indices de réfraction de ces deux milieux sont de 1,33 et 1,51. La figure 29 présente une carte de contour du facteur d'accordabilité pour deux solvants ( $n_1 = 1,33$  et  $n_6 = 1,51$ ). La couleur exprime le facteur d'accordabilité avec le rouge étant élevé et le bleu étant relativement faible. Ces valeurs sont exprimées en fonction de deux paramètres variés. Nous avons choisi de ne faire varier le chevauchement (*d*) que le long de l'axe y (l'axe y présente la variation de la distance *d* entre les surfaces des coquilles). Cette figure illustre l'effet de l'augmentation simultanée de l'épaisseur de la coquille d'or et du diamètre externe, précédemment rapportée pour des nanosphères individuelles. À partir de cette figure et pour une

épaisseur particulière de la coquille d'or, le facteur d'accordabilité  $\Delta\lambda_{max}/\Delta n$  augmente au fur et à mesure que *d* augmente et atteint un maximum (zone rouge). Puis, une nouvelle augmentation de *d* entraîne la réduction du facteur d'accordabilité. Pour cette distance *d*, le facteur d'accordabilité est presque indépendant de l'épaisseur de la coquille d'or. Plus précisément, pour une épaisseur de la coquille d'or comprise entre 3 et 10 nm, le maximum du facteur d'accordabilité obtenu est  $\Delta\lambda_{max}/\Delta n = 474$  nm/UIR qui correspond à un recouvrement modéré (*d* entre -2 et 0 nm).

Pour une épaisseur de la coquille d'or supérieure à 10 nm, le même maximum d'accordabilité est obtenu pour des distances comprises entre -1 et -2 nm. Comme mentionné précédemment, il serait inapproprié d'attribuer ce comportement à l'épaisseur de la coquille d'or seul, car la taille des nanoparticules est un facteur connu qui influe sur l'accordabilité.

Pour séparer l'effet du diamètre extérieur de la nanosphere  $r_2$  (variant de 25 nm à 40 nm) de celui de l'épaisseur de la coquille *t* (variant de 3 nm à 15 nm), la carte de contour du facteur d'accordabilité de deux solvants ( $n_1 = 1.33$  et  $n_6 = 1.51$ ) est simulée de nouveau pour l'épaisseur de la coquille (*t*) et le diamètre externe ( $r_2$ ) en fonction de la distance (*d*).

Ces résultats sont illustrés sur la figure 30 a et la figure 31 a. À partir des figures, une comparaison directe des deux cartes de contour du facteur d'accordabilité élimine immédiatement l'influence de l'épaisseur de la coquille sur l'accordabilité.



Figure 29 : Profil de contour de la dépendance du facteur de la sensibilité  $\frac{\Delta \lambda_{max}}{\Delta n}$  ( $\Delta \lambda_{max}$  est le pic relatif obtenu entre les indices de réfraction 1.51 et 1.33), le rayon d'argent est fixé à 22 nm (r<sub>1</sub>=22 nm) et l'épaisseur est variée t (3 nm, 5nm, 10 nm, 15 nm) et par conséquent, le diamètre externe est varié.

Le maximum d'accordabilité  $\Delta\lambda_{max}/\Delta n = 446$  nm /UIR est obtenu pour un recouvrement modéré entre le noyau/coquille (Ag/Au), pour un rayon externe variable et pour une épaisseur de la coquille fixe (figure 30 a). Cependant, pour un rayon externe fixe et une épaisseur de la coquille variable, le facteur d'accordabilité est de 474 nm/UIR (figure 31 a). Trois facteurs géométriques : la distance entre le dimère, le rayon externe de la nanosphere et l'épaisseur de la coquille d'or (*d*,  $r_2$  et *t*) des nanostructures plasmoniques sont variées indépendamment et représentés en termes d'accordabilité sur les figures 30 b, 30 c et 31 b, respectivement. D'après la figure 30 b (section en pointillés noirs de la figure 30 a), le chevauchement des nanosphères noyau/coquille varie pour une épaisseur de coquille constante (*t* =10 nm) et un diamètre externe fixe ( $r_2 = 30$  nm). Dans ce cas, le facteur d'accordabilité augmente et atteint une valeur maximale de  $\Delta\lambda_{max}/\Delta n = 450$  nm / UIR, parce que le chevauchement entre le noyau/coquille diminu (distance augmente). Le facteur d'accordabilité décroît par la suite pour une augmentation supplémentaire de la distance. Nous remarquons que pour les distances positives (d = 2 nm), l'accordabilité diminue à 120 nm/UIR. D'après la figure 30 c (coupe transversale avec la ligne pointillée blanche de la figure 30 a), le diamètre externe varie pour une épaisseur de coquille constante (t = 10 nm) et pour un chevauchement fixe (d = 0,3 nm). La courbe montre une augmentation de l'accordabilité lorsque le diamètre externe augmente. Les facteurs d'accordabilité  $\Delta \lambda_{max}/\Delta n$  sont respectivement de 280 et 445 nm/UIR pour 25 nm et 40 nm de rayon de la coquille d'or, ce qui suggère une forte dépendance de l'accordabilité à la taille des nanostructures.

Sur la figure 31 b (coupe transversale avec la ligne pointillée blanche de la figure 31 a), l'épaisseur de la coquille d'or varie pour un diamètre extérieur constant ( $r_2 = 25$  nm) et le chevauchement est fixe à d = 0,5 nm. La courbe montre que l'accordabilité reste constante,  $\Delta \lambda_{max}/\Delta n = 305$  nm/UIR lorsque l'épaisseur de la coquille d'or augmente.

Il devient évident que l'effet de l'épaisseur de la coquille est négligeable sur l'accordabilité et c'est en fait le diamètre total de la nanosphere qui détermine l'accordabilité. Cela présente des implications importantes pour les routines de synthèse. Cette observation pourrait s'avérer utile pour la synthèse d'une géométrie optimisée avec un faible besoin de métaux nobles coûteux. Les simulations sont quantitatives et correspondent bien aux valeurs expérimentales rapportées dans la littérature pour les nanospheres individuelles <sup>170</sup>. Le chevauchement n'affecte pas seulement l'accordabilité, mais aussi le facteur d'exaltation maximal dont les deux diminuent pour toute augmentation de chevauchement. En ce sens, la géométrie idéale pour une accordabilité élevée et de hauts facteurs d'exaltations électromagnétiques semble être un très petit chevauchement de nanosphères. Il faut cependant préciser que notre simulation est basée sur des conditions idéalisées sans incertitudes expérimentales telles que les tolérances de fabrication et la rugosité de la surface.



Figure 30 : (a) Profil de contour de la dépendance du facteur de la sensibilité  $\frac{\Delta \lambda_{max}}{\Delta n}$  ( $\Delta \lambda_{max}$  est le pic relatif obtenu entre les indices de réfraction 1.51 et 1.33) (b) une coupe longitudinale avec la ligne point noire : l'accordabilité en fonction de la distance (c) une section transversale avec la ligne blanche en pointillée : l'accordabilité en fonction du rayon de la coquille en or.



Figure 31 : (a) Profil de contour de la dépendance du facteur de la sensibilité  $\frac{\Delta \lambda_{max}}{\Delta n}$  ( $\Delta \lambda_{max}$  est le pic relatif obtenu entre les indices de réfraction 1.51 et 1.33) (b) Une coupe transversale avec la ligne blanche en pointillée : l'accordabilité en fonction de l'épaisseur de la coquille en or.

### 1.1.1.2. Modification chimique à la surface de la coquille

Dans cette section, nous discutons l'effet d'une coquille d'or fonctionnalisée avec des polymères sur l'amélioration de l'accordabilité de la résonance de plasmon de surface. Ces polymères ont un indice de réfraction élevé (supérieur à 1,5) qui dépend de nombreux facteurs tels que la polarisabilité, la géométrie moléculaire et l'orientation du squelette de polymère. Les polymères sont facilement solubles dans divers solvants organiques. Les polymères sont avantageux par rapport à d'autres matériaux à indice de réfraction élevé comme le silicium car ils sont faciles à traiter et contiennent une résistance mécanique et thermique élevée. En plus de l'indice de réfraction, les polymères ont d'autres performances telles que la dispersion optique, la biréfringence et leur transparence optique, ce qui les rend extrêmement populaires pour les composites avancés et l'électronique. Récemment, des polymères ont été attachés à la surface des nanoparticules métalliques, car ils offrent des avantages significatifs en termes d'accordabilité et de stabilité <sup>175,176</sup>. En pratique, un moyen d'attacher des chaînes de polymères à la surface de nanoparticules est le mécanisme de polymérisation radicalaire par transfert d'atome qui a été décrit d'abord par T.E. Patten<sup>177</sup>. La figure 32 illustre un schéma de deux structures de dimère chevauchées dont la surface de la coquille en or est fonctionnalisée avec différents polymères. Le rayon intérieur de la coquille

est  $r_1$ =22 nm et le rayon extérieur est  $r_2$ =25 nm (t= 3 nm) où (a) est une vue de coupe d'un dimère noyau Ag/coquille Au et (b) est une vue de coupe d'un dimère de coquille en or dont les surfaces intérieur et extérieur sont fonctionnalisées avec des polymères. Les propriétés optiques des différents polymères sont présentées dans le tableau 6.



Figure 32 : Schéma montrant deux noyaux/coquilles chevauchants dont la surface de la coquille en or est fonctionnalisée avec des polymères (a) vue en coupe d'un dimère coquilles en or/ noyaux en argent (b) vue en coupe de dimère coquilles en or/ noyaux en polymères.

Polymer	Indices de refraction
P1: Poly (methylm-chlorophenylethyl siloxane)	1.55
P2 : Poly (1,2-diphenylethyl methacrylate)	1.58
P3: Poly (vinylidene chloride)	1.6
P4 : Poly (N-vinyl phthalimide)	1.62
P5: Poly (p-phenylene ether-sulphone)	1.65
P6: Poly (2-vinylnaphthalene)	1.68
P7 : Phenol-formaldehyde resin	1.7

Tableau 6 : Les propriétés optiques de différents polymères



Figure 33: (a) Section efficace de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour un dimère Au coquilles/Ag noyaux et pour une distance d =-10 nm où la surface de la coquille en or est fonctionnalisée avec différentes solutions en polymères. (b) Section efficace de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour un dimère de coquille en or chevauchant (d=-10 nm) dont les surfaces intérieure et extérieure sont fonctionnalisées avec des différents polymères. (c) Comparaison entre la position du pic relatif ( $\Delta\lambda_{max}$  en référence à celui de deux coquilles en or pour le Poly (methylm-chlorophenylethyl siloxane)) pour un dimère Au coquilles/Ag noyaux et Au coquilles en fonction de l'indice de réfraction de polymère.

La figure 33 a illustre la section efficace de l'absorption de dimère en figure 32 a coquilles en or/ noyaux en argent en fonction de la longueur d'onde où la surface de la coquille en or est fonctionnalisée avec des différents polymères. La figure 33 b est par contre la section efficace de dimère, coquille en or en fonction de la longueur d'onde où les surfaces intérieur et extérieur de la coquille sont fonctionnalisées avec des polymères. La figure 33 c est une récapitulation de *a* et *b* où les positions du pic relatif à la résonance de plasmon de surface  $\Delta\lambda_{max}$  (en référence à celui de deux coquilles en or pour le Poly (methylmchlorophenylethyl siloxane)) avec le noyau en argent et le noyau en polymère sont comparées. Dans ces deux cas, nous constatons un décalage vers les hautes longueurs d'onde quand l'indice de réfraction de polymère augmente.

Nous remarquons aussi que pour les mêmes dimensions des noyaux et des coquilles, les coquilles en or dont les surfaces intérieur et extérieur sont fonctionnalisées avec des polymères, présentent une accordabilité beaucoup plus élevée 257,3 nm/UIR que les coquilles remplies d'argent 83,9 nm/UIR. Ceci présente un guide pour le choix du bon matériau pour les capteurs. Cette étude ouvre la voie pour la fonctionnalisation des pointes en or avec des molécules active en Raman qui sera bien détaillée dans le chapitre 3.

# 1.1.1.3. Interférences constructives et destructives des LSPR

Le confinement spatial à l'échelle nanométrique du champ électrique peut être réalisé par les plasmons polaritons de surface SPPs dans des nanostructures métalliques, ce qui améliore efficacement les deux processus photophysique et photochimique. Parmi les structures prometteuses, la structure étudiée ci-dessus d'un dimère noyau/coquille de nanoparticules métalliques avec une séparation de quelques nanomètres (2 nm), qui peut produire un champ électrique intense dans le nanogap. Lorsque le dimer est placé à proximité, les ondes de densité de charge qui se propagent dans les noyaux/coquilles individuels interagissent fortement les unes avec les autres. L'interaction attractive de Coulomb dans la région de nanogap ralentit l'onde plasmonique, décale vers les hautes longueurs d'onde la résonance, et augmente la densité de charge et la force de champ autour du nanogap. Le mode quadripolaire devient ainsi capable de se coupler à l'onde lumineuse au plan d'incidence normale parce que cette interaction brise la symétrie de la distribution de charge. Lorsque plusieurs modes angulaires sont simultanément excités, ils interfèrent les uns avec les autres, ce qui entraîne l'apparition de résonance « Fano » dans les spectres de diffusion en champ lointain. En particulier, l'interférence destructive peut être utilisée pour obtenir une collection des photons efficaces du champ lointain sans perte par diffusion. Nous avons étudié les interférences constructives et destructives des résonances de plasmon pour une distance nanométrique de 2 nm entre un dimère métallique avec noyau en argent  $(r_1=50 \text{ nm})$ /coquille en or  $(r_2=5 \text{ nm})$  dans la gamme de champ proche. À proximité de ce dimère se manifeste une variation considérable des distributions du champ électrique dans le site chaud. La figure 34 présente la distribution du champ électrique local  $E_{loc}$  / $E_0$  en fonction de la position spatiale y en nm sur la surface du noyau en or pour différentes énergies d'excitation de la structure (1.93 eV, 1.82 eV, 1.77 eV et 1.61 eV). Nous remarquons que lorsque l'énergie augmente, la forme du pic principal devient plus étroite avec l'apparition de deux petits pics à ses côtés, à 10 nm de distance de séparation au pic de la résonance central, pour 1,93 eV, 1,82 eV et 1,77 eV. Ce comportement similaire a été expliqué pour une structure d'un simple dimère où l'excitation des modes dipolaires et quadripolaires produit une interférence constructive dans le centre du pic de sorte qu'il perd dans sa largeur à mi-hauteur LAMH. Il se produit aussi une interférence destructive dans son extrémité de sorte que des nouveaux pics apparaissent de son côté.



Figure 34 : Simulation de la variation du champ local  $E_{loc}/E_0$  à la surface du noyau en fonction de la position y en nm pour différentes énergies de laser incident (1.93 eV, 1.82 eV, 1.77 eV et 1.61 eV). Le noyau de l'argent est de 50 nm de rayon et la coquille en or est de 5 nm d'épaisseur.

# 2. Partie B : Étude des couches minces anisotropes par TERS

Dans cette partie issue essentiellement des études de Dab et al.<sup>178,179</sup>, nous étudions le décalage des plasmons de surface propagatifs (SPPs) ainsi que l'exaltation de champ électromagnétique proche dans les matériaux pérovskites. Pour cela, un modèle de la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe a été mis en évidence afin de simuler l'influence des paramètres optiques de chaque matériau sur l'exaltation du champ et le décalage des plasmons de surface localisés. L'effet de rayon de la pointe, la distance qui sépare la pointe à l'échantillon ainsi que le milieu ambiant sont d'autres paramètres qui influent également sur le facteur d'exaltation en TERS. Nous étudions quantitativement l'exaltation de champ électrique dans ces nanocouches minces pérovskites déposées sur du métal.

### 2.1. Effet du rayon de la pointe en TERS

Nous utilisons une pointe en or pour étudier l'effet de son rayon sur l'exaltation du champ à proximité de l'échantillon. La distance pointe-titanate du plomb est fixée à 1 nm et le champ incident est à 1V/m. Nous varions les rayons de la pointe entre 10 nm et 40 nm. La figure 35 a présente la variation de l'exaltation de champ électrique en fonction de la longueur d'onde (400 nm et 700 nm) pour différents rayons de la pointe. D'après les courbes, il existe trois régions selon l'exaltation du champ : Pour les faibles longueurs d'onde, le champ électrique est faible et constant jusqu'à 470 nm. Pour la région entre 480 nm et 600 nm, l'exaltation du champ augmente considérablement et atteint un maximum pour  $\lambda_{res} = 590$  nm. Au-delà de 600 nm, l'amplification du champ diminue jusqu'à avoir une valeur constante qui est plus élevée que la première région. Les pics dans la seconde et la troisième région s'expliquent par la résonance des plasmons de surface localisés qui se produit lorsque la fréquence du champ incident correspond à la fréquence d'excitation des plasmons à la surface localisés de la pointe pour un rayon donné. En plus, quand le rayon de la pointe diminue de 40 nm à 10 nm, l'exaltation du champ électrique devient plus intense. Ces résultats sont en accord avec les résultats théoriques et expérimentaux précédents qui montrent que le couplage entre la pointe et l'échantillon est plus élevé quand le rayon de la nanoantenne diminue <sup>180,181</sup>. D'autre part, nous remarquons d'après la figure 35 b qu'il y a un décalage vers les hautes longueurs d'onde de la résonance des plasmons de surface  $\lambda_{res}$  (qui correspond au maximum de  $E_{res}$ ) quand le rayon de la pointe décroît.  $\lambda_{res}$  passe de 575,8 nm pour un rayon de 40 nm à 598,8 nm pour un rayon de 10 nm. Ce décalage vers les hautes longueurs d'onde a été rapporté pour des études pareilles sur les nanoantennes en or et en argent lorsque leurs rayons décroits <sup>182</sup>. Il est dû essentiellement au changement du rapport d'aspect de la pointe quand son rayon change <sup>183</sup>. Au final, lorsque le rayon de la pointe diminue, son rapport d'aspect augmente et la résonance de ses plasmons de surface subit un décalage vers les hautes longueurs d'onde.



Figure 35 : (a) Facteur d'exaltation de champ électrique en fonction de la longueur d'onde pour différents rayons de la pointe en or (10 nm, 20 nm, 30 nm, 40 nm) pour  $E_{inc}$ = 1 V/m et une distance pointe-titanate de plomb = 1nm. (b) Maximum du champ électrique  $E_{res}$  et maximum de pic de longueur d'onde  $\lambda_{res}$  en fonction du rayon de la pointe en nm.

# 2.2. La distance pointe-échantillon

La distance entre la pointe et l'échantillon a une grande influence sur l'exaltation du champ électrique ainsi que le signal Raman. Elle constitue une partie essentielle en TERS car elle détermine le mécanisme d'interaction des plasmons de surface localisés à la surface de l'échantillon et les propriétés de la pointe utilisée. Afin de mettre en évidence l'effet de la distance entre la pointe et l'échantillon sur l'amplification du champ électrique et le comportement des plasmons de surface, nous fixons le rayon de la pointe en or à 10 nm, qui est le rayon qui donne une exaltation de champ considérable, et nous varions la distance pointe-surface de l'échantillon entre 1 nm et 10 nm.



Figure 36 : Distribution de champ électrique pour différentes distances de séparation de la pointe à l'échantillon (a) 1nm, (b) 2nm, (c) 4nm, (d) 6nm, (e) 8nm, (f) 10nm. Exaltation du champ électrique en fonction de la longueur d'onde pour différentes distances entre 1 nm et 10 nm de la pointe à l'échantillon (1) Titanate de plomb (2) Platine.

D'après la figure 36 (1) et 36 (2), plus la distance entre la pointe et l'échantillon diminue plus l'exaltation du champ est intense pour le titanate du plomb ainsi que pour le platine. Le signal Raman est ainsi plus intense pour une pointe très proche de l'échantillon. Pour les surfaces métalliques, ce phénomène peut être approché à un couplage entre un dimer qui produit un signal

intense sous l'effet des interactions fortes entre leurs plasmons de surface. Lorsque la distance de séparation entre les nanoparticules de dimer diminue davantage, la réponse dipolaire se décale vers les hautes longueurs d'onde. Initialement, la réponse du champ proche s'affaiblit parce que le dipôle effectif entre la pointe et l'échantillon est réduit. Pour des distances de séparation encore plus petites, les modes continuent à se décaler vers les hautes longueurs d'onde, accompagnés d'une forte accumulation de charge à faibles distances. Les champs proches sont ainsi exaltés. Afin de confirmer ce comportement, nous avons étudié la section efficace d'absorption et d'extinction de la pointe en or. Les équations d'extinction et d'absorption ont été introduites dans notre modèle théorique afin d'avoir plus d'informations sur ces effets locaux. Les courbes ci-dessous des figures 37 a, 37 b, 37 c, 37 d sont obtenues par un calcul de la section efficace  $\sigma$ . La section efficace de diffusion est définie comme :

$$\sigma_D = \frac{1}{I_0} \iint (n.S_{sc}).\,dS \tag{2.2.1}$$

Avec n est le vecteur normal,  $S_D$  est l'intensité de diffusion et  $I_0$  est l'intensité de Poyinting. L'intégral est pris pour une surface fermé (toute la surface de la nanopointe). La section efficace de l'absorption est définie comme :

$$\sigma_{ab} = \frac{1}{I_0} \iint \int Q \, . \, dV \tag{2.2.2}$$

Avec Q la densité de la puissance de perte, cet intégral est pris pour tous le volume de la nanopointe.

Toutes les courbes de l'absorption et de l'extinction pour une pointe en or de 10 nm de rayon audessus d'un échantillon en platine ou en titanate de plomb présentent le même comportement de décalage vers les hautes longueurs d'onde quand la distance de séparation de la pointe à l'échantillon décroît. Plus la taille de dimère est faible, plus l'exaltation est prépondérante comme présentée dans la figure 39 a et 39 b.

Bien que l'exaltation sur la platine présente des valeurs plus intenses que sur le titanate de plomb, exemple pour 10 nm de rayon,  $E_{res}(Pt)=24$  et  $E_{res}(PbTiO_3)=15$ , toute diminution de rayon de la pointe fait diminuer de plus le maximum de champ électrique au bout de la pointe  $E_{res}$ . Cet effet a été bien discuté dans la section précédente.



Figure 37 : La section efficace de l'absorption et de l'extinction de la pointe en or normalisée en fonction de la longueur d'onde (a) et (b) le substrat est le platine (c) et (d) le substrat est le titanate de plomb.



Figure 38 : La longueur d'onde de la résonance  $\lambda_{res}$  (maximum de la longueur d'onde) de l'absorption et de l'extinction de la pointe en or normalisée en fonction de la distance. Récapitulatif de la longueur d'onde de la résonance de la figure 37. (a), (b), (c) et (d)

### 1.1. La transition de phase para-ferroélectrique

Pour deux nanoparticules métalliques couplées, l'énergie intermédiaire dépend en général de la taille de l'espace qui les sépare (section A). Ainsi, lorsque la distance entre les nanoparticules diminue jusqu'à 1 nm, un décalage vers les hautes longueurs d'onde peut être détecté. En dessous de 1 nm, nous avons démontré qu'il y a le même décalage mais avec un impact plus faible. Pour notre cas, on reste toujours dans l'approximation classique avec des distances de séparation supérieure à 1 nm.



Figure 39 : La résonance de plasmon de surface en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon pour différents rayons de la pointe (a) La pointe est au-dessus de titanate de plomb (b) La pointe est au-dessus de platine.

La spectroscopie Raman exaltée par effet de la pointe a été récemment rapportée comme étant sensibles aux changements d'indice de réfraction de l'échantillon<sup>178</sup>. Une augmentation de cet indice produit généralement un décalage vers les plus grandes longueurs d'onde de la résonance<sup>184</sup> (Partie A). Pour l'or, l'indice de réfraction ou bien aussi sa permittivité diminue lorsque la longueur d'onde augmente. De ce fait, lorsque la pointe en or se rapproche vers la surface du titanate du plomb ou bien la surface du platine, les plasmons de surface localisés au bout de la pointe se décalent vers les hautes longueurs d'onde sous l'effet de l'augmentation locale de la permittivité du milieu <sup>185,186</sup>. La figure 40 présente la variation de la longueur d'onde de résonance des plasmons de surface  $\lambda_{res}$  (correspondant au maximum de pic du champ électrique) en fonction de la distance

de séparation de la pointe en or au titanate de plomb et au platine. Pour la même distance de séparation pointe-échantillon,  $\lambda_{res}$  de titanate de plomb est décalé vers les hautes longueurs d'onde par rapport au platine sous l'effet de la permittivité élevée de PbTiO<sub>3</sub> (2.67 à 632.8 nm) par rapport au Pt (-12 à 632.8 nm). Ces résultats sont pertinents afin d'estimer le comportement des plasmons de surface ainsi le facteur d'exaltation non seulement des différents matériaux mais aussi pour un même matériau ; comme le titanate de plomb dans sa phase ferroélectrique et paraélectrique.



Figure 40 : Position du maximum de la longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface en fonction de la distance de séparation de la pointe à l'échantillon pour le titanate du plomb (noir) ainsi que pour le platine (rouge).

Le titanate du plomb est une pérovskite ferroélectrique à la température ambiante et il subit une transition de phase à l'état paraélectrique pour une température supérieure à la température du Curie. Cette transition de phase est associée à un changement structural de la phase tétragonale, ferroélectrique à la phase cubique, paraélectrique. Bien que ce changement structural près de la surface et spécifiquement dans les frontières des grains aient été observé dans certaines nanopoudres monodispersées, la preuve expérimentale d'un modèle noyau-coquille, avec un noyau ferroélectrique et une coquille paraélectrique reste un défi. Ainsi, les dimensions critiques dépendent du matériau et de sa forme qui sont typiquement de l'ordre de 10 nm pour le PbTiO<sub>3</sub>. En utilisant une approche indirecte, nous estimons l'effet de la différence des paramètres optiques

sur la phase paraélectrique et ferroélectrique du titanate du plomb. La figure 41 a présente alors le facteur d'exaltation TERS en fonction de la longueur d'onde entre 400 nm et 700 nm (pour une distance de séparation pointe-échantillon de 1 nm et un rayon de 10 nm de la pointe en or) pour la phase paraélectrique (n=2.9) et ferroélectrique (n=2.6) du titanate du plomb. Nous remarquons que le facteur d'exaltation TERS est plus intense de 50 % pour la phase paraélectrique que pour la phase ferroélectrique. Aussi, 10% de différence de longueur d'onde de résonance sont bien notables de phase paraélectrique. Cela est expliqué par la permittivité plus élevée pour la phase paraélectrique par rapport à phase tétragonale. Cette étude est intéressante pour les surfaces granulaires de titanate de plomb afin de distinguer entre son noyau tétragonal et sa coquille paraélectrique figure 41 b (Les x indiquent les endroits de la mesure, et les cercles les endroits où la transition de phase devrait apparaître). Selon la simulation, même si la variation de l'indice de réfraction est faible entre la phase paraélectrique et ferroélectrique, cela produit un décalage considérable de leur résonance de plasmon de surface. Le même décalage simulé de plasmon de surface de 15 nm a été trouvé expérimentalement en littérature<sup>187</sup>.





# 1.2. Étude non-linéaire (TEHRS) et linéaire (TERS)

Dans cette partie, nous visons à poursuivre notre étude sur le titanate de plomb grâce à son fort potentiel dans les nanodispositifs électroniques. Comme il a été rapporté par Gerald Burns<sup>189</sup>, le titanate de plomb est bien actif au Raman puisque beaucoup de modes ont été observés. Les modes les plus détectés sont à 150 cm<sup>-1</sup> (2TO) et 440 cm<sup>-1</sup> (E (3TO)), 60 cm<sup>-1</sup> (1TO). Toutefois, certaines informations sur ce matériau restent équivoques par une étude de la spectroscopie Raman normale comme a été démontrées par I. Taguchi <sup>190</sup>. Ce dernier a prouvé que pour un film mince de titanate de plomb préparé sur du platine (100), le mode silencieux T2u est triplement dégénéré et il n'est pas détecté ni par spectroscopie infrarouge ni par spectroscopie Raman normal. Nous utilisons ainsi la spectroscopie hyper-Raman exaltée par effet de pointe comme une solution alternative permettant d'avoir plus d'informations sur une couche de titanate de plomb déposée sur un substrat métallique de platine. Puisque cette technique de spectroscopie n'est pas bien développée en littérature, nous commençons par une approche théorique qui permet d'avoir une optimisation totale des paramètres expérimentaux. Ainsi, nous sommes concentrés sur l'aspect théorique de cette technique avec un espoir de bien régler et optimiser la pointe métallique, une composante indispensable dans cette technique, et son efficacité pour bien produire une expérience complexe de spectroscopie hyper-Raman exaltée par effet de pointe. Nous notons que pour produire l'effet de l'hyper-Raman et l'émission de deux photons qui est un processus non-linéaire, un laser femtoseconde de délai de 60 fs et de longueur d'onde de 1064 nm a été utilisé. Cette étude ne vise pas à produire une résolution temporelle comme a été rapporté dans certaines études comme CARS, par contre d'avoir une résolution et précision spatiale de quelques nanomètres d'où l'étude de la pointe en particulier. Les détails de simulation sont tous détaillés dans l'annexe 1 de la thèse ainsi que dans nos études Dab et al.<sup>127</sup>. Nous visons ainsi à deux objectifs :

- Une optimisation des paramètres de la pointe adéquate avec la spectroscopie hyper-Raman exaltée par effet de pointe pour la configuration d'une pointe en argent et une couche mince de titanate de plomb. Les raisons de choisir l'argent comme un matériau de la pointe seront bien détaillées dans l'Annexe 1.
- La possibilité de contrôler des expériences de spectroscopie hyper-Raman exaltée par effet de la pointe qui présente une configuration complexe avec l'interaction entre la pointe et l'échantillon qui constitue une tâche primordiale.

Nous étudions dans la figure 42, une quantification de l'exaltation de champ électrique linéaire prise de notre étude linéaire de l'exaltation de champ électrique de la pointe<sup>178</sup> et l'exaltation du champ électrique non-linéaire de la génération de second harmonique pour différents rayons de la pointe. Nous constatons que la génération de seconde harmonique de la pointe produit un effet plus intense d'exaltation qui est expliqué dans le tableau 7.



Figure 42: Exaltation du champ électromagnétique linéaire  $E(\omega)$  prise de la référence <sup>191</sup> et exaltation du champ de la génération de second harmonique (GSH)  $E(2\omega)$  en fonction de la variation du rayon de la pointe (10 nm, 20 nm, 30 nm et 40 nm).

L'efficacité de processus de premier ordre comme le Raman normal est due seulement au confinement du champ électrique au bout de la pointe, par contre, le processus non-linéaire présente une efficacité supplémentaire qui est due à la réponse non-linéaire des matériaux.

La spectroscopie hyper-Raman exaltée par effet de pointe (TEHRS) présente un domaine avancé de la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe. Basée sur la diffusion hyper-Raman, cette technique permet d'ajouter d'autres informations chimiques et structurales de l'échantillon étudié. Ces informations et les nouveaux spectres vibrationnels sont restreints avec la spectroscopie TERS normale et aussi la spectroscopie infrarouge. TEHRS est considéré ainsi comme une spectroscopie complémentaire et nécessaire à mettre en évidence.

Tableau 7: Comparaison entre l'efficacité du processus non-linéaire $E(2\omega)$ par rapport au processus linéa	aire
$E(\omega)$ d'un point de vue exaltation du champ électrique.	

Rayon de la	10	20	30	40
pointe (nm)				
Exaltation non				
linéaire/à	10.7 %	45.7 %	34.5 %	8.5 %
linéaire (%)				

# 1.3. L'épaisseur de la couche mince

Les composantes électroniques comme les condensateurs doivent présenter une bonne efficacité pour stocker les charges électriques. Pour ce faire, des pérovskites de taille réduites doivent être utilisées. Généralement des couches isolantes ultraminces de ces pérovskites sont mises en évidence. L'oxyde ferroélectrique de structure pérovskite est un concurrent fort pour le stockage des données non volatiles, par exemple les jonctions tunnel ferroélectriques. Ainsi, l'étude de la façon dont laquelle les couches ultraminces interagissent et modifient la structure et les propriétés à l'interface des métaux adjacents reste un domaine de recherche actif. Ces couches ultraminces possèdent des propriétés prometteuses comme la présence des SPPs. Les SPPs apparaissent comme un support d'information optique puissant qui permet la manipulation et le traitement des signaux dans les dimensions à l'échelle nanométrique. L'étude des SPPs évoque la possibilité de construire une classe optimisée de dispositifs photoniques ou microélectroniques et le développement de circuits photoniques optiques intégrés.

Dans cette section, nous étudions les propriétés intrinsèques entre les métaux et les couches ultraminces en pérovskites et nous déterminons le comportement de SPPs à l'interface métal/pérovskite. Nous précisons aussi l'épaisseur minimale de localisation de champ électromagnétique dans ces couches ultraminces. Pour ce faire, nous exploitons le titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub> et le ferrite de bismuth BiFeO<sub>3</sub> dont les propriétés électriques et optiques sont citées dans le chapitre 1. Les résultats présentés dans cette section sont issus de nos études (Dab et al.<sup>179</sup>).

Malgré les propriétés intrinsèques de ces couches ultraminces pérovskites, ils présentent certaines limitations structurales à certaines épaisseurs. Des études expérimentales et théoriques ont montré ainsi, que pour des épaisseurs critiques de ces couches ultraminces, la polarisation disparaît, ce qui

contribue à la perte de la ferroélectricité et le changement structural à la phase paraélectrique. Par conséquent, il a été montré que le titanate de baryum maintient une phase ferroélectrique stable pour des épaisseurs supérieures à 40A° (10 fois la maille élémentaire)<sup>192</sup>. Le ferrite de bismuth reste dans sa phase ferroélectrique pour des épaisseurs supérieures à 2 nm<sup>193</sup>. Nous exploitons ainsi des épaisseurs supérieures à ces valeurs afin d'étudier la dépendance des plasmons de surface propagatifs (SPPs) et l'exaltation du champ électrique dans la phase ferroélectrique de titanate du baryum et de ferrite de bismuth de l'épaisseur de la couche. La figure 43 a présente la configuration étudiée. Une couche mince de titanate de baryum puis de ferrite de bismuth de 25 nm d'épaisseur a été simulée sur un substrat d'or. Une pointe en or de 10 nm de rayon a été utilisée pour étudier le champ proche entre son apex et la surface de pérovskite. La couche mince de ferrite de bismuth (ou titanate de baryum) est au-dessus de substrat en or. À partir de la figure 43 b, on remarque que le bismuth de ferrite présente un facteur d'exaltation TERS plus intense de 54% que le titanate de baryum figure 43 c lorsqu'il est déposé sur une couche d'or. La figure 43 d présente le spectre d'exaltation TERS pour la pointe à une distance de 1 nm à la surface d'une couche d'or. L'effet d'exaltation dominant de ferrite de bismuth est dû essentiellement à sa conductivité élevée par rapport au titanate de baryum. Des études expérimentales ont montré en utilisant la microscopie à force atomique que le bismuth de ferrite présente une conductivité importante dans les domaines des parois ferroélectriques qui dépend de la structure de la couche mince <sup>194</sup>.

### 1.3.1. Propagation des SPPs à l'interface métal/diélectrique

À l'interface entre le substrat multifonctionnel oxyde et l'or, la propagation des ondes électromagnétiques SPPs peut être réalisée. Afin d'étudier les polaritons de plasmon de surface (SPPs) se propageant à l'interface or/BiFeO<sub>3</sub> et aussi or/BaTiO<sub>3</sub>, la composante longitudinale du champ électrique |  $E_x$  | en fonction de la position x à l'interface or / BiFeO<sub>3</sub> et or / BaTiO<sub>3</sub> a été considérée (voir figure 44). Les SPPs se propagent sur le côté positif ainsi que sur le côté négatif de la pointe et les résultats simulés sont montrés sur la figure 44 pour deux épaisseurs de l'ordre de 3 nm et 10 nm des deux matériaux. La couche en or a une épaisseur de 100 nm dans toute cette section. Pour une épaisseur de 3 nm, les courbes 44 a et 44 b montrent la valeur absolue de la composante longitudinale du champ électrique variant avec la position x à l'interface BiFeO<sub>3</sub>/or et BaTiO<sub>3</sub>/or. L'amplitude de la composante longitudinale du champ électrique est égale à 0 en un point juste au-dessous du sommet de la pointe (|  $E_x$ | = 0 pour x = 0). Le champ électrique est ensuite concentré dans l'espace au voisinage du sommet de la pointe |  $E_x$  | = 2,8 V / m, puis il diminue le


Figure 43 : (a) Schématisation du modèle théorique étudié d'une couche mince de BaTiO<sub>3</sub> ou BiFeO<sub>3</sub> déposée sur de l'or excité par un laser 632.8 nm focalisé sur une pointe en or de 10 nm de rayon. (b) Le facteur d'exaltation du champ électrique au bout de la pointe en fonction de la variation de l'excitation en longueur d'onde pour le cas de la pointe est au-dessus de BiFeO<sub>3</sub> et (c) BaTiO<sub>3</sub>. (d) Le facteur d'exaltation du champ électrique au bout de la variation de l'excitation en longueur d'onde pour le cas de la pointe en fonction de la variation de l'excitation en longueur d'onde pour le cas de la pointe en fonction de la variation de l'excitation en longueur d'onde pour le cas de la pointe en fonction de la variation de l'excitation en longueur d'onde pour le cas de la pointe en fonction de la variation de l'excitation en longueur d'onde pour le cas de la pointe est au-dessus fines en gris présentent l'ajustement gaussien des pics associés aux courbes (b), (c) et (d).

long de la surface de la couche mince /substrat jusqu'à atteindre une valeur 0 à l'extrémité de l'échantillon pour  $\pm$  1,5 µm où les SPPs sont atténués complètement. Sur le côté + *x* ainsi que sur le côté -*x* de la pointe dans les deux courbes, les SPPs oscillent à travers l'interface BiFeO<sub>3</sub>/or et BaTiO<sub>3</sub>/or. La longueur des oscillations des SPPs pour BiFeO<sub>3</sub> est de 0,33 µm, mais elle n'est que de 0,18 µm pour le BaTiO<sub>3</sub>. Ainsi, les SPPs peuvent être généré et se propager à travers l'interface métal / diélectrique vers les directions ±*x* avec un profil d'atténuation appropriée adaptée au choix du matériau. En général, la longueur de décroissance (distance après laquelle les SPPs sont complètement atténués) des SPPs avait été mesurée par A.V. Zayats à 2,5 µm<sup>195</sup>. En comparant entre figure 44 a et 44 b, nous concluons que les SPPs pour le BiFeO<sub>3</sub> se propagent avec une intensité de 16% supérieure à celle de BaTiO<sub>3</sub> pour la même position à l'interface BiFeO<sub>3</sub>/or.

D'autre part, la LAMH de BiFeO<sub>3</sub>/or est 12% plus grande par rapport à BaTiO<sub>3</sub>/or selon l'ajustement de Lorenz. Cela rend la réponse de la couche mince de BiFeO<sub>3</sub> sur le substrat d'or plus sensible. L'effet ci-dessus peut être dû à la conductivité différente de ces deux matériaux ferroélectriques, car BiFeO<sub>3</sub> est plus conducteur que BaTiO<sub>3</sub>. De plus, la propagation des SPPs diminue en amplitude du champ électrique après certaines épaisseurs du film mince. En terme de distance de propagation, la longueur de propagation de BaTiO<sub>3</sub> est de 0,25  $\mu$ m, mais elle est de 0,32  $\mu$ m pour BiFeO<sub>3</sub>. Donc, pour comprendre cet effet, nous avons ensuite augmenté l'épaisseur de BiFeO<sub>3</sub> et de BaTiO<sub>3</sub> à 10 nm en répétant les simulations dans les mêmes conditions pour une épaisseur de 3 nm.

Pour des épaisseurs de 10 nm de la couche mince, la figure 44 c représente la valeur absolue de la composante longitudinale du champ électrique variant avec la position *x* à l'interface BiFeO<sub>3</sub>/or. L'amplitude du champ électrique ( $|E_x| = 0$  pour *x* = 0 le long de l'axe au sommet de la pointe) est intense au voisinage de l'axe de la pointe ( $|E_x| = 2,2$  V/m). Puis, l'amplitude décroît le long de l'interface jusqu'à ce qu'elle soit complètement atténuée. Les SPPs oscillent à nouveau le long de l'interface sur les côtés *x* et -*x* de la pointe. La longueur d'oscillation est maintenant égale à 0,6 µm. En comparant la figure 44 a et 44 c pour BiFeO<sub>3</sub>, nous remarquons que la longueur d'oscillation des SPPs augmente deux fois lorsque l'épaisseur augmente de 3 nm à 10 nm. Ainsi, la fréquence d'oscillation des SPPs diminue au fur et à mesure que l'épaisseur augmente. En revanche, l'amplitude du champ électrique décroît lorsque l'épaisseur augmente ( $|E_x| = 2,8$  V / m pour 3 nm d'épaisseur et  $|E_x| = 2,2$  V / m pour 10 nm d'épaisseur). Ceci est également confirmé pour le BaTiO<sub>3</sub> comme représenté sur la figure 44 d qui présente la valeur absolue de la composante longitudinale

du champ électrique variant avec la position *x* à l'interface BaTiO<sub>3</sub>/or (10 nm d'épaisseur). L'amplitude du champ électrique est amplifiée au voisinage de la pointe ( $| E_x | = 0$  à x = 0) avec une valeur maximale  $|E_x| = 1,5$  V / m. La longueur d'oscillation des SPPs est égale à 0,35 µm. L'oscillation des SPPs est également atténuée le long de l'interface BaTiO<sub>3</sub>/or sur les côtés *x* et -*x* de la pointe. Puis, elle atteint la valeur 0 à l'extrémité de l'échantillon. En comparant la figure 44 b et 44 d, nous concluons que l'amplitude du champ électrique est réduite de 60% lorsque l'épaisseur augmente de 3 nm à 10 nm. La longueur d'oscillation des SPPs est augmentée de 51% et la fréquence des oscillations diminue au fur et à mesure que l'épaisseur passe de 3 nm à 10 nm. Ces résultats soulèvent la question de l'épaisseur critique (épaisseur maximale) au-dessus de laquelle l'exaltation du champ électromagnétique localisée disparaît complètement pour ces deux matériaux et cela est discuté dans la section suivante.



#### 1.1.1. Épaisseur de la couche mince

Figure 44 : (a) Composante longitudinale du champ électrique | Ex | à l'interface entre (a) couche mince BiFeO<sub>3</sub>/or et (b) BaTiO<sub>3</sub>/or (épaisseur 3 nm), (c) film mince BiFeO<sub>3</sub>/or et (d) BaTiO<sub>3</sub>/or (épaisseur 10 nm) en fonction de la coordonnée *x*.

Afin d'estimer la profondeur de localisation de champ proche amplifiée qui génère les SPPs à l'interface couche mince / substrat, nous avons simulé l'effet de l'épaisseur de la couche mince de BaTiO<sub>3</sub> et BiFeO<sub>3</sub> sur le LSPR à l'apex de la pointe et le facteur d'exaltation du champ électrique résultant<sup>179</sup>. La résonance de plasmon de surface dépend principalement des propriétés optiques de la couche mince (indice de réfraction) ainsi que de ses propriétés électriques. Cependant, l'épaisseur de la couche mince peut également influencer le LSPR.

La figure 45 montre le facteur d'exaltation à la résonance  $E_{res}$  et la longueur d'onde de résonance correspondante  $\lambda_{res}$  en fonction de l'épaisseur de la couche mince de (a) BaTiO<sub>3</sub> et (b) BiFeO<sub>3</sub>. Ces courbes peuvent être utilisées pour estimer la profondeur d'exaltation de champ électrique caractéristique dans ces deux matériaux. D'après la figure 45 a, lorsque l'épaisseur de la couche de BaTiO<sub>3</sub> augmente de 1 nm à 200 nm, le facteur d'exaltation de la résonance du champ électrique diminue de 26,7 à 12, 2 et un ajustement de décroissance exponentielle est présenté. Il existe une localisation de l'exaltation du champ électromagnétique à une profondeur de 80 nm de BaTiO<sub>3</sub>. Dans le cas contraire, la longueur d'onde de la résonance correspondante reste constante à 879,9 nm pour des épaisseurs comprises entre 1 nm et 15 nm. Ensuite, elle augmente de façon monotone au-dessus de 15 nm jusqu'à une épaisseur de 100 nm. Au-dessus de 100 nm d'épaisseur de BaTiO<sub>3</sub>, la longueur d'onde de résonance reste constante jusqu'à une valeur de la longueur d'onde de 1040 nm.



Figure 45 : le champ électrique résonant  $E_{res}$  et la longueur d'onde de résonance  $\lambda_{res}$  en fonction de l'épaisseur de la couche mince (a) BaTiO<sub>3</sub> (b) BiFeO<sub>3</sub>

Pour le BiFeO<sub>3</sub> de la figure 45 b, la courbe montre également une diminution du facteur d'exaltation électromagnétique au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche mince augmente et il est représenté par l'ajustement exponentiel de cette diminution. Le facteur d'exaltation du champ électromagnétique varie donc de 28,7 pour 1 nm d'épaisseur à 13,4 pour 200 nm d'épaisseur. La profondeur caractéristique de l'exaltation de champ électromagnétique peut être estimée à des épaisseurs supérieures à 80 nm. La longueur d'onde de résonance correspondante augmente également de façon monotone. Il est constant à une valeur de 890 nm pour une épaisseur de 1 et 2 nm. Elle augmente lentement au-dessus de 2 nm d'épaisseur jusqu'à 15 nm. Ensuite, elle reste constante à 1080 nm de longueur d'onde au-delà de 100 nm d'épaisseur. Sachant que le BaTiO<sub>3</sub> et le BiFeO<sub>3</sub> ont été simulés au-dessus d'un substrat d'or (épaisseur de 100 nm), l'augmentation de l'exaltation est attendue pour des épaisseurs plus minces, car la contribution du substrat en or devient plus importante (voir figure 43 d). Pour une épaisseur plus importante, au-delà de 80 nm, la diminution de l'exaltation du champ électromagnétique a été expliquée expérimentalement par la réduction du rapport du volume pour le champ proche au signal de champ lointain V<sub>proche</sub>/V<sub>lointain</sub><sup>196</sup>. Le changement de ce rapport conduit à une exaltation faible du champ électromagnétique pour une couche plus épaisse. La stabilisation du confinement de champ à une certaine épaisseur de la couche mince (épaisseur à laquelle le champ chute) est presque la même que la profondeur de pénétration (distance de la surface à laquelle l'intensité du champ électromagnétique diminue). À partir de cela, nous pouvons souligner que le champ proche produit entre la pointe et l'oxyde n'est pas le seul facteur qui influence l'exaltation du champ électromagnétique. L'épaisseur de la couche mince est également un facteur contrôlable qui doit être pris en compte dans toutes les applications TERS.

### 2. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé des modèles théoriques permettant d'étudier la résonance des plasmons de surface dans des nanostructures métalliques et oxydes ainsi que l'exaltation de champ local correspondant. Ces modèles sont basés sur une configuration en spectroscopie Raman exaltée par effet de surface/pointe (SERS/TERS) où les plasmons de surface localisés de la pointe sont très sensibles aux paramètres intrinsèques (la nature de matériaux de la pointe ou la forme géométrique). Ils dépendent aussi des paramètres extrinsèques comme les propriétés optiques du milieu ambiant, la nature chimique de la couche mince déposée à la surface de l'or ou le platine,

sa forme géométrique (épaisseur) ou la distance de séparation entre pointe et la surface de la couche mince. Les résultats les plus importants de cette étude sont résumés comme suit :

- Nous avons montré que les nanotiges en argent donnent une meilleure exaltation de champ électrique que l'or de 20 %. Aussi, plus la nanotige est longue en hauteur plus la résonance des plasmons de surface localisés est décalée vers les hautes longueurs d'onde. Ce résultat a été validé par des travaux expérimentaux et s'applique aussi pour les pointes ayant une hauteur longue.
- Plus le rayon de la pointe décroît, plus le confinement de champ électrique est intense et plus la résonance des plasmons de surface se décale vers les hautes longueurs d'onde.
- Les plasmons de surface des nanostructures métalliques (or, platine) ainsi que pour les pérovskites (PbTiO<sub>3</sub>) ont montré une haute sensibilité aux propriétés optiques du milieu ambiant. Toute augmentation de l'indice optique de l'échantillon (Pt ou PbTiO<sub>3</sub>) fait décaler ces plasmons de surface vers les hautes longueurs d'onde. La pointe métallique présente évidemment un effet d'exaltation plus intense sur les métaux que sur les pérovskites déposées sur des métaux.
- Nous avons trouvé que plus la distance entre la pointe et l'échantillon est faible plus le champ exaltée est intense et les plasmons de surface se décalent vers les hautes longueurs d'onde pour les métaux aussi que pour les pérovskites. Nous avons confirmé ce comportement par l'étude de l'absorption et l'extinction de la pointe en or pour différentes distances de séparation entre la pointe et l'échantillon.
- Nous avons testé l'effet de l'épaisseur de la couche mince de bismuth de ferrite déposé sur de l'or et nous avons montré que plus l'épaisseur de la couche mince décroît de 35 nm à 4 nm plus le facteur d'exaltation s'améliore de 78 % et la résonance des plasmons de surface se décale vers les faibles longueurs d'onde.
- Nous avons estimé la profondeur de localisation de champ proche amplifié qui génère le SPPs à l'interface couche mince (BaTiO<sub>3</sub> ou BiFeO<sub>3</sub>)/or à 80 nm.

# CHAPITRE 3 RÉACTION PHOTOCATALYTIQUE SUR LES NANOSTRUCTURES PLASMONIQUES

## 1. Introduction

La spectroscopie Raman exaltée par effet de surface (SERS) est basée sur trois aspects primordiaux : Premièrement, une haute spécificité moléculaire. Deuxièment, des structures nanométriques métalliques, principalement de l'or ou de l'argent, qui supportent la résonance des plasmons de surface localisées. Troisièment, une sensibilité élevée suite à l'effet chimique relié à l'adsorption des molécules couplées à la surface métallique. SERS permet non seulement d'obtenir des informations vibrationnelles sur des échantillons comme elle a été considérée depuis longtemps mais aussi de provoquer des réactions photochimiques à la surface étudiée. Il s'agit ainsi d'une spectroscopie plus avancée basée sur le même principe que le SERS et qu'on exploitera dans ce chapitre. Il s'agit de la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe fonctionnalisée (F-TERS) dans laquelle des molécules à base de thiophénol actives au Raman seront attachées sur la surface de la pointe métallique. Nous avons mis en évidence cette technique premièrement en 2016<sup>87</sup>. Puis, Dab et al.<sup>88</sup> ont découvert les aspects photocatalytiques associés à F-TERS. Cette technique offre des avantages par rapport au TERS classique :

- En utilisant une pointe fonctionnalisée avec par exemple le thiol, il n'est pas nécessaire de déposer des molécules sur la surface active en SERS et contaminer toutes les régions de l'échantillon étudié. Le TERS conventionnel sur les surfaces plasmoniques fournira un contraste d'image similaire car la principale différence est de savoir si les molécules actives au Raman sont situées sur la surface ou sur la pointe. Dans notre cas cependant, les molécules sur la pointe ont une mémoire à savoir si elles ont été transformées photochimiquement lors de la réaction ou non.
  - La transformation chimique ou aussi la réaction photocatalytique de thiophénol n'est possible que si l'exaltation électromagnétique atteint un seuil. Le groupe benzène de la molécule thiophénol est le responsable de cette exaltation.

• Cette approche démontre également que dans la mesure optique en champ proche, il ne s'agit pas seulement de la contribution de l'apex de la pointe, mais qu'il faudrait aussi tenir compte d'une plus grande surface de la pointe.

Durant le balayage et sous l'exposition à un laser intense, les molécules de thiophénol interagissent avec la surface de l'échantillon et produisent un signal Raman lorsqu'elles sont couplées avec le champ proche des électrons chauds. Des réactions photocatalytiques sont ainsi susceptibles de se déclencher durant la réaction dans des conditions favorables. Comme résultat, une haute imagerie de la surface étudiée est obtenue et des régions contenant des électrons chauds sont détectées. Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à des molécules à base de thiophénol grâce aux caractéristiques qu'ils présentent.

Le thiophénol est un composé chimique organosulfuré de formule  $C_6H_5SH$ . La chimiothérapie à base de thiophénol (benzène-thiol) sur des substrats actifs en SERS a attiré récemment l'attention des scientifiques grâce au potentiel qu'il possède pour non seulement exalter le signal détecté mais aussi améliorer la spécificité de détection. Les molécules à base de thiophénol offrent ainsi des nouvelles fonctions. D'une part, le groupe thiol permet de se greffer à la surface d'or ou d'argent des substrats SERS actifs en formant des liaisons S-Au et S-Ag très puissantes. Le cycle de benzène, qui se caractérise par une section efficace Raman large, est utilisé pour amplifier le signal de détection. D'autre part, le groupe fonctionnel spécifique sur chaque molécule à base de thiophénol contribue à une détection spécifique<sup>197</sup>.

Le groupe de Van Duyne, a utilisé le groupe thiophénol (benzène-thiol) comme un modèle de molécule pour étudier la performance d'un détecteur de gaz pour le CWAs (chemical warfare agents) basée en SERS. Ils ont calculé le taux d'adsorption et ont étudié les limites de détection par l'influence de la température. Le thiophénol a permis ainsi de mieux comprendre la modalité de détection en phase gazeuse entre une surface SERS et un gaz CWA<sup>198</sup>. D'autres groupes ont étudié la cinétique et les mécanismes de réaction d'adsorption en phase liquide du thiophénol sur les surfaces SERS d'or. Des processus de la physisorption et de la chimisorption dépendant du pH et des conditions de la température ont été bien observés<sup>199</sup>.

Le 4-Methoxithiophénol (4-MPH) de formule chimique C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>OS est une molécule à base de thiophénol avec un groupe hydroxyle. Cette molécule possède des propriétés similaires au

thiophénol et a été utilisé récemment comme un modèle de molécule pour déterminer le facteur d'exaltation sur les surfaces SERS <sup>200</sup>. Dans ce cas, l'intensité SERS décroît exponentiellement avec le temps d'expérience en passant d'une structure homogène en argent à une structure hétérogène argent-or en ajoutant l'or. Cette molécule a aussi été utilisée comme un modèle pour étudier l'effet du transfert de charge sur des substrats SERS <sup>201</sup>.

Dans ce chapitre, nous étudions l'effet de la réaction catalytique d'une molécule à base le thiophénol (4-nitrothiophénol (4-NTP)), sur un substrat en or en utilisant la spectroscopie Raman exaltée par effet d'une pointe fonctionnalisée F-TERS avec des molécules de 4- NTP. Nous avons exploité cette technique récemment, ce qui a permis d'obtenir une haute résolution spatiale de l'ordre de 10 nm sur une surface granulaire en or <sup>87</sup>. Grâce à cette technique, la topographie des électrons chauds présents sur la surface devient plus facile. La variation de la position locale des plasmons de surface sur des nanograins d'or sous l'effet d'une réaction photocatalytique sera mise en évidence. Les différentes réactions photocatalytiques mis en jeu durant l'expérience sont exploitées en détail. Cette technique permet non seulement l'analyse des surfaces chimiques avec haute résolution de la topographie mais aussi la détection des électrons chauds sur des zones locales. Nous attribuons ainsi les réactions photochimiques lors du scan à des effets de la géométrie de surface qui présentent des électrons chauds entre les nanograins d'or dont l'intensité décroît sur les surfaces plates de l'échantillon.

### 2. La réaction d'oxydoréduction 4-NTP en 4-ATP et 4,4'- DMAB

Les molécules à bases de thiophénol comme le 4-nitrothiophénol (4-NTP) et 4- aminothiophénol (4-ATP) sont fréquemment utilisées en SERS pour étudier les surfaces chimiques induisant une réaction catalytique grâce aux propriétés intéressantes qu'ils produisent.

Le 4-ATP contient un groupe amine dans sa position para relative au groupe thiol (figure 46). Cette molécule a été utilisée comme un modèle pour étudier le transfert de charge dans le processus de l'amplification chimique associé à la surface SERS. Le spectre SERS de 4- ATP contient généralement trois pics intenses dans son spectre Raman à 1142 cm<sup>-1</sup>, 1391 cm<sup>-1</sup> et 1440 cm<sup>-1</sup> et qui correspondent au groupe benzène. Les premières études sur les réactions catalytiques induites par une surface SERS est apporté à Huang en 2010 <sup>202</sup>. Dans cette étude, les auteurs ont confirmé par des expériences de spectroscopie de masse à la surface ainsi que par l'électrochimie de synthèse

de 4,4'- Dimercaptoazobenzen (DMAB), l'oxydation de para-ATP connectée à une surface en argent pour former le DMAB par l'apparition de pic nommé « mode  $b_2$  » durant une mesure SERS. D'autres chercheurs dans le domaine de la médecine ont été intéressés à l'étude des nanoparticules en or fonctionnalisées avec les molécules de 4-ATP. L'or a permis de modifier la surface SERS pour la détection des protéines en convertissant le groupe amine en un groupe diazo (de formule chimique  $R_2C=N_2$ ) par la réduction avec le tétrahydruroborate de sodium (de formule chimique NaBH<sub>4</sub>). Durant les mesures SERS, les auteurs ont trouvé une amplification de la liaison diazo qui a été établi entre les 4-ATP et le thrombine<sup>4</sup> ce qui confirme son rôle important comme une marque spécifique pour détecter le thrombine <sup>203</sup>.

Le 4-NTP possède les mêmes caractéristiques chimiques que les 4-ATP mais avec un groupe nitrophénol dans sa position para (figure 46). Cette molécule a été utilisée pour étudier les surfaces SERS basées sur des réactions catalytiques. Le 4-NTP peut se transformer soit en un produit 4-ATP ou un produit 4,4'-DMAB par une réaction photocatalytique. Les pics Raman de 4-NTP les plus prononcés sont à 1078 cm<sup>-1</sup> (correspondant à la liaison C-S), à 1333 cm<sup>-1</sup> (correspondant à la liaison N-O) et à 1571 cm<sup>-1</sup> (correspondant à la liaison C-C). La réaction entre le 4-NTP et le 4-ATP a été impliqué comme un modèle dans des nombreuses réactions par exemple dans la réduction des électrons chauds sur des surfaces métalliques ou aussi dans des réactions photocatalytiques d'oxydoréduction. Parmi ces travaux, Xie et al en 2012 ont étudié la réduction de 4-NTP catalysée sur une surface métallique en or pour former un dérivé en 4-ATP sur des structures plasmoniques en SERS<sup>95</sup>. Durant cette transformation, les auteurs ont montré qu'il y a eu une apparition d'un nouveau pic à 1591 cm<sup>-1</sup> qui est attribué au 4- ATP au même temps ou le pic 1569 cm<sup>-1</sup> de 4-NTP a disparu. Xie et al. d'autre part, ont étudié la réduction induite par des électrons chauds des molécules de 4-NTP pour former le 4-ATP sur des surfaces métalliques en or et en argent<sup>204</sup>. En effectuant une liste des expériences de contrôle en changent l'acide ( $H_2SO_4$ , NaCl), les auteurs ont découvert que même en absence de l'agent hydrure, le signal SERS de produit de réaction 4-ATP peut être détecté lorsque les structures en argent sont suspendues dans une solution aqueuse en HCl. Cette réaction photocatalytique a été ainsi provoquée à partir d'un proton et deux électrons H<sup>-</sup>=H<sup>+</sup>+2e-. La réduction de l'NTP vers l'ATP nécessite ainsi toujours l'intervention d'un acide pour déclencher la réaction.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> La thrombine est l'enzyme clé de la coagulation qui transforme le fibrinogène soluble en brins de fibrine insolubles



Figure 46 : Les formules chimiques de 4-NTP, 4-ATP et 4,4' DMAB (logiciel ACD/Chemsketch) (a) Spectre Raman de 4-Aminiothéiophénol et (b) Spectre Raman de 4-Nitrothiophénol sur un substrat d'or avec 100 nm de diamètre de nanofils d'or (modifiée à partir de la référence <sup>205</sup>)

Ailleurs, le 4-NTP peut aussi être transformé et dimérisé en 4, 4'-DMAB. Ce type de réaction catalytique est plus facile à réaliser sur des colloïdes que sur des couches minces et ne nécessite pas l'intervention d'un acide. Récemment, Dong et al. ont étudié expérimentalement et théoriquement la dépendance temporelle et spectrale de la réaction catalytique assistée par des

plasmons à la surface des couches mince en or, en argent et en cuivre pour former un produit de 4, 4' DMAB à partir de 4-NTP <sup>91</sup>. Ils ont montré que la résonance des plasmons de surface joue un rôle important pour déclencher une telle réaction catalytique. Des travaux de Li et al, sur des nanoréacteurs hybrides en utilisant des nanoparticules en or et de nanofil (ou fil nanométrique) en argent ont confirmé l'importance de la résonance de plasmon de surface qui est responsable à déclencher et contrôler la réaction photocatalytique sur la surface SERS<sup>206</sup>. Aussi, la présence d'un laser de puissance intense et des molécules qui sont bien liées entre eux favorise cette réaction.

### 2.1. Préparation de l'échantillon

L'échantillon plasmonique étudié dans cette thèse se compose de nanoparticules d'or préparées par un procédé d'évaporation des couches métalliques semi-continues déposées au-dessus d'un verre revêtu d'une couche d'oxyde d'étain d'indium (ITO) mince de 40 nm d'épaisseur ayant une résistivité de surface inférieure à 50 ohms. Les pièces en verre sont nettoyées à l'aide de l'éthanol et de l'acétone. Une chambre à vide équipée d'un évaporateur thermique basé sur le chauffage ohmique et à une pression de base inférieure à  $6.10^{-6}$  mbar est utilisée pour le dépôt d'or où la masse de l'or déposée a été suivi *in situ* par une microbalance à quartz refroidi à l'eau. Les paramètres d'évaporation de l'échantillon sont réglés sur un flux de F = 2,4 Å min<sup>-1</sup> et une température du substrat légèrement supérieure à la température ambiante.

### 2.2. Conditions expérimentales

Une image AFM de l'échantillon Au / ITO / verre est représentée sur la figure 47. La morphologie de la surface montre une distribution des nanoparticules d'or avec un rayon variant de 20 nm à 100 nm. Nous avons effectué un balayage topographique 0,5  $\mu$ m × 0,5  $\mu$ m de la surface d'or, tel que représenté par l'image AFM à gauche de la figure 47 qui illustre une répartition aléatoire des nanoparticules d'or avec un rayon variant entre 10 nm et 50 nm et une rugosité de surface R<sub>a</sub> d'environ 1,5 nm selon la mesure AFM. Nous réduisons encore la taille du balayage à 0,3 × 0,3  $\mu$ m<sup>2</sup> comme est montré dans l'image AFM à droite de la figure 47 et nous trouvons une agglomération des nanoparticules sous forme de dimères d'or avec un rayon inférieur à 100 nm. La pointe utilisée dans ces mesures est préparée à l'aide d'un procédé de gravure électrochimique décrit en détail dans le chapitre 1. Ce procédé consiste à immerger la fin des fils métalliques en or solide dans un électrolyte de solution HCl (0,1 M) au centre d'une bague d'électrode pour environ 1 min. Ensuite,

une tension continue de +0,5 V avec des impulsions de 30 microsecondes de +8 V est appliquée à la pointe.



Figure 47 : Topographies avec spectroscopie à force atomique de la surface étudiée. Les images AFM montrent une distribution de 100 nm d'épaisseur à peu près des nanoparticules nanométriques en or et un zoom de  $0.3 \ \mu m \times 0.3 \ \mu m$  de dimère en or à droite de la figure.

Pendant la progression de la gravure à la surface de l'électrolyte, le diamètre du fil diminue et le ménisque devient plus mince. Cette méthode conduit à un fil à forme hyperbolique et à une pointe d'environ 10 nm de rayon. La pointe est ensuite immergée dans la solution 4-NTP et lavée avec de l'éthanol. Une pointe fonctionnalisée avec une monocouche 4-NTP est formée à la surface de la pointe fine en or figure 48. Le processus de la réaction qui a lieu est expliqué dans la figure 48 qui présente la photoréduction de 4-NTP en 4, 4 '-DMAB et le dispositif expérimental mis en jeu. Le mécanisme proposé indique que les électrons chauds sont d'abord générés à partir de la désintégration non radioactive des plasmons sur la surface d'or (qui est l'apex de la pointe), qui perdent alors rapidement leur cohérence avec une distribution hors équilibre (1). Dans un niveau d'énergie élevé, les électrons chauds ont suffisamment d'énergie pour se transférer dans l'état excité de la molécule 1 et créer un ion négatif de courte durée (2). Cet ion négatif peut se déplacer jusqu'à l'état excité de la molécule 2 et renvoyer l'électron négatif à la surface des nanostructures métalliques (3), où il retourne à l'état fondamental, puis terminer la réaction catalytique plasmonique de la molécule 1 à 2 (4).

### 3. Résultats et discussion

Avant de commencer le scan de l'échantillon, nous avons procédé à vérifier le signal Raman sur l'apex de la pointe pour s'assurer de la présence des molécules de 4-NTP introduit initialement. Nous commençons dans la figure 49 a par un scan sur la pointe ce qui donne un spectre Raman en fonction du nombre d'onde qui montre les trois bandes principales des molécules de 4-NTP à 1336 cm-1 correspondant à la vibration de (NO<sub>2</sub>), alors que les pics à 1078 cm<sup>-1</sup> et 1569 cm<sup>-1</sup> sont attribués à la vibration du cycle benzène. Les molécules de 4-NTP sont donc bien liées à la surface de la pointe en or.



Figure 48 : Schématisation d'une monocouche de 4-NTP couplée à la surface de l'apex d'une pointe en or (sphérique). (a) Zoom de la formule chimique de 4-NTP initialement introduit. (b) le processus de la réaction qui a lieu sous une illumination de laser 632.8 nm. (1)Réaction catalytique assistée par plasmon de surface pour former le 4,4'-DMAB à partir de deux molécules de 4-NTP.

Nous continuons un balayage sur une surface de l'or de  $1\mu m \times 1\mu m$  dans la figure 49 b et la cartographie montre l'apparition des nouveaux pics à 1140 cm<sup>-1</sup>, 1380 cm<sup>-1</sup> et à 1432 cm<sup>-1</sup>. En effectuant une mesure F-TERS sur la surface des nanograins d'or dans la figure 49, les molécules de 4-NTP attachées à la surface de la pointe fonctionnalisée interagissent avec le champ proche des points chauds qui est déclenché entre les deux nanograins et améliorent de plus le champ électrique incident.



Figure 49 : (a) Spectre Raman de la molécule de 4-NTP introduit initialement sur la surface de la pointe en or et qui montre les différentes bandes de cette molécule à 1336 cm<sup>-1</sup>, 1078 cm<sup>-1</sup> et 1572 cm<sup>-1</sup>. Ce spectre Raman est pris sur la croix rouge présentée entre les axes de la pointe en pointillés blancs (b) Balayage de  $1\mu m \times 1\mu m$  sur la surface de l'échantillon montrant l'apparition des nouveaux modes de vibration. Le spectre Raman est pris sur la croix rouge (c) Spectre F-TERS moyen sans luminescence pour un balayage de  $100nm \times 100nm$  à la surface de l'échantillon. Le pic à 1330 cm<sup>-1</sup> est attribué aux molécules de 4-NTP initiales, 1140 cm<sup>-1</sup>, 1380 cm<sup>-1</sup> et 1432 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux molécules de 4,4' DMAB.

Au cours de l'excitation, nous observons que les nouveaux modes vibrationnels qui apparaissent dans le spectre Raman sont plus intenses dans la figure 49 c. Une identification plus détaillée des modes vibrationnels de la figure 49 c est présentée dans la figure 50.

D'après le spectre F-TERS de la figure 50, les trois bandes vibrationnelles Raman de 4,4'- DMAB ont été détectées autour de 1140 cm<sup>-1</sup> (v (N = N)), 1380 cm<sup>-1</sup> (v (N = N)) et 1432 cm<sup>-1</sup> (v (N = N)). Le même nombre d'onde de trois pics que nous avons identifié dans cette étude de 4,4 '-DMAB a été confirmé précédemment. Alors que les pics intenses à 1330 cm<sup>-1</sup> (correspondant à v (NO<sub>2</sub>)), à 1076 cm-1 (correspondant à v (C-S)), à 1182 cm<sup>-1</sup> (correspondant à v (C-N)) et à 1572 cm<sup>-1</sup> (correspondant à v (C-C)) sont tous attribués aux molécules initiales de 4-NTP.



Figure 50 : Spectre Raman qui montre l'intensité F-TERS en fonction du nombre d'onde après une illumination d'un laser de 632.8 nm et sans luminescence. Les bandes Raman caractéristiques des molécules de 4-NTP et de 4,4'-DMAB sont détectées.

Puisque 4,4'-DMAB peut être produit à partir de 4-NTP par résonance de plasmon de surface sur l'or (ou argent, cuivre) lorsque les molécules 4-NTP sont directement connectées à une surface métallique avec une forte activité plasmonique SERS, nous supposons l'hypothèse suivante de la réaction qui se déroule au-dessus des nanograins d'or : Le 4-NTP est converti en 4,4'-DMAB sous l'effet d'une réaction de photoréduction. Cette réaction de photoréduction a été confirmée dans la littérature qui est également le cas pour cette étude. D'une manière générale, la formation de 4,4'- DMAB profite du transfert de charge entre les plasmons à la surface de l'or et les molécules de 4-NTP qui facilitent la réaction photocatalytique. Nous supposons alors que la réaction de conversion des molécules de 4-NTP a été partiellement photocatalysée sur la surface de la pointe en or donnant naissance à un produit final 4,4 '-DMAB. L'évolution de l'intensité dans la réaction photocatalytique en fonction du temps pour former le 4,4' -DMAB est présentée dans la figure 51 qui montre l'évolution temporelle des deux étapes décrites ci-dessus.



Figure 51 : Évolution temporelle de l'intensité sur un pixel (rectangle en noir de la topographie à droite) montrant la réaction et la réaction inverse entre le 4-NTP et le 4,4'-DMAB

Pour s'assurer que le signal Raman F-TERS provient des molécules 4-NTP de la pointe qui réagissent avec les deux nanograins d'or ayant une activité plasmonique intense, nous avons effectué une mesure avec / sans pointe d'or sur la surface des nanograins d'or. La figure 52 présente l'intensité F-TERS pour une première position de la pointe sur la surface des nanograins d'or (le rectangle en rouge) et une deuxième position où la pointe a été rétractée et placée loin de la zone des nanograins d'or (le carré en bleu). La figure 52 montre que les pics que nous avons discutés cidessus ont diminué en termes d'intensité lorsque la pointe a été déplacée loin de la surface des nanograins d'or. Cela soulève la question des molécules mises en jeu pour l'exaltation du signal Raman.

### 3.1. Identification des molécules

Dans cette partie, nous étudions le rapport d'intensité des pics dans le spectre F-TERS afin d'identifier la nature des molécules dominantes en terme d'intensité sur la surface des nanograins d'or. Dans la figure 52 a, lorsque la pointe est placée loin de deux nanograins d'or étudiés, en bas de la cartographie, la surface est dominée par des molécules de 4,4'- DMAB. Nous supposons alors que le 4-NTP a été directement converti en 4,4'- DMAB puisque cette région contient également de l'or. Au-dessus des deux nanograins d'or, la surface est dominée par les molécules de 4-NTP.



Figure 52 : Cartographie de la surface étudiée ou la pointe est placée en deux positions différentes. Dans la première position, la pointe est placée au-dessus du rectangle rouge sur les deux nanograins d'or et dans la deuxième position, la pointe est placée au-dessus du carré bleu loin de deux nanograins en or.

La figure 53 a présente une cartographie du rapport d'intensité entre les molécules 4-NTP (1330 cm<sup>-1</sup>) et 4,4'-DMAB (1380 cm<sup>-1</sup>) correspondants aux pics les plus intenses dans le spectre Raman. Nous distinguons trois zones différentes de dominance des molécules. Les deux zones en bas et en haut de la cartographie sont dominées par le 4,4'-DMAB. Dans ces deux zones, nous supposons que le 4-NTP est converti directement en 4, 4'-DMAB. La zone au milieu, au-dessus des deux nanograins d'or, la surface est dominée par les molécules de 4-NTP. Nous notons que pendant cette réaction photocatalytique, le groupe benzène de 4,4'-DMAB peut changer sa conformation moléculaire de cis à trans. Nous choisissons après un autre pic de 4-NTP pour pouvoir reproduire et confirmer le même effet trouvé dans la figure 53 a. La figure 53 b présente le rapport d'intensité F-TERS entre un autre pic de 4-NTP (1572 cm<sup>-1</sup>) et le 4,4'-DMAB (1380 cm<sup>-1</sup>). Une similarité est trouvée entre la figure 53 a et la figure 53 b qui confirme la dominance entre les deux molécules. Nous notons que la partie majeure de la surface des nanograins contient la signature des molécules initiales de 4-NTP attachées à la surface de la pointe confirmant que le 4-NTP n'était pas totalement converti.

En général, la spectroscopie F-TERS comporte des contributions électromagnétiques et chimiques au facteur d'exaltation. Ces deux contributions sont bien discutées en utilisant une approche unifiée pour la spectroscopie Raman exaltée par la surface comme il a été démontré dans le premier chapitre.



Figure 53 : Rapport d'intensité entre les molécules de 4-NTP et de 4,4'-DMAB en (a) 4-NTP (1330 cm<sup>-1</sup>)/ 4,4'-DMAB (1380 cm<sup>-1</sup>) et en (b) 4-NTP (1575 cm<sup>-1</sup>)/4,4'-DMAB (1380 cm<sup>-1</sup>).

### 3.2. La contribution photochimique

Dans la contribution chimique, un transfert de charge entre les molécules adsorbées et les nanoparticules se produit et conduit à un signal SERS par un mécanisme de résonance Raman<sup>207</sup>. La figure 54 montre des cartographies en pixel de l'exaltation F-TERS en fonction de la position de pic de nombre d'onde. Dans toutes ces images, la luminescence de l'or est éliminée de l'échantillon et seulement la diffusion Raman est présentée. Dans la figure 54 a, nous avons d'abord fixé le nombre d'onde entre 1056 et 1090 cm<sup>-1</sup> pour mettre en évidence le pic de 1076 cm<sup>-1</sup>. Une

exaltation maximale F-TERS de 150 est trouvée. Ensuite, dans la figure 54 b, nous changeons le nombre d'onde entre 1313 cm<sup>-1</sup> et 1334 cm<sup>-1</sup> pour mettre en évidence la bande (v (N = N)) des molécules 4,4'-DMAB résultantes donnant une exaltation maximale de F-TERS d'environ 169. Selon cette topographie, nous remarquons que le 4-NTP n'a pas été entièrement converti en 4,4 '- DMAB car cette réaction nécessite beaucoup plus d'énergie pour être réalisée. Enfin, dans la figure 54 c, nous changeons la position du nombre d'onde entre 1550 cm<sup>-1</sup> et 1591 cm<sup>-1</sup>, et dans ce cas, l'exaltation maximale F-TERS est de 290. Basé sur nos cartographies F-TERS des molécules 4-NTP et 4,4'-DMAB liées à la surface de la pointe en or, il semble que notre méthode est suffisamment puissante pour déterminer la distribution locale de l'intensité des molécules initiales et résultantes sur les sites spécifiques des nanograins. Dans toutes les positions variées de la résonance de plasmon de surface dans le spectre Raman, la chimie de surface de la géométrie des nanograins reste inchangée alors que le confinement spatial (exaltation F-TERS) présente des différentes régions plasmoniques actives qui sont intenses au centre des nanograins et faibles à leurs extrémités. La variation observée de l'exaltation F-TERS dans la figure 54 selon la position du pic résultant montre un échange et un transfert d'électrons entre la surface en or des nanograins et les molécules 4-NTP photocatalysées (voir la figure 48).

Lantman et al. ont attribué la fluctuation de l'intensité à une réaction photocatalytique dans laquelle les molécules de p-NTP ont été photocatalysées formant le 4,4'-DMAB en utilisant une approche avec une longueur d'onde double<sup>208</sup>. En conséquence, le premier principe des calculs de la génération des électrons chauds montre que l'exaltation spatiale de l'intensité est dû à la réaction impliquant une haute barrière énergétique<sup>96</sup>. Dans une telle réaction, le nombre d'électrons chauds agit comme un filtre spatial dans les barrières énergétiques. Cela fournit une amélioration spectaculaire de l'efficacité de la réaction chimique induite par les électrons chauds. En utilisant également des calculs, les auteurs ont pu obtenir une cartographie de la réaction de réduction des molécules de 4-NTP couplées sur une surface en argent Ag en donnant une résolution de 15 nm. Malgré cela, le confinement spatial peut ne pas être accompli lorsque la nanoantenne utilisée délocalise l'électron comme a été reproduit récemment par Zhai et al. dans le contexte de synthèse des nanoprismes en or sous l'effet des plasmons<sup>209</sup>. Les auteurs ont ainsi expliqué le mécanisme de croissance photochimique dans le niveau de la nanoparticule unique. Néanmoins, grâce à nos images cartographiques représentées dans la figure 54, nous avons pu expérimentalement détecter la distribution spatiale de l'exaltation F-TERS (localisation de champ électrique local) sur les sites spécifiques à la surface de deux nanograins d'or, tout en préservant la géométrie de la surface stable. Nous avons obtenu une résolution spatiale de 12 nm. Nous identifions ainsi les régions qui contiennent des plasmons de surface actives ou les points chauds qui se produisent à la suite du transfert d'électrons chauds entre la pointe en or et les molécules de thiophénol adsorbées. Comme conclusion, la réduction des molécules de 4-NTP liées à la surface de la pointe en or est la composante principale qui peut accéder aux régions réactives des nanograins, car elle augmente encore l'efficacité du processus lorsqu'il est couplé à des électrons chauds.



Figure 54 : Exaltation F-TERS du pic Raman pour différentes positions à la surface des nanograins d'or (en haut à gauche) qui décrit la distribution de la résonance des plasmons de surface sur la surface des nanograins d'or. (a) Le pic Raman est entre 1056 cm<sup>-1</sup> et 1090 cm<sup>-1</sup> (b) Le pic Raman est entre 1313cm<sup>-1</sup> et 1334cm<sup>-1</sup> (c) Le pic Raman est entre 1550 cm<sup>-1</sup> et 1591 cm<sup>-1</sup>. L'intensité de confinement spatial change tout en changeant la position de pic résonant.

### 3.3. La contribution électromagnétique (effet de la topographie)

Dans la contribution électromagnétique, la résonance de plasmon de surface localisée (LSPR) fournit une exaltation du champ électromagnétique intense et la modification de l'intensité du pic local dans le spectre SERS. Nous abordons ce comportement en détail dans cette section. Pour mieux comprendre l'effet de la résonance de plasmon de surface dans la jonction interparticulaire des deux nanograins d'or étudiés expérimentalement et pour aller au-delà de la description

expérimentale qualitative des topographies de dimères complexes montrées dans les figures précédentes, nous avons simulé un modèle qui explique le comportement de la résonance de plasmon de surface dans l'approche électromagnétique. Ce modèle est basé sur la méthode des éléments finis avec une discrétisation de la géométrie en sous-éléments stables. La dépendance de la permittivité de l'or à la fréquence est introduite en utilisant la mesure de Rakic<sup>210</sup>. Dans notre modèle, un espace bidimensionnel est discrétisé en utilisant une méthode de maillage non uniforme avec une cellule unitaire de taille  $1 \times 1$  nm<sup>2</sup> ce qui présente la résolution nécessaire dans cette étude. Le modèle consiste en deux nanograins d'or excités avec une onde électromagnétique avec une excitation de longueur d'onde de 632,8 nm. Le premier et le second nanograins sont modélisés comme une ellipse de 70 nm, 50 nm et de 90 nm, 50 nm, respectivement. La pointe est placée selon trois positions : la première position est loin des nanograins sur la surface de l'or supposée lisse. Dans la deuxième position, la pointe est placée au niveau de la surface du premier nanograin en or à une distance de 1 nm. Dans la troisième position, la pointe est placée entre les deux nanograins en or, à une distance de 1 nm entre les deux extrémités de la pointe et les surfaces intérieures de deux nanograins. Le modèle simulé est basé sur les mêmes conditions expérimentales afin de bien établir une prédiction précise de la distribution du champ électromagnétique dans la jonction interparticulaire. La pointe fonctionnalisée se comporte suivant deux scénarios différents selon son emplacement. Lorsqu'elle est à une distance de 1 nm de la surface lisse de l'échantillon (dans la position 1), seules les molécules de 4-NTP qui se trouvent au bout de la pointe ont tendance à interagir avec la surface de l'échantillon lisse. Une fois que la pointe se trouve entre les deux nanograins (troisième position), une autre quantité des molécules de 4-NTP qui est localisée sur les deux axes gauches et droits de la pointe ajoutent leurs effets aux molécules au bout de la pointe pour interagir avec les surfaces intérieures de deux nanograins. Cela explique la dominance entre les molécules de 4-NTP et 4,4'-DMAB trouvés dans le rapport d'intensité de la figure 53 a et 53 b. La figure 55 présente un schéma d'explication du phénomène mis en jeu. Le modèle simulé qui correspond aux trois positions de la pointe est présenté dans la figure 56.



Figure 55 : Schéma explicatif des molécules de 4–NTP qui s'ajoutent au comportement de la pointe fonctionnalisée quand elle est mise en position entre les deux nanograins d'or.





Figure 56 : (a) Distribution de champ électrique au-dessus, entre et loin de deux nanograins en or (b) Simulation de la distribution de rapport de champ  $E_{loc}/E_0$  pour une excitation de 632.8 nm (les dimensions : 1<sup>er</sup> ellipse 70 nm-50 nm et 2<sup>eme</sup> ellipse 90 nm-50 nm) avec une distance de séparation de la pointe en or de 1 nm. Le champ électrique est suivant la polarisation p avec un angle d'incidence de 65<sup>0</sup>.

La figure 56 a présente la répartition de la norme du champ électrique sur la surface de l'échantillon d'or lorsque la pointe est placée au-dessus des deux nanograins avec une distance de séparation de 1 nm. La figure 56 b montre un facteur d'exaltation  $E_{loc}/E_0 = 20$  dans la position de 100 nm qui correspond à l'exaltation due à la pointe sur la surface de l'échantillon d'or (loin des nanograins), cependant, le pic au niveau de la position 400 nm  $E_{loc} / E_0 = 40$  correspond à l'exaltation entre les deux nanograins d'or couplés. Ce pic est encore plus intense lorsque la pointe est placée au-dessus de la surface des deux nanograins d'or pour atteindre  $E_{loc} / E_0 = 165$ . L'intensité de pic est alors exaltée de 8,25 fois. Nous remarquons également, le facteur d'exaltation sur la surface des deux nanograins d'or pour une position x de 363 nm qui est  $E_{loc} / E_0 = 32$  et pour une position *x* de 413 nm qui est  $E_{loc} / E_0 = 17$ . La pointe joue ici un rôle important puisqu'elle augmente encore le facteur d'exaltation au-dessus des nanograins. Nous notons que le facteur d'exaltation F-TERS sur la surface des deux nanograins de la figure 56 a (point chaud avec le pixel rouge) augmente de 8,15

fois par rapport à la pointe loin de deux nanograins (pixel bleu au bas de la carte). Par conséquent, nous rapportons le même rapport d'exaltation dans la simulation que dans l'expérience, lorsque la pointe est au-dessus des nanograins et quand elle est éloignée. L'image contient donc les points chauds intrinsèques de la surface granulaire ainsi que les points chauds induits par la pointe.

### 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié expérimentalement et théoriquement l'aspect photocatalytique de la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe fonctionnalisée F-TERS. Cette technique est basée sur la liaison des molécules de nitrophénol sur la surface de la pointe. L'excitation de système (pointe/molécules) avec une onde incidente permet d'activer la réaction photocatalytique entre la pointe et la surface étudiée. Durant l'expérience, nous avons trouvé que le 4-NTP s'est transformé en 4,4'-DMAB. Nous avons vérifié ces résultats par le spectre Raman qui a démontré des nouveaux modes apparaissant à la suite d'excitation de la pointe et correspondant à ces molécules. Nous avons validé nos hypothèses par une étude du rapport d'intensité en fonction du temps entre le 4- NTP/4,4'- DMAB. Grâce à la réaction photocatalytique et l'apparition de nouvelles molécules, nous avons localisé les électrons chauds à la surface des nanograins en or. L'analyse des cartographies de la surface étudiée a montré que les électrons chauds apparaissent aux mêmes endroits que l'exaltation F-TERS intense sur des sites spécifiques et qui varient selon la position du pic dans le spectre Raman. Un excellent accord est trouvé pour le facteur d'exaltation en simulation et en expérience. Cette technique développée au cours de cette thèse sera très efficace afin de bien localiser des autres molécules dans des sites actifs. Elle permet aussi de contrôler la surface chimique de l'échantillon et de localiser des autres nanomatériaux dans ces sites actifs pour des applications en biochimie ou en nanophotonique.

## **CHAPITRE 4**

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail de thèse, nous avons réussi à étudier les propriétés plasmoniques dans des structures métalliques et/ou pérovskites et de les caractériser par la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe TERS et F-TERS.

En particulier, l'étude de la résonance de ces nanostructures présente un domaine très actif de la recherche en nanosciences avec des nombreuses applications technologiques prometteuses. Il est souligné que la résonance de plasmon dans les nanoparticules est largement affectée par la permittivité qui est fondamentale pour la compréhension de ces résonances. L'approche de l'analyse de la résonance plasmonique dans les nanoparticules est développée. Les propriétés générales du spectre plasmonique et des modes des plasmons sont ensuite étudiées. De nombreux exemples numériques de modes des plasmons dans diverses nanostructures sont donnés et comparés (quand c'est possible) avec les données expérimentales disponibles.

Dans un premier lieu, nous avons étudié les plasmons de surface localisés LSPR sur différentes structures nanométriques métalliques : les nanotiges, les nanotriangles, les dimères noyau/coquille. Chacune de ces formes a montré un comportement différent de LSPR et une exaltation du champ électrique spécifique. À partir de cette étude, nous tirons les conclusions suivantes :

- La bande de LSPR est sensible au milieu ambiant et démontre un décalage vers les hautes longueurs d'onde quand l'indice de réfraction du milieu augmente.
- D'un point de vue matériau adéquat, malgré l'instabilité chimique de l'argent, il a présenté une exaltation de champ électromagnétique (facteur d'exaltation) plus élevé que l'or.
- ✓ Si nous varions la morphologie des nanoparticules et leurs compositions chimiques, par exemple les structures noyau en argent/coquille en or, les pics de la résonance de LSPR peuvent être accordés du visible au proche infrarouge et être appliqués dans plusieurs domaines.
- Nous avons présenté une modélisation capable de prédire le facteur d'accordabilité autour des nanostructures en dimère cœur-coquille chevauchants (noyaux en Ag et coquille en Au). La morphologie considérée permet de comprendre qualitativement et quantitativement le mode de résonance (i) des noyaux en Ag et coquilles en Au et (ii) des nanocoquilles en

Au creux. Nous avons trouvé que pour les coquilles ayant une interaction forte, de nouveaux modes apparaissent dans le diagramme de niveau d'énergie où les modes les plus bas de la coquille vont interagir avec le mode de niveau supérieur du noyau. Les nanocoquilles en or creux présentent ainsi une accordabilité 4 fois plus élevée qu'une structure Au/Ag. Toutefois, les nanocoquilles en Au creux sont considérés instables mécaniquement.

- ✓ Une analyse géométrique spécifique révèle que le diamètre total des nanoparticules a une influence beaucoup plus forte sur l'accordabilité de LSPR que l'épaisseur de la coquille ellemême contrairement à ce qui était rapporté en littérature. Avec des coquilles d'or épaisses étant très coûteux, nous proposons de nous concentrer sur des épaisseurs de coquille constantes dans la gamme de 10 nm.
- ✓ Le chevauchement noyau/coquille n'affecte pas seulement l'accordabilité, mais aussi le facteur d'exaltation maximal dont les deux diminuent pour une augmentation du chevauchement. En ce sens, la géométrie idéale pour une accordabilité élevée et une exaltation de champ électromagnétique maximale est un très petit chevauchement de nanosphères à peine adhérentes.
- ✓ Quand des polymères sont adsorbés à la surface de la nanoparticule métallique en or, un changement a été trouvé dans le spectre de LSPR. La nanoparticule métallique fonctionnalisée décrit une méthode quantitative efficace de détection. Ce principe est à la base de la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe fonctionnalisée F-TERS qui a été développé dans le chapitre 3.

En second lieu, nous avons étudié les plasmons de surface propagatifs SPPs sur des couches minces pérovskites et métalliques. Le modèle développé dans cette partie est basé sur la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe TERS. Diveres nanostructures ont été mises en évidence comme le titanate de plomb, le platine, l'or, le ferrite de bismuth et le titanate de baryum. D'autres nanostructures ont été élaborées en se référant à ce modèle ; comme le nitrure d'aluminium-gallium (AlGaNAs)<sup>144</sup>, des grains en or déposés sur l'oxyde indium-étain. Les principales déductions de cette étude sont citées comme suite :

✓ La spectroscopie Raman exaltée par effet de la pointe montre une haute sensibilité aux propriétés optiques de l'échantillon. Une meilleure exaltation du champ électromagnétique est trouvée sur les métaux que sur les pérovskites. En plus, l'augmentation de l'indice optique de l'échantillon fait décaler les plasmons de surface vers les hautes longueurs d'onde.

- ✓ La spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe montre une haute sensibilité de la distance entre la pointe et l'échantillon. Toute diminution de la distance améliore le facteur d'exaltation et fait décaler les plasmons de surface vers les hautes longueurs d'onde pour les métaux ainsi que pour les pérovskites.
- ✓ La spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe présente une technique efficace pour déterminer le changement structural de l'échantillon par la variation de la résonance de la pointe (signature de la pointe) sur la surface étudiée.
- ✓ La spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe présente une sensibilité remarquable à l'épaisseur de la couche mince de bismuth de ferrite déposée sur de l'or. Plus l'épaisseur de la couche mince décroît de 35 nm à 4 nm, plus le facteur d'exaltation s'améliore de 78% et la résonance des plasmons de surface se décale vers les faibles longueurs d'onde.
- ✓ Une étude de la variation de l'épaisseur des couches minces de bismuth de ferrite et de titanate de baryum a montré une localisation de l'exaltation de champ électromagnétique de la pointe à une épaisseur maximale de 80 nm.

Une fois les notions fondamentales de la spectroscopie Raman amplifiée par effet de pointe sont décrites et discutées, nous avons appliqué cette technique expérimentalement en utilisant des pointes en or fonctionnalisées. Il s'agit d'une technique plus avancée de TERS et est appelée F-TERS. Le processus de gravure chimique et de la fonctionnalisation de la pointe a été décrit en détail. Nous avons utilisé des molécules de 4-NTP pour la fonctionnalisation de la pointe en or. La surface granulaire en or élaborée a montré des réactions photocatalytiques qui sont amplifiées par les plasmons localisés à la surface de la pointe. Des molécules de 4,4' DMAB ont été trouvées comme produit de la réaction chimique à la surface. Nous avons trouvé un excellent accord entre l'exaltation du champ électromagnétique expérimental et simulé. Nous avons proposé que la géométrie (distribution des grains d'or sur la surface), là où se forment les électrons chauds, soit très importante à tenir en compte lors de cette étude. Cette technique est puissante dans le sens qu'elle permet de bien localiser la position l'exaltation du champ électromagnétique surface étudiée. Une application efficace de cette technique se présente surtout dans le domaine de la médecine ou aussi la biologie où le greffage des molécules spécifiques devient facile à localiser.

Nous avons proposé une approche de la spectroscopie hyper-Raman exaltée par effet de la pointe TEHRS (annexe 1). Cette nouvelle technique nécessite des études approfondies pour l'établir. Elle présente un domaine émergeant de la spectroscopie qui s'étend maintenant à la spectroscopie Raman à l'échelle nanométrique. Basée sur la diffusion hyper-Raman, cette technique est prometteuse pour des informations chimiques et structurelles supplémentaires avec une résolution spatiale inférieure à la limite de diffraction de la lumière. Nous démontrons l'importance de la pointe à faible rayon de l'apex. Nous avons proposé des matériaux optiquement non-linéaires pour promouvoir la génération de la seconde harmonique locale. Notre étude offre la possibilité de contrôler les expériences de la spectroscopie Raman non-linéaire qui présentent une configuration complexe pour les applications en nanophotonique. Notons que ces travaux sont intéressants car le développement de composantes ou des matériaux innovants passe par la mise au point de techniques de caractérisation optique adaptées à l'échelle nanométrique.

# ANNEXE 1 SPECTROSCOPIE HYPER-RAMAN EXALTÉE PAR EFFET DE POINTE

### 1. Introduction

La spectroscopie hyper-Raman exaltée par effet de pointe (TEHRS) présente un potentiel important dans l'étude des matériaux. Le potentiel de l'imagerie hyper-Raman résulte de son traitement complémentaire des règles de sélection qui permet dans une certaine mesure de détecter des modes vibratoires qui sont autrement restreints avec la spectroscopie infrarouge et Raman conventionnelle. Par la suite, des informations structurelles et chimiques supplémentaires provenant des matériaux non-centrosymétriques utilisés dans les dispositifs nanoélectroniques sont disponibles en TEHRS par rapport aux techniques TERS linéaires. Les résultats présentés dans cette annexe sont issus des études de Dab et al. <sup>127</sup>.

### 2. Théorie

### 2.1. Le principe et les paramètres de la simulation

Les systèmes laser possèdent un domaine d'application divers et vaste dans l'électronique moderne. Il existe plusieurs façons de générer un faisceau laser, mais tous ont une option en commun : la longueur d'onde qui est déterminée par l'émission stimulée et qui dépend généralement des paramètres des matériaux mis en évidence. Il est particulièrement difficile de trouver des lasers qui génèrent de courtes longueurs d'onde (par exemple, lumière ultraviolet). Avec des matériaux non-linéaires, il est possible de générer des harmoniques avec des fréquences multiples de la fréquence de la lumière laser. La lumière cohérente avec la moitié de la longueur d'onde du faisceau fondamental est générée ainsi avec des matériaux non-linéaires. Le modèle développé dans ce chapitre montre comment configurer la génération de deuxième harmonique comme simulation d'onde transitoire en utilisant les propriétés du matériau non-linéaire. Un rayon laser Nd: YAG ( $\lambda = 1,06 \mu m$ ) est focalisé entre une pointe en argent et un film de titanate de plomb (figure 1). Notre modèle utilise un système de coordonné 2D tout en supposant que le faisceau laser se propage dans la direction *x* et possède une intensité Gaussienne qui dépend de la direction *y* et que le champ électrique est polarisé hors plan dans la direction *z*. En se propageant, le faisceau laser se propage

comme une onde plane avec une section efficace d'intensité de forme Gaussienne. Au point focal, ce faisceau laser possède une largeur minimale,  $\omega_0$ . Dans le cas d'un faisceau Gaussien avec un rayon minimal de la tache focale qui est très petit par rapport à la longueur d'onde ( $\lambda < \omega_0$ ), la solution des équations de Maxwell dans le temps harmonique pour un modèle en 2D est exprimée selon les équations analytiques qui sont intégrées dans le modèle théorique. Commençons par les équations constitutives qui sont présentées dans équation (II.1.1) et équation (II.1.2) suivantes :

$$\overline{B} = \mu_r \mu_0 \overline{H} \tag{II.1.1}$$

$$\overline{\mathbf{D}} = \varepsilon_{\mathrm{r}} \varepsilon_{\mathrm{0}} \overline{\mathbf{E}} + \overline{\mathbf{D}_{\mathrm{r}}} \tag{II.1.2}$$

Avec  $\overline{D_r} = \chi \epsilon_0 (E_x^2, E_y^2, E_z^2)$  la composante non-linéaire de déplacement électrique,  $\chi$  est la susceptibilité non-linéaire, *E* le champ électrique dans la direction, *x*, *y* et *z*. *H* et *B* désignent le champ d'aimantation et le champ magnétique, respectivement. La permittivité relative adimensionnelle  $\epsilon_r$  et la perméabilité relative adimensionnelle  $\mu_r$  prennent leurs valeurs du matériau. Afin de résoudre les équations de la propagation non-linéaire de faisceau laser, on reformule les équations de Maxwell selon le potentiel vectoriel  $\overline{A}$  et le potentiel scalaire  $\Phi$ . Basé sur la loi de Gauss, l'équation (II.1.1) induit le potentiel vecteur magnétique et basé sur la loi de Faraday, l'équation (II.1.2) induit le potentiel électrique scalaire :

$$\overline{\mathbf{B}} = \nabla \overline{\mathbf{A}} \tag{II.1.3}$$

$$\overline{\mathbf{E}} = -\nabla\Phi - \frac{\partial\overline{\mathbf{A}}}{\partial\mathbf{t}} \tag{II.1.4}$$

La condition de jauge Lorentz du potentiel peut aussi être prise en considération et elle est définie comme suite :

$$\nabla \overline{A} + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0 \tag{II.1.5}$$

Cela produit comme résultat l'équation de l'onde totale électromagnétique du vecteur potentiel comme suite.

$$\nabla \mu_{\rm r}^{-1} \nabla \overline{A} + \mu_0 \sigma \frac{\partial \overline{A}}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left( \epsilon_{\rm r} \epsilon_0 \frac{\partial \overline{A}}{\partial t} - D_{\rm r} \right) = 0 \tag{II.1.6}$$

Avec  $\sigma$  (SI unit: S/m) est la conductivité électrique. L'impulsion laser est modelée dans le temps en utilisant une fonction enveloppe Gaussienne. Le champ électrique est défini comme suite :

$$E(x, y, z, t) = E_0(t) \sqrt{\frac{W_0}{W(x)}} e^{-\left(\frac{y}{W(x)}\right)^2} \cos\left(\omega t - kx + \eta(x) - \frac{ky^2}{2R(x)}\right) e_z$$
(II.1.7)

Avec

$$\omega(x) = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^2}$$
$$\eta(x) = \frac{1}{2} \operatorname{atan}\left(\frac{x}{x_0}\right)$$
$$R(x) = x \left(1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^2\right)$$

Avec  $\omega_0$  est la fréquence angulaire minimale,  $\omega$  est la fréquence angulaire, y est la coordonnée transversale dans le plan et k est le nombre d'onde. W représente le centre du faisceau laser. Le front d'onde du faisceau laser n'est pas planaire, il se propage par contre comme une onde sphérique avec un rayon R(x). Les expressions dans l'équation (II.1.7) sont utilisées comme des conditions aux limites initiale « input ». La matrice dans l'équation (II.1.8) présente les propriétés non-linéaires de la génération de la seconde harmonique  $P(2\omega)$  dans le matériau avec d est le coefficient non-linéaire qui est un tenseur de troisième ordre et prend sa valeur du titanate de plomb.

$$\begin{pmatrix} P_{x} \\ P_{y} \\ P_{z} \end{pmatrix}$$
(II.1.8)  
$$= \varepsilon_{0} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{131} & -d_{122} \\ -d_{122} & d_{122} & 0 & d_{131} & 0 & 0 \\ -d_{131} & d_{131} & d_{133} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_{x}^{2} \\ E_{y}^{2} \\ E_{z}^{2} \\ 2E_{z}E_{y} \\ 2E_{z}E_{x} \\ 2E_{x}E_{y} \end{bmatrix}$$

Toutes les variations temporelles se produisent sous forme des signaux sinusoïdaux. La transformé de Fourrier dans le temps et la fréquence de l'impulsion est alors exprimée comme suite :

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int E_0(2\omega) e^{i2\omega t} d\omega$$
(II.1.9)

$$E(2\omega) = \int E_0(t) e^{-i2\omega t} dt \qquad (II.1.10)$$

avec E(t) et  $E(2\omega)$  représentent l'évolution temporelle et la fréquence du champ électrique de l'impulsion, respectivement.

### 2.2. Le système étudié par TEHRS



Figure 1 : Schéma montrant un système de pointe en argent de rayon *r*=3 nm au-dessus d'une couche mince de titanate du plomb déposée sur du platine.

### 3. Efficacité de la pointe en argent

De plus que l'argent donne une meilleure exaltation du champ électrique sur des nanostructures par rapport à l'or comme nous avons démontré dans la partie A du chapitre 2, il présente une autre option de la résonance des plasmons de surface dans le spectre visible inférieur à 600 nm et aussi inférieur à celle de l'or. Cette valeur favorise dans notre étude l'efficacité de l'expérience puisque nous attendons que la fréquence de second ordre soit la moitié de la longueur d'onde d'excitation

(1064 nm), soit 532 nm où les plasmons de surface localisés sur la pointe en argent sont plus actifs. La résonance de plasmon de surface dépend non seulement du matériau mais bien évidemment du rayon de la pointe utilisée. De ce fait, nous optimisons en premier lieu le rayon de la pointe afin de satisfaire deux conditions primordiales :

1) le rayon de la pointe doit correspondre à la résonance des plasmons de surface de l'argent.

2) le rayon de la pointe ne doit pas être endommagé ou oxydé avec le laser femtoseconde.



Figure 2: (a) La section efficace de la diffusion de la pointe normalisée en fonction de la longueur d'onde pour différents rayons de la pointe. (b) Exaltation du champ électrique de la pointe en argent.

À partir de la figure 2 a qui présente la section efficace de la diffusion de la pointe en fonction de la longueur d'onde pour des différents rayons de la pointe : 20 nm, 10 nm, 5 nm, 3 nm, nous remarquons que plus le rayon de la pointe décroît plus il y a un décalage vers les hautes longueurs d'onde de 32 nm pour un rayon de 10 nm et 20 nm vers un rayon de 5 nm et un décalage de 41 nm d'un rayon de 5 nm vers 3 nm. Nous trouvons ainsi que le maximum de la résonance des plasmons de surface pour des rayons de 20 nm et 10 nm est 471 nm, alors qu'il est égal à 504 nm pour un rayon de 5 nm et à 545 nm pour un rayon de 3 nm. Ce décalage vers les hautes longueurs d'onde de maximum de plasmon de surface est dû au changement de la fonction diélectrique de milieu ambiant pour les pointes de rayon supérieur à 10 nm alors que pour les rayons inférieurs à 5 nm, les propriétés intrinsèques des nanoparticules en argent seront prépondérantes et affectent notablement la résonance des plasmons de surface à proximité de l'apex de la pointe. D'autres

auteurs ont attribué le décalage de maximum de pic de la résonance des plasmons de surface aux modes dipolaires et quadripolaires des plasmons de surface<sup>211–213</sup>. Néanmoins, S. Kawata a expliqué le mode d'oscillation des plasmons de surface au comportement singulier du champ retardé ou aussi connu sous l'effet paratonnerre et à l'excitation des modes locaux des plasmons de surface à l'apex de la pointe<sup>214</sup>. À partir de ces constatations, les pointes ayant un rayon inférieur à 5 nm sont les plus convenables pour une expérience en TEHRS puisqu'ils produisent une résonance des plasmons de surface aux alentours de 532 nm qui correspond à la longueur d'onde attendue pour l'excitation des plasmons de l'argent au second ordre. La figure 2 b présente l'intensité des plasmons polariton de surface au bout de la pointe est faible, plus le confinement des plasmons de surface est élevé ce qui produit un champ intense à la surface de la pointe. Les pointes de faible rayon sont aussi bénéfiques puisqu'elles produisent une haute résolution spatiale avec une précision nanométrique. Ce comportement est consistent avec la littérature où ils ont confirmé l'effet de la taille de la nanoantenne sur l'exaltation du champ électrique<sup>180,215</sup>.

La polarisation constitue un facteur majeur influant sur l'intensité des plasmons polariton de surface. La figure.3 illustre une simulation sur l'axe de la pointe pour 60 fs. Nous reportons une amplification maximale des LSPR pour 30° et 150° alors que pour 0° et 180° l'amplification des LSPR est nulle. L'oscillation du dipôle non-linéaire se produit alors le long de l'axe longitudinal de la pointe à cause de la réduction de la symétrie.



Figure 3 : Réduction de l'axe de symétrie de la pointe pour 60 fs et pour un rayon de la pointe en argent de 3 nm et une puissance d'excitation de 20 kW.

### 4. Optimisation de la puissance du laser

Dans des conditions expérimentales, une densité de champ élevée peut invoquer des réponses nonlinéaires et des mécanismes de dissipation non radiatifs supplémentaires par exemple : les électrons chauds ou des transitions de phase du matériau de la pointe (par exemple recristallisation ou fusion). Par conséquent, nous avons effectué une simulation sur l'effet de la puissance du laser sur l'émission de l'apex de pointe d'argent. Nous modifions la puissance du laser entre 10 kW et 120 kW tels que représenté dans la figure 4 afin de voir le comportement de cette puissance sur une couche mince de titanate de plomb sans la pointe en argent et avec la pointe en argent pour une distance de séparation de 1 nm. Nous remarquons que les deux courbes varient d'une façon quadratique et que la pointe produit un effet d'exaltation supplémentation par rapport à la couche mince seulement. Nous limitons dans ce qui suit la puissance de laser à 20 kW seulement pour la prévention de la pointe et aussi de l'échantillon. Nous étudions ainsi l'exaltation du champ électrique en fonction de fréquence sur la couche mince de titanate de plomb. Le PbTiO<sub>3</sub> reste ferroélectrique quand les effets thermiques sont négligés. Nous avons observé à partir de la figure 5 que le doublement de fréquence de PbTiO<sub>3</sub> se produit à une longueur d'onde de 532 nm.

### 5. La dissipation de la pointe

Après une optimisation des paramètres de la pointe comme rayon et polarisation par rapport au laser femtoseconde ainsi que la puissance laser à utiliser, nous étudions l'efficacité d'une expérience en TEHRS. Pour ce faire, une compréhension de l'interaction des plasmons de surface confinés au bout de la pointe avec la couche mince de titanate de plomb et l'exaltation du champ électrique sont nécessaires. Des études ont été rapportées sur l'étude de ce couplage entre les plasmons polariton de surface et la pointe en utilisant un laser femtoseconde. L'énergie dissipée dans ce cas a été mise en évidence et l'efficacité de l'expérience a été quantifiée et prédite. Nous étudions ainsi la densité de dissipation de la puissance totale de la pointe en argent en fonction de la distance entre la pointe et la surface de PbTiO<sub>3</sub>.

Afin d'évaluer quantitativement l'énergie dissipée par le plasmon polariton de surface sur la pointe d'argent métallique, nous avons effectué une intégration de la densité de puissance le long de l'apex de la pointe ayant un rayon de 3 nm dans le plan *xy*.


Figure 4 : Variation de l'exaltation de l'intensité de la génération de la seconde harmonique de la pointe en fonction de la puissance d'excitation pour une couche de titanate de plomb sans l'intervention de la pointe et avec la pointe (1 nm distance de séparation entre la pointe et la surface de la couche mince)



Figure 5 : La variation du champ électrique sur la composante z en fonction de la fréquence sur la couche mince de titanate de plomb. Cette courbe montre que la fréquence d'émission de titanate de plomb est égale au double de la fréquence d'excitation.

La densité de dissipation de puissance totale est présentée dans la fonction Q (r, t) de la source d'énergie provenant de la dissipation de la lumière de la pointe d'argent avec une distance de séparation r de la couche mince de PbTiO<sub>3</sub> et pour un temps t. Elle est présentée selon l'équation suivante :

$$Q(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \int \mathbf{j}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) d\mathbf{V} + \int \mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) d\mathbf{S}$$
(V.1)

où j(r,t) est la densité de courant, E(r,t) et H(r,t) sont le champ électrique et magnétique, respectivement, simulés à partir des équations de Maxwell. V est le volume de calcul de la pointe et S est la surface fermée de V. La densité de dissipation de puissance totale de la pointe devient significative dans le régime de la résonance des plasmons de surface de pointe, soit pour une longueur d'onde de 532 nm. Selon notre simulation présentée dans la figure 6 qui montre la distribution spatiale de la densité de dissipation de puissance totale pour un délai temporel de 60 fs, nous remarquons qu'il y a une perte substantielle de l'énergie de plasmon polariton de surface pour de faibles distances de l'ordre de 1 nm entre la pointe et la surface de PbTiO<sub>3</sub>. Nous varions après la distance entre la pointe et la surface de la couche mince afin de comprendre le comportement et l'efficacité de la pointe. La figure 6 b montre la densité de dissipation de puissance totale en fonction de la distance de séparation entre la pointe et la surface de PbTiO<sub>3</sub> variant entre 1 nm et 10 nm. Cette densité de dissipation de puissance totale diminue pour un délai de 60 fs. Quand la pointe est très proche de la surface de l'échantillon entre 1 nm et 4 nm, il s'agit d'un régime de couplage fort où l'intensité de second ordre est très importante comme présentée dans la figure 6 c. Dans ce régime, les plasmons de surface de la pointe sont très confinés à l'apex de la pointe favorisant l'exaltation de champs électrique. Quand la distance est faible, la densité de dissipation de puissance totale de la pointe diminue de facon monotone. En effet, plus les plasmons polariton de surface de la pointe sont confiné sur le métal, l'argent dans cette étude, plus l'atténuation est importante<sup>216,217</sup>. Au-delà de 4 nm de distance, il s'agit d'un second régime où le couplage entre la pointe et surface de l'échantillon est faible. Cela produit une diminution de la densité totale de la dissipation de la pointe mais de façon non remarquable jusqu'à se saturer à une valeur proche de 11 W/m<sup>3</sup>. Des approches similaires ont été rapportées en utilisant l'or comme matériau de nanoparticule<sup>216,218</sup>.

Pour conclure, l'atténuation et le confinement des plasmons polariton de surface dépendent de deux effets fondamentales (i) le changement de la géométrie c'est-à-dire la distance de séparation de la

pointe et l'échantillon et (ii) la variation du délai temporelle. Dans ces deux cas un bon matériau de la pointe est indispensable afin d'obtenir une limitation des pertes.



Figure 6 : (a) À gauche la distribution de la densité de dissipation de la puissance totale de la pointe pour une distance de 1 nm entre la pointe en argent et la surface de la couche mince de titanate de plomb (25 nm d'épaisseur) déposée sur de platine. À droite l'intensité de second ordre de la pointe pour une distance de 1 nm de la surface de titanate de plomb. (b) La densité de la dissipation de la puissance totale en fonction de la distance pointe-PbTiO<sub>3</sub> (entre 1 nm et 10 nm) montrant deux régimes : un régime de couplage fort (entre 1 nm et 4 nm) et un régime de couplage faible (entre 4 nm et 10 nm) (idem pour. c.) (c) L'intensité de second ordre en fonction de la distance entre la pointe-PbTiO<sub>3</sub> (entre 1 nm et 10 nm).

## 6. Conclusion

La spectroscopie hyper-Raman exaltée par effet de pointe (TEHRS) présente un domaine avancé de la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe. Basée sur la diffusion hyper-Raman, cette

technique permet d'ajouter d'autres informations chimiques et structurales de l'échantillon étudié. Ces informations et le nouveau spectre vibrationnel sont restreints avec la spectroscopie TERS normale et aussi la spectroscopie infrarouge. TEHRS est considéré ainsi comme une spectroscopie complémentaire et intéressante à mettre en évidence. Dans cette annexe, nous nous sommes concentrés sur l'aspect théorique de cette technique afin d'optimiser la pointe métallique, une composante indispensable dans cette technique, et son efficacité pour produire une expérience complexe de spectroscopie hyper-Raman exaltée par effet de pointe. Nous notons que pour produire l'effet de l'hyper-Raman et l'émission de deux photons qui est un processus non-linéaire, un laser femtoseconde de délai de 60 fs et de longueur d'onde de 1064 nm a été utilisé. Cette étude ne vise pas à produire une résolution temporelle comme a été rapporté dans certaines études du CARS, par contre d'avoir une résolution et précision spatiale de quelques nanomètres d'où l'étude de la pointe en particulier. Les points suivants montrent les conclusions majeures de cette étude :

- L'optimisation du rayon de la pointe pour une étude non linéaire a montré que pour des rayons inférieurs à 5 nm, la résonance de plasmon de surface est 532 nm et est le demi de la longueur d'onde d'excitation. Cela favorise la résonance de la pointe et l'exaltation du champ électrique.
- L'étude de la polarisation de la pointe montre que l'oscillation du dipôle non-linéaire se produit le long de l'axe longitudinal de la pointe à cause de la réduction de la symétrie.
- Une limite de la puissance d'excitation concrète de 20 kW parait suffisante pour ne pas endommager et oxyder la pointe en argent. Cette puissance permet d'avoir une émission sur la couche de titanate de plomb pour une fréquence de 2ω<sub>0</sub> – ω<sub>vib</sub> où ω<sub>0</sub> est la fréquence d'excitation et ω<sub>vib</sub> la fréquence d'émission.
- L'efficacité de la pointe en argent a été mise en évidence par une étude de la densité de dissipation de la puissance totale à la surface de la pointe. Nous distinguons ainsi deux régimes. Pour des faibles distances entre la pointe et la surface de titanate de plomb, entre 1 nm et 4 nm, il s'agit d'un régime de couplage fort où le confinement et la dissipation de la pointe sont importants. Par contre, pour les distances au-delà de 4 nm, il s'agit d'un régime de couplage faible où l'exaltation du champ diminue avec la diminution de la distance et la dissipation devient très faible et diminue de façon lente.

## RÉFÉRENCES

- 1. S. Nie and S R. Emory. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science (80-. ).* **275,** 1102–1106 (1997).
- 2. M. Moskovits. Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief retrospective. J. Raman Spectrosc. 36, 485–496 (2005).
- 3. J. Jiang, K. Bosnick, M. M. and L. B. Single Molecule Raman Spectroscopy at the Junctions of Large Ag Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **107**, 9964–9972 (2003).
- 4. L. Brus. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1742–1749 (1997).
- 5. S. Kuhn, U. Hakanson, L. R. and V. S. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 1–4 (2006).
- 6. H. Atwater and A. Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nat. Mater.* 9, 205–213 (2010).
- 7. P.K. Jain, X. Huang, I. H. E. S. and A. A. E. S. Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1578–1586 (2008).
- 8. E.H. Synge. A suggested method for extending the microscopic resolution into the ultramicroscopic region. *Philos. Mag.* **6**, 356–362 (1928).
- 9. E.H. Synge. An application of piezo-electricity to microscopy. *Philos. Mag.* **13**, 297–300 (1932).
- 10. E. A. Ash and G. Nicholls. Super-resolution Aperture Scanning Microscope. *Nature* 237, 510–2 (1972).
- D.W. Pohl. Scanning Near-field Optical Microscopy (SNOM). Adv. Opt. Electron Microsc. 12, 243–312 (1991).
- 12. D. W. Pohl, W. Denk, and M. L. Optical stethoscopy: Image recording with resolution  $\lambda/20$ . *Appl. Phys. Lett.* **44**, 651 (1984).
- 13. A. Lewis, M. Isaacson, A. Harootunian, A. M. Development of a 500 Å spatial resolution light microscope: I. light is efficiently transmitted through  $\lambda/16$  diameter apertures. *Ultramicroscopy* **13**, 227–231 (1984).
- 14. E. Betzig, A. Lewis, A. Harootunian, A. I. and M. K. Near Field Scanning Optical Microscopy (NSOM). *Biophysical* **49**, 269–279 (1986).

- 15. A. Harootunian, E. Betzig, M. I. and A. L. Super-resolution fluorescence near-field scanning optical microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **49**, 674 (1986).
- 16. E. Hecht. Optics. Optics. San Francisco. Addison Wesley. (2017).
- 17. E.H. Synge. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultramicroscopic region. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **6**, 356–362 (1928).
- 18. R. Bachelot, P. G. and A. C. B. Reflection-mode scanning near-field optical microscopy using an apertureless metallic tip. *Appl. Opt.* **36**, 2160–70 (1997).
- 19. F. Zenhausern, M. P. O. and H. K. W. Apertureless near-field optical microscope. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1623–1625 (1994).
- 20. C.V. Raman. A new radiation. Indian J. Phys. 2, 387–398 (1928).
- 21. J.W. Verhoeven. Glossary of terms used in photochemistry. Sci. J. IUPAC 68, (2009).
- 22. D. Maystre. Survey of Surface Plasmon Polariton History. (Springer, 2012).
- 23. K.R. Vinnakota and D.A. Genov. Terahertz optoelectronics with surface plasmon polariton diode. *Sci. Rep.* **4**, 4899 (2014).
- 24. W.A. Nail and N. Mermin. Solid State Physics. (1976).
- 25. D.L. Mills. STM-induced enhancement of dynamic dipole moments on crystal surfaces: Theory of the lateral resolution. *Phys. Rev. B* **65**, 205420 (2002).
- 26. W. Dickson, S. Takahashi, D. mchugh, R. Atkinson, R. pollard and A. V. Z. Near-field second-harmonic imaging of magnetic domains. *J. Appl. Phys.* **97**, 33505 (2005).
- 27. I.I. Smolyaninov, A.V. Zayats, A. Gungor and & C.C. Davis. Single-photon tunneling via localized surface plasmons. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 187402 (2002).
- 28. P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li & and M.I. Stockman. Plasmon hybridization in nanoparticle dimers. *Nano Lett.* **4**, 899–903 (2004).
- 29. G.V. Hartland. Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures. *Chem. Rev.* **111**, 3858–3887 (2011).
- R.L. Lakowicz. Plasmonics in Biology and Plasmon-Controlled Fluorescence. *Plasmonics* 1, 5–33 (2009).
- D.Sarid. Long-Range Surface-Plasma Waves on Very Thin Metal Films. *Phys. Rev. Lett.* 47, 1927–1930 (1981).

- 32. G.I Stegeman and J.J. Burke. Burke Surface polariton like waves guided by thin lossy films. *Opt. Lett.* **8**, 383 (1983).
- 33. M. Fleischmann, P.J. Hendra, A. J. M. Raman spectra of pyridine adsorbed a silver electrode. *Chemical Physics Letters* **26**, 163–166 (1974).
- 34. D.L. Jeanmaire and R.P. Van Duyne. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **84**, 1–20 (1977).
- 35. M.G. Albrecht and J.A Creighton. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5215–5217 (1977).
- 36. M.Moskovits, K. M. A reinvestigation of the Raman spectrum of water. J. Chem. Phys. 69, 2306–2311 (1978).
- 37. J. Billmann, G.Kovacs, A. O. Enhanced Raman effect from cyanide adsorbed on a silver electrode. *Surf. Sci.* **92**, 153–173 (1980).
- 38. S. Corni and J. Tomasi. Theoretical evaluation of Raman spectra and enhancement factors for a molecule adsorbed on a complex-shaped metal particle. *Chem. Phys. Lett.* **342**, 135–140 (2001).
- 39. H. Xu, J. Aizpurua, M. K. and P. A. Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering. *Phys. Rev. E Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **62**, 4318–4324 (2000).
- 40. B. Pettinger, U. W. and H. W. Surface plasmon enhanced Raman scattering frequency and angular resonance of Raman scattered light from pyridine on Au, Ag and Cu electrodes. *Surf. Sci.* **101**, 409–416 (1980).
- 41. D.A. Weitz, S. G. and T. J. G. Excitation spectra of surface-enhanced Raman scattering on silver-island films. *Opt. Lett.* **7**, 168–170 (1982).
- 42. A. Otto. The 'chemical' (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering. J. *Raman Spectrosc.* **36**, 497–509 (2005).
- 43. A. Otto, I.Mrozek, H. G. and W. A. Surface-enhanced Raman scattering. *Phys. Condens. Matter* **4**, 1143–1212 (1992).
- 44. A. Campion and P. Kambhampati. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Chem. Soc. Rev.* **27**, 241–250 (1998).
- 45. E.C. Le Ru and P.G. Etchegoin. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and Related Plasmonic Effects. Elsevier* (2009).

- 46. M. A. Khiavi, B. R. Wood, P. H. Talemi, A. Downes, D. M. and A. M. Exploring the origin of tip-enhanced Raman scattering; Preparation of efficient TERS probes with high yield. *J. Raman Spectrosc.* **43**, 173–180 (2012).
- 47. J.M. Sweet. Benjamin Franklin's Purse. R. Soc. J. Hist. Sci. 9, (1952).
- 48. B.S. Yeo, J. Stadler, T. Shmid, R. Z. and W. Z. Tip-enhanced Raman Spectroscopy: Its status, challenges and future directions. *Chem. Phys. Lett.* **472**, 1–13 (2009).
- 49. B. R. Picardi and B. Pettinger. Preparation of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy and light emission by electrochemical etching. *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 837–841 (2004).
- 50. O.E. Husser, D. H. C. and A. J. B. Hight resolution deposition and etching of metals with a scanning electrochemical microscope. *Am. Vac. Soc.* **6**, 1873–1876 (1988).
- 51. N. Kumar, A. R. and D. R. Accurate measurement of enhancement factor in tip-enhanced Raman spectroscopy through elimination of far-field artefacts. *Appl. Phys. Lett.* **104**, (2014).
- 52. S. Berweger, J.M. Atkin, R. L. O. and M. B. R. Adiabatic tip-plasmon focusing for nano-Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 3427–3432 (2010).
- 53. J. Stadler, T. S. and R. Z. Nanoscale chemical imaging using top-illumination tip-enhanced Raman spectroscopy. *Nano Lett.* **10**, 4514–4520 (2010).
- 54. R.M. Stöckle, Y.D. Suh, V. D. and R. Z. Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **318**, 131–136 (2000).
- 55. N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. S. and S. K. Metallized tip amplification of near-field Raman scattering. *Opt. Commun.* **183**, 333–336 (2000).
- 56. M.S. Aderson. Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3130–3132 (2000).
- 57. L.K. Andrew Chan and S. G. Kazarian. Finding a needle in a chemical haystack: tipenhanced Raman scattering for studying carbon nanotubes mixtures. *Nanotechnology* **21**, 445704 (2010).
- 58. T. Schmid, A. Messmer, B.S.Yeo, W. Z. and R. Z. Towards chemical analysis of nanostructures in biofilms II: Tip-enhanced Raman spectroscopy of alginates. *Anal. Bioanal. Chem.* **391**, 1907–1916 (2008).
- 59. P. Verma, T. Ichimura, Y. I. and S. K. Nanoanalysis of crystalline properties of GaN thin film using tip-enhanced Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 6–8 (2007).

- 60. T. Yano, P. Verma, Y. Saito, T. I. and S. K. Pressure-assisted tip-enhanced Raman imaging at a resolution of a few nanometres. *Nat. Photonics* **3**, 473–477 (2009).
- 61. C. Georgi and A. Hartschuh. Tip-enhanced Raman spectroscopic imaging of localized defects in carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 1–4 (2010).
- 62. B.R. Wood, E, Bailo, M. A. Khiavi, L. Tilley, S. Deed, T. Deckert-Gaudig, D. M. and V. D. Tip-enhanced Raman scattering (TERS) from hemozoin crystals within a sectioned erythrocyte. *Nano Lett.* **11**, 1868–1873 (2011).
- 63. T. Suzuki, T. Ltoh, S. Vantazin, S. Minami, Y. Kutsuma, K. Ashida, T. Kaneko, Y. Murisawa, T. M. and Y. O. Tip-enhanced Raman spectroscopic measurement of stress change in the local domain of epitaxial graphene on the carbon face of 4H-SiC(000–1). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 20236–20240 (2014).
- 64. Y. Saito, M. Motohashi, N. Hayazawa, M. I. and S. K. Nanoscale characterization of strained silicon by tip-enhanced Raman spectroscope in reflection mode. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 2004–2007 (2006).
- 65. Q. Nguyen, R. O. and J. S. Contrast enhancement on crystalline silicon in polarized reflection mode tip-enhanced Raman spectroscopy. *Opt. Commun.* **274**, 231–235 (2007).
- 66. N. Lee, R. D. Hartschuh, D. Mehtani, A. Kisliuk, J. F. Maguire, M. Green, M. D. Foster Sokolov, and A. P. High contrast scanning nano-Raman spectroscopy of silicon. *J. Raman Spectrosc.* **38**, 789–796 (2007).
- 67. R. Zhang, Y. Zhang, Z.C. Dong, S. Jiang, C. Zhang, L.G. Chen, L. Zhang, Y. Liao, J. Aizpurua, Y. Luo, J. L. Y. and J. G. H. Chemical mapping of a single molecule by plasmonenhanced Raman scattering. *Nature* **498**, 82–6 (2013).
- 68. J. Stadler, T. Schmid, L. Opilik, P. Kuhn, P.S. Dittrich, and R. Z. Tip-enhanced Raman spectroscopic imaging of patterned thiol monolayers. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2**, 509–515 (2011).
- 69. J. Stadler T. Schmid and R. Zenobi. Nanoscale chemical imaging of single-layer graphene. *ACS Nano* **5**, 8442–8448 (2011).
- 70. J. Steidtner and B. Pettinger. Tip-enhanced Raman spectroscopy and microscopy on single dye molecules with 15 nm resolution. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 1–4 (2008).
- 71. L.E. Hennemann, A. J. M. and D. Z. Surface- and tip-enhanced Raman spectroscopy of DNA. *Spectroscopy* **24**, 119–124 (2010).
- 72. J. Steidtner and B. Pettinger. High-resolution microscope for tip-enhanced optical processes in ultrahigh vacuum. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, (2007).

- 73. X. Wang, D. Zhang, K. Braun, E. Hans Joachim, C. J. B. and J. M. A. High-Resolution spectroScopic mapping of the chemical contrast from nanometer domains in P3HT:PCBM organic blend films for Solar-Cell applications by. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 492–499 (2010).
- 74. W. Zhang, B.S. Yeo, T. S. and R. Z. Single molecule tip-enhanced Raman spectroscopy with silver tips. *J. Phys. Chem. C* **111**, 1733–1738 (2007).
- 75. A. Tarun, N. H. and S. K. Tip-Enhanced Raman spectroscopy for nanoscale strain characterization. *Anal. Bioanal. Chem.* **394**, 1775–1785 (2009).
- 76. M. Chaigneau, G. P. and R. O. Tip enhanced Raman spectroscopy evidence for amorphous carbon contamination on gold surfaces. *Surf. Sci.* **604**, 701–705 (2010).
- 77. R.M. Roth, N.C. Panoiu, Adams, M. M Adams, R. M. Osgood, C. C. N. and M. B. R. Resonant-plasmon field enhancement from asymmetrically illuminated conical metallic-probe tips. *Opt. Express* **14**, 2921–2931 (2006).
- 78. B. Pettinger, K.F. Domke, D. Zhang, G. P. and R. S. Tip-enhanced Raman scattering: Influence of the tip-surface geometry on optical resonance and enhancement. *Surf. Sci.* **603**, 1335–1341 (2009).
- 79. B. Pettinger, G. Picardi, R. S. and G. E. Surface-enhanced and STM-tip-enhanced Raman spectroscopy at metal surfaces. *Single Mol.* **3**, 285–294 (2002).
- 80. N. Kazemi-Zanjani, S. Vedraine and F. Lagugné-Labarthet. Localized enhancement of electric field in tip-enhanced Raman spectroscopy using radially and linearly polarized light. *Opt. Express* **21**, 25271–6 (2013).
- 81. L. Novotny, R. X. B. and X. S. X. Theory of Nanometric Optical Tweezers. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 645–648 (1997).
- 82. L. Novotny, E. J. sanchez and X. S. X. Near-field optical imaging using metal tips illuminated by higher-order Hermite-Gaussian beams. *Ultramicroscopy* **71**, 21–29 (1998).
- 83. L.T. Nieman, G. M. K. and R. E. M. An apertureless near-field scanning optical microscope and its application to surface-enhanced Raman spectroscopy and multiphoton fluorescence imaging. *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1691–1699 (2001).
- 84. C.C. Neacsu, J. Dreyer, N. B. and M. B. R. Scanning-probe Raman spectroscopy with singlemolecule sensitivity. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, 1–4 (2007).
- 85. B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi, R. S. and G. E. Nanoscale probing of adsorbed species by tip-enhanced Raman spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 096101–1 (2004).

- 86. D. Mehtani, N.Lee, R.D. Hartschuh, A. Kisliuk, M.D. Foster, A. P. S. and J. F. M. Nano-Raman spectroscopy with side-illumination optics. *J. Raman Spectrosc.* **36**, 1068–1075 (2005).
- 87. C. Awada, J. Plathier, C. Dab, F.Charra, L. D. and A. R. High resolution scanning near field mapping of enhancement on microscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 9405–9411 (2016).
- 88. C. Dab, C. Awada, A. M. and A. R. Near-field chemical mapping of gold nanostructures using a functionalized scanning probe. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 31063–31071 (2017).
- 89. J.J. Lingane. Standard potentials of half-reactions involving + 1 and + 3 gold in chloride medium: Equilibrium constant of the reaction AuCl4- + 2Au + 2Cl = 3AuCl2-. J. *Electroanal. Chem.* **4**, 332–342 (1962).
- Y. Fang, Y. Li, H. X. and M. S. Ascertaining p, p'-dimercaptoazobenzene produced from paminothiophenol by selective catalytic coupling reaction on silver nanoparticles. *Langmuir* 26, 7737–7746 (2010).
- 91. B. Dong, Y. Fang, X. Chen, H. X. and M. S. Surface Catalysis Reaction of 4-Nitrobenzenethiol Dimerizing to p,p'-Dimercaptoazobenzene on Au , Ag , and Cu Films. *Langmuir* 27, 10677–10682 (2011).
- 92. B. Dong. Y. Fang, L. Xia, H. X. and M. S. Is 4-nitrobenzenethiol converted to p,p'dimercaptoazobenzene or 4-aminothiophenol by surface photochemistry reaction? *J. Raman Spectrosc.* **42**, 1205–1206 (2011).
- 93. M. Osawa, N. Matsuda, K. Y. and I. U. Charge transfer resonance Raman process in surfaceenhanced Raman scattering from p-aminothiophenol adsorbed on silver: Herzberg-Teller contribution. *J. Phys. Chem* **98**, 12702–12707 (1994).
- 94. D. Wu, X.M. Liu, Y.F. Huang, B. Ren, X. X. and Z. Q. T. Surface catalytic coupling reaction of p-mercaptoaniline linking to silver nanostructures responsible for abnormal SERS enhancement: A DFT study. *J. Phys. Chem. C* **113**, 18212–18222 (2009).
- 95. W. Xie, B. Walkenfort, S. S. Label-free SERS monitoring of chemical reactions catalyzed by small gold nanoparticles using 3D plasmonic superstructures. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 1657–1660 (2013).
- E. Cortés, W. Xie, J. Cambiasso, A.S. Jermyn, R. Sundararaman, P. Narang, S. S. and S. A. M. Plasmonic hot electron transport drives nano-localized chemistry. *Nat. Commun.* 8, 14880 (2017).
- 97. M. Sun, Z. Zhang, H. Z. and H. X. In-situ plasmon-driven chemical reactions revealed by high vacuum tip-enhanced Raman spectroscopy. *Sci. Rep.* **2**, 647 (2012).

- 98. H. Wang, T. Liu, Y. Huang, Y. Fang, R. Liu, S. Wang, W. Wen, M. S. Plasmon-driven surface catalysis in hybridized plasmonic gap modes. *Sci. Rep.* **4**, 7087 (2014).
- 99. N. Kumar, B. Stephanidis, R. Zenobi, A. J. W. and D. R. Nanoscale mapping of catalytic activity using tip-enhanced Raman spectroscopy. *Nanoscale* **7**, 7133–7137 (2015).
- P. Xu, L. Kang, N.H. Mack, K.S. Schanze, X. Han, H. L. W. Mechanistic understanding of surface plasmon assisted catalysis on a single particle: cyclic redox of 4-aminothiophenol. *Sci. Rep.* 3, 1–6 (2013).
- 101. R.W. Boyd. Nonlinear Optics. (1992).
- 102. S. Alam. Lasers Without Inversion and Electromagnetically Induced Transparency. (1999).
- 103. P.A. Franken, A. E. Hill, C. W. P. and G. W. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118–119 (1961).
- 104. J. Ferry. Maria Goeppert Mayer: Physicist (Women in Science). (Chelsea House Pub, 2003).
- C.C. Neacsu, G. A. R. and M. B. R. Second-harmonic generation from nanoscopic metal tips: Symmetry selection rules for single asymmetric nanostructures. *Phys. Rev. B -Condens. Matter Mater. Phys.* 71, 1–4 (2005).
- 106. Y.R. Shen. A few selected applications of surface nonlinear optical spectroscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **93,** 12104–11 (1996).
- 107. R.W. Terhune, P. D. M. and M. S. Measurements of nonlinear light scattering. *Phys. Rev. Lett.* **14**, 681–684 (1965).
- 108. S. Kielich. Optical harmonic generation and laser light frequency Mixing processes in nonlinear media. *Opto-electronics* **2**, 125–151 (1970).
- 109. B.Ya. Balagurov, V. G. V. Critical hyper-Raman scattering in ferroelectrics. *Solid State Commun.* **26**, 571–574 (1978).
- 110. M. Gu and J.M. Rondinelli. Role of orbital filling on nonlinear ionic Raman scattering in perovskite titanates. *Phys. Rev. B* **95**, 1–11 (2017).
- 111. P.F. Brevet. Surface Second Harmonic Generation. (1997).
- 112. W. Demtröder. Laser Spectroscopy 2 : Experimental techniques. (2015).
- 113. X. Y. Li, Q. J. Huang, V. I. Petrov, Y. T. Xie, Q. Luo, X. Y. and Y. J. Y. Surface-enhanced hyper-Raman and surface-enhanced Raman scattering from molecules adsorbed on nanoparticles-on-smooth-electrode (NOSE) substrate I. Pyridine, pyrazine and benzene. *J. Raman Spectrosc.* **36**, 555–573 (2005).

- 114. J. Mullin, N. Valley, M. G. B. and G. C. S. Combined quantum mechanics (TDDFT) and classical electrodynamics (Mie Theory) methods for calculating surface enhanced raman and hyper-raman spectra. *J. Phys. Chem. A* **116**, 9574–9581 (2012).
- 115. C. B. Milojevich, D.W. Silverstein, L. J. and J. P. C. Surface-enhanced hyper-Raman scattering elucidates the two-photon absorption spectrum of rhodamine 6G. *J. Phys. Chem. C* **117**, 3046–3054 (2013).
- 116. H.K. Turley, Z. hu, D.W. Silverstein, D.A. Cooper, L. J. and J. P. C. Probing Two-Photon Molecular Properties with Surface-Enhanced Hyper-Raman Scattering: A Combined Experimental and Theoretical Study of Crystal Violet. *J. Phys. Chem. C* 120, 20936–20942 (2016).
- G.C Schatz, R. V. D. J. T. G. J. R. S. K. T. carro. A surface enhanced hyper-Raman scattering study of pyridine adsorbed onto silver : Experiment and theory. *J. Chem. Phys.* 88, 4–14 (1988).
- 118. W.H. Li, X. Y. L. and N. T. Y. Surface-enhanced hyper-Raman spectroscopy (SEHRS) and surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) studies of pyrazine and pyridine adsorbed on silver electrodes. *Chem. Phys. Lett.* **305**, 303–310 (1999).
- 119. N. Valley, L. Jensen, J. A. and G. C. S. Theoretical studies of surface enhanced hyper-Raman spectroscopy: The chemical enhancement mechanism. *J. Chem. Phys.* **133**, (2010).
- 120. H. Kneipp, K. K. and F. S. Surface-enhanced hyper-Raman scattering (SEHRS) and surface-enhanced Raman scattering (SERS) by means of mode-locked Ti: sapphire laser excitation. *Chem. Phys. Lett.* **2**, 1–5 (1993).
- 121. M. Gühlke, Z. H. and J. K. Combined near-infrared excited SEHRS and SERS spectra of pH sensors using silver nanostructures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 26093–26100 (2015).
- 122. F. Madzharova, Z. H. and J. K. Surface Enhanced Hyper-Raman Scattering of the Amino Acids Tryptophan, Histidine, Phenylalanine, and Tyrosine. *J. Phys. Chem. C* **121**, 1235–1242 (2017).
- 123. W. Leng, H.Y. Woo, D. Vak, G. C. B. and A. M. K. Surface-enhanced resonance Raman and hyper-Raman spectroscopy of water-soluble substituted stilbene and distyrylbenzene chromophores. *J. Raman Spectrosc.* **37**, 132–141 (2006).
- 124. W. Yang, J. Hulteen, G. C. Schatz and R, P. V. D. A surface-enhanced hyper-Raman and surface-enhanced Raman scattering study of trans -1,2-bis(4-pyridyl)ethylene adsorbed onto silver film over nanosphere electrodes. Vibrational assignments: Experiment and theory. J. Chem. Phys. 104, 4313–4323 (1996).

- 125. W. Yang and G.C. Schatz. Ab initio and semiempirical molecular orbital studies of surface enhanced and bulk hyper-Raman scattering from pyridine. *J. Chem. Phys.* **97**, 3831–3845 (1992).
- 126. K. Kneipp, H. K. and F. S. Near-infrared excitation profile study of surface-enhanced hyper-Raman scattering and surface-enhanced Raman scattering by means of tunable mode-locked Ti: sapphire laser excitation. *Chem. Phys. Lett.* **233**, 519–524 (1995).
- 127. C. Dab, C. A. and A. R. Tip-Enhanced Second Harmonic Generation : an Approach for Hyper-Raman Spectroscopy. *Plasmonics* 1–9 (2018).
- 128. K. Aizu. Symmetries in the Paraelectric Phase-Transformations of Ferroelectric Crystals. J. *Phys. Soc. Jpn* **19**, 918–923 (1964).
- 129. S. Stemmer, S. K. Streiffer, F. E. and M. R. Atomistic structure of 90° domain walls in ferroelectric PbTiO3 thin films. *J. Philos. Mag. A* **71**, 713–724 (1994).
- 130. M. Foeth A. Sfera P. Stadelmann and P.A. Buffat. A comparison of HREM and weak beam transmission electron microscopy for the quantitative measurement of the thickness of ferroelectric domain walls. *J. Electron Microsc. (Tokyo).* **48**, 717–723 (1999).
- 131. M. E. Lines and A. M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. (2009).
- 132. J.B Clark, J.W. Hastie. L.H.E. Kihlborg, R. M. and M. M. T. Definitions of terms relating to phase transitions of the solid state. *Union, Int. Pure, Chem. Appl.* 66, 577–594 (1994).
- 133. J. T. Wang , S. Hall, Y. Z. & Z. W. S. Displacive to Order-Disorder Two-Step Phase Transition Model for Para-Ferroelectric Transition. *Ferroelectrics* **386**, 94–104 (2010).
- 134. R. E. Cohen. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature* **358**, 136 138 (1992).
- 135. D. Lebeugle. Etude de la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité dans les composés multiferroïques BiFeO3 et Bi0.45Dy0.55FeO3. *Université Paris-sud 11* (2007).
- 136. S.K. Ghosh and T. Pal. Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. *Chem. Rev.* **107**, 4797–4862 (2007).
- 137. P.V. Kamat. Meeting the clean energy demand: Nanostructure architectures for solar energy conversion. *J. Phys. Chem. C* **111**, 2834–2860 (2007).
- 138. D.W. Brandl, N. A. mirin and P. N. Plasmon modes of nanosphere trimers and quadrumers. *J. Phys. Chem. B* **110**, 12302–12310 (2006).

- 139. I.E. Sendroiu, M. W. and R. M. C. Fabrication of silica-coated gold nanorods functionalized with DNA for enhanced surface plasmon resonance imaging biosensing applications. *Langmuir* **25**, 11282–11284 (2009).
- 140. K.M. Mayer and J.H. Hafner. Localized surface plasmon resonance sensors. *Chem. Rev.* 111, 3828–3857 (2011).
- 141. I. Lieberman, G. Shemer, T. Fried, E. M. K. and G. M. Plasmon-resonance-enhanced absorption and circular dichroism. *Angew. Chemie Int. Ed.* **47**, 4855–4857 (2008).
- 142. A.J. Haes, S. Zou, G. C. schatz and R. P. V. D. A Nanoscale Optical Biosensor: The Long Range Distance Dependence of the Localized Surface Plasmon Resonance of Noble Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **108**, 109–116 (2004).
- 143. H. Malekzad, P. Sahandi Zangabad, H. Mohammadi, M. Sadroddini, Z. Jafari, N. Mahlooji, S. Abbaspour, S. Gholami, M. & Ghanbarpoor, R. Pashazadeh, A. Beyzavi, M. Karimi, and M. R. H. Noble metal nanostructures in optical biosensors: Basics, and their introduction to anti-doping detection. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **100**, 116–135 (2018).
- 144. G. Kolhatkar, A. Bouchrif, C. Dab, S. Fafard, V. Aimez, R. A. and A. R. Composition Variation in Al-Based Dilute Nitride Alloys Using Apertureless Scanning Near-Field Optical Microscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 30546–30553 (2016).
- 145. A. Tcherniak, S.D. Medina, W.S. Chang, P. Swanglap, L. S. Slaughter, C. F. L. and S. L. One-photon plasmon luminescence and its application to correlation spectroscopy as a probe for rotational and translational dynamics of gold nanorods. *J. Phys. Chem. C* **115**, 15938–15949 (2011).
- 146. H. Chen, L. Shao, Q. L. and J. W. Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2679–2724 (2013).
- 147. M. Zhang, R. Wang, Z. Zhu, J. W. and Q. T. Experimental research on the spectral response of tips for tip-enhanced Raman spectroscopy. *J. Opt.* **15**, 055006 (2013).
- 148. H.H. Nguyen, J. Park, S. K. and M. K. Surface plasmon resonance: A versatile technique for biosensor applications. *Sensors (Switzerland)* **15**, 10481–10510 (2015).
- 149. I. Z. Kozma, P. K. and E. R. Direct measurement of the group-velocity mismatch and derivation of the refractive-index dispersion for a variety of solvents in the ultraviolet. *J. Opt. Soc. Am. B* 22, 1479 (2005).
- 150. G. M. Hale and M. R. Querry. Optical Constants of Water in the 200nm to 200μm Wavelength Region. *Appl. Opt.* **12**, 555 (1973).

- L.E. Hennemann, A. Kolloch, A. Kern, J. Mihaljevic, J. Boneberg, P. Leiderer, A. J. M. and D. Z. Assessing the plasmonics of gold nano-triangles with higher order laser modes. *Beilstein J. Nanotechnol.* 3, 674–683 (2012).
- 152. S. Vedraine, R. Hou, P. R. N. and F. L.-L. On the absorption and electromagnetic field spectral shifts in plasmonic nanotriangle arrays. *Opt. Express* **22**, 13308 (2014).
- T. Geldhauser, S. Ikegaya, A. Kolloch, N. Murazawa, K. Ueno, J. Boneberg, P. Leidere, E. S. and H. M. Visualization of Near-Field Enhancements of Gold Triangles by Nonlinear Photopolymerization. *Plasmonics* 6, 207–212 (2011).
- 154. M.R. Gonçalves and O. Marti. Experimental observation of the scattering of light by planar metallic nanoparticles. *New J. Phys.* **5**, 1–14 (2004).
- 155. J. Boneberg, J. K. Birk, H. J. Munzer, P. Leiderer, K.L. Shuford, G. C. S. Optical near-fields of triangular nanostructures. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **89**, 299–303 (2007).
- 156. A. Kolloch, T. Geldhauser, K. Ueno, H. Misawa, J. Boneberg, A. P. and P. L. Femtosecond and picosecond near-field ablation of gold nanotriangles: Nanostructuring and nanomelting. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **104**, 793–799 (2011).
- 157. X. Peng, M.C. Schlamp, A. V. K. and A. P. A. Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7019–7029 (1997).
- 158. J. Li, J. Camardese, R. Shunmugasundaram, S. Glazier, Z. Lu, J. R. D. Synthesis and characterization of the lithium-rich core-shell cathodes with low irreversible capacity and mitigated voltage fade. *Chem. Mater.* **27**, 3366–3377 (2015).
- 159. J. Huang, Y. Hou, C. Liu, L. Jing, T. Ma, X. S. and M. G. Chemical Spacer Design for Engineering the Relaxometric Properties of Core-Shell Structured Rare Earth Nanoparticles. *Chem. Mater.* **27**, 7918–7925 (2015).
- L.R. Volpatti, U. Shimanovich, F. S. Ruggeri, S. Bolisetty, T. Muller, T. O. Mason, T. C. Michaels, R. Mezzenga, G. D. and P. J. K. Micro- and nanoscale hierarchical structure of core-shell protein microgels. *J. Mater. Chem. B* 4, 7989–7999 (2016).
- 161. M.B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, A. V. Biradar, D. L. peng, R. Z. and R. S. V. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* 44, 7540–7590 (2015).
- 162. S.Gao, X. Liu, T. Xu, X. Ma, Z. Shen, A. We, Y. Zhu, N. S. H. Synthesis and Characterization of Fe 10 BO 3 / Fe 3 O 4 / SiO 2 and GdFeO 3 / Fe 3 O 4 / SiO 2 : Nanocomposites of Biofunctional Materials. *Chem. Commun.* 2, 88–92 (2013).

- 163. M. B. Cortie and A. M McDonagh. Synthesis and Optical Properties of Hybrid and Alloy Plasmonic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **111**, 3713–3735 (2011).
- 164. A. Guerrero-Martínez, J. P.-J. and L. M. L.-M. Recent progress on silica coating of nanoparticles and related nanomaterials. *Adv. Mater.* **22**, 1182–1195 (2010).
- 165. R.L. Hirsch, A.M. Gobin, A. R. Lowery, F. Tam, R. A. Drezek, N, J. H. and J. L. W. Metal nanoshells. *Ann. Biomed. Eng.* **34**, 15–22 (2006).
- 166. J.B. Lassiter, J. Aizpurua, L.I. Hernandez, D.W. Brandl, I. Romero, S. Lal, J. H. Hafner, P. Nordlander, N. R. H. Close encounters between two nanoshells. *Nano Lett.* 8, 1212–1218 (2008).
- 167. C.G. Khoury, S. J. N. and T. V. Plasmonics of 3-D nanoshell dimers using multipole expansion and finite element method. *ACS Nano* **3**, 2776–2788 (2009).
- 168. Y. Wang and S. Schlücker. Rational design and synthesis of SERS labels. *Analyst* **138**, 2224 (2013).
- 169. C Dab, R. T. and A. R. Modeling of the surface plasmon resonance tunability of silver/gold core-shell nanostructures. *RSC Adv.* **8**, 19616–19626 (2018).
- Y. Sun and Y. Xia. Increased sensitivity of surface plasmon resonance of gold nanoshells compared to that of gold solid colloids in response to environmental changes. *Anal. Chem.* 74, 5297–5305 (2002).
- 171. E. Prodan, C. Radloff, N. J. H. and P. N. A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures. *Science* **302**, 419–422 (2003).
- 172. E. Prodan and P. Nordlander. Structural tunability of the plasmon resonances in metallic nanoshells. *Nano Lett.* **3**, 543–547 (2003).
- 173. W. Lai, J. Zhou, Z. Jia, L. Petti and P. Mormile. Ag@Au hexagonal nanorings: synthesis, mechanistic analysis and structure-dependent optical characteristics. *J. Mater. Chem. C* **3**, 9726–9733 (2015).
- 174. P. Mulvaney. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. *Langmuir* **12**, 788–800 (1996).
- 175. S. Nuss, H. Böttcher, H. W. and M. L. H. Gold Nanoparticles with Covalently Attached Polymer Chains. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **40**, 4016–4018 (2001).
- 176. R. J. Coulston, S. T. Jones, T. C. Lee, E. A. A. and O. A. S. Supramolecular gold nanoparticle–polymer composites formed in water with cucurbit[8]uril. *Chem. Commun.* 47, 164–166 (2011).

- 177. T. E. Patten and K. Matyjaszewski. Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials. *Adv. Mater.* **10**, 901–915 (1998).
- C. Dab, G. Kolhatkar, J. Plathier, R. T. and A. R. Dependence of Apertureless Scanning Near-Field Spectroscopy on Nanoscale Refractive Index Changes. *Plasmonics* 12, 1–8 (2016).
- Dab, C., Thomas, R., Hajlaoui, T. & Ruediger, A. Near-field enhancements and surface plasmon polaritons with multifunctional oxide thin films. *J. Raman Spectrosc.* 1–9 (2018). doi:10.1002/jrs.5473
- H. Baida, P. Billaud, S. Marhaba, D. Christofilos, E. Cottancin, A. Crut, J. Lermé, P. Maioli, M. Pellarin, M. Broyer, N. Del Fatti, F. Vallée, A. Sánchez-Iglesias, I. P.-S. and L. M. L.-M. Quantitative determination of the size dependence of surface plasmon resonance damping in single Ag at SiO2 nanoparticles. *Nano Lett.* 9, 3463–3469 (2009).
- 181. A. Wokaun, J. P. G. and P. F. L. Radiation Damping in Surface-Enhanced Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1574–1574 (1982).
- K. Kolwas and A. Derkachova. Damping rates of surface plasmons for particles of size from nano- to micrometers; reduction of the nonradiative decay. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 114, 45–55 (2013).
- 183. C. F. Boheren and D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. (Wiley-VCH, 2008).
- 184. M. D. Malinsky, K.L. Kelly, G. C. S. and R. P. V. D. Nanosphere lithography: Effect of substrate on the localized surface plasmon resonance spectrum of silver nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 105, 2343–2350 (2001).
- 185. J. A. Porto, P. Johansson, S. P. A. and T. L.-R. Resonance shift effects in apertureless scanning near-field optical microscopy. **67**, 1–9 (2003).
- 186. A. L. Demming, F. F. and D. R. Plasmon resonances on metal tips: Understanding tipenhanced Raman scattering. J. Chem. Phys. 122, 1–7 (2005).
- 187. M. Nicklaus. *Tip-enhanced Raman spectroscopy for nanoelectronics*. (2014).
- 188. Nicklaus, M., Kolhatkar, G., Plathier, J., Dab, C. & Ruediger, A. Direct Observation of Core–Shell Structures in Individual Lead Titanate Ferroelectric Nanostructures by Tip-Enhanced Refractive Index Mapping. *Adv. Funct. Mater.* 1806770, 1–7 (2018).
- 189. G. Burns and B. A. Scott. Raman studies of underdamped soft modes in PbTiO3. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 167–170 (1970).

- 190. I. Taguchi, A. Pignolet, L. Wang, M. Proctor, F. L. and P. E. S. Raman scattering from PbTiO3 thin films prepared on silicon substrates by radio frequency sputtering and thermal treatment. *J. Appl. Phys.* **73**, 394–399 (1993).
- 191. C. Dab, G. Kolhatkar, J. Plathier, R. T. and A. R. Dependence of Apertureless Scanning Near-Field Spectroscopy on Nanoscale Refractive Index Changes. *Plasmonics* 1–8 (2016).
- 192. J. Junquera and P. Ghosez. Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films. *Nature* **422**, 506–509 (2003).
- 193. H. Béa, S. Fusil, K. Bouzehouane, M. Bibes, M. Sirena, G. Herranz, E. Jacquet, J. P. C. and A. B. Ferroelectricity down to at least 2nm in multiferroic BiFeO3 epitaxial thin films. *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 45, 187–189 (2006).
- 194. J. Seidel, L. W. Martin, Q. He, Q. Zhan, Y.-H. Chu, A. Rother, M. E. Hawkridge, P. Maksymovych, P. Yu, M. Gajek, N. Balke, S. V. Kalinin, S. Gemming, F. Wang, G. Catalan, J. F. Scott, N. A. Spaldin, J. O. and R. R. Conduction at domain walls in oxide multiferroics. *Nat. Mater.* 8, 229–234 (2009).
- 195. A. V. Zayats, I. I. S. and A. M. Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Phys. Rep.* 408, 131–314 (2005).
- 196. Mehtani, D. et al. Nano-Raman spectroscopy with side-illumination optics. J. Raman Spectrosc. 36, 1068–1075 (2005).
- 197. F. Sun, D. D. Galvan, P. J. and Q. Y. Multi-functional, thiophenol-based surface chemistry for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chem. Commun.* **53**, 4550–4561 (2017).
- 198. K. B. Biggs, J. P. Camden, J. N. A. and R. V. D. Surface-enhanced raman spectroscopy of benzenethiol adsorbed from the gas phase onto silver film over nanosphere surfaces: Determination of the sticking probability and detection limit time. J. Phys. Chem. A 113, 4581–4586 (2009).
- 199. A. Tripathi, E. D. Emmons, S. D. Christesen, A.W. Fountain, G. A. G. Kinetics and Reaction Mechanisms of Thiophenol Adsorption on Gold Studied by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **117**, 22834–22842 (2013).
- C. Song, J. L. Abell, Y. He, M.S. Hunyadi, Y. Cui, and Y. Z. Gold-modified silver nanorod arrays: growth dynamics and improved SERS properties. *J. Mater. Chem.* 22, 1150–1159 (2012).
- 201. W. Ji, X. Xue, W. Ruan, C. Wangm, W. Ji, L. Chen, Z. Li, W. Song, B. Z. and J. R. L. Scanned chemical enhancement of surface-enhanced Raman scattering using a charge-transfer complex. *Chem. Commun.* **47**, 2426–2428 (2011).

- 202. Y. F. Huang, H. P. Zhu, G. K. Liu, D. Y. Wu, B. R. and Z. Q. T. When the signal is not from the original molecule to be detected: Chemical transformation of para-Aminothiophenol on Ag during the SERS measurement. J. Am. Chem. Soc. **132**, 9244–9246 (2010).
- A. R. Bizzarri and S. Cannistraro. SERS detection of thrombin by protein recognition using functionalized gold nanoparticles. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 3, 306–310 (2007).
- 204. W. Xie and S. Schlücker. Hot electron-induced reduction of small molecules on photorecycling metal surfaces. *Nat. Commun.* **6**, 7570 (2015).
- 205. Q. Zhou, J. He, Y. Huang, Y. Chen, J. G. and B. N. In situ SERS interrogation of catalytic reaction on three-dimensional gold nanowire carpeted polycarbonate membranes. *Anal. Methods* **6**, 4625 (2014).
- P. Li, B. Ma, L. Y. and J. L. Hybrid single nanoreactor for in situ SERS monitoring of plasmon-driven and small Au nanoparticles catalyzed reactions. *Chem. Commun.* 51, 11394–11397 (2015).
- J. F. Arenas, I. López Tocón, J.C. Otero, J. I. M. Charge Transfer Processes in Surface-Enhanced Raman Scattering. Franck–Condon Active Vibrations of Pyridine. J. Phys. Chem. 100, 9254–9261 (1996).
- 208. V. S. Lantman, E. M. Deckert-Gaudig, T. Mank, A. J. Deckert, V. W. and B. M. W. Catalytic processes monitored at the nanoscale with tip-enhanced Raman spectroscopy. *Nat Nanotechnol* **7**, 583–586 (2012).
- 209. Y. Zhai, J. S. DuChene, Y. C. Wang, J. Qiu, A. C. Johnston-Peckou, G. Bo, D. B. Wenxiao, K. Qian, E.W. Zhao, F. Ooi, D. Hu, D. Su, E. A. S. Z. Z. and W. D. W. Polyvinylpyrrolidone-induced anisotropic growth of gold nanoprisms in plasmon-driven synthesis. *Nat. Mater.* 15, 889–896 (2016).
- 210. A. D. Rakic, A. B. Djurisic, J. M. E. and M. L. M. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Appl. Opt. 0pt.* **37**, 5271–5283 (1998).
- 211. K. B. Mogensen and K. Kneipp. Size-dependent shifts of plasmon resonance in silver nanoparticle films using controlled dissolution: Monitoring the onset of surface screening effects. *J. Phys. Chem. C* **118**, 28075–28083 (2014).
- 212. R. Esteban, A. G. Borisov, P. Nordlander, P. and A. J. Bridging quantum and classical plasmonics with a quantum-corrected model. *Nat. Commun.* **3**, 825 (2012).
- 213. S. Peng, J. M. McMahon, G. C. Schatz, S. K. G. and Y. S. Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107**, 14530–14534 (2010).
- 214. S. Kawata. Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons. (2001).

- 215. O. L. Muskens, P. Billaud. M. Broyer, N. Del Fatti, F. V. Optical extinction spectrum of a single metal nanoparticle: Quantitative characterization of a particle and of its local environment. *Phys. Rev. B* **78**, 1–9 (2008).
- 216. A.O. Richardson and H. H. Govorov. Generating heat with metal nanoparticles. *Nanotoday* **2**, 30–38 (2007).
- 217. P. Berini and I. De Leon. Surface plasmon–polariton amplifiers and lasers. *Nat. Photonics* 6, 16–24 (2011).
- 218. A. O. Govorov, W. Zhang, T. Skeini, H. Richardson, J. L. and N. A. K. Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: Melting and collective plasmon resonances. *Nanoscale Res. Lett.* **1**, 84–90 (2006).