

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris 13

Spécialité doctorale "Science de l'ingénieur"

Délivrée par l'Ecole doctorale n° 146 : Sciences, Technologies, Santé – Galilée

présentée et soutenue publiquement par

Florent Colas

le 03 juillet 2017

Propriétés optiques et thermoplasmoniques de réseaux de nanocylindres: Applications à la détection de molécules et de micro-objets

Directeur de thèse : **Pr. Marc Lamy de la Chapelle**

Jury

Pr. Nordin Félidj,	Professeur, Université Paris 7	Rapporteur
Pr. Eric Finot,	Professeur, Université de Bourgogne	Rapporteur
Dr. Joël Charrier,	Maître de Conférences, Université Rennes 1	Rapporteur
Pr. Dominique Barchiesi,	Professeur, Université de Technologie de Troyes	Examineur
Dr. Nadia Djaker,	Maître de Conférences, Université Paris 13	Examineur
Dr. Emmanuel Rinnert,	Chercheur, Ifremer	Examineur
Pr. Marc Lamy de la Chapelle,	Professeur, Université Paris 13	Directeur de thèse

Chimie, Structures, Propriétés de Biomatériaux et d'Agents Thérapeutiques

UMR CNRS 7244

93000 Bobigny, France

Laboratoire Détection, Capteurs et Mesures

Ifremer

29280 Plouzané, France

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Nordin Félidj, Joël Charrier et Eric Finot d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Merci également aux autres membres du jury : Nadia Djaker, Dominique Barchiesi et Emmanuel Rinnert pour avoir accepté d'évaluer cette thèse. Merci à Marc Lamy de la Chapelle qui a dirigé ce travail durant cinq ans avec bienveillance, pertinence et . . . patience. Je tiens également à remercier Chantal Compère et Laurent Delauney pour leur soutien.

Merci également à mes collègues du CSPBAT et surtout Nathalie, Inga, Gennaro et Ryohei pour nos échanges scientifiques fructueux et leur gentillesse. Merci Raymond : l'homme qui fait des manipes qui collent aux calculs ! C'est une qualité rare chez un expérimentateur et il faut la souligner. Merci pour m'avoir facilité le travail !

Merci également à Pietro Gucciardi du CNR-IPCF de Messine, en Italie, qui m'a accueilli dans son équipe durant deux mois. Merci à Nino, Alessandro, Onofrio, Maria-Gracia, Sebastiano, Christiano, Elena, Donatella. Merci tant pour leur gentillesse que pour nos échanges scientifiques fructueux.

Merci beaucoup à tous mes collègues du laboratoire Détection Capteurs et Mesures de l'Ifremer dont l'investissement et le soutien m'ont permis de jongler entre mes deux activités d'ingénieur et de thésard. Et surtout : Merci à Morgan. Sans son aide et son investissement sans faille je n'aurai pas pu mener ce travail. Merci, Merci, Merci. Et également à Marie-Pierre qui a formé avec Morgan le duo gagnant de la SPR ! J'ai été très content d'avoir pu travailler avec eux ! Merci également à Justine pour son travail et ta bonne humeur. Merci également à la métro (Florence M et S, Nolwenn, Caroline) pour votre courage : faire inlassablement les mêmes manipes pour ne trouver jamais pareil et s'en réjouir...ça force le respect et l'admiration ! Et encore une fois Emmanuel parce qu'il est sympa même s'il a décidé de prendre un peu de distance pour aller buller avec les cailloutologues et boueauphiles des grands fonds. Merci également à Kada, Lylian, Maria, Joëlle et les autres. Merci également à Nicolas Dumergue pour ses très bons conseils en calcul ainsi que Tina Odaka et Denis Croizé-Fillon pour leur travail sur le calculateur. Merci à ceux que je n'ai pas cités de ne pas se froisser !

J'en arrive aux remerciements personnels. Merci à ma famille : mes parents qui m'ont toujours soutenu, mon frère qui m'a souvent épaté. Merci à ma chérie, Eva, qui partage ma vie depuis maintenant vingt ans et a été un soutien sans faille ! Merci à mes filles Louise et Rose qui ont réussi l'exploit d'être aussi merveilleuses que leur mère.

Table des matières

Introduction	1
1 Propriétés des nanoparticules	5
1.1 La diffusion	5
1.1.1 La diffusion élastique	6
1.1.2 La diffusion Raman	7
1.1.3 Exaltation du signal Raman	10
1.2 Plasmon de surface	13
1.2.1 Propriétés optiques des métaux nobles	13
1.2.2 Plasmon de surface délocalisé ou propagatif	17
1.2.3 Plasmon de surface localisé	24
1.3 Etude théorique des caractéristiques d'exaltation de petites nanoparticules	41
1.3.1 Calcul du facteur d'exaltation SERS	41
1.3.2 Choix de la longueur d'onde d'excitation	42
1.3.3 Effet du milieu environnant	43
1.3.4 Conclusions	44
1.4 Modélisation	44
1.4.1 Approximation des dipôles discrets	44
1.4.2 Géométries périodiques	45
1.4.3 Calcul du champ proche	46
1.4.4 DDA filtrée	46
1.4.5 Paramètre de maille	47
1.4.6 Paramètres de DDSCAT	48
1.5 Données expérimentales	48
1.5.1 Mesure SERS	49
1.5.2 Mesure d'extinction	49
1.6 Conclusions	50
2 Propriétés optiques des nanocylindres	51
2.1 Introduction	51
2.2 Nanocylindre individuel	52
2.3 Réseau de nanocylindres	55
2.3.1 Effet de la période du réseau	55
2.3.2 Etude d'un échantillon réel	65
2.3.3 Couche d'accroche	82
2.3.4 L'aluminium, un nouveau matériau pour la plasmonique ?	91
2.4 Conclusion	110
3 Effet thermique	111
3.1 Calcul de température	111
3.1.1 Effet de l'illumination	112
3.2 Influence du matériau	114

3.2.1	Cas de l'or	114
3.2.2	Cas de l'aluminium	115
3.3	Décalage spectral extinction/absorption	116
3.4	Température de vaporisation	127
3.5	Mouvements d'advection	128
3.6	Conclusion	147
Conclusion		149
Annexe		151
Bibliographie		168
Liste des figures		174
Liste des tableaux		178

Introduction

Les capteurs et instruments de mesure sont au cœur du développement de nos sociétés modernes. Villes intelligentes, monitoring environnemental urbain, véhicules autonomes, médecine factuelle, océanographie opérationnelle ne sont que quelques exemples dont le développement est intimement lié à l'acquisition de données dont le traitement déclenchera une prise de décision. Il en découle une demande croissante en capteur dans de nombreux secteurs industriels.

A titre d'exemple, la surveillance de l'environnement est devenue une demande sociétale forte. De nombreux pays sont maintenant conscients qu'au cours des dernières décennies, la croissance rapide de la population, l'industrialisation et les développements agricoles ont conduit à une réduction significative des niveaux de qualité de l'air, de l'eau et des sols. La vie biologique et les écosystèmes sont fortement affectés et il est maintenant urgent de faire face à cette question. Plusieurs gouvernements jouent actuellement un rôle actif dans le financement et l'encouragement des programmes de surveillance de l'environnement, ce qui entraîne une demande en mesure environnementale croissante. Ainsi, la firme Global Industry Analysts estime un taux de croissance annuel moyen supérieur à 5% pour les capteurs et instruments de mesure environnementaux dans les prochaines années.

Au niveau européen, en 2000, le Parlement européen a voté la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, directive 2000/60/CE). La DCE a établi un cadre d'action dans le domaine de la politique de l'eau. Ses objectifs sont de définir des principes, des approches et des exigences communes pour la gestion de l'eau dans l'Union européenne. L'une des conséquences pratiques de la DCE est que chaque pays membre a mis en place un réseau européen de stations de surveillance où la qualité des masses d'eau est évaluée chaque mois. Cette évaluation est basée sur l'évaluation hydrologique, écologique et chimique. Les substances prioritaires telles que les hydrocarbures aromatiques polycycliques ou les pesticides doivent être surveillées. Par exemple, la teneur en fluoranthène de ces substances doit rester inférieure à 1 µg/L. Chaque mois, chaque État membre possède un grand nombre d'échantillons à analyser. En France, chaque mois, les 41 substances prioritaires sont surveillées en 221 sites.

Parmi les engagements de la DCE, la surveillance de composés organiques à l'état de trace doit être réalisée dans la colonne d'eau. Toutefois, il n'existe actuellement pas de technique de mesure adaptée. Les composés ciblés sont actuellement dosés dans les phases intégratrices (sédiments, organismes,...)

Il existe actuellement des capteurs industriels pour la mesure de nombreux paramètres physiques (température, pression, courant, centrale inertielle...). Cependant, il n'existe actuellement pas ou peu de capteur ou instrument de mesure dédié à la caractérisation chimique ou biochimique.

La détection et le dosage de composés chimiques reposent sur l'analyse en laboratoire d'échantillons. Les méthodes de chimie analytique les plus couramment employées reposent sur une phase de séparation dont la plus courante est la chromatographie suivie du dosage par absorption U.V. ou spectroscopie de masse. Les techniques de chimie analytique employées ont l'avantage d'être spécifiques, sensibles, quantitatives et exactes. Toutefois, elles requièrent une instrumentation chère et complexe et leur bon usage nécessite l'intervention d'opérateurs qualifiés. Elles sont donc coûteuses et peu compétitives.

Ainsi, de nouvelles approches ont été développées ces dernières décennies. Des méthodes dites

biochimiques se sont révélées efficaces. Elles tirent pleinement parti de la spécificité et de l'affinité des molécules biologiques telles que les anticorps ou certaines enzymes. Elles combinent sensibilité et spécificité. Elles sont quantitatives. Comparativement aux méthodes précédentes, elles ne requièrent pas de phase de séparation ce qui simplifie les étapes du dosage. La plus répandue est sans conteste le dosage *ELISA* (*Enzyme-Linked Immunosorbent Assay*). Cette technique demeure longue, du fait d'un temps d'incubation nécessaire de quelques heures. Cette contrainte se montre rédhibitoire pour certaines applications qui requièrent des réponses rapides. Ainsi, de nouvelles approches sont requises.

En outre, les analyses de laboratoire ne permettent pas l'acquisition de données à hautes fréquences spatiale et temporelle. Par ailleurs, le prélèvement de l'échantillon, son stockage, son transport induit des incertitudes de mesures complexes à estimer et à réduire. Il est donc maintenant admis que les sciences environnementales requièrent des techniques de mesure réalisables sur site voire directement dans le milieu par des systèmes autonomes. A cette fin, de nouvelles approches sont en cours de développement. La spectroscopie Raman est maintenant au cœur du développement du laboratoire Détection, Capteurs et Mesure de l'Ifremer.

La spectroscopie Raman est une technique non-invasive, non-destructrice, permettant l'identification des molécules contenues dans un échantillon solide, liquide ou gazeux. Toutefois elle souffre d'un inconvénient majeur : une faible sensibilité. Cette limite est maintenant sur le point d'être repoussée grâce à l'essor du SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*, acronyme anglais de diffusion Raman exaltée de surface). Ce phénomène a été observé pour la première fois en 1974 par le groupe de Fleischmann [1]. Il se traduit par l'exaltation de la diffusion Raman des molécules au voisinage de structures de métaux nobles dont les dimensions sont de quelques centaines de nanomètres. Il est d'autant plus remarquable que les facteurs d'exaltation peuvent atteindre 10^{11} ouvrant la possibilité de détecter des molécules uniques [2]. A terme, ce processus d'amplification devrait aboutir à la conception de capteurs ultra-sensibles d'espèces chimiques ou biologiques dont les contraintes réglementaires exposées précédemment imposent le développement.

Le SERS a bénéficié de l'essor des nanosciences et nanotechnologies. Il est maintenant possible de contrôler la matière à l'échelle nanométrique [3] et de fabriquer les structures aux formes et dimensions variées en fonction des propriétés optiques souhaitées. Ainsi, de très nombreuses études ont permis d'étudier ce phénomène mais également de le mettre en œuvre dans diverses applications : biomédicale [4], biologie, sciences environnementales [5]...

Malgré les très nombreux travaux portant sur le SERS, certains paramètres des échantillons restent à optimiser. C'est l'objet de ce travail de thèse, composé de trois chapitres.

Le **chapitre 1** est consacré à l'introduction des concepts physiques nécessaires à l'étude les propriétés optiques des structures plasmoniques et à l'exposition de la méthodologie qui est mise en œuvre par la suite.

Le **chapitre 2** présente les propriétés optiques de substrats SERS constitués de nanocylindres. Dans un premier temps, les nanoparticules sont isolées puis organisées en réseaux carrés. Suivant la période du réseau, deux régimes existent. Lorsque la période est inférieure à la longueur d'onde dans le milieu, les structures supportent des modes purement plasmoniques. Au-delà, les modes plasmon se couplent au mode photonique du réseau. Il y a apparition d'un mode hybride plasmonique-photonique. Il s'ensuit des modifications des propriétés en champs proche et lointain. Si cette configuration a été étudiée par l'équipe du Pr. G. Schatz [6–8], il convient de compléter ces travaux pour l'application au SERS. Durant les années 2000, différents travaux ont porté sur l'optimisation de l'arrangement des nanoparticules dans le cas de modes purement plasmoniques [9–13]. Cependant, certaines observations expérimentales soulèvent encore des questions quant aux liens entre les propriétés champ lointain des nanoparticules et l'exaltation SERS. Nous avons donc mené une étude comparative des propriétés champ proche et champ lointain de matrices de nanocylindres, qui nous a permis de conclure quant à l'optimum d'exaltation SERS.

Nous avons alors abordé l'influence de la couche d'accroche de l'or sur la réponse SERS. Nous avons comparé numériquement six types matériaux pour en définir l'optimum. Pour finir, devant l'intérêt croissant pour l'aluminium en tant que matériau pour la plasmonique, nous l'avons comparé à l'or pour des applications SERS.

Dans le **chapitre 3**, nous avons travaillé sur le phénomène d'élévation de température lié à l'absorption de la puissance lumineuse par les nanoparticules. Ce domaine dit de la thermoplasmonique a pour objectif de contrôler la production de chaleur et les effets associés. Trois régimes peuvent être distingués. Dans le premier, les transferts de chaleur sont dominés par la diffusion thermique. Dans le second, des mouvements d'advection interviennent. Dans le troisième, il y a vaporisation du liquide d'analyse et formation de bulles. Dans un premier temps, nous avons étudié l'élévation de température par diffusion grâce à une approche combinée numérique et expérimentale, qui nous a permis de nouveau d'aborder la problématique de champ proche et champ lointain. Dans un second temps, nous avons étudié les phénomènes d'advection. Nous avons alors démontré qu'il était possible de déplacer et de concentrer des micro-objets à la surface d'un substrat grâce à une combinaison des effets thermoplasmoniques et de piégeage optique.

Chapitre 1

Propriétés des nanoparticules

La spectroscopie SERS combine optique des nanoparticules (NP) et spectroscopie de vibration. Il convient donc, dans un premier temps d'introduire ces deux domaines. Par ailleurs, les propriétés optiques des NP métalliques reposent sur le concept de plasmon de surface. Deux types sont communément rencontrés. Les plasmons de surface dits *délocalisés* sont généralement employés dans les capteurs à résonance plasmonique de surface (dont l'acronyme anglais est SPR pour *Surface Plasmon Resonance*). Les plasmons de surface *localisés* sont exploités dans le SERS. Ces deux phénomènes seront donc introduits et décrits. Les cas pour lesquels il existe des solutions analytiques seront alors étudiés. Cependant, cela ne concerne qu'un nombre de cas réduit. Différentes méthodes numériques peuvent être employées pour modéliser les propriétés des nanoparticules de formes variées. Dans le cadre de ce travail, l'approximation des dipôles discrets (dont l'acronyme anglais est DDA pour *Discrete Dipole Approximation*) a été utilisée. Cette technique sera donc présentée, ainsi que les algorithmes et les paramètres qui ont été choisis. Pour finir, les méthodes expérimentales employées dans ce travail seront exposées.

1.1 La diffusion

Considérons un milieu contenant différents constituants pouvant être des molécules, des atomes ou des particules. Lorsqu'un faisceau lumineux s'y propage, il va interagir avec ses constituants suivant différents processus dont les principaux sont l'absorption suivie ou non d'émission de luminescence et la diffusion. La proportion relative de ces processus dépend de la nature des constituants (particule, molécules, atomes), de leur composition chimique mais également de leur taille et leur forme.

Dans le cas de l'absorption, une partie de l'énergie incidente est alors transférée aux constituants du milieu. Les deux types principaux d'absorption sont les absorptions infra-rouge (IR) et électronique. La première implique une transition entre deux états de vibration-rotation. Elle fait intervenir des rayonnements de longueur d'onde dans le domaine 3-100 μm . La seconde induit un changement d'état électronique des molécules. Elle se produit généralement dans l'UV ou le visible.

Le processus de luminescence se déroule en deux étapes. La première consiste en l'absorption électronique d'un photon suivi de l'émission d'un photon dit de luminescence. Ce dernier est alors d'énergie plus basse que le photon incident. Cette différence d'énergie est appelée *décalage de Stokes*. Le processus de luminescence le plus commun est la fluorescence. La phosphorescence est également à citer. Elle se distingue de la fluorescence par un temps d'émission beaucoup plus long.

Lors du processus de diffusion, une fraction de la lumière va interagir avec les constituants du milieu (atome, molécule ou assemblage moléculaire, particule) résultant en une redistribution spatiale du rayonnement (figure 1.1). Cette interaction peut être accompagnée d'un changement de longueur d'onde de la lumière diffusée dans le cas de la diffusion *inélastique*

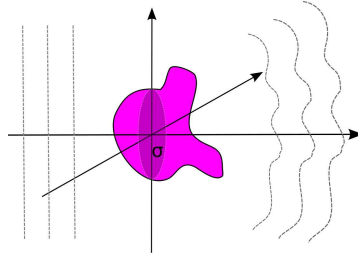


FIGURE 1.1 – Illustration du phénomène de diffusion.

(Raman, Brillouin) ou non dans le cas de la diffusion *élastique* (Rayleigh ou Mie).

Pour quantifier ces processus, le concept de *section efficace* a été introduit. Il permet de caractériser la probabilité qu'un processus se produise. Considérons un faisceau incident dont l'éclairement dans le plan d'une particule de section efficace σ est \mathcal{E}_{inc} . La puissance du signal produit par le processus considéré (P) est alors donnée par :

$$P = \sigma \mathcal{E}_{inc} \quad (1.1)$$

La section efficace est donc homogène à une surface. C'est la surface géométrique correspondant à la portion du faisceau qui interagira avec la particule suivant le processus considéré. Dans ce manuscrit de thèse, nous travaillerons essentiellement sur le phénomène de diffusion élastique et inélastique. Le premier concernera l'interaction de la lumière avec des nanoparticules métalliques induisant un phénomène de résonance. Le second sera la spectroscopie Raman exaltée par ce phénomène de résonance.

1.1.1 La diffusion élastique

Lorsque la lumière est diffusée élastiquement, il n'y a pas de changement de longueur d'onde entre le faisceau incident et le diffusé. L'interaction implique uniquement une redistribution spatiale de la lumière.

Le phénomène de diffusion dépend de l'indice de réfraction de la particule ainsi que du milieu environnant, de la forme et de la taille de la particule. Ce dernier paramètre est déterminant. Dans le cas de particules petites devant la longueur d'onde, ce processus s'établit suivant le régime dit de *Rayleigh*. Il s'agit alors essentiellement d'une interaction dipolaire. Lorsque la particule est très grande devant la longueur d'onde, le processus de diffusion répond aux lois de l'optique géométrique. Le régime intermédiaire est certainement le plus complexe à décrire. Dans le cas de particules sphériques, il est complètement et analytiquement décrit par la théorie de Mie.

Quel que soit ce régime, la puissance lumineuse prélevée suivant la direction de propagation du faisceau incident permet de caractériser le processus de diffusion et d'absorption. Soient \vec{E}_{inc} et \vec{H}_{inc} les champs électrique et magnétique incidents respectivement ainsi que \vec{E}_{dif} et \vec{H}_{dif} les champs électrique et magnétique diffusés respectivement. A chaque instant, les champs électrique et magnétique sont donc la superposition des champs diffusés et incidents. Le vecteur de Poynting moyenné dans le temps autour de la particule est donc donné par :

$$\vec{S} = \frac{1}{2} Re((\vec{E}_{inc} + \vec{E}_{dif}) \otimes (\vec{H}_{inc}^* + \vec{H}_{dif}^*)) = \vec{S}_{inc} + \vec{S}_{dif} + \vec{S}' \quad (1.2)$$

avec :

$$\begin{cases} \vec{S}_{inc} = \frac{1}{2} Re(\vec{E}_{inc} \otimes \vec{H}_{inc}^*) \\ \vec{S}_{dif} = \frac{1}{2} Re(\vec{E}_{dif} \otimes \vec{H}_{dif}^*) \\ \vec{S}' = \frac{1}{2} Re(\vec{E}_{inc} \otimes \vec{H}_{dif}^* + \vec{E}_{dif} \otimes \vec{H}_{inc}^*) \end{cases} \quad (1.3)$$

Pour calculer le bilan des puissances lumineuses mises en jeux lors de l'interaction, calculons le flux lumineux des différents vecteurs de Poynting au travers d'une sphère centrée sur la

particule. Le flux du vecteur \vec{S} correspond à la puissance lumineuse perdue lors de l'interaction et donc la lumière absorbée. En effet, si le flux est nul, alors l'énergie incidente est égale à l'énergie émise. Par ailleurs, le flux du vecteur \vec{S}_{inc} au travers de la surface considérée est nul. Ainsi, nous pouvons en déduire que la puissance lumineuse correspondant au terme \vec{S}' est égale à la somme de la puissance lumineuse absorbée (P_{abs}) et diffusée (P_{dif}). Ce terme correspond à l'*extinction*. Il s'agit de la puissance lumineuse prélevée sur le faisceau incident lors de l'interaction avec la particule. La puissance d'extinction (P_{ext}) est donnée par :

$$P_{ext} = P_{abs} + P_{dif} \quad (1.4)$$

ou encore en considérant les sections efficaces :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dif} \quad (1.5)$$

Comme l'a fait remarquer Van de Hulst [14], nous pouvons déduire de l'équation 1.2 que l'extinction provient donc d'une interaction entre la lumière diffusée et la lumière incidente. En 1949, Van de Hulst [15] démontra que la section efficace d'extinction dépendait de l'amplitude et de la direction des champs électriques incident et diffusé dans la direction du vecteur d'onde incident \vec{k}_{inc} . Soient \vec{E}_{inc} et $\vec{E}_{dif}(\vec{k}_{inc})$ les vecteurs champs électriques incident et diffusé dans la direction \vec{k}_{inc} respectivement. Ils peuvent s'écrire sous la forme :

$$\vec{E}_{inc} = \vec{e}e^{i\vec{k}_{inc}\cdot\vec{r}} \text{ et } \vec{E}_{dif} = \vec{a}(\vec{k}_{inc})\frac{e^{i\vec{k}_{inc}\cdot\vec{r}}}{r} \quad (1.6)$$

où \vec{e} et $\vec{a}(\vec{k}_{inc})$ sont des vecteurs constants. La section efficace d'extinction peut s'écrire :

$$\sigma_{ext} = 2\frac{\lambda}{n}Im\left(\frac{\vec{e}\cdot\vec{a}(\vec{k}_{inc})}{\vec{e}^2}\right) \quad (1.7)$$

où $Im(x)$ est la partie imaginaire du nombre complexe x . Cette relation traduit le fait que l'extinction dans la direction incidente est déterminée par la lumière absorbée et diffusée dans tout l'espace.

Une conséquence pratique du théorème optique est que pour caractériser l'absorption et la diffusion dans tout l'espace, seule une mesure suivant l'axe incident suffit. Une simple mesure d'extinction nous permettra de caractériser l'interaction entre la lumière incidente et la particule.

1.1.2 La diffusion Raman

Lorsque les photons incidents interagissent avec les molécules, une partie est diffusée de manière inélastique suivant le processus Raman. Le changement de longueur d'onde entre le faisceau incident et la lumière diffusée est alors directement lié aux modes de vibration des molécules.

Considérons une molécule de moment dipolaire permanent (μ_p) illuminée par une onde harmonique incidente de pulsation ω_L , dont le champ électrique s'écrit $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_L t)$. L'interaction de la lumière avec la molécule va induire une modification du moment permanent d'une part et l'apparition d'un moment induit (μ_i) d'autre part. Le moment dipolaire total s'écrit alors :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_p + \vec{\mu}_i \quad (1.8)$$

Le moment induit s'exprime à partir du tenseur de polarisabilité de la molécule ($\vec{\alpha}$) :

$$\vec{\mu}_i = \vec{\alpha}\vec{E} \quad (1.9)$$

L'interaction de la molécule avec l'onde incidente peut être traitée comme une perturbation de son état d'équilibre. Ainsi, les variations des moments dipolaires peuvent être estimées à partir d'un développement de Taylor autour de la position d'équilibre :

$$\vec{\mu}_p = \vec{\mu}_{p,eq} + \sum_{l=1}^N \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_{eq} Q_k \quad (1.10)$$

$$\vec{\mu}_i = \left[\bar{\alpha}_{p,eq} + \sum_{l=1}^N \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q_k} \right)_{eq} Q_k \right] \vec{E} \quad (1.11)$$

où Q_k est la coordonnée normale du mode k ¹ et où l'indice eq renvoie à la position d'équilibre. Dans le cas d'une excitation harmonique, la coordonnée normale Q_k oscillera à la fréquence du mode ω_k et s'écrira :

$$Q_k = Q_k^0 \cos(\omega_k t + \Phi) \quad (1.12)$$

où Q_k^0 est le terme d'amplitude de la coordonnée du mode k et Φ un terme de déphasage que nous négligerons par la suite car sans conséquence pour notre propos.

Les moments dipolaires peuvent alors s'écrire :

$$\vec{\mu}_p = \vec{\mu}_{p,eq} + \sum_{l=1}^N \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_{eq} Q_k^0 \cos(\omega_k t) \quad (1.13)$$

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_i &= \bar{\alpha}_{p,eq} \cos(\omega_L t) \vec{E}_0 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{l=1}^N \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q_k} \right)_{eq} Q_k^0 (\cos((\omega_L + \omega_k)t) + \cos((\omega_L - \omega_k)t)) \vec{E}_0 \end{aligned} \quad (1.14)$$

La variation de moment dipolaire va donc induire un rayonnement à différentes longueurs d'onde. La variation de moment dipolaire permanent est observable à la pulsation ω_k généralement dans le domaine IR. C'est le principe de la spectroscopie d'absorption IR.

La variation du moment induit fait apparaître trois composantes. La première correspond une diffusion de type élastique, sans changement de longueur d'onde. C'est la diffusion dite de Rayleigh correspondant au cas d'un objet très petit devant la longueur d'onde. Les deux autres termes montrent que le moment dipolaire induit va osciller à deux pulsations :

- $\omega = \omega_L + \omega_k$: c'est la diffusion dite *anti-Stokes* correspondant à un transfert d'énergie de la molécule vers le photon diffusé,
- $\omega = \omega_L - \omega_k$: c'est la diffusion dite *Stokes* correspondant un transfert d'énergie du photon incident vers la molécule.

Ces deux cas traduisent un processus de diffusion inélastique appelé diffusion Raman, du nom du physicien qui a observé son existence le premier.

1. Les modes normaux sont les modes propres décrivant l'oscillation des atomes autour de leur positions d'équilibre. En d'autres termes, lorsqu'une molécule vibre à une pulsation ω_k le mouvement de chaque atome peut se décrire à l'aide de la fonction scalaire $Q_k(t)$

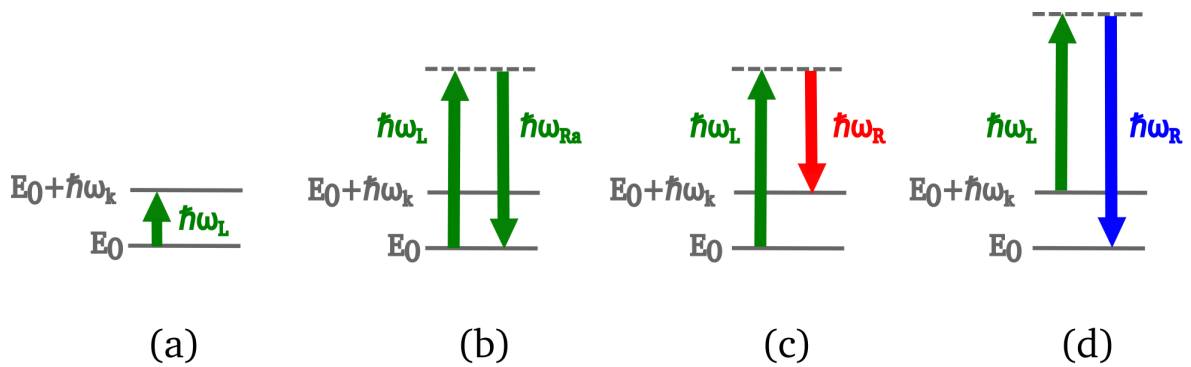


FIGURE 1.2 – Diagrammes de Jablonski des processus d’absorption IR (a), de diffusions Rayleigh avec émission d’un photon à la pulsation $\omega_{Ra} = \omega_L$ (b), Raman Stokes (c) et anti-Stokes (d). L’état initial a pour niveau énergétique E_0

Ces quatre cas sont résumés sur le diagramme de Jablonski de la figure 1.2. Dans le cas de l’absorption IR, il y a excitation par une onde incidente de pulsation égale à ω_k qui induit une transition directe entre deux modes de vibration de la molécule dont l’écart d’énergie est $\hbar\omega_k$. Pour expliquer le phénomène de diffusion, il faut faire appel à des niveaux dits *virtuels*. Le processus de diffusion est alors vu comme l’absorption du photon incident induisant une transition de la molécule vers un niveau virtuel et sa désexcitation par l’émission d’un photon. Il faut toutefois garder à l’esprit que l’absorption et l’émission sont alors simultanées. Dans le cas de la diffusion Rayleigh, l’excitation n’induit aucune variation de l’état énergétique de la molécule (absorption et émission du même quanta d’énergie). Dans le cas du Raman Stokes, le photon incident de quanta d’énergie $\hbar\omega_L$ est à l’origine d’une transition vers un mode de vibration de plus haute énergie ($\hbar\omega_k$). Le photon diffusé de manière inélastique a pour pulsation $\omega = \omega_L - \omega_k$. La diffusion Raman anti-Stokes, concerne des molécules dans un état vibrationnel excité. Leur interaction avec le photon incident induit une transition vers un niveau vibrationnel d’énergie plus basse. Le photon Raman a alors une pulsation plus élevée $\omega = \omega_L + \omega_k$ (figure 1.2).

Ainsi, l’énergie des modes de vibration est directement donnée par

$$E_k = hc\Delta\sigma_k \quad \text{où} \quad \Delta\sigma_k = \left| \frac{1}{\lambda_L} - \frac{1}{\lambda_R} \right| \quad (1.15)$$

où λ_R est la longueur d’onde des photons Raman. $\Delta\sigma$ est appelé le *décalage Raman*. Ainsi, la mesure du spectre de la lumière diffusée de manière inélastique permet d’obtenir un spectre de vibration.

Chaque molécule possède un spectre de vibration qui lui est propre et s’apparente à une véritable signature spectrale. La spectroscopie Raman permet donc d’identifier les molécules présentes dans un échantillon.

La spectroscopie IR est également une spectroscopie de vibration. Les modes de vibration absorbant dans l’IR - dits *actifs* en IR - correspondent à ceux induisant une variation du moment dipolaire permanent (équation 1.14). Les modes actifs en Raman induisent un changement de la polarisabilité de la molécule. Ainsi, les modes actifs en Raman ne le seront pas nécessairement en IR et réciproquement. Ces deux techniques sont dites complémentaires.

D’une manière générale, la spectroscopie IR est beaucoup plus sensible que la spectroscopie Raman en raison d’une section efficace d’absorption IR bien plus grande. L’eau absorbe fortement dans l’IR moyen et sur un domaine spectral étendu. L’analyse d’échantillons aqueux est donc délicate voire impossible dans de nombreux cas. L’eau est par contre très peu active en Raman. C’est donc la technique de choix pour l’analyse d’échantillons aqueux.

Toutefois, les sections efficaces Raman sont très faibles comparativement aux autres processus. La spectroscopie Raman est donc une technique intrinsèquement peu sensible. Depuis la première observations de Fleischmann et collaborateurs [1] d’une amplification du signal

Raman par des surfaces rugueuses d'argent, de nombreux travaux ont permis de démontrer que le phénomène de SERS permettait de compenser cette faible sensibilité.

1.1.3 Exaltation du signal Raman

L'équation 1.14 montre que la variation du moment dipolaire induit et donc que le signal Raman émis par la molécule dépend de la multiplication de deux grandeurs : la variation du tenseur de polarisabilité et l'amplitude du champ électrique. L'origine de la diffusion Raman exaltée de surface provient de l'augmentation d'au moins un de ces deux termes. L'augmentation du premier correspond à un mécanisme d'exaltation dit *chimique* (EC) tandis que l'augmentation du second à un processus dit *électromagnétique* (EE).

Exaltation chimique

L'origine de l'EC est attribuée à une interaction des molécules avec une surface métallique. Son existence est relativement intuitive : l'analyte s'adsorbe à la surface du métal ce qui induit une interaction de son nuage électronique avec le métal et donc une modification de sa polarisabilité. La section efficace Raman peut s'en trouver exaltée. Différents processus plus ou moins complexes peuvent être à l'origine d'une modification de la polarisabilité. Trois types d'interactions sont décrits dans la littérature [16] :

1. La molécule ne crée pas de liaison covalente mais interagit faiblement avec la surface métallique. Leur interaction induit une perturbation des niveaux électroniques de la molécule (élargissement des niveaux d'énergie et création d'une distribution de nouveaux niveaux autour des niveaux électroniques moléculaires de départ. Ceci provoque alors une modification (augmentation ou diminution) de la polarisabilité [17].
2. La molécule interagit avec le métal *via* un transfert de charge induit par le laser. Cela se produit lorsque la différence d'énergie entre les orbitales basses vacantes ou hautes occupées de la molécule et le niveau de Fermi du métal est égale au *quanta* d'énergie des photons du laser. Il s'ensuit une transition entre les deux orbitales *via* le niveau de Fermi [18, 19].
3. La molécule crée une liaison covalente avec le métal. Il y a un transfert de charge entre le métal et la molécule qui induit l'apparition d'une nouvelle transition électronique du complexe molécule-métal.

Quel que soit le type d'interaction molécule/métal, on observe l'apparition de nouvelles transitions électroniques dont les énergies peuvent correspondre à l'énergie d'excitation du laser. Ceci peut alors entraîner un phénomène de Raman résonant exaltant le signal diffusé. Dans tous les cas, le facteur d'exaltation induit par l'EC est estimé entre 10 et 100 [20].

Exaltation électromagnétique

L'exaltation électromagnétique provient d'une amplification du champ électrique local (\vec{E}_{loc}). Pour expliquer ce phénomène, considérons un mode de vibration k dont le moment dipolaire induit associé est $\vec{\mu}_k$. D'après l'équation 1.14, $\vec{\mu}_k$ est proportionnel au champ électrique local à la pulsation incidente ω_L ($\vec{E}_{loc}(\omega_L)$). Or, la puissance irradiée par la molécule, correspondant au mode k est proportionnelle au carré du module du moment dipolaire (équation 1.45). Ainsi, la puissance irradiée à la pulsation ω_R varie quadratiquement avec le module de $\vec{E}_{loc}(\omega_L)$. Le signal diffusé par le dipôle est donc exalté par un premier facteur égal à $\xi(\omega_L) = E_{loc}^2(\omega_L)/E_0^2(\omega_L)$.

Le signal Raman diffusé inélastiquement à la pulsation ω_R interagit également avec la nanoparticule et est exalté une seconde fois. Ce phénomène appelé processus de ré-radiation induit un deuxième facteur d'exaltation à la pulsation du mode Raman. La puissance diffusée à proximité d'une NP est alors amplifiée. La ré-radiation est alors elle-même exaltée. Une

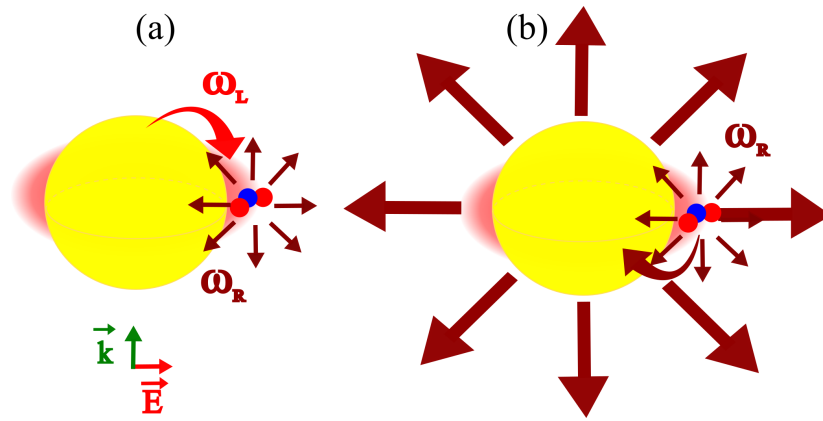


FIGURE 1.3 – Processus d'exaltation SERS en deux étapes : le champ électrique incident à la pulsation d'excitation (ω_L) est exalté (a) ainsi que le champ réémis à la pulsation Raman (ω_R).

approximation très courante - sur laquelle nous reviendrons - est de considérer que l'exaltation du champ radié est proportionnelle au carré du module du champ électrique local à la pulsation ω_R ($\xi(\omega_R) = |\vec{E}_{Loc}(\omega_R)|^2$). Ainsi, l'exaltation locale du signal SERS sera donnée par :

$$M(\omega_L, \omega_R) = \xi(\omega_L)\xi(\omega_R) = \frac{|\vec{E}_{Loc}(\omega_L)|^2 |\vec{E}_{Loc}(\omega_R)|^2}{|\vec{E}_{inc}(\omega_L)|^4} \quad (1.16)$$

Le premier terme du numérateur correspond à l'exaltation du moment dipolaire, le second terme à l'exaltation de la lumière émise par le dipôle.

Dans cette approximation, le champ ré-émis par les molécules se calcule en considérant le champ local produit par une onde plane à la pulsation ω_R . Ce point se justifie alors du fait que :

- Dans les cas simples pouvant être résolus analytiquement, cette expression se vérifie [21],
- L'application du *théorème de réciprocité optique* corrobore cette approximation. Celui-ci permet de démontrer que le champ électrique \vec{E} émis en champ lointain par un dipôle en un point O est équivalent au champ local créé en O par une onde plane.

Cette hypothèse est du moins vraie pour une analyse Raman en rétro-diffusion [16]. Ainsi, pour calculer l'EE, il suffira de calculer le champ électrique local aux pulsations ω_L et ω_R . L'exaltation électromagnétique dépend donc du produit de deux termes variant comme le module du champ au carré. Une approximation courante appelée approximation en E^4 , consiste à assimiler les pulsations ω_L et ω_R . Il s'ensuit une dépendance du signal SERS en $|E|^4$.

L'EE est d'autant plus importante que le champ électrique local est élevé. Une amplification du module du champ d'un facteur 10 implique une exaltation SERS de l'ordre de 10^4 ! Il est admis [16] que les facteurs d'exaltation des substrats non-optimisés sont de l'ordre de 10^3 , des facteurs d'exaltation communément atteints sont de l'ordre de 10^5 - 10^6 comme dans le cas de nanocylindres [9](NC) et nanoellipses [10] et que des facteurs d'exaltation de 10^8 correspondent à de très bons substrats. Citons dans le dernier cas, des nanotriangles [22]. Comme nous le verrons, le SERS tire pleinement parti des plasmons de surface localisés auxquels sont associés des champs électriques locaux intenses.

L'EE décroît très vite avec la distance à la surface. Dans le cas de NP petites devant la longueur d'onde, le champ proche décroît en $1/r^3$. En considérant l'approximation en E^4 , l'EE varie donc en $1/r^{12}$. Ainsi, le processus électromagnétique exalte le signal Raman de toutes les molécules situées dans les premiers nm à la surface des NP.

Les substrats SERS les plus exaltants sont donc ceux capables de générer les champs électriques locaux dont le module est le plus élevé. Les facteurs d'EE les plus élevés sont atteints

lorsque des NP sont très proches les unes des autres. Celles-ci sont alors dites couplées par leur champ proche. Lorsque la distance inter particule (Δ) est très petite, le module du champ électrique devient très élevé dans un volume alors appelé *point chaud*. A titre d'exemple, Xu *et al* ont montré que l'EM dans le cas de dimères de nanosphères d'argent de 20 nm de diamètre peut atteindre 10^6 pour des monomères et jusqu'à 10^{11} pour des dimères séparés d'une distance inférieure à 0,5 nm. De tels facteurs d'exaltation ont même permis la détection de molécule unique [2, 23]

Plus la distance est petite, plus l'exaltation est grande. A titre d'exemple, dans le cas de deux nanosphères d'or de 50 nm de diamètre, le module du champ électrique croit de manière significative lorsque Δ devient inférieur à 20 nm. L'exaltation locale du champ électrique, dans le point chaud, dépasse 10^5 pour $\Delta=1$ nm alors qu'elle est de 50 pour $\Delta=100$ nm [16]. Par ailleurs, l'exaltation diminue d'un ordre de grandeur si $\Delta=2$ nm au lieu de 1 nm.

Le couplage de NP par leur champ proche permet d'atteindre des facteurs d'EE très élevés mais qui dépendent très fortement de leur position relative. La fabrication de tels capteurs requiert donc un contrôle du positionnement des NP au nm près, ce qui relève de l'exploit, notamment dans le cas des méthodes dites physiques de fabrication comme la lithographie électronique. Il n'est pas envisageable de produire ce type de structure à grande échelle pour réaliser des capteurs. Dans le cadre de ce travail, nous étudierons essentiellement le cas de NP séparées par une distance supérieure à 60 nm.

Ainsi, s'il y a toujours une EE, l'EC n'est pas nécessairement observable ou identifiable. Par ailleurs, comme nous l'avons vu, l'EE est généralement supérieure de plusieurs ordres de grandeur à l'EC. Ainsi, ce second phénomène est souvent négligé. Cependant, il existe des cas évidents dans lesquels l'EE ne peut expliquer l'exaltation SERS à lui seul. Par exemple, les signaux SERS du CO et du N₂ adsorbés sur une surface rugueuse diffèrent d'un facteur 200 dans les mêmes conditions expérimentales. Pourtant, leurs sections efficaces Raman sont similaires [18]. Un second cas provient d'expériences couplant électrochimie et SERS. En effet, il a été constaté que l'exaltation de molécules de pyridine adsorbées à la surface d'électrodes rugueuses de cobalt dépendait du potentiel auquel était porté le métal [19]. Ainsi, suivant les cas l'EC peut être négligée ou non.

Le développement récent de la plasmonique quantique a montré que la contribution électromagnétique était certainement surestimée. En effet, l'EM calculée dans le cas classique augmente de manière monotone avec la distance entre les dimères [24]. Or, la prise en compte du caractère quantique du champ électromagnétique a permis de montrer que pour des distances inférieures à 1 nm le module du champ électrique diminuait fortement par rapport à la description classique du fait d'effet tunnel entre les NP [25, 26]. Ces récents travaux devraient relancer le débat sur la part relative de ces deux processus.

Règle de sélection de surface

La comparaison des spectres Raman et SERS d'un même composé montre que tous les modes de vibration ne sont pas exaltés de la même manière. Cela peut provenir du phénomène d'exaltation chimique comme décrit précédemment. Les règles dites de sélection de surface sont également à considérer. Il s'agit de la dépendance de l'exaltation à l'orientation des molécules par rapport au champ électrique généré au voisinage de la nanoparticule. En effet, dans l'équation 1.14 nous voyons que la variation du moment induit du mode de vibration k dépendra de l'orientation du champ électrique local par rapport au terme $(\partial\bar{\alpha}/\partial Q_k)_{eq}$ et donc de l'orientation de la molécule. En outre, l'EE du SERS étant un processus en deux étapes, la ré-radiation du champ par la nanoparticule est également à considérer.

Dans la plupart des cas, ce facteur est complexe à calculer. Toutefois, il peut être montré que dans le cas de molécules organisées suivant une orientation fixe il varie de 0 à 15/4 [16]. Dans le cas de molécules aléatoirement réparties, cette contribution varie de 0 à 1. Ainsi, certains modes de vibration peuvent disparaître du spectre SERS du fait des règles de sélection de

surface.

1.2 Plasmon de surface

Le SERS est lié au phénomène de plasmon de surface. Celui-ci se produit à l'interface entre un métal et un diélectrique. Il est associé à un champ électrique très intense, ce qui induit une exaltation de la contribution électromagnétique.

Les plasmons de surfaces (PS) résultent de l'interaction de photons avec les électrons de conduction des métaux. Ce sont les modes propres des structures de métaux nobles. Ils se caractérisent par un champ électrique associé confiné dans un volume de longueur caractéristique inférieure à la longueur d'onde. Il en résulte alors une amplitude exaltée par rapport à l'onde excitatrice incidente. Les électrons de conduction sont alors mis en mouvement collectivement dans la structure.

Les PS peuvent être définis comme des semi-particules quantiques associées aux oscillations de la densité électronique de charge. Le terme de semi-particule souligne le fait que leur temps de vie est court. Le terme surface rappelle qu'ils ne peuvent pas exister en dehors des interfaces.

Traditionnellement, les PS se distinguent en fonction des structures dont ils sont les modes propres. Dans le cas d'une structure en deux dimensions, il existe alors des PS dits *délocalisés*. Ce terme vient de leur capacité à se propager dans le plan de confinement. Dans le cas de structures dont les trois dimensions sont inférieures à la longueur d'onde, les plasmons sont dits *localisés*. Ils sont en effet localisés dans la structure et ne peuvent se propager.

Avant d'étudier les PS, il convient de présenter les propriétés optiques des métaux.

1.2.1 Propriétés optiques des métaux nobles

Les métaux sont des matériaux couramment utilisés en optique, en particulier pour leur capacité à réfléchir la lumière. Ce sont des solides cristallins, constitués de cristaux aléatoirement orientés les uns par rapport aux autres. Ils sont donc isotropes. La cohésion des atomes est assurée par *liaison métallique*, caractérisée par la mise en commun d'électrons pouvant se délocaliser dans le solide, alors dits *électrons libres*. Ce sont donc de très bons conducteurs électriques.

Le vecteur densité de courant (\vec{j}) est défini par la relation $\vec{j} = -Ne\langle\vec{v}\rangle$, où N est la densité volumique d'électrons de conduction, e la charge élémentaire et $\langle\vec{v}\rangle$ le vecteur vitesse moyen. Les propriétés électromagnétiques macroscopiques des métaux sont définis par les relations constitutives, reliant le vecteur déplacement (\vec{D}) et le vecteur densité de courant au champ électrique (\vec{E}) :

$$\vec{D} = \epsilon\vec{E} \quad (1.17)$$

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} \quad (1.18)$$

où ϵ est la permittivité relative du métal et σ sa conductivité.

Conductivité des métaux

Dans le cas des métaux, les électrons de conduction sont délocalisés et libres de se déplacer autour d'un réseau ionique. Paul Drude proposa un modèle pour décrire leur comportement par analogie avec les gaz. Lors du mouvement des électrons de conduction, ils vont subir des collisions entre eux, avec les ions ou d'éventuelles impuretés... L'ensemble de ces interactions se décrit à l'aide d'une force d'amortissement caractérisée par le temps moyen entre deux collisions, appelé *temps de vie* de l'électron (τ). Ainsi, lorsqu'un métal est soumis à un champ électrique \vec{E} , les électrons de conduction subissent deux forces : une force d'amortissement

Métal	ϵ_∞	λ_p (nm)	λ_0 (μm)	ω_p (PHz)	γ_0 (THz)	Référence
Ag	4	282	17	6,68	110	[16]
Al		84	15,1	22,4	124,8	[28]
Au	9	139	16,3	13,5	115	[29]
Cu		168	137,9	11,2	13,7	[28]

TABLE 1.1 – Paramètres du modèle de Drude pour l'argent, l'aluminium, l'or et le cuivre

et une force électrique. La vitesse des électrons est alors régie par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \vec{v} = \frac{e}{m} \vec{E}(t) \quad (1.19)$$

où m est la masse de l'électron. Dans le cas d'une onde harmonique de pulsation ω , la vitesse moyenne des électrons est donc donnée par la relation :

$$\langle \vec{v} \rangle = -\frac{e}{m(\frac{1}{\tau} - i\omega)} \vec{E} \quad (1.20)$$

Ainsi, en rappelant la relation constitutive 1.17, la conductivité s'écrit :

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0(1 + i\tau\omega)}{1 + \tau^2\omega^2} \quad \text{avec} \quad \sigma_0 = \frac{Ne^2\tau}{m} \quad (1.21)$$

σ_0 correspond à la conductivité en régime statique. σ est un nombre complexe dont la partie imaginaire traduit le déphasage entre le champ électrique incident et la densité électrique de charge. Ainsi, nous avons obtenu une expression de $\sigma(\omega)$, reliant \vec{j} à \vec{E} .

Permittivité relative des métaux

Dans un milieu métallique, le champ électrique \vec{E} est solution de l'équation d'onde [27] :

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \quad \text{avec} \quad k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} (\epsilon + i \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega}) \quad (1.22)$$

Il est alors possible de traiter ce cas de manière analogue au milieu diélectrique. Cela revient à définir une permittivité relative complexe $\tilde{\epsilon}$ donnée par la relation :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon + i \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega} \quad (1.23)$$

Dans le modèle de Drude, l'interaction du réseau ionique avec le champ \vec{E} est prise en compte en posant $\epsilon = \epsilon_\infty$. Le réseau ionique est considéré comme répondant immédiatement au champ électrique quelle que soit la pulsation [16]. Le second terme de l'équation 1.23 représente la contribution des charges mobiles. Après quelques manipulations, la permittivité relative du métal s'écrit, en posant $\gamma_0 = 1/\tau$:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\gamma_0 + \omega^2}\right) + i \frac{\epsilon_\infty \gamma_0 \omega_p^2}{\omega(\gamma_0 + \omega^2)} \quad \text{avec} \quad \omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m} \quad (1.24)$$

ω_p est appelée *pulsation plasma*. Dans la suite, nous noterons ϵ' et ϵ'' les parties réelle et imaginaire de la permittivité relative respectivement. λ_0 et λ_p sont définis comme les longueurs d'ondes correspondant à γ_0 et ω_p respectivement.

γ_0 est généralement petit par rapport aux pulsations du domaine du visible comme indiqué sur le tableau 1.1. Ainsi, ω_p est la pulsation annulant la partie réelle de la permittivité du matériau.

Aux pulsations inférieures à la pulsation plasma, et donc aux longueurs d'onde supérieures à

λ_p , la partie réelle est négative et le matériau se comporte comme un métal. Le tableau 1.1 présente les valeurs de λ_0 et λ_p pour l'argent, l'aluminium, l'or et le cuivre. Dans ces quatre cas, la longueur d'onde plasma est dans l'UV profond et la permittivité relative de ces métaux sera donc négative dans le domaine visible.

Par ailleurs, considérant $\gamma_0 \ll \omega$, la partie imaginaire de la permittivité relative des métaux s'écrit :

$$\epsilon''(\lambda) \approx \frac{\epsilon_\infty \lambda^3}{\lambda_0 \lambda_p^2} \quad (1.25)$$

La partie imaginaire de la permittivité relative est faible dans le domaine visible. Par exemple pour l'or, à une longueur d'onde de 600 nm $\epsilon'' \approx 1,8$ à partir des données du tableau 1.1.

La figure 1.4 montre les parties réelle et imaginaire des permittivités relatives de l'argent, de l'aluminium, de l'or et du cuivre sur une bande spectrale de 200 à 1000 nm. Dans ces quatre cas, l'évolution de ϵ' montre la même tendance. Il est proche de 0 pour les faibles longueurs d'onde et décroît dans les valeurs négatives avec la longueur d'onde. A noter que dans le cas de l'aluminium, la courbe est décalée vers les faibles longueurs d'onde, en raison d'une longueur d'onde plasma vers 84 nm.

Dans les cas de l'argent, du cuivre et l'or, ϵ'' restent entre 0,3 et 6 sur toute la gamme du visible. Il présente une bande d'absorption pour les faibles longueurs d'onde. Il s'agit des *transitions inter-bandes*. Elle apparaît pour de plus faibles longueurs d'onde dans le cas de l'argent. Le cas de l'aluminium est un peu différent. La partie imaginaire de la permittivité relative augmente jusqu'à plus de 40 pour $\lambda=800$ nm puis semble diminuer. Il y a en effet une transition inter-bande vers 800 nm.

La présence des transitions inter-bandes n'est pas prévue dans le modèle de Drude. Celui-

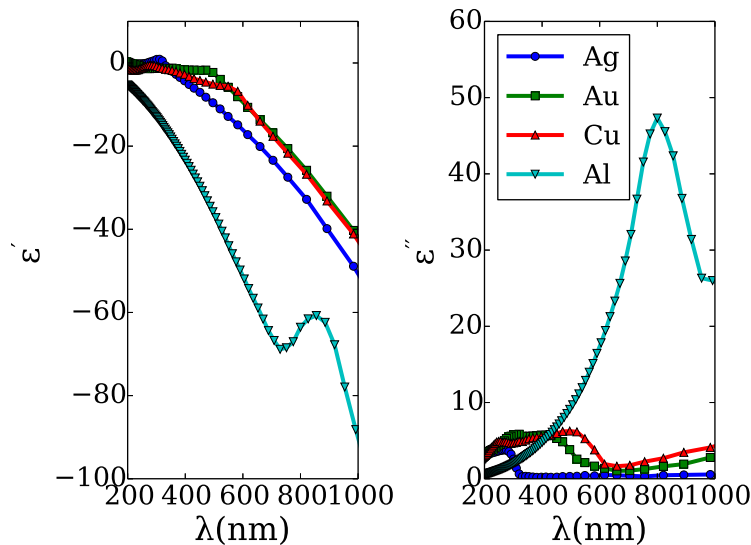


FIGURE 1.4 – Parties réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) des permittivités relatives de l'argent, l'or, le cuivre et l'aluminium.

ci ne concerne que des transitions énergétiques sans changement de bande, ou *transition intra-bande*. Le modèle de Drude-Lorentz permet d'inclure les transitions inter-bandes dans l'expression de la permittivité grâce à un traitement classique. Pour cela le nuage d'électrons est assimilé à un oscillateur harmonique de pulsation naturelle Ω_L et de coefficient d'amortissement γ_L . La transition inter-bande est alors traitée comme une force de rappel. La permittivité relative devient alors [29] :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p}{\omega(\omega + i\gamma_0)} - \frac{\Delta\epsilon\Omega_L^2}{(\omega^2 - \Omega_L^2) + \gamma_L\omega} \quad (1.26)$$

ϵ_∞	ω_p^{DL} (PHz)	γ_0^{DL} (THz)	Ω^{DL} (PHz)	Γ^{DL} (THz)	$\Delta\epsilon$
37,6	13,3	100	4,1	659	1,09

TABLE 1.2 – Paramètres du modèle de Drude-Lorentz pour l'or [29]

où les valeurs ajustées sur les données de [30] sont récapitulées dans le tableau 1.2.

Ce traitement permet de mieux décrire la permittivité relative des métaux proche des transitions inter-bande. Toutefois, cette approche requiert des corrections. En effet, le passage de la description microscopique aux propriétés macroscopiques a été réalisé par sommation. Or, une description exacte des propriétés optiques des métaux nécessite de tenir compte des niveaux électroniques continus. Il est nécessaire de réaliser une intégration de la contribution de chaque niveau énergétique, pondéré par la densité électronique d'états [16]. Le modèle analytique dit des *points critiques* permet ainsi de calculer la permittivité relative [31].

Propagation dans les métaux

Une solution de l'équation 1.22 dans un métal est donc de la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\frac{\omega}{c} n'' \vec{r} \cdot \vec{s}} \cos(\omega(\frac{n}{c} \vec{r} \cdot \vec{s} - t)) \quad (1.27)$$

où n'' est la partie imaginaire de l'indice de réfraction défini par $n = \frac{\omega}{c} k$. Elle correspond à l'équation d'une onde plane dont l'amplitude décroît exponentiellement à l'intérieur du métal. La densité d'énergie transportée par l'onde étant proportionnelle à la valeur moyenne de $|\vec{E}|^2$, celle-ci décroît exponentiellement sur une distance caractéristique² appelée *épaisseur de peau* et donnée par :

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi n''} \quad (1.28)$$

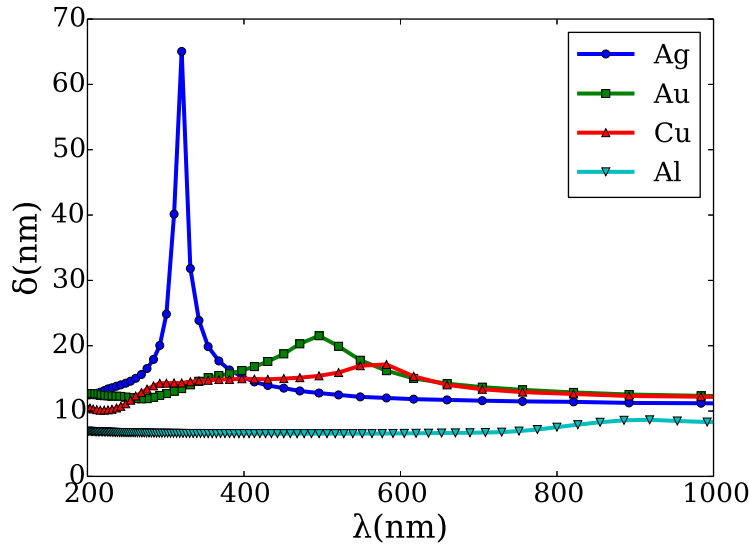


FIGURE 1.5 – Épaisseur de peau de l'argent, l'or, le cuivre et l'aluminium.

L'épaisseur de peau décroît avec la conductivité du matériau. L'énergie ne se propage que sur des distances égales à une fraction de longueur d'onde. Les métaux étant de très bons conducteurs, la lumière n'y pénètre alors que sur de faibles distances. Ils sont pratiquement opaques dans le domaine visible. La figure 1.5 montre l'épaisseur de peau pour les trois métaux nobles - l'or, l'argent et le cuivre- et pour l'aluminium. Dans les quatre cas, l'épaisseur

². La distance caractéristique est définie comme la distance à parcourir pour atteindre une décroissance de $1/e$

de peau reste très inférieure à la longueur d'onde. Dans chaque cas, δ présente un maximum dans l'UV pour l'argent, vers 500 nm pour l'or, 590 nm pour la cuivre et 900 nm pour l'aluminium.

Effet Joule dans les métaux

Le phénomène de conduction est irrémédiablement associé à l'effet Joule [27]. En effet, l'énergie de l'onde lumineuse est absorbée par le métal au cours de la propagation. Par application du théorème de Poynting à une onde plane, la génération de chaleur par effet Joule dans un volume V s'écrit :

$$Q = \int_V \text{Re}(\sigma) E^2 dV \quad (1.29)$$

Ainsi, plus la partie réelle de la conductivité sera grande, plus la génération de chaleur par effet Joule sera élevée. A cela s'ajoute le fait que les métaux sont de bons conducteurs thermiques. En effet, la Loi dite de Wiedemann-Franz traduit la relation entre conductivité électrique en régime statique et la conductivité thermique, notée κ [32] :

$$\sigma = \frac{\kappa}{LT} \quad (1.30)$$

où L est la constante de Lorentz qui vaut $2,4410^{-8} W.\Omega.K^{-2}$. Nous voyons très clairement que l'utilisation de métaux en optique va induire des phénomènes thermiques qu'il nous faudra prendre en compte. D'une part, les métaux chauffent et d'autre part, ils transmettent la chaleur à leur environnement.

1.2.2 Plasmon de surface délocalisé ou propagatif

Les PS délocalisés sont les modes propres des interfaces entre un milieu diélectrique et un métal noble. On parle de plasmon délocalisé car il correspond alors à un déplacement du nuage d'électrons de conduction le long de l'interface sur une distance supérieure à la longueur d'onde.

Considérons une interface plane entre deux milieux semi-infinis. L'un est métallique et l'autre diélectrique. Leur permittivité relative respective sont notées ϵ_m et ϵ . Nous pouvons alors montrer que l'interface supporte un mode PS polarisé TM dont les modules des vecteurs d'onde dans le diélectrique et le métal sont donnés par :

$$\begin{aligned} k_{PS} &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon}{\epsilon_m + \epsilon}} && \text{dans le plan de l'interface} \\ k_{PS \perp d} &= -i \frac{\omega}{c} \epsilon \sqrt{-\frac{1}{\epsilon_m + \epsilon}} && \text{perpendiculairement à l'interface dans le diélectrique} \\ k_{PS \perp m} &= -i \frac{\omega}{c} \epsilon_m \sqrt{-\frac{1}{\epsilon_m + \epsilon}} && \text{perpendiculairement à l'interface dans le métal} \end{aligned} \quad (1.31)$$

Notons que par continuité du vecteur d'onde, la composante parallèle du vecteur d'onde est la même dans les deux milieux. Les composantes de \vec{k} sont des nombres complexes. Le mode d'interface est donc une onde inhomogène. Le module du champ électrique sera atténué au cours de la propagation du PS. La *longueur de propagation*, notée L_{PS} se caractérise par la distance à partir de laquelle la densité d'énergie est atténuée d'un facteur $1/e$. Nous avons donc :

$$L_{PS} = \frac{1}{2\text{Im}(k_{PS \parallel})} \quad (1.32)$$

La longueur de propagation est d'autant plus grande que la partie $\text{Im}(\epsilon_m)$ est petite mais également que $|\text{Re}(\epsilon_m)|$ est grande. Ainsi, la tendance est une augmentation de la longueur

de propagation avec la longueur d'onde [16]. Par analogie avec les guides d'onde, un indice effectif de mode est défini par

$$n_{eff} = \frac{c}{\omega} Re(k_{PS\parallel}) = Re\left(\sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon}{\epsilon_m + \epsilon}}\right) \quad (1.33)$$

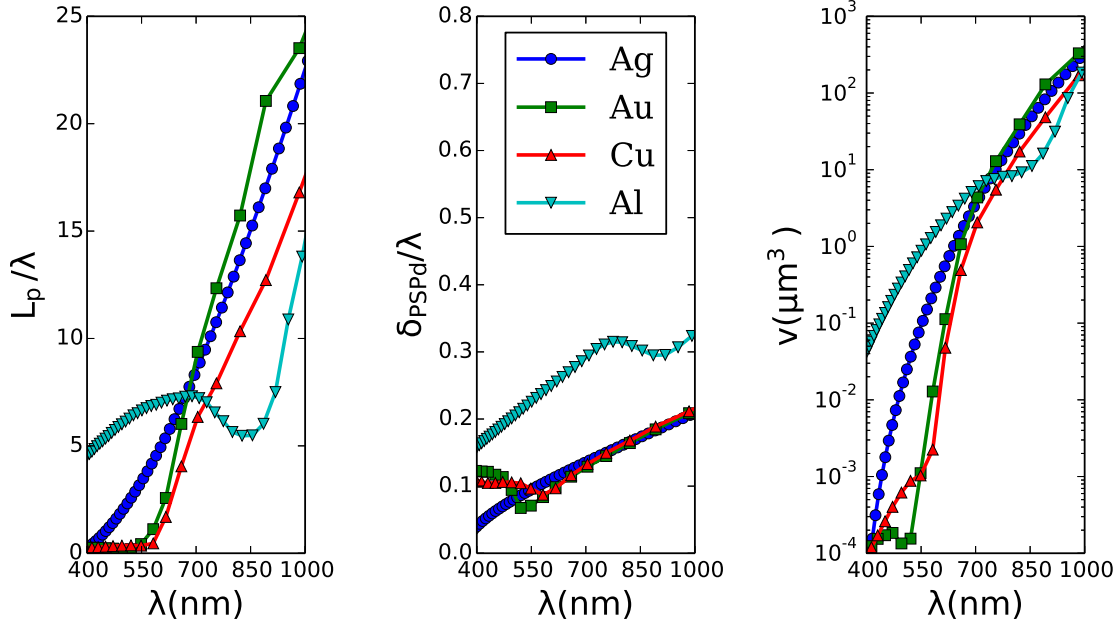


FIGURE 1.6 – Longueur de propagation (gauche), profondeur de pénétration dans le diélectrique (milieu) et volume du PS (droite) dans les cas de l'argent, l'or, le cuivre et l'aluminium.

Le confinement du champ suivant l'axe z est caractérisé par la *profondeur de pénétration* du PSP :

$$\delta_{PSm} = \frac{1}{2Im(k_{PS\perp m})} \quad \text{dans le métal} \quad (1.34)$$

$$\delta_{PSd} = \frac{1}{2Im(k_{PS\perp d})} \quad \text{dans le diélectrique} \quad (1.35)$$

Considérons une interface entre de l'eau et un métal pouvant être de l'aluminium, de l'argent, du cuivre ou de l'or. La figure 1.6 montre la longueur de propagation du PS, sa profondeur de pénétration et le volume dans lequel le mode est confiné³ dans les quatre cas. L_p augmente avec la longueur d'onde comme le montre le graphe de gauche de la figure 1.6. Pour les faibles longueurs d'onde, le plasmon ne se propage pas. Ceci est clairement visible sur la figure 1.6 pour l'or et le cuivre. En effet, L_p est alors inférieure à une fraction de longueur d'onde pour $\lambda < 520 \text{ nm}$ et $\lambda < 580 \text{ nm}$ pour l'or et le cuivre respectivement. Il s'agit d'un mode dit *localisé*. Il se produit lorsque $-1 < Re(\epsilon_m) < 0$ [16]. Ce mode n'est pas utilisé pour les applications plasmoniques et nous ne les considérerons plus par la suite. La forte absorption de l'aluminium liée aux transitions inter-bande implique une inflexion notable de la courbe vers 800 nm. Dans tous les cas, la longueur d'onde de propagation du PS est de plusieurs fois la longueur d'onde.

L'évolution de la profondeur de pénétration pour les différents matériaux sur le domaine 500-1000 nm est similaire. La tendance globale est à l'augmentation sauf pour l'aluminium sur une bande centrée vers 800 nm. Il est notable que la profondeur de pénétration du PS est environ un ordre de grandeur plus grand dans le diélectrique que dans le métal. Toutefois,

3. Le volume v est estimé en considérant un cylindre de rayon L_p et de hauteur δ_{PSd} .

le champ électrique ne pénètre dans l'eau que sur des distances d'une fraction de longueur d'onde. Le champ est confiné à l'interface.

Le volume dans lequel le PS est confiné augmente avec la longueur d'onde pour les quatre matériaux. Dans le cas de l'or, v vaut $1 \mu\text{m}^3$ à une longueur d'onde de 630 nm pour atteindre $400 \mu\text{m}^3$ à 1000 nm .

Les modes PS sont générés par couplage avec les photons. Pour cela, il est nécessaire que la composante dans le plan de l'interface du vecteur d'onde du photon (\vec{k}) soit égale à la partie réelle de $k_{PS\parallel}$. Or, $|k| = \frac{\omega}{c}\sqrt{\epsilon}$ et nous avons donc :

$$|k| < \text{Re}(|k_{PS}|) \quad (1.36)$$

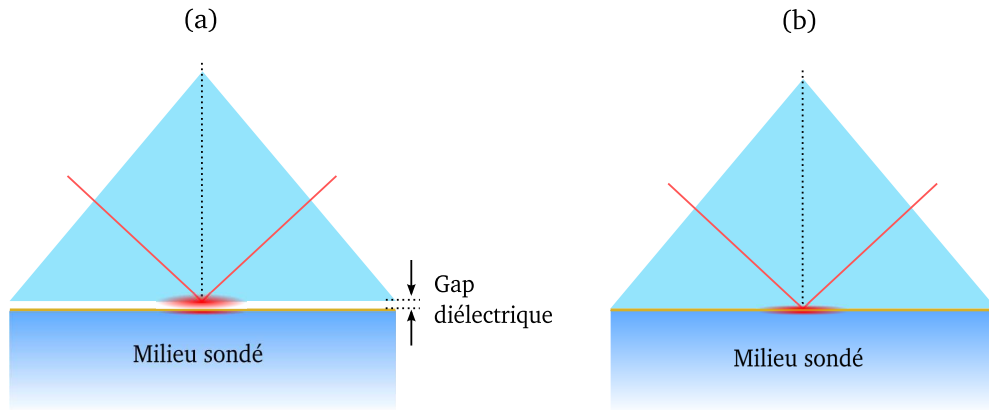


FIGURE 1.7 – Configurations d'Otto (a) et Kretschmann (b).

Ainsi, un couplage d'une onde plane avec un PS n'est pas possible. La génération d'un PS peut toutefois se faire *via* différentes configurations (figure 1.7). La plus courante est l'excitation grâce à une onde évanescente produite par réflexion totale. La première configuration (figure 1.7a) dite d'Otto [33] utilise un prisme de verre dont une des faces est éclairée par un faisceau lumineux suivant un angle d'incidence supérieur à l'angle critique, générant ainsi à l'interface une onde évanescente. Si la face du prisme est approchée suffisamment près du milieu métallique, alors il y a couplage entre l'onde évanescente et le PSP. Dans ce montage, la position du prisme par rapport à la surface d'or est critique. La seconde configuration (figure 1.7b) dite de Kretschmann [34] repose sur l'utilisation d'un prisme de verre sur lequel est déposée une couche mince de métal. Il s'agit alors d'une couche mince métallique entre deux milieux diélectriques semi-infinis. Le système est alors différent de celui étudié jusqu'à présent. Le mode PS reste cependant assez similaire à celui décrit précédemment qui demeure une bonne approximation [16]. Cette configuration est la plus répandue. En effet, l'inconvénient majeur lié au positionnement dans la configuration d'Otto est alors évité. Par ailleurs, il est alors très aisé de mettre un échantillon à étudier en contact avec le système.

En première approximation, il est considéré que les PS délocalisés sont générés lorsque la projection du vecteur d'onde incident dans le plan de l'interface est égale à k_{PS} . Cela implique que :

$$n_p \sin \theta = n_{eff} \quad (1.37)$$

où n_p est l'indice de réfraction du prisme, n_{eff} est l'indice effectif du mode plasmon (équation 1.33) et θ l'angle d'incidence sur la face interne du prisme.

La longueur d'onde pour laquelle il y a couplage PS/photon est appelée longueur d'onde de résonance des PS et est notée λ_{SPR} en raison de l'acronyme anglais de *Surface Plasmon Resonance*. Cette condition de résonance dépend de l'angle d'incidence et des permittivités relatives des différents matériaux. La figure 1.8 montre l'indice effectif du mode PS pour les quatre métaux Al, Au, Ag, Cu et la relation $n_p \sin(\theta)$ pour différentes valeurs de l'angle d'incidence. Les points d'intersection des courbes correspondent à l'équation 1.37 et déterminent

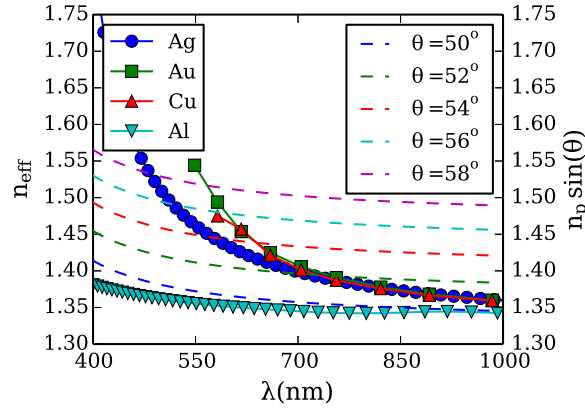


FIGURE 1.8 – Conditions d’excitation des PS. Les courbes en trait plein représentent l’indice effectif du mode PS (n_{eff}) pour les quatre métaux (Ag, Au, Cu et Al) tandis que celles en pointillées $n_p \sin(\theta)$ pour des valeurs de θ variant de 50° à 58° . Les points d’intersection des courbes correspondent aux conditions de couplage du photon avec le PS.

les conditions de couplage du photon avec le PS. Plus θ est petit, plus λ_{SPR} est grand. A la résonance, l’énergie incidente est transférée au PS. La réflectance présentera une bande d’absorption, appelée *dip*. Dans le cas de la configuration de Kretschmann, la couche métallique est entre deux milieux diélectriques semi-infinis. Sa réflectance s’obtient à partir des coefficients de Fresnel [27]. Dans le cas d’une onde polarisée TM, nous avons :

$$R = \left| \frac{r_{vm} + r_{me} e^{2ik_{\perp m} d}}{1 + r_{vm} r_{me} e^{2ik_{\perp m} d}} \right|^2 \quad \text{où} \quad k_{\perp m} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_m - \epsilon_v \sin^2 \theta} \quad (1.38)$$

où r_{pm} et r_{me} sont les coefficients de Fresnel en amplitude pour des interfaces verre/métal et métal/échantillon respectivement. $k_{\perp m}$ est la composante dans le plan perpendiculaire à l’interface du vecteur d’onde dans le métal.

La figure 1.9 présente la réflectance du système constituée d’un prisme en SF11, d’une couche d’or et d’un échantillon d’indice de réfraction 1,33. Les angles d’incidences varient de 50° à 60° . Premièrement, la longueur d’onde de résonance est d’autant plus grande que l’angle d’incidence est petit, comme précédemment vu sur la figure 1.8. Deuxièmement, en dessous d’une longueur d’onde de 600 nm, la résonance des PS devient difficilement exploitable. Ceci est cohérent avec les résultats de la figure 1.6. En effet, comme vu précédemment, en dessous d’une longueur d’onde de 580 nm les modes PS ne sont plus propagatifs. Pratiquement, la position spectrale de la résonance dépend fortement de l’angle d’incidence.

A la résonance, le champ électrique réfléchi par le système est nul alors que le champ électrique dans la couche d’or est exalté du fait du PS [35]. Ainsi, en exprimant le champ électrique dans la couche métallique par rapport au champ électrique réfléchi, nous pouvons déduire que la condition de génération des PS s’écrit [36] :

$$r_{vm} + r_{me} e^{2ik_{m\perp} d} = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} \epsilon_e k_{m\perp} + \epsilon_m k_{e\perp} = 0 \\ \text{ou} \\ \epsilon_e k_{m\perp} - \epsilon_m k_{e\perp} = 0 \end{cases} \quad (1.39)$$

Cette condition correspond bien à une réflectance nulle (équation 1.38). Il est à noter, que cette condition n’est donc pas équivalente à l’équation 1.37. Cette dernière reste toutefois une bonne approximation.

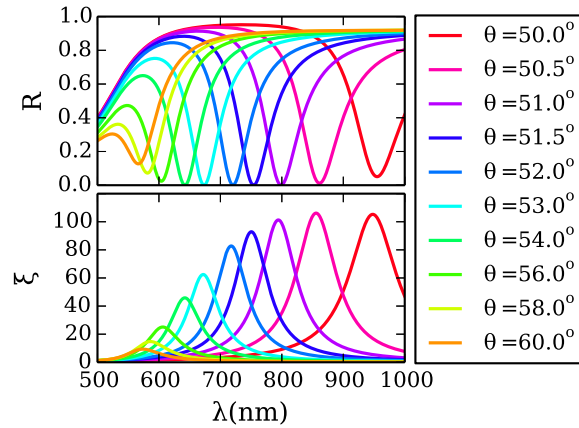


FIGURE 1.9 – Réflectance (en haut) et facteur d'exaltation locale en intensité du champ électrique (en bas) en fonction de l'angle d'incidence

Le couplage photon-PS se traduit par un champ électrique confiné à l'interface. Le facteur d'exaltation locale du champ électrique (ξ) est défini comme le rapport des carrés des modules des champs électriques à l'interface dans le milieu diélectrique et incident :

$$\xi = \frac{|E(0)|^2}{|E_{inc}|^2} \quad (1.40)$$

ξ se calcule à l'aide du coefficient de Fresnel [16]. Le résultat est tracé sur la figure 1.9 pour différents angles d'incidence. Ainsi, ξ a la forme d'une lorentzienne. Une réflectance nulle correspond bien à une exaltation maximale. La position du maximum d'exaltation est donc une fonction décroissante de l'angle d'incidence. L'exaltation est d'autant plus importante que la longueur d'onde de résonance est grande, alors que cela correspond à un volume de PSP plus important (figure 1.6).

Les capteurs à SPR

La condition de résonance dépend de l'indice de réfraction des différents milieux. Lorsque celui-ci change, la longueur d'onde de résonance est décalée. C'est le principe des capteurs à SPR. La figure 1.10 montre la réflectance du système précédent avec $\theta=52^\circ$ lorsque l'indice de réfraction varie de 1,32 à 1,34. La longueur d'onde de résonance augmente alors de 96 nm pour une variation de l'indice de réfraction de deux centièmes.

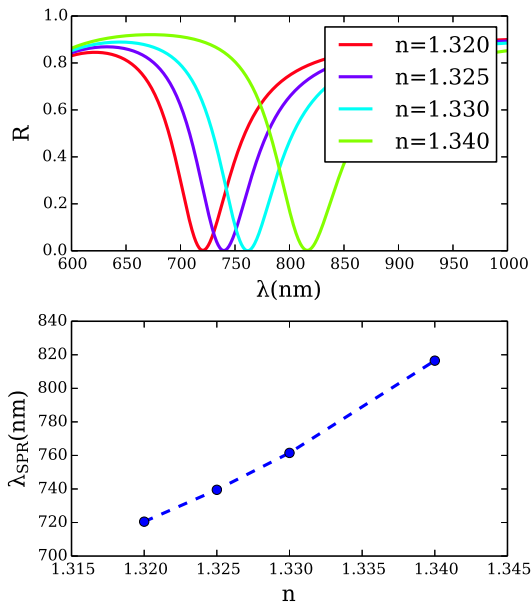


FIGURE 1.10 – Réflectance pour une solution d'indice de réfraction variant de $n=1,32$ à $1,34$ (en haut) et position du minimum de réflectance en fonction de n (en bas).

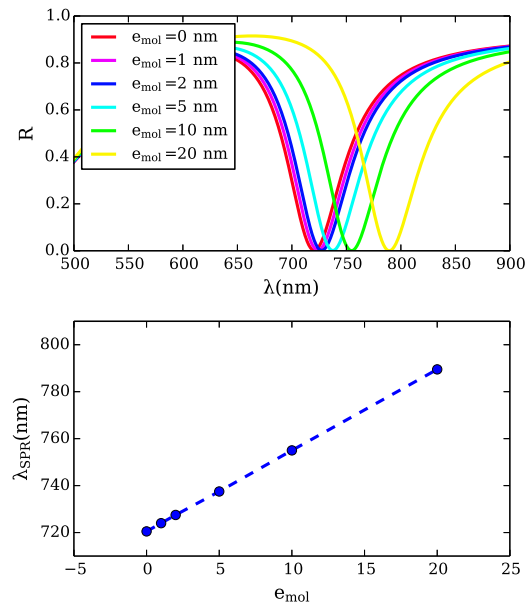


FIGURE 1.11 – Réflectance dans le cas d'une couche de molécules biologiques d'indice $1,46$ d'épaisseur variable e_{mol} (en haut) et position du minimum de réflectance en fonction de e_{mol} (en bas).

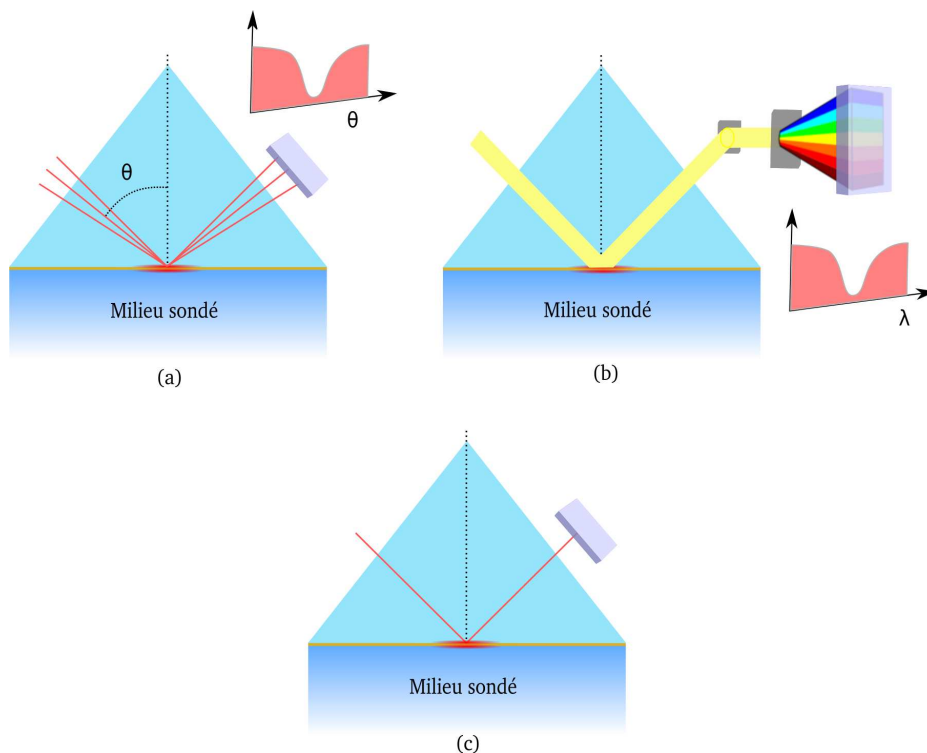


FIGURE 1.12 – Transducteurs SPR à interrogation angulaire (a), spectrale (b) et en intensité (c)

La figure 1.12 illustre le principe des transducteurs SPR. L'interrogation angulaire consiste à mesurer l'angle de résonance en lumière monochromatique, celui-ci étant directement lié à

la variation d'indice de réfraction. C'est la configuration la plus répandue. Le système commercial Biacore, tout comme le Spreeta de Texas Instrument, repose sur ce principe. Dans le cas de l'*interrogation spectrale* λ_{SPR} est mesuré à angle d'incidence fixe. Il est également possible de ne réaliser que la mesure de l'intensité lumineuse réfléchie par l'interface lorsque de *dip* se décale. C'est l'*interrogation en intensité*. Cette configuration est particulièrement intéressante d'un point de vue instrumental car, en utilisant une matrice CCD comme détecteur, l'indice de réfraction peut être cartographié. C'est l'imagerie de SPR ou SPRi. Ainsi, en fonctionnalisant la surface d'or par différents récepteurs situés sur différentes zones, il est possible de réaliser une multi-détection simultanée. C'est sur ce principe que reposent les systèmes commercialisés par la société Horiba Jobin-Yvon. Une dernière méthode à citer est appelée *interrogation en phase*. Elle consiste à mesurer les variations de phase à la réflexion sur l'interface. C'est la méthode la plus sensible qui permet de détecter des variations d'indice de réfraction de l'ordre 10^{-8} , soit un ordre de grandeur en dessous des autres techniques.

La sensibilité des capteurs à SPR (S) se définit comme la dérivée de la grandeur mesurée en fonction de l'indice de réfraction. Elle est généralement exprimée en nm par Unité d'Indice de Réfraction (UIR). A titre d'exemple, cette grandeur varie généralement de 4 000 à 8 000 nm/UIR dans le cas des capteurs à interrogation spectrale, en fonction des matériaux utilisés, de l'épaisseur d'or mais surtout de la longueur d'onde de travail. Dans le cas de la figure 1.10, $S \approx 5000$ nm/UIR. De plus, la sensibilité n'est pas constante sur tout le domaine spectral. En effet, S est une fonction croissante de λ_{SPR} [37]. A notre connaissance, le capteur le plus sensible a atteint une sensibilité de 15 000 nm/UIR. Sa particularité est d'exploiter des modes PS symétriques. Entre le prisme de verre et la couche d'or, une couche de PTFE (PolyTétraFluoroEthylène) est déposée. Ce matériau a la particularité d'avoir un indice de réfraction proche de celui de l'eau. Ainsi, le système est symétrique de part et d'autre du métal impliquant l'existence d'un mode PS alors symétriques. Il se caractérise par une plus grande sensibilité à l'indice de réfraction mais également par une profondeur de pénétration plus importante, ce qui n'est pas nécessairement un avantage pour le développement d'un capteur à SPR.

Les transducteurs à SPR sont très sensibles mais non-spécifiques. Il est donc nécessaire de les *fonctionnaliser* par une couche moléculaire. Alors, seules les molécules ou familles de molécules spécifiques de la fonctionnalisation peuvent se fixer sur la surface. L'ensemble transducteur et couche de fonctionnalisation constitue un capteur à SPR.

Les performances métrologiques du capteur dépendent des interactions PS/couche de fonctionnalisation. Comme nous l'avons vu préalablement, le PS va sonder l'échantillon sur une profondeur δ_{PS} qui, dans le cas de l'or, varie de 10 à 20 % de la longueur d'onde dans le domaine visible (figure 1.6). Or, les couches de fonctionnalisation ne sont constituées que de quelques couches moléculaires dont l'épaisseur (e_{mol}) est de quelques nanomètres. Ainsi, $e_{mol} \ll \delta_{PS}$. Les capteurs à SPR sont donc sensibles à ce qui se passe au-delà de la couche fonctionnalisée. Une profondeur de pénétration plus importante, n'impliquera pas nécessairement une plus grande sensibilité. L'effet de la couche de fonctionnalisation peut se décrire *via* l'introduction d'un indice équivalent (n_{eq}) correspondant à une moyenne des indices de la couche moléculaire (n_{mol}) et de l'échantillon (n_e) pondérés par l'intensité de l'onde dans chaque milieu [38] :

$$n_{eq} = n_e + \frac{(n_{mol} - n_e)e_{mol}}{\delta_{PS}} \quad (1.41)$$

L'indice équivalent est alors inversement proportionnel à la profondeur de pénétration du PS. Un axe d'amélioration des capteurs à SPR est donc une diminution de δ_{PS} . C'est l'idée qui sous-tend le développement des capteurs à résonance des PS localisés dont l'acronyme anglais est LSPR. A noter toutefois que l'équation 1.41 ne s'applique alors plus car la condition $e_{mol} \ll \delta_{PS}$ n'est plus vraie.

Pour illustrer l'équation 1.41, la figure 1.11 montre la réflectance pour des épaisseurs de couche moléculaire (e_{mol}) variant de 0 à 20 nm ainsi que la position de λ_{SPR} en fonction

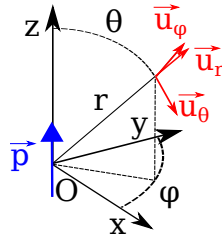


FIGURE 1.13 – Dipôle dans le système de coordonnées sphériques

de ϵ_{mol} . L'indice de la couche moléculaire est de 1,46, ce qui correspond à l'estimation de l'indice de couche de biomolécules [39]. Comme attendu la longueur d'onde de résonance varie linéairement avec l'épaisseur de la couche moléculaire. Dans notre cas, λ_{SPR} varie de 3,5 nm pour une épaisseur de 1 nm.

1.2.3 Plasmon de surface localisé

Les PS localisés sont les modes propres des nanostructures métalliques dont les grandeurs caractéristiques sont inférieures à la longueur d'onde dans les trois dimensions. La lumière y reste donc confinée. Contrairement au mode PS propagatif, ces modes ne peuvent pas se propager. Ils sont appelés PS *localisés*. Dans le cas de nanoparticules très petites devant la longueur d'onde d'excitation, leurs propriétés sont décrites grâce du modèle du dipôle électrique.

Modèle du dipôle électrique :

Considérons un dipôle électrique de moment dipolaire \vec{p} . Par définition :

$$\vec{p} = \int \rho(\vec{r}) \vec{r} dr \quad (1.42)$$

où ρ est la densité électronique de charge et \vec{r} le vecteur position.

Lors de l'excitation par le champ électrique incident, les électrons libres sont animés d'un mouvement suivant la direction de polarisation de l'onde incidente. La variation du moment dipolaire induit l'émission d'un champ électromagnétique.

Considérons une nanoparticule située à l'origine O d'un repère cartésien (x, y, z) . La lumière incidente est polarisée linéairement suivant l'axe Oz (figure 1.13). Dans le cas d'une onde harmonique, le module du moment dipolaire p pourra s'écrire :

$$p(t) = p_0 e^{i\omega t} \quad (1.43)$$

Le champ électromagnétique émis par le dipôle se décrit en coordonnées sphériques par :

$$\begin{cases} E_r &= p_0 \frac{\cos\theta}{2\pi\epsilon_0} k^2 e^{ikr} \left(\frac{1}{k^2 r^3} - \frac{i}{kr^2} \right) \\ E_\theta &= p_0 \frac{\sin\theta}{4\pi\epsilon_0} k^2 e^{ikr} \left(\frac{1}{k^2 r^3} - \frac{i}{kr^2} - \frac{1}{r} \right) \\ H_\phi &= p_0 \frac{\sin\theta}{4\pi\epsilon_0 c} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon}{\mu_0 \mu}} k^2 e^{ikr} \left(\frac{-i}{k^2} - \frac{1}{r} \right) \end{cases} \quad (1.44)$$

Les composantes E_ϕ, H_r et H_θ étant nulles. Les champs électrique et magnétique sont donc décrits par une somme de termes dont la dépendance radiale varie en $1/r^3, 1/r^2$ et $1/r$. Ils se décomposent en trois contributions :

- un champ dit *proche* car son module est proportionnel à $1/r^3$ et qui prédomine donc au voisinage immédiat de la nanoparticule,

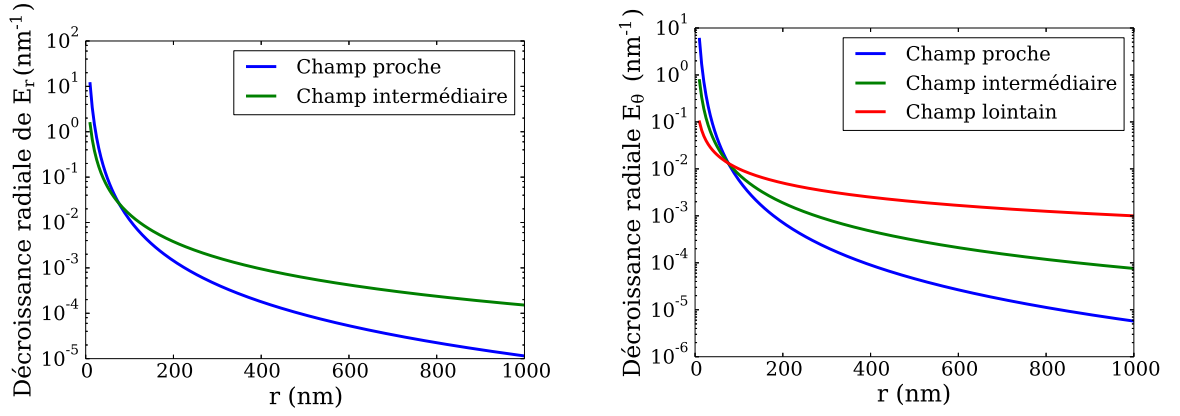


FIGURE 1.14 – Décroissances radiale de la composante radiale (sur la gauche) et transverse (sur la droite) du champ électrique. Les courbes correspondent aux modules des termes entre parenthèses dans l’expression de E_θ et E_r .

- un champ dit *lointain* car son module varie en $1/r$ et qui prédomine loin de la nanoparticule,
- un champ dit *intermédiaire* dont le module varie en $1/r^2$

Dans ce cas, nous voyons alors que le champ intermédiaire est déphasé de $\pi/2$ par rapport aux autres champs. La figure 1.14 montre la décroissance des composantes transverse et radiale du champ électrique dans le cas d’une nanoparticule dans l’eau, éclairée par un faisceau de longueur d’onde de 633 nm dans le vide. Le champ proche est prédominant pour une distance radiale inférieure à $\lambda/2\pi n$, égale à 75 nm dans notre cas. Dans le cas de la composante transverse, alors le champ lointain devient prédominant.

La composante non-nulle du champ magnétique ne présente pas de terme de champ proche qui est donc purement électrique. Par ailleurs, la composante du champ lointain suivant \vec{u}_r est nulle. Il est donc transverse.

Le calcul de la puissance irradiée par le dipôle montre que seul le champ lointain y contribue [40]. Elle est donnée par l’expression :

$$P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{k^3 c}{n} \|\vec{p}\|^2 \quad (1.45)$$

Polarisabilité et hypothèse quasi-statique

Pour traiter du cas des particules, il est nécessaire d’introduire la polarisabilité, notée $\bar{\alpha}$. Elle caractérise la capacité d’une particule à être polarisée par un champ électrique \vec{E}_0 . Il s’agit d’un tenseur d’ordre 2 reliant le moment dipolaire au champ incident :

$$\vec{p} = \epsilon_0 \epsilon \bar{\alpha} \vec{E}_0 \quad (1.46)$$

Dans le cas des nanoparticules de métaux nobles, le moment dipolaire est toujours parallèle à la direction de polarisation de \vec{E}_0 . $\bar{\alpha}$ est donc une matrice diagonale. Considérons une nanoparticule sphérique de rayon a et de permittivité relative ϵ_m . Tous les éléments diagonaux de $\bar{\alpha}$ sont égaux ($\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha$). Les sections efficaces d’absorption et de diffusion peuvent être calculées à partir du vecteur de Poynting [41] :

$$\sigma_{dif} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad \text{et} \quad \sigma_{abs} = k \text{Im}(\alpha) \quad (1.47)$$

Cas des sphères

L’expression de la polarisabilité est donnée par la relation de Clausius-Mossotti :

$$\alpha = 3V \frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + 2\epsilon} \quad (1.48)$$

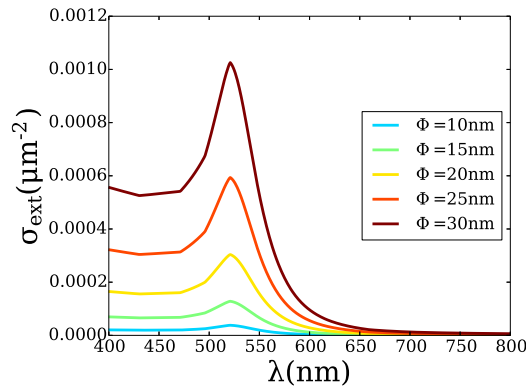


FIGURE 1.15 – Sections efficaces d’extinction de nanoparticule d’or de diamètre 10, 15, 20, 25, et 30 nm dans une solution aqueuse. La permittivité relative de l’or vient de [30].

avec V le volume de la particule.

D’après les équations 1.47 et 1.48, la section efficace de diffusion varie de manière quadratiquement avec le volume tandis que la section efficace d’absorption linéairement avec V . Ainsi, d’une part, plus le volume de la particule sera grande, plus elle diffusera et absorbera. D’autre part, la section efficace d’extinction est très largement dominée par l’absorption dans le cas de nanoparticules d’or petites devant la longueur d’onde.

Soient ϵ'_p et ϵ''_p les parties réelles et imaginaire de ϵ_p . La section efficace d’extinction peut donc s’écrire :

$$\sigma_{ext} \approx kIm(\alpha) \approx 9Vk \frac{\epsilon''_p \epsilon}{(\epsilon'_p + 2\epsilon)^2 + \epsilon''_p{}^2} \quad (1.49)$$

Nous retrouvons le produit d’une lorentzienne ($f(x) = 1/[(x + 2\epsilon)^2 + \epsilon''_p{}^2]$) et d’une fonction puissance. Cette relation montre l’existence d’un phénomène de résonance si et seulement si $Re(\epsilon_p) = -2\epsilon$. Cette relation est connue sous le nom de condition de Fröhlich. Par ailleurs, le facteur de qualité de la résonance sera alors d’autant plus grand que la partie imaginaire de la permittivité relative de la particule sera petite. Ces deux conditions sont réalisées dans le visible pour les métaux nobles tels que l’or et l’argent et dans l’UV dans le cas de l’aluminium.

La figure 1.15 montre les sections efficaces d’extinction de nanoparticules d’or de diamètre 10, 15, 20, 25 et 30 nm dans une solution aqueuse calculées à partir de l’équation 1.49. La position d’une bande, alors appelée *bande d’extinction* est alors clairement visible sur le spectre d’extinction. Elle est positionnée à 521 nm comme prévu par la condition de Fröhlich, pour les cinq diamètres. La section efficace d’extinction est d’autant plus grande que le diamètre l’est. En effet, d’après l’équation 1.49, le maximum est proportionnel au volume de la nanoparticule.

Cas des sphéroïdes

Pour l’instant, nous n’avons considéré que le cas de particule sphérique. Toutefois, la théorie peut être étendue au cas des ellipsoïdes⁴. Soit une ellipsoïde dont les rayons suivant les axes $0x, 0y, 0z$ sont notés a_x, a_y et a_z respectivement (figure 1.17). Il peut être montré que

4. Les ellipsoïdes sont des surfaces définies, dans un repère cartésien par l’équation :

$$\frac{(x - x_0)^2}{a_x^2} + \frac{(y - y_0)^2}{a_y^2} + \frac{(z - z_0)^2}{a_z^2} = 1 \quad (1.50)$$

où a_x, a_y et a_z sont les longueurs des demi-axes dans les directions Ox, Oy et Oz respectivement. Le centre de l’ellipsoïde est alors le point de coordonnées (x_0, y_0, z_0) .

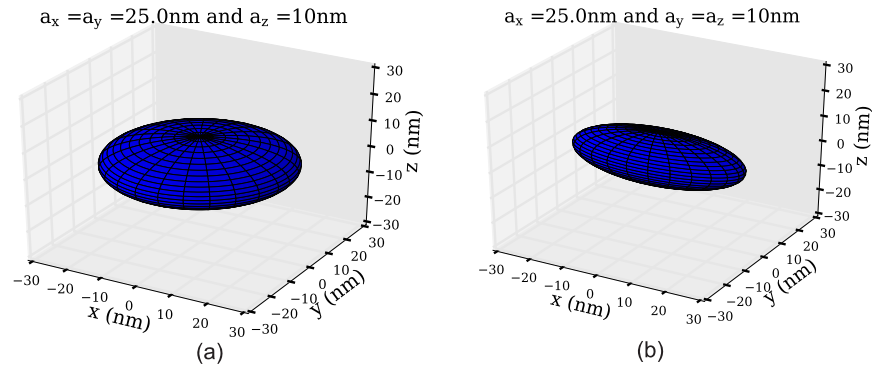


FIGURE 1.16 – Particules de type oblate (gauche) et prolate (droite) dont le rapport d'aspect est de 0,4.

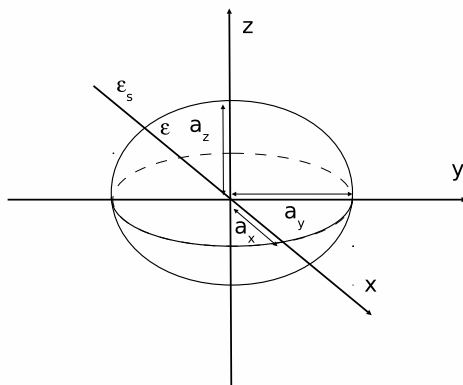


FIGURE 1.17 – Notations

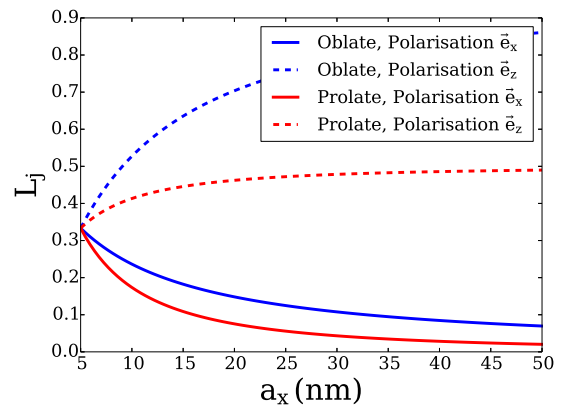


FIGURE 1.18 – L_j pour des oblates et des prolates de rayons suivant le petit axe (a_z) 5 nm et le grand axe (a_x) variant de 5 à 50 nm.

la polarisabilité suivant l'axe j ($j \in x, y, z$) est donnée par la relation :

$$\alpha_j = V \frac{\epsilon_p - \epsilon}{L_j(\epsilon_p + (\frac{1}{L_j} - 1)\epsilon)} \quad (1.51)$$

avec $V = \frac{4\pi}{3}a_x a_y a_z$ le volume de la particule et L_j le facteur de dépolarisation suivant l'axe j ($j \in x, y, z$) :

$$L_j = \frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^\infty \frac{1}{(a_j^2 + \xi^2) \sqrt{(a_x^2 + \xi^2)(a_y^2 + \xi^2)(a_z^2 + \xi^2)}} d\xi \quad (1.52)$$

Notons que la somme des trois termes de dépolarisation est égale à 1. $L_x + L_y + L_z = 1$. Avec la convention, $a \geq b \geq c$, il peut être démontré que :

$$L_x \leq L_y \leq L_z \leq 1 \quad (1.53)$$

Ainsi, comme dans le cas des nanosphères, le dénominateur de α fait apparaître une condition de résonance lorsque :

$$\epsilon'_p = (1 - \frac{1}{L_j})\epsilon. \quad (1.54)$$

Considérons le cas des particules sphéroïdales, c'est-à-dire des ellipsoïdales dont deux rayons au moins sont égaux. Deux cas sont à considérer : les oblates pour lesquels $a_x = a_y > a_z$ et les prolates pour lesquels $a_x > a_y = a_z$. Les oblates sont des sphères aplaties, de la forme de crêpes tandis que les prolates (figure 1.16a) ressemblent à des cigares (figure 1.16b).

Le facteur de dépolarisation peut-être calculé analytiquement. Dans le cas d'un oblate, il est donné par :

$$L_x = L_y = \frac{1}{2e^2} \left[\frac{\sqrt{1-e^2}}{e} \sin^{-1}(e) - (1-e^2) \right] \text{ et } L_z = 1 - 2L_x \quad (1.55)$$

où $e = \sqrt{1 - (a_z/a_x)^2}$ est l'*excentricité*. Dans le cas de prolates, nous avons :

$$L_x = \frac{1-e^2}{e^2} \left(\frac{1}{2e} \ln \frac{1+e}{1-e} - 1 \right) \text{ et } L_y = L_z = \frac{1-L_x}{2} \quad (1.56)$$

La figure 1.18 représente les facteurs de dépolarisation pour des oblates et des prolates de différent rapport d'aspect et pour une onde plane incidente polarisée suivant le grand axe (Ox) et le petit axe (Oz). Lorsque les sphéroïdes sont éclairés suivant leur petit axe, L_j est supérieur à 1. Dans le cas d'un disque plat, L_z tend vers 1 et L_y et L_x vers 0. Pour un long cylindre, $L_x = 0$ et $L_y = L_z = 1/2$. Le facteur de dépolarisation d'un prolates est toujours inférieur à celui d'un oblate de même rapport d'aspect.

Considérons le cas de l'or. La figure 1.19 représente les deux termes de l'équation 1.54. La permittivité relative de l'or est prise dans le papier de Johnson and Christies [30]. Le terme de droite est tracé pour des facteurs de dépolarisation L variant de 0,05 à 0,4 et est représenté sur l'axe de droite. La condition de résonance correspond à l'intersection des courbes. Pour obtenir une longueur d'onde de résonance supérieure à celle d'une particule sphérique, qui correspond à $521nm$ (figure 1.15), il est nécessaire de travailler avec des particules pour lesquelles $L \leq 1/3$. Alors, il est possible d'exciter la résonance sur tout le spectre du visible. D'après la figure 1.18, cette condition est réalisée pour des oblates ou des prolates éclairés par un champ électrique polarisé suivant leur grand axe. Par ailleurs, le facteur de dépolarisation varie plus vite dans le cas de prolates. Ainsi, pour un même rapport d'aspect, la résonance sera plus décalée vers les grandes longueurs d'onde dans le cas de prolates. A partir des équations 1.47 et 1.51, la section efficace d'extinction s'exprime :

$$\sigma_{ext} \approx 3kV \frac{\epsilon_p - \epsilon}{L_j(\epsilon_p - \epsilon) + \epsilon} \approx \frac{3k}{L_j^2} V \frac{\epsilon \epsilon_p''}{(\epsilon'_p + (\frac{1}{L_j} - 1)\epsilon)^2 + \epsilon_p''^2} \quad (1.57)$$

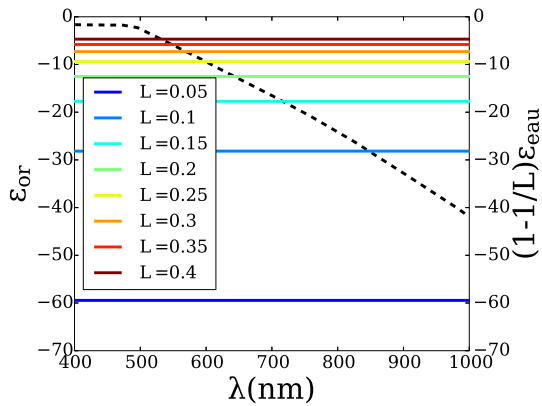


FIGURE 1.19 – Conditions de résonance de sphéroïdes dans l'eau. La permittivité de l'or est en pointillés noir (à gauche) et l'expression $(1-1/L)\epsilon_{eau}$ en couleur pour des valeurs de L variant de 0,05 à 0,4 (à droite)

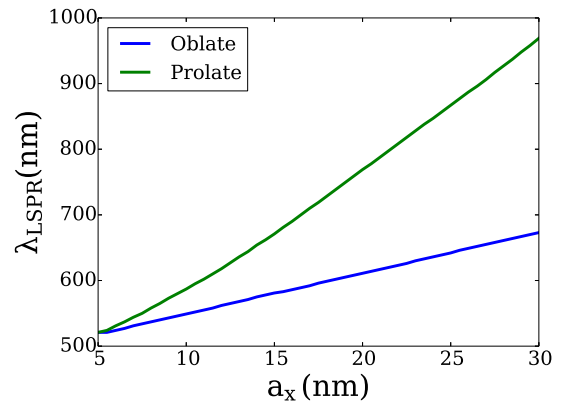


FIGURE 1.20 – Positions des bandes d'extinction d'oblates et de prolates d'or dans l'eau tels que $10 \leq a_x \leq 60$ et $a_z = 10\text{nm}$ excités suivant leur grands axes

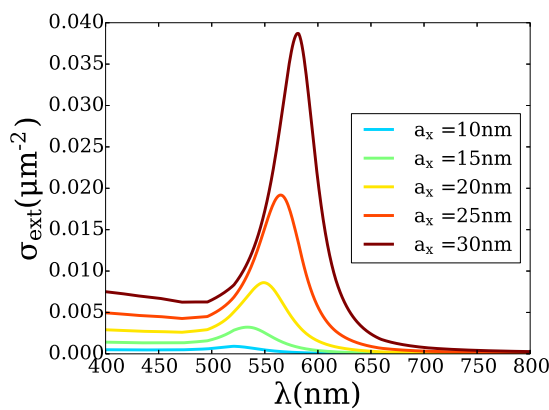


FIGURE 1.21 – Sections efficaces d'extinction de particules d'or de type oblate dont le rayon suivant le petit axe (a_z) est égal à 10 nm et le rayon suivant le grand axe (a_x) varie de 10 nm à 30 nm.

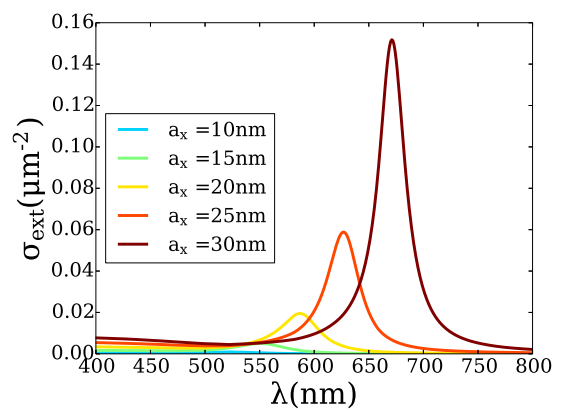


FIGURE 1.22 – Sections efficaces d'extinction de particules d'or de type prolates dont le rayon suivant le petit axe (a_z) est égal à 10 nm et le rayon suivant le grand axe (a_x) varie de 10 nm à 30 nm.

La figure 1.20 montre la position de la bande d'extinction pour des particules d'or oblate et prolata dans l'eau telles que $5 \text{ nm} \leq a_x \leq 60 \text{ nm}$ et $a_z=5 \text{ nm}$ et éclairées par un faisceau polarisé linéairement suivant l'axe Ox. Pour un même rapport d'aspect, les prolates décalent beaucoup plus la bande d'extinction. Pour $a_x=60 \text{ nm}$, le maximum d'extinction est situé à 673 nm dans le cas des oblates, contre 969 nm dans le cas des prolates, soit un décalage d'environ 300 nm supplémentaires. Les figures 1.21 et 1.22 présentent les sections efficaces d'extinction calculées à partir des équations 1.55, 1.56 et 1.57 dans le cas d'oblates et de prolates respectivement en solution aqueuse éclairées par de la lumière polarisée suivant leur grand axe. a_z est fixé à 10 nm tandis que le grand axe a_x varie de 10 nm à 30 nm . Le cas $a_x = a_z$ correspond à une particule sphérique avec une résonance pour $\lambda=521 \text{ nm}$. Lorsque a_x augmente, la bande d'extinction se décale vers les hautes longueurs d'onde. Par ailleurs, d'après l'équation 1.57, à la résonance la section efficace d'extinction est proportionnelle au volume de la particule et inversement proportionnel au carré du facteur de dépolarisation. Ainsi, le volume d'un sphéroïde prolata étant plus petit que celui d'un oblate de même facteur de dépolarisation, ils absorberont moins le flux lumineux incident. Le sphéroïde oblate de rayon $a_x=30 \text{ nm}$ présente une longueur d'onde de résonance similaire à un sphéroïde prolata de rayon $a_x=20 \text{ nm}$ mais une section efficace d'extinction environ 2 fois plus grande. Ceci aura une incidence lorsque nous considérerons les effets thermiques des nanostructures métalliques.

Facteur d'exaltation de prolata et oblate

Le phénomène de résonance se traduit à proximité de la particule par une exaltation localisée du champ électrique. Comme dans le cas des couches minces, les électrons libres du métal oscillent alors collectivement. Cette oscillation de la densité électrique de charge alors décrite par le concept de plasmons surface localisés.

Le facteur d'exaltation du champ électrique en un point \vec{r} à proximité de la nanoparticule est défini comme le rapport des intensités des champs électriques locaux et incident :

$$\xi(\vec{r}, \omega) = \frac{|E(\vec{r}, \omega)|^2}{|E_0(\vec{r}, \omega)|^2} \quad (1.58)$$

Dans l'hypothèse quasi-statique, $\xi(\vec{r}, \omega)$ se calcule à partir du facteur de dépolarisation et de la polarisabilité sans dimension notée β :

$$\beta = \alpha/3V\epsilon_0\epsilon_s \quad (1.59)$$

L'exaltation de la composante normale ($\xi_{\perp}(r, \omega)$) et parallèle ($\xi_{\parallel}(r, \omega)$) à la surface se calcule à l'aide de l'expression :

$$\xi_{\parallel}(r, \omega) = |1 - 3L\beta(\omega)|^2(1 - |\vec{e}_{\perp} \cdot \vec{e}_x|^2) \quad (1.60)$$

$$\xi_{\perp}(r, \omega) = |[1 + 3(1 - L)\beta(\omega)]\vec{e}_{\perp} \cdot \vec{e}_x|^2 \quad (1.61)$$

où \vec{e}_{\perp} et \vec{e}_x sont les vecteurs unitaires normal à la surface de la nanoparticule et colinéaire au grand axe de l'ellipsoïde, respectivement. En posant $A_{\parallel} = |1 - 3L\beta(\omega)|^2$ et $A_{\perp} = |1 + 3(1 - L)\beta(\omega)|^2$, nous pouvons montrer que l'exaltation locale du champ est donnée par :

$$\xi(r, \omega) = A_{\parallel}(\omega)\left(1 + \frac{|\epsilon(\omega)|^2 - \epsilon_s(\omega)^2}{\epsilon_s(\omega)^2} |\vec{e}_{\perp} \cdot \vec{e}_x|^2\right) \quad (1.62)$$

Les facteurs d'exaltation à la résonance à la surface de nanoparticules de type oblate et prolata sont tracés sur les figures 1.23 et 1.24 respectivement. Le champ électrique incident est polarisé suivant l'axe Ox. Le rapport d'aspect est de 0,33 et le grand axe 30 nm dans les deux cas. Les longueurs d'onde de résonance sont de 580 nm et 670 nm respectivement. ξ est plus grand dans le cas d'un prolata que d'un oblate de plus d'un ordre de grandeur. Par

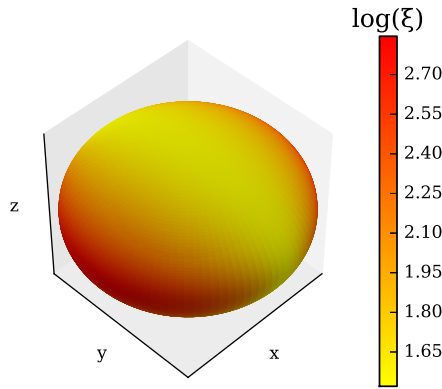


FIGURE 1.23 – Facteur d’exaltation à la surface d’une oblate d’or dans l’eau. Le rayon du grand axe est de 30 nm et celui du petit axe 10 nm. La nanoparticule est excitée suivant son grand axe à la longueur d’onde de résonance de 580 nm.

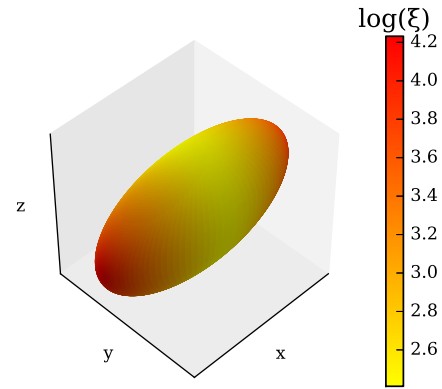


FIGURE 1.24 – Facteur d’exaltation à la surface d’une prolata d’or dans l’eau. Le rayon du grand axe est de 30 nm et celui du petit axe 10 nm. La nanoparticule est excitée suivant son grand axe à la longueur d’onde de résonance de 670 nm.

ailleurs, l’exaltation est localisée aux pointes. A la résonance, nous avons :

$$A_{\parallel}(\omega_{LSPR}) = \epsilon_s^2(\omega_{LSPR})/L^2 \epsilon''^2(\omega_{LSPR}) \quad (1.63)$$

L’exaltation locale est d’autant plus grande que le facteur de dépolarisation est petit. Ceci illustre l’*effet de pointe* : plus une nanostructure a un rayon de courbure local petit, plus elle exalte localement le champ électrique. Toutefois, il faut noter que la condition de résonance (1.54) relie les grandeurs L , ϵ'' et ϵ_s . Ainsi, le facteur de dépolarisation intervient indirectement *via* les termes de permittivité. L’exaltation locale du champ n’est donc pas inversement proportionnelle à L^2 . Une discussion approfondie de la dépendance de ξ à L peut être lue dans la référence [16].

Il est à noter que la composante normale du champ électrique prédomine sur sa composante parallèle *via* la relation :

$$\frac{A_{\perp}}{A_{\parallel}} = \frac{|\epsilon(\omega)|^2}{\epsilon_s^2(\omega)} \quad (1.64)$$

A titre d’exemple, à 700 nm, $A_{\perp}/A_{\parallel} \approx 155$ dans le cas d’un ellipsoïde d’or dans l’eau ! Ceci jouera un rôle en SERS pour comprendre les règles de sélection de surface.

Qu’en est-il des valeurs moyennées sur la surface de la nanoparticule. Pour cela, il est nécessaire de calculer le terme $\langle |\vec{e}_{\perp} \cdot \vec{e}_x|^2 \rangle$. Eric Le Ru et Pablo Etchegoin [16] proposent :

$$\begin{aligned} \langle |\vec{e}_{\perp} \cdot \vec{e}_x|^2 \rangle &= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{e^2} \frac{f_o - 1}{f_o + 1} + 1 \right] \quad \text{où} \quad f_o = \frac{1 - e^2}{2e} \ln \frac{1 + e}{1 - e} \quad \text{pour un oblate} \\ \langle |\vec{e}_{\perp} \cdot \vec{e}_x|^2 \rangle &= \frac{1 - e^2}{e^2} \frac{f_p - 1}{f_p + 1} \quad \text{où} \quad f_p = \frac{1}{e\sqrt{1 - e^2}} \arcsin(e) \quad \text{pour un prolata} \end{aligned} \quad (1.65)$$

Le rapport d’aspect intervient *via* le terme d’excentricité $e = 1 - (a_z/a_x)^2$.

Considérons des nanoparticules d’or de type prolata et oblate dont le rayon suivant le petit axe est fixé à 5 nm et celui suivant le grand axe varie respectivement de 6 à 24 nm et de 6 à 60 nm. Ainsi, la bande d’extinction couvre le domaine visible. Les facteurs d’exaltation maximums et moyens sont tracés sur la figure 1.25. Dans les deux types de géométrie, les exaltations locales maximales et moyennes augmentent avec le rapport d’aspect, ce qui illustre l’effet de pointe. Comparons le cas d’un oblate et d’un prolata dont le rayon suivant le grand axe est de 24 nm. Les deux ont le même facteur d’aspect. L’oblate résonne vers 640 nm tandis que le prolata vers

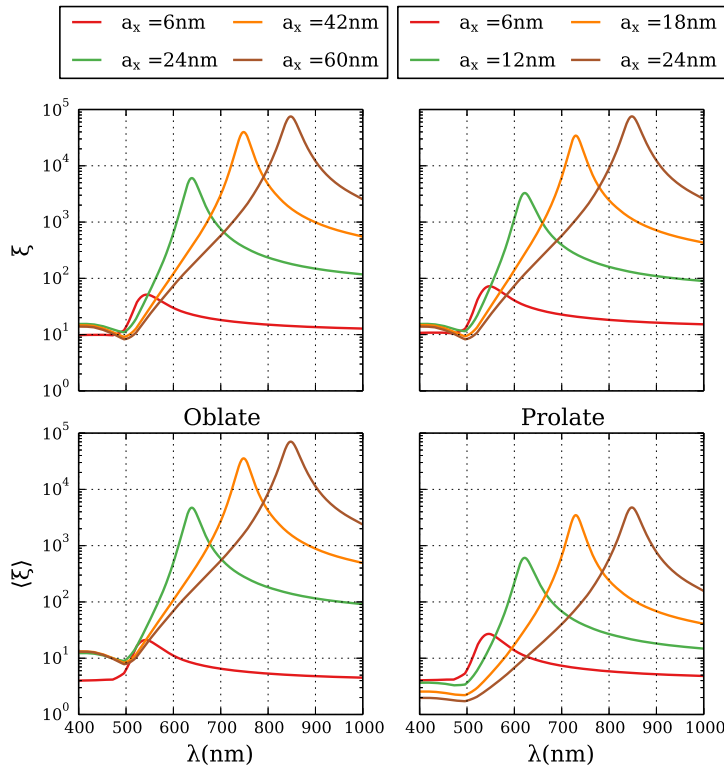


FIGURE 1.25 – Exaltations locales (en haut) et moyennées (en bas) de nanoparticules d’or de type oblate (à gauche) et prolate (à droite) dans l’eau.

850 nm. Le maximum local d’exaltation est supérieur dans le cas du prolate ($\xi \approx 8 \cdot 10^4$) que de l’oblate ($\xi \approx 5 \cdot 10^3$). Encore une fois, ceci s’explique par l’effet de pointe. Toutefois, lorsque les quantités moyennées sont considérées, les deux nanoparticules exaltent de manière similaire. Cela s’explique par le fait que dans le cas des prolates, le champ électrique est confiné dans un plus petit volume. Maintenant, comparons les deux géométries lorsque celles-ci résonnent à la même longueur d’onde. Il est alors équivalent de travailler avec des oblates et des prolates si nous nous intéressons aux valeurs locales de l’exaltation. Mais, l’exaltation moyenne à la surface des prolates est inférieure à celle des oblates.

La bande spectrale pour laquelle les PS sont générés sera dans la suite appelée *bande plasmon*. Notons que la bande plasmon est décalée par rapport à la bande d’extinction dans le cas représenté sur la figure 1.26. Ce décalage entre le champ proche et le champ lointain a été extensivement étudié dans la littérature et il est actuellement admis un décalage universel des propriétés champ proche vers les hautes longueurs d’onde. Dans le cas de l’hypothèse quasi-statique, ce décalage s’explique mathématiquement du fait que σ_{ext} est proportionnelle à la partie imaginaire de α tandis que ξ à son module. La figure 1.28 représente $|\alpha|$ et $Im(\alpha)$ sur un domaine spectral s’étendant de 400 nm à 1000 nm en représentation paramétrique pour L variant de 0,20 à 0,80 (a) et de 0,05 à 0,20 (b). Pour les petites valeurs de L (typiquement inférieur à 0.1), les maxima de $Im(\alpha)$ et $|\alpha|$ coïncident. Lorsque L augmente, lors les deux maxima ne se produisent plus à la même longueur d’onde. La bande plasmon est décalée par rapport à la bande d’extinction. Ceci est illustré sur la figure 1.27 qui représente la position des bandes plasmon et d’extinction en fonction de la longueur du rayon a_x pour un petit axe de 5 nm. Le décalage champ proche - champ lointain augmente avec le facteur de dépolarisation et diminue donc avec la longueur d’onde de résonance (figure 1.19).

Pour expliquer ce phénomène, nous pouvons faire appel au modèle de l’oscillateur harmonique comme proposé par Zuloaga et Nordlander [42]. Le nuage électronique des nanoparticules est assimilé à un oscillateur harmonique soumis à une force extérieure induite par le champ

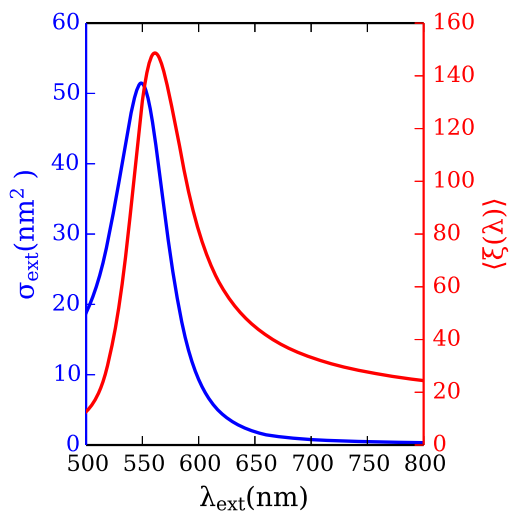


FIGURE 1.26 – Section efficace d’extinction (en bleu) et facteur d’exaltation $\langle \xi \rangle$ d’une particule d’or de type oblate dans l’eau. ($a_x=10$ nm et $a_z=5$ nm).

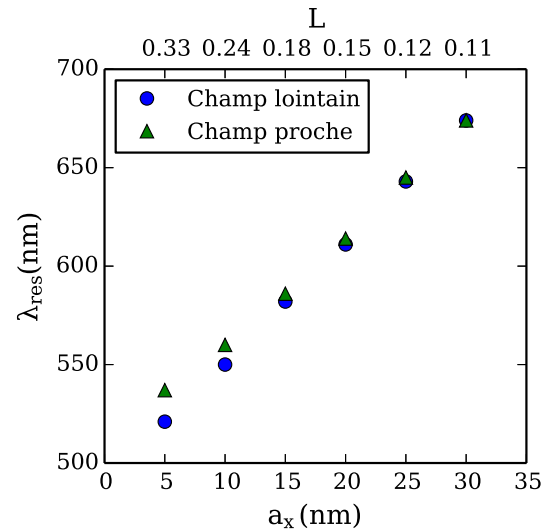


FIGURE 1.27 – Positions des bandes plasmon et d’extinction pour des oblates dans l’eau dont les rayons suivant les grands axes a_x et a_y varient de 5 à 30 nm et le petit axe a_z est égal à 5 nm.

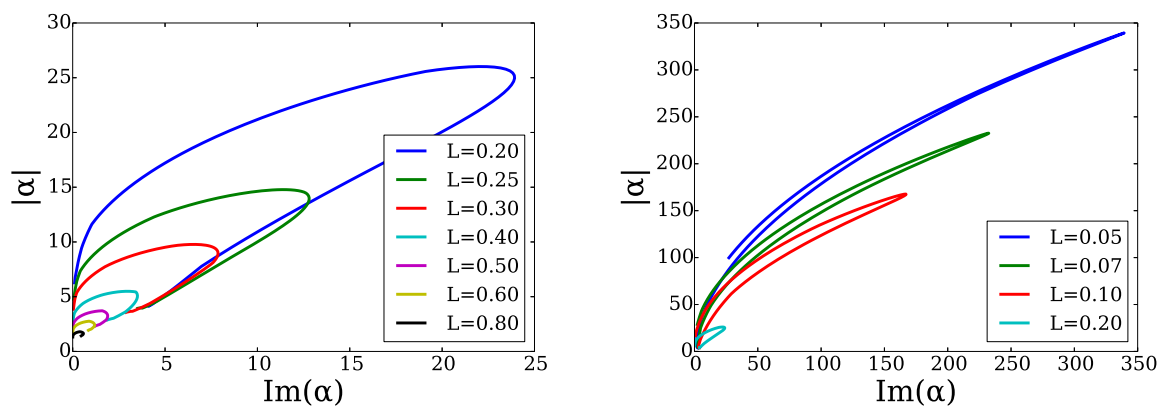


FIGURE 1.28 – Représentation paramétrique de $\text{Im}(\alpha)$ et $|\alpha|$ sur un domaine spectral s’étendant de 400 nm à 1000 nm pour L variant de 0,2 à 0,8 (à gauche) et de 0,05 à 0,2 (à droite). λ augmente dans le sens trigonométrique.

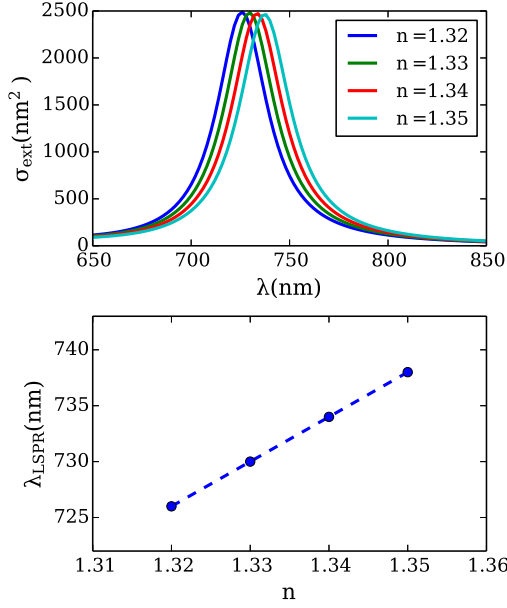


FIGURE 1.29 – Sections efficaces d’extinction d’un prolate de rayons 28 nm et 5 nm suivant le grand et le petit axe respectivement et leurs position en fonction l’indice de réfraction du milieu environnant.

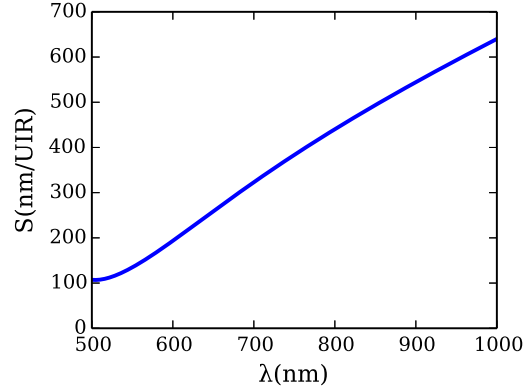


FIGURE 1.30 – Sensibilité du mode LSPR à l’indice de réfraction (S)

électrique incident et une force de frottement de coefficient γ . Nous pouvons alors montrer qu’il existe une fréquence induisant la résonance de la position du nuage d’électron et une sa vitesse de déplacement. Zuloaga et Nordlander les assimilent alors à la résonance du champ proche (ω_{CP}) et à la résonance en champ lointain (ω_{CL}) respectivement.

Les fréquences de résonance sont donc reliées par la relation :

$$\omega_{CP} = \omega_{CL} \sqrt{1 - \frac{\gamma^2}{2\omega_{CL}}} \quad (1.66)$$

Le décalage champ proche - champ lointain croit donc avec les pertes via le terme γ . Lorsque les pertes sont petites ($\gamma \ll 1/\omega_{CL}$), alors nous avons :

$$\Delta\omega \propto \frac{\gamma^2}{\omega_{CL}} \quad (1.67)$$

Ainsi, le décalage spectral entre le mode plasmon et la bande d’extinction augmente avec λ_{CL} et γ . Le décalage spectral $\Delta\lambda$ sera donc plus important pour les grandes longueurs d’onde de résonance si les pertes sont constantes. Il est à noter que dans le domaine du visible et dans le cas de l’or, l’absorption du matériau est maximale près des transitions inter-bandes, c’est-à-dire vers 300-500 nm, ce qui justifie que le maximum de décalage entre le champ proche et le champ lointain soit observé pour les longueurs d’onde de résonance se rapprochant de 520 nm sur la figure 1.27.

les capteurs à LSPR

D’après l’expression de la polarisabilité de sphéroïdes (équation 1.57), la condition de résonance dépend essentiellement des permittivités relatives des matériaux et du facteur de dépolarisation L . La figure 1.29 montre la section efficace d’extinction d’un ellipsoïde de type

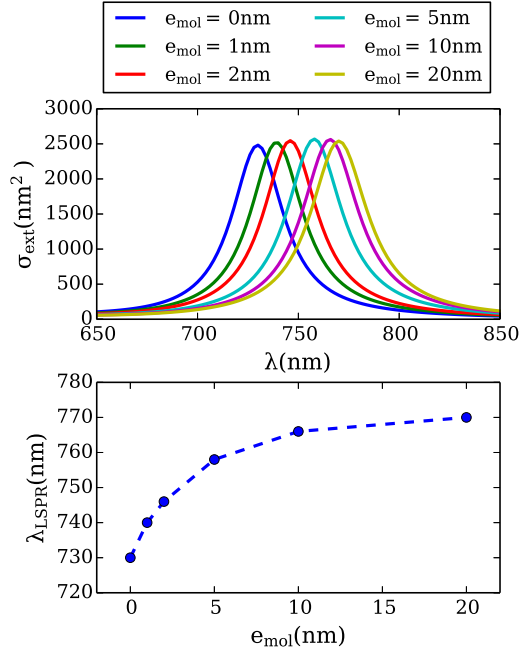


FIGURE 1.31 – Sections efficaces d’extinction d’un prolata de rayons 28 nm et 5 nm suivant le grand et le petit axe respectivement et leur position en fonction de l’épaisseur de molécules s’adsorbant à leur surface. ($n_{\text{mol}}=1,46$)

prolate lorsque le milieu environnant change. Lorsque n augmente, les bandes d’extinction sont décalées vers les hautes longueurs d’onde. Ce décalage est linéaire. La sensibilité - définie comme pour les capteurs SPR en interrogation spectrale $S = \frac{\partial \lambda_{\text{LSPR}}}{\partial n}$ est donc de l’ordre de 400 nm/UIR, soit un ordre de grandeur inférieur au capteur à SPR.

Pour déterminer les paramètres influençant S , considérons un ellipsoïde dans un milieu dont la permittivité relative change de ϵ à $\epsilon + \delta\epsilon$ alors nous avons :

$$\epsilon'_m(\lambda_{\text{LSPR}} + \delta\lambda) = -\left(\frac{1}{L_j} - 1\right)(\epsilon(\lambda_{\text{LSPR}} + \delta\lambda) + \delta\epsilon) \quad (1.68)$$

ce qui induit, par développement limité autour de λ_{LSPR} :

$$S = \frac{\partial \lambda_{\text{LSPR}}}{\partial n} = 2n \frac{\partial \lambda_{\text{LSPR}}}{\partial \epsilon} = \frac{2}{\sqrt{\epsilon(\lambda)}} \frac{1}{\frac{1}{\epsilon'_m(\lambda)} \frac{\partial \epsilon'_m(\lambda)}{\partial \lambda} - \frac{1}{\epsilon(\lambda)} \frac{\partial \epsilon(\lambda)}{\partial \lambda}} \quad (1.69)$$

Ainsi, la sensibilité de la position de la résonance dépendra uniquement des matériaux. Le facteur de dépolarisation permettra de positionner la résonance dans le domaine spectral d’intérêt. La sensibilité sera maximale lorsque le dénominateur de l’équation 1.69 sera minimal. Le résultat du calcul de la sensibilité dans le cas d’ellipsoïde d’or dans l’eau est montré à la figure 1.30. Dans le domaine visible, la sensibilité augmente de manière monotone avec la longueur d’onde. Comme précédemment dans le cas de capteur SPR, il est nécessaire de considérer le cas d’une couche de molécules s’adsorbant à la surface de la nanoparticule. Considérons un ellipsoïde métallique de rayons a_{1x} , a_{1y} , a_{1z} recouverte d’une couche de molécules d’épaisseur (e_{mol}) dont la surface externe forme un ellipsoïde de rayon $a_{1x} + e_{\text{mol}}$, $a_{1y} + e_{\text{mol}}$, $a_{1z} + e_{\text{mol}}$. Les permittivités relatives du métal, de la couche moléculaire et du milieu environnant sont notés ϵ_m , ϵ_{mol} et ϵ respectivement. La polarisabilité de la nanoparticule suivant l’axe j s’écrit alors [43] :

$$\alpha_j = V \frac{(\epsilon_{\text{mol}} - \epsilon)[\epsilon_{\text{mol}} + (\epsilon_m - \epsilon_{\text{mol}})(L_{jm} - fL_{j\text{mol}})] + f\epsilon_{\text{mol}}(\epsilon_m - \epsilon_{\text{mol}})}{[\epsilon_{\text{mol}} + (\epsilon_m - \epsilon_{\text{mol}})(L_{jm} - fL_{j\text{mol}})][\epsilon + (\epsilon_{\text{mol}} - \epsilon)L_{jm}] + fL_{j\text{mol}}\epsilon_{\text{mol}}(\epsilon_m - \epsilon_{\text{mol}})} \quad (1.70)$$

où $V = \frac{4\pi}{3}a_{2x}a_{2y}a_{2z}$ est le volume de la particule et $f = a_{1x}a_{1y}a_{1z}/a_{2x}a_{2y}a_{2z}$.

Lorsqu'une couche de molécule se dépose sur la surface de la nanoparticule, la condition de résonance des PS localisés change, ce qui se traduit par un décalage de la bande d'extinction. La figure 1.31 représente la section efficace d'extinction d'une ellipsoïde de type prolata de rayons 18 nm et 5 nm suivant le grand et le petit axe respectivement pour une polarisation incidente parallèle au grand axe. Une couche de biomolécules ($n_{mol}=1,46$) d'épaisseur e croissante s'y adsorbe en milieu aqueux. Alors, la bande d'extinction est décalée vers les grandes longueurs d'onde au fur et à mesure que e_{mol} augmente. Un phénomène de saturation apparaît rapidement, traduisant la très faible profondeur de pénétration du mode LSPR dans le milieu, comparativement au mode SPR. Pour une épaisseur de biomolécule de 1 nm, la bande d'extinction s'est décalée de 10 nm, soit trois fois plus que dans le cas du SPR (figure 1.11) résonant dans la même bande spectrale.

Hypothèse quasi-statique corrigée au premier ordre

Van de Hulst remarqua que l'application du théorème optique dans le cas idéal de la particule représentée par un dipôle ne permettait pas de décrire la diffusion [14]. Pour les particules très petites devant la longueur d'onde, l'erreur introduite est négligeable. Toutefois, lorsque la taille de la particule augmente, il devient nécessaire de modifier ce modèle. Une approche proposée par Meier et Wokaun [44] consiste à prendre en compte le champ de réaction émis par le dipôle. En effet, lorsqu'un dipôle est soumis à un champ électrique, il va lui-même produire un champ électrique dit *de réaction*. Celui-ci se calcule en considérant que le travail par unité de temps du champ de réaction et égale à la puissance émise par le dipôle en champ lointain [45].

$$\vec{E}_r = i\frac{2k^3}{3}\vec{p} \quad (1.71)$$

Notons son déphasage de $\pi/2$ par rapport au champ incident.

Une particule sera donc soumise à la superposition du champ incident et du champ qu'elle émet en réaction. La polarisabilité de la particule doit être modifiée et devient alors :

$$\alpha_{cr} = \frac{\alpha}{1 - i\frac{k_0^3\alpha}{6\pi\epsilon_0}} \quad (1.72)$$

Le second phénomène à considérer lorsque la particule sort du cadre quasi-statique est la dépolarisation dynamique. Cela consiste en l'apparition d'un déphasage entre les champs émis par les différents points de la nanoparticule. Meier et al [46] ont évalué un terme moyen correctif dans le cas de la sphère. Le champ électrique émis par la nanoparticule corrigé des pertes radiatives et de la dépolarisation dynamique devient :

$$\vec{E}_{rad} = \left(\frac{k^2}{r} + i\frac{2k^3}{3}\right)\vec{p} \quad (1.73)$$

La polarisabilité effective ou corrigée de la nanoparticule peut alors s'écrire à partir de la polarisabilité du dipôle idéal α :

$$\alpha_{eff} = \frac{\alpha}{1 - \alpha\left(\frac{k^2}{R} + i\frac{2k^3}{3}\right)} \quad (1.74)$$

La prise en compte des phénomènes de dépolarisation dynamique et de perte radiative induisent un décalage de la résonance vers les hautes longueurs d'onde mais également un élargissement des bandes d'extinction [46].

Théorie de Mie

Lorsque les dimensions des nanoparticules ne sont plus négligeables par rapport à la longueur d'onde, l'hypothèse quasi-statique n'est plus valide. Il est alors nécessaire de résoudre

l'équation de Helmholtz vectorielle. Le traitement mathématique est plus complexe et peu de géométries ont pu être résolues analytiquement. Dans le cas des sphères, Gustave Mie a pu résoudre les équations de Maxwell en considérant une onde plane incidente. La résolution de ces équations repose sur la décomposition des champs en harmoniques sphériques vectorielles ou champs multipolaires [47], notées M_{nm} et N_{nm} .

Les solutions de l'équation d'onde vectorielle peuvent alors s'écrire en coordonnées sphériques sous la forme :

$$\vec{E}(\vec{r}) = E_0 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{m=n} A_{nm} \vec{M}_{nm}(k, \vec{r}) + B_{nm} \vec{N}_{nm}(k, \vec{r}) \quad (1.75)$$

où n est un entier positif et m un entier relatif tel que $|m| \leq n$. Les vecteurs \vec{M}_{nm} et \vec{N}_{nm} correspondent aux champs magnétiques et électriques créés par des distributions de sources situées à l'origine. Le cas $n = 1$ correspond au cas dipolaire tandis que les cas $n > 1$ correspondent aux multipôles d'ordres supérieurs. Dans le cas d'une onde incidente plane, les champs incident (\vec{E}_{inc}), diffusés (\vec{E}_{dif}) et interne à la particule (\vec{E}_{int}) s'écrivent :

$$\vec{E}_{inc}(\vec{r}) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n (2n+1)}{n(n+1)} [\vec{M}_n(k, \vec{r}) - i \vec{N}_n(k, \vec{r})] \quad (1.76)$$

$$\vec{E}_{dif}(\vec{r}) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n (2n+1)}{n(n+1)} [b_n \vec{M}_n(k, \vec{r}) - i a_n \vec{N}_n(k, \vec{r})] \quad (1.77)$$

$$\vec{E}_{int}(\vec{r}) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n (2n+1)}{n(n+1)} [\mathcal{B}_n \vec{M}_n(k, \vec{r}) - i \mathcal{A}_n \vec{N}_n(k, \vec{r})] \quad (1.78)$$

où les coefficients a_n , b_n , \mathcal{A}_n et \mathcal{B}_n se déterminent à partir des conditions limites. Les champs diffusé et interne sont donc déterminés à partir des coefficients a_n , b_n , \mathcal{A}_n et \mathcal{B}_n . a_n et b_n sont parfois appelés respectivement *susceptibilités électrique* et *magnétique* des nanoparticules. Elles décrivent complètement la réponse optique en champ lointain des nanoparticules. \mathcal{A}_n et \mathcal{B}_n caractérisent la réponse optique interne de la sphère.

La figure 1.32⁵ représente la valeur de la partie réelle des coefficients a_n pour $1 \leq n \leq 4$ dans le cas de nanosphères d'or de rayon variant de 10 à 120 nm. Les petites particules sont dominées par le premier ordre qui est plusieurs ordres de grandeur supérieur à celui des ordres multipolaires. Par ailleurs, le coefficient a_1 augmente avec a . Le spectre de a_1 présente un pic situé à 520 nm pour un rayon de 10 nm et se décalant vers les hautes longueurs d'onde lorsque a croît. Ce pic s'élargit au fur et à mesure que a augmente.

La part relative des ordres supérieurs augmente avec le rayon. Lorsque r atteint 90 nm, l'ordre 1 est d'un ordre de grandeur supérieur à l'ordre 2 pour une longueur d'onde de 545 nm environ. La partie réelle de a_2 devient comparable à a_1 pour les nanosphères de rayon $r \geq 100$ nm.

Sous certaines conditions, les coefficients a_n , b_n , \mathcal{A}_n ou \mathcal{B}_n deviennent grands impliquant des phénomènes de résonance électrique ou magnétique. Dans le cas des particules métalliques de taille inférieure à la longueur d'onde, il n'y a pas de résonance magnétique [16]. Par contre, il existe une résonance par ordre multipolaire. Ils correspondent aux résonances des PS localisés. La résonance dipolaire se produit lorsque $a_1 \gg a_n, n \neq 1$ et la résonance quadrupolaire lorsque $a_2 \gg a_n, n \neq 2...$

Supposons que $a \ll \lambda$. Alors, le développement de a_1 et a_2 s'écrit :

$$a_1 \approx \frac{2i}{3} (ka)^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + 2\epsilon} \quad \text{et} \quad a_2 \approx \frac{-i}{30} (ka)^5 \frac{\epsilon_m - \epsilon}{\epsilon_m + \frac{3}{2}\epsilon} \quad (1.79)$$

La condition de résonance de l'ordre dipolaire est donc la même que celle obtenue à partir de la relation de Clausius-Mossoti (1.48). L'ordre quadrupolaire sera excité lorsque $\epsilon_m = -3/2\epsilon$,

5. Les calculs de cette section ont été réalisés grâce au code MatLab fourni par Eric Le Ru et Pablo Etchegoin en complément de leur livre [16]

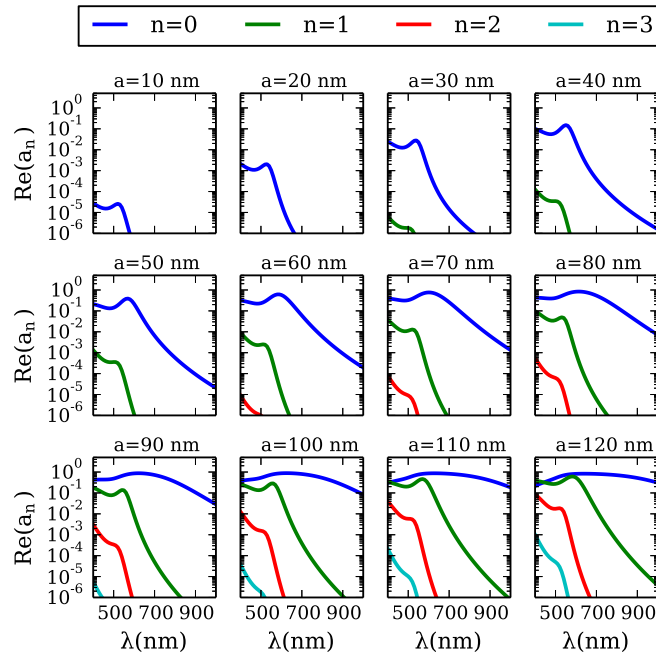


FIGURE 1.32 – Parties réelles de la susceptibilité électrique de nanosphères d’or dont le rayon a varie de 10 à 120 nm

à une longueur d’onde supérieure à celle de l’ordre dipolaire d’après la figure 1.4.

D’une manière plus générale, la condition de résonance électrique s’écrit pour la susceptibilité électrique a_n et α_n :

$$k \frac{\xi'_n(ka)}{\xi_n(ka)} \approx k_m \frac{\psi'_n(k_m a)}{\psi_n(k_m a)} \quad (1.80)$$

où $\xi_n(\rho) = \rho j_n(\rho)$ et $\psi_n = \rho h_n(\rho)$ sont les fonctions de Riccati-Bessel définies à partir des fonctions de Bessel sphériques de première et deuxième espèce, notées j_n et y_n respectivement, et des fonctions de Hankel sphériques de première espèce ($h_n = j_n + iy_n$). Ainsi, les conditions de résonance du champ proche et du champ lointain seront les mêmes.

Les propriétés champ lointain des nanosphères sont entièrement déterminées par les coefficients a_n et b_n comme le montre l’expression de la section efficace d’extinction :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (1.81)$$

La figure 1.33 montre les efficacités d’extinction pour des nanosphères d’or de rayon variant de 10 à 120 nm. Pour les rayons inférieurs à 70 nm, les spectres d’extinction montrent une seule bande correspondant à l’ordre dipolaire. Sa largeur à mi-hauteur reste constante. Au-delà de ce rayon, la bande de l’ordre dipolaire s’élargit pour couvrir une large partie du spectre visible pour les grands rayons. Une seconde bande correspondant à l’ordre quadripolaire apparaît alors. Ces deux bandes se décalent vers les grandes longueurs d’onde lorsque r augmente.

Les courbes en pointillés montrent le rapport des efficacités d’absorption et d’extinction. Pour les petites particules, l’extinction est clairement dominée par l’absorption. Lorsque le rayon augmente, la part relative de la diffusion aussi pour devenir largement prédominant. Pour les longueurs d’onde inférieures à 520 nm, le phénomène d’absorption demeure non négligeable. Ceci est lié à l’absorption du matériau en raison des transitions inter-bandes.

Qu’en est-il du champ proche ? La figure 1.34 représente le module du champ électrique à la surface d’une nanosphère d’or de 10 nm de rayon à trois longueurs d’onde d’excitation 470 nm,

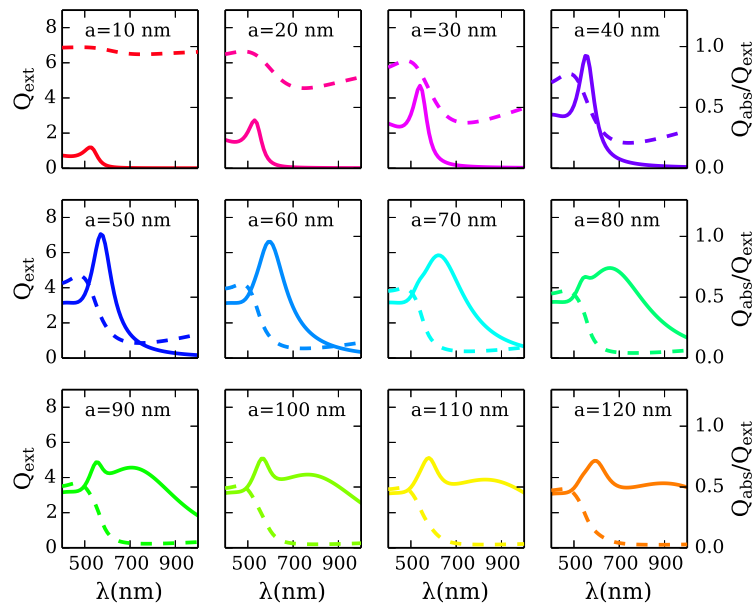


FIGURE 1.33 – Efficacités d’extinctions (traits pleins, axe de gauche) et rapports des efficacités d’absorption et d’extinction (traits pointillés, axe de droite) pour des sphères dont le rayon a varie de 10 à 120 nm. Figure inspirée de [16]

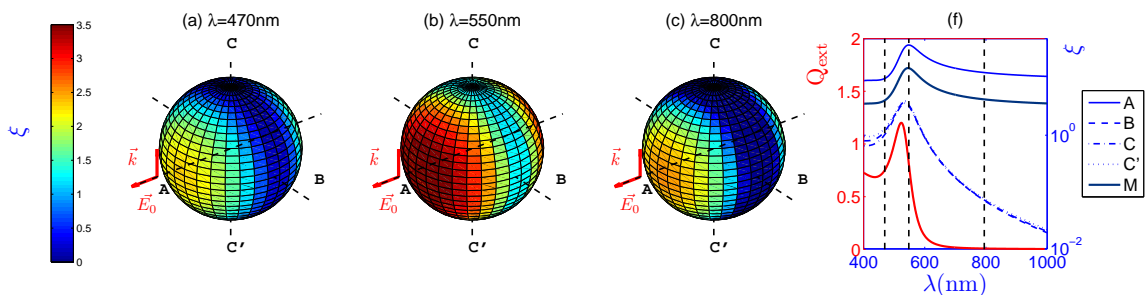


FIGURE 1.34 – Champ électrique à la surface d’une nanosphère d’or de 10 nm de rayon à trois longueurs d’onde : 470 (a), 550 (b) et 800 nm (c) ainsi que l’efficacité d’extinction et l’exaltation du champ aux points A, B, C et C’ puis moyennée sur la surface (d). Les lignes verticales pointillées de la figure (d) représentent les longueurs d’onde des cartes de champ des figures (a) à (c) respectivement. Figure inspirée de [16]

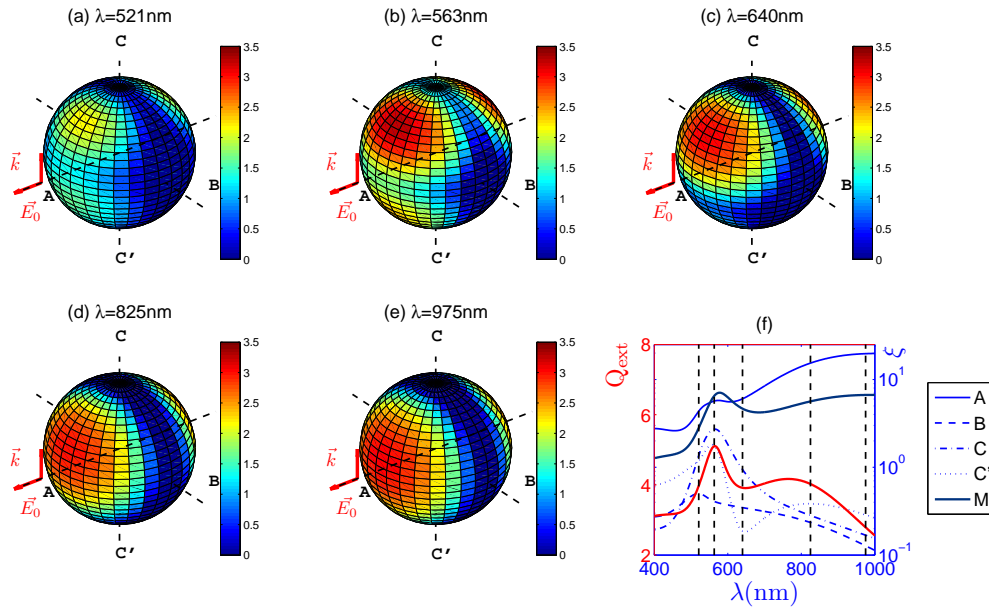


FIGURE 1.35 – Champ électrique à la surface d’une nanosphère d’or de 100 nm de rayon à cinq longueurs d’onde : 521 (a), 563 (b), 640 (c), 825 (d) et 975 nm (e) ainsi que l’efficacité d’extinction et l’exaltation du champ aux points A, B, C et C’ puis moyennée sur la surface (f). Les lignes verticales pointillées de la figure (f) représentent les longueurs d’onde des cartes de champ des figures (a) à (e) respectivement.

521 nm et 800 nm soit avant, à et après la résonance dipolaire. Le champ électrique est maximum sur l’axe passant par l’origine et parallèle au vecteur d’onde \vec{k} , comme préalablement montré dans l’hypothèse quasi-statique. La figure 1.34 (d) représente l’exaltation du champ en 4 points (A,B,C et C’) de la sphère superposées à l’efficacité d’extinction. Premièrement, le champ est maximum pour la même longueur d’onde aux quatre points. Deuxièmement, la bande d’extinction est décalée vers les basses longueurs d’onde par rapport au champ proche. Nous retrouvons le décalage champ proche/champ lointain déjà présent dans le modèle quasi-statique.

Lorsque le rayon de la sphère augmente, les ordres supérieurs ne sont plus négligeables (figure 1.32) et le champ électrique ne peut plus être décrit par une seule harmonique sphérique vectorielle. La figure 1.35 (e) présente les facteurs d’exaltation calculés aux points A,B C et C’ et moyennés sur la surface en fonction de la longueur d’onde, superposés à l’efficacité d’extinction. Les allures de ces quatre courbes sont très différentes, traduisant l’existence de plusieurs ordres. Les facteurs d’exaltation en B sont maximum pour $\lambda=521$ nm et en A, C et C’ pour $\lambda=563$ nm. Le facteur d’exaltation en C’ présente un minimum local en $\lambda=640$ nm et un second maximum local en $\lambda=825$ nm. Q_{ext} présente deux maxima locaux : un premier à 561 nm coïncidant avec celui observé en A, C et C’, et un second situé vers 765 nm, ne correspondant à aucun maximum local en champ proche. Sur la figure 1.35 sont tracés les facteurs d’exaltation à la surface de la nanosphère pour ces quatre longueurs d’onde ainsi qu’à 975 nm choisi au-delà des résonances. Dans tous les cas, le maximum d’exaltation est localisé dans le plan $(\vec{E}_0, \vec{k}_{inc})$. Contrairement au cas dipolaire, le maximum d’exaltation n’est pas situé l’axe Oz mais à un angle de co-latitude $\theta \approx 60^\circ$ pour $\lambda=521$ nm. Au fur-et-à-mesure que la longueur d’onde augmente, le maximum d’exaltation se rapproche de l’axe Oz. L’exaltation ξ moyennée à la surface de la nanosphère est tracée sur la figure 1.35. Elle présente un maximum situé vers $\lambda=580$ nm. Il est décalé spectralement par rapport au maxima observés aux points A,C et C’. En effet, le moyennage spatial tiens compte du confinement du champ électrique et a pour effet de lisser la contribution des points chauds. En d’autre terme, l’exaltation moyenne à la surface de la nanosphère est d’autant plus grande que le champ est intense et sur une

grande surface.

Ce point est particulièrement important lorsque nous étudions des substrats SERS. En effet, nous détectons alors la diffusion Raman des molécules situées à proximité de la surface de la nanoparticule et c'est donc un signal moyenné que nous observons. Nous verrons par la suite que pour corrélérer les propriétés optiques champ proche des nanoparticules avec les signaux SERS expérimentaux, il est nécessaire de comparer des grandeurs moyennées.

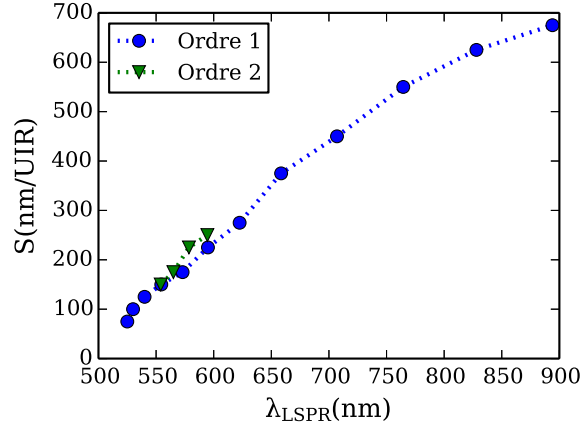


FIGURE 1.36 – Sensibilité à l'indice de réfraction pour des nanosphères d'or dont le rayon varie de 10 nm à 120 nm.

La condition de résonance dépend de l'indice de réfraction du milieu dans lequel est plongée la nanoparticule (n) *via* le module du vecteur d'onde k dans l'équation 1.80. La figure 1.36 représente la sensibilité ($S = \frac{\partial \lambda_{LSPR}}{\partial n}$) comme précédemment définie en fonction de la longueur d'onde de résonance. Comme dans le cas quasi-statique, S augmente avec λ_{LSPR} pour atteindre 680 nm/UIR pour l'ordre 1. La sensibilité S pour l'ordre 2 est également tracée sur la figure 1.36. Elle se superpose avec celle de l'ordre 1. Le paramètre déterminant la sensibilité est la longueur d'onde de résonance.

Dans le cas des nanosphères, les bandes d'extinctions deviennent très larges au-delà d'un rayon de 60 nm. Leur largeur à mi-hauteur est supérieure à 200 nm et s'élargit avec a pour couvrir une bonne partie du spectre visible lorsque $a \geq 80$ nm. Au-delà de 60 nm, le facteur de qualité des résonateurs diminue fortement. Le décalage spectral des bandes d'extinction ne peut être mesuré avec une incertitude satisfaisante malgré une plus grande sensibilité. Ainsi, l'optimisation des capteurs LSPR consiste à l'obtention du meilleur compromis entre sensibilité et facteur de qualité.

Nous venons d'étudier la résonance des nanoparticules. En champ lointain, elle se traduit par une bande d'extinction mise à profit dans les capteurs LSPR. Il convient maintenant d'étudier comment l'exaltation du champ proche intervient dans le cas de capteur SERS. Pour cela, le cas simple décrit analytiquement des nanoparticules petites devant la longueur d'onde sera étudié.

1.3 Etude théorique des caractéristiques d'exaltation de petites nanoparticules

1.3.1 Calcul du facteur d'exaltation SERS

Le facteur d'exaltation SERS comme défini par l'équation 1.16 se calcule à partir des facteurs d'exaltation ξ aux longueurs d'onde incidente (λ_L) et de la raie Raman (λ_R) :

$$M(\vec{r}, \lambda_L, \lambda_R) = \xi(\vec{r}, \lambda_L)\xi(\vec{r}, \lambda_R) \quad (1.82)$$

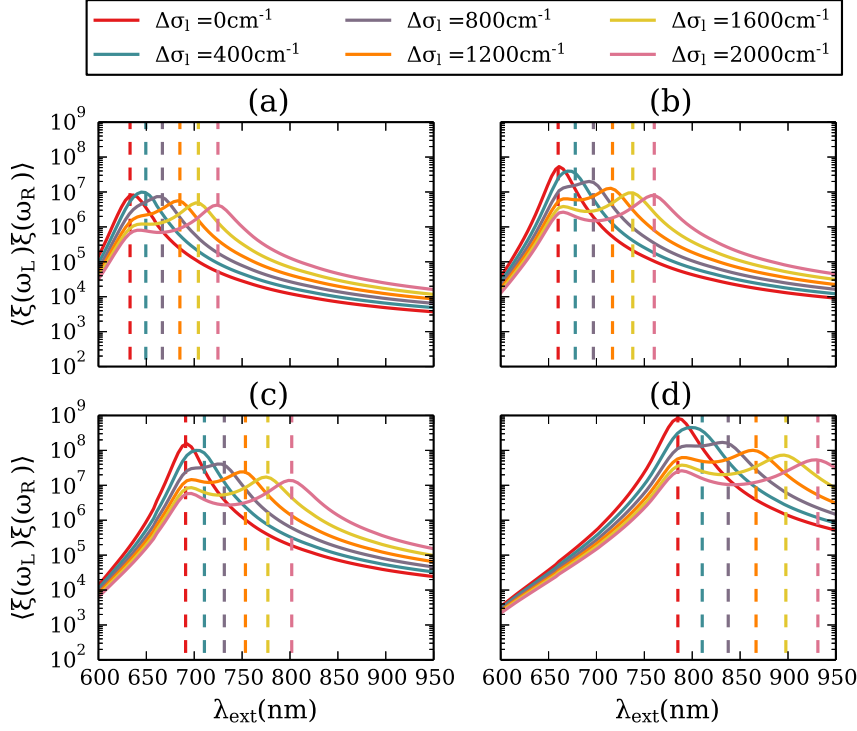


FIGURE 1.37 – Exaltations SERS moyennées de prolates dans l'eau en fonction de la position de la bande d'extinction pour quatre longueurs d'onde d'excitation (λ_L) : 633 nm (a), 660 nm (b), 691 nm (c) et 785 nm (d).

Nous avons donc :

$$\begin{aligned}
 M(\vec{r}, \lambda_L, \lambda_R) &= A_{\perp}(\lambda_L)A_{\parallel}(\lambda_R) \\
 &+ A_{\parallel}(\lambda_R)[A_{\perp}(\lambda_L) - A_{\parallel}(\lambda_L)] + A_{\parallel}(\lambda_L)[A_{\perp}(\lambda_R) - A_{\parallel}(\lambda_R)] \quad \langle |\vec{e}_{\perp} \cdot \vec{e}_x|^2 \rangle \\
 &+ [A_{\perp}(\lambda_R) - A_{\parallel}(\lambda_R)][A_{\perp}(\lambda_L) - A_{\parallel}(\lambda_L)] \quad \langle |\vec{e}_{\perp} \cdot \vec{e}_x|^4 \rangle
 \end{aligned}$$

D'après Eric Le Ru et Pablo Etchegoin [16] :

$$\langle |\vec{e}_{\parallel} \cdot \vec{e}_x|^4 \rangle = \begin{cases} \frac{3}{8} \frac{(1-e^2)(3-e^2-(3+e^2)f)}{e^4(1+f)} & \text{pour une oblate} \\ \frac{1-e^2}{e^4} \frac{3-e^2-3(1-e^2)f}{1+f} & \text{pour une prolate} \end{cases} \quad (1.83)$$

A partir de ces expressions, le facteur d'exaltation SERS peut être aisément calculé. Etudions l'effet des différents paramètres : type oblate ou prolate, longueur d'onde de résonance de la nanoparticule, longueur d'onde incidente, longueur d'onde Raman, permittivité relative de l'échantillon

1.3.2 Choix de la longueur d'onde d'excitation

L'exaltation SERS dépend du champ proche autour de la nanoparticule à la longueur d'onde d'excitation et la longueur d'onde Raman. La résonance plasmon doit donc être suffisamment large pour exalter ces deux longueurs d'onde. Dans le cas de nanoparticule petite devant la longueur d'onde, la largeur à mi-hauteur (LMH) de la bande plasmon est relativement petite. Elle est l'environ 70 nm sur la figure 1.26, correspondant à un décalage Raman d'environ 1500 cm^{-1} . Ainsi, disposant d'un échantillon SERS, l'optimisation de la réponse du capteur nécessite le choix de la longueur d'onde du laser.

Considérons le cas de nanoparticule d'or de type prolate petite par rapport à la longueur d'onde. Le rayon du petit axe est fixé à 6 nm tandis que celui du grand axe varie de 8 à 24 nm

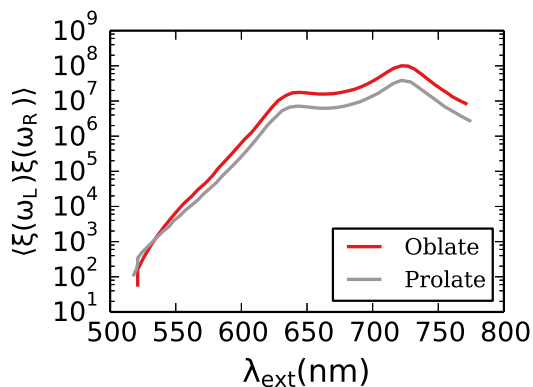


FIGURE 1.38 – Exaltations SERS moyennées d’oblates et de prolates dans l’air en fonction de la position de la bande d’extinction.

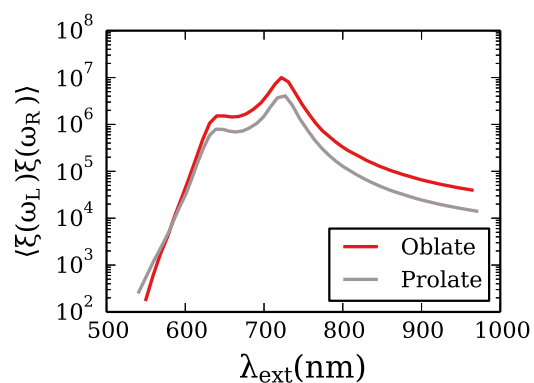


FIGURE 1.39 – Exaltations SERS moyennées d’oblates et prolates dans l’eau en fonction de la position de la bande d’extinction.

de manière à ce que la bande d’extinction couvre le domaine visible lorsqu’elles sont excitées par un champ électrique polarisé suivant leur grand axe. La capacité de chaque nanoparticule à exalter le signal SERS a été calculée à partir des équations 1.16 et 1.62 et moyennée sur la surface pour des décalages Raman variant de 0 à 2000 cm^{-1} et quatre longueurs d’onde d’excitation (λ_L) : 633, 660, 691 et 785 nm. Les résultats sont tracés sur la figure 1.37. La comparaison des résultats permet de conclure que :

- L’exaltation SERS maximale est obtenue pour les nanoparticules dont la position de la bande d’extinction est la plus grande, ce qui est cohérent avec la figure 1.25,
- Quelle que soit la longueur d’onde d’excitation, l’exaltation maximale est atteinte pour les faibles décalages Raman,
- Pour les petits décalages Raman (inférieure à 800 cm^{-1}), l’exaltation maximale est obtenue lorsque la bande d’extinction est située entre la longueur d’onde d’excitation et celle Raman.
- Lorsque le décalage Raman est supérieur à 800 cm^{-1} , l’exaltation SERS est maximale lorsque la bande d’extinction est proche de la longueur d’onde Raman. En effet, l’exaltation du champ électrique est plus grande pour les longueurs d’onde de résonance supérieure.

1.3.3 Effet du milieu environnant

L’équation 1.63 montre que l’exaltation du champ électrique et donc l’exaltation SERS dépend de la permittivité du milieu environnant. Pour évaluer son impact, l’exaltation SERS d’oblate et de prolate dont les facteurs de forme sont similaires aux nanoparticules précédemment étudiées ont été calculée dans l’air (figure 1.38) et dans l’eau (figure 1.39). Pour cela, la longueur d’onde d’excitation est 633 nm et le décalage Raman 2000 cm^{-1} . La comparaison des figures 1.39 et 1.38 montre que l’exaltation SERS est plus faible d’un ordre de grandeur dans l’eau que dans l’air. Il est à noter cependant que l’optimum est obtenu à la même longueur d’onde dans les deux cas, qui dépend du laser et du décalage Raman considéré. Pour expliquer cela, il faut d’une part examiner les équations 1.61 et 1.63, montrant que $\xi \propto \epsilon_s^2$. Un facteur environ 3 est donc attendu entre l’eau et l’air. Il est également nécessaire de tenir compte de la géométrie des ellipsoïdes. En effet, le facteur de dépolarisation des sphéroïdes résonant à la même longueur d’onde dans les deux milieux diffère. Il est plus petit dans l’air que dans l’eau, induisant une exaltation du champ supérieure du fait de l’effet de pointe.

1.3.4 Conclusions

Les nanoparticules petites devant la longueur d'onde ne représentent qu'une petite partie des substrats SERS. Cependant, ce cas simple permet d'aboutir à différentes conclusions :

- L'exaltation SERS dépend des propriétés en champ proche des nanoparticules,
- La taille et la forme de la nanoparticule permettent de maximiser l'exaltation SERS,
- La longueur d'onde du laser permet d'optimiser le signal SERS d'une nanostructure donnée,
- L'exaltation SERS dépend de la vibration Raman considérée,
- L'exaltation SERS dépend du milieu d'analyse.

Lorsque la taille des nanoparticules augmente, les champs émis par les différentes zones de la nanoparticule ne sont plus en phase. Le champ local est donc moins intense. Il s'ensuit que lorsque l'hypothèse quasi-statique n'est plus valide, l'exaltation du champ électrique n'est plus une fonction monotone croissante de la longueur d'onde d'extinction. Meier et Wokaun avaient démontré que la prise en compte de la dépolarisation dynamique et des pertes radiatives aboutissait à la présence d'un maximum d'exaltation SERS [46]. Ainsi, le modèle quasi-statique n'est pas suffisant pour correctement modéliser la réponse SERS des nanoparticules. Des méthodes numériques sont nécessaires pour des géométries complexes.

1.4 Modélisation

1.4.1 Approximation des dipôles discrets

L'approximation des dipôles discrets, dont l'acronyme anglais est DDA, consiste à considérer un objet comme la somme de N dipôles élémentaires séparés d'une distance d et dont la polarisabilité ($\alpha_l, l \in \{1, 2, \dots, N\}$) est calculée à partir de la permittivité relative de l'objet. La réponse à une excitation extérieure est alors calculée comme la somme des réponses de dipôles à cette excitation et à la réponse des autres dipôles. Cette méthode s'appelle également *méthode des dipôles couplés*. Elle fut proposée pour la première fois par Purcell et Pennypaker [48] en 1973.

Soit \vec{P}_l le vecteur polarisation du dipôle l et \vec{E}_l le champ électrique l par la relation :

$$\vec{P}_l = \alpha_l \vec{E}_l \quad (1.84)$$

\vec{E}_l est la contribution du champ incident ($E_{inc,l}$) et du champ produit par l'ensemble des autres dipôles au point l . Le champ généré par chaque dipôle m en l se calcule grâce à la relation :

$$\vec{E}_{l,\sum m} = A_{lm} \vec{P}_m = \begin{cases} \frac{e^{ikr_{lm}}}{r_{lm}^3} \{k^2 \vec{r}_{lm} \times (\vec{r}_{lm} \times \vec{P}_m) + \frac{1-ikr_{lm}}{r_{lm}^2} [r_{lm}^2 \vec{P}_m - 3\vec{r}_{lm}(\vec{r}_{lm} \cdot \vec{P}_m)]\} & \text{si } l \neq m \\ \alpha_l^{-1} \vec{P}_m & \text{si } l = m \end{cases} \quad (1.85)$$

Ainsi, la résolution du problème se ramène à celle d'un système d'équations vectorielles complexes :

$$\sum_{l=1}^N A_{lm} \vec{P}_m = \vec{E}_{inc,m} \quad m \in 1, 2, \dots, N \quad (1.86)$$

Ce système d'équation peut alors s'écrire sous forme matricielle [49] :

$$\tilde{A} \vec{P} = \vec{E}_{inc} \quad (1.87)$$

où $\vec{P} = (\vec{P}_1, \vec{P}_2, \dots, \vec{P}_N)$ et $\vec{E}_{inc} = (\vec{E}_{inc,1}, \vec{E}_{inc,2}, \dots, \vec{E}_{inc,N})$ sont des vecteurs de dimension $3N$ et \tilde{A} est une $3N \times 3N$ matrice.

La résolution du problème revient donc à inverser la matrice \tilde{A} . Avec une distance inter-dipôle

de 1 nm, une nanosphère de 100 nm de rayon est décrite par $N \approx 4\,200\,000$ dipôles. L'inversion directe requiert donc des algorithmes adaptés aux grands systèmes. Pour résoudre ce problème, Draine et Flatau ont proposé l'application d'une méthode itérative : le *gradient conjugué* [49] combinée à la transformée de Fourier permettant d'accélérer certaines étapes de l'inversion [50]. Pour bénéficier de la FFT la grille alors être cubique.

La résolution de ce système d'équation permet de calculer le vecteur polarisation \vec{P}_l en tout point l de l'objet. Une fois les vecteurs polarisation $\vec{P}_l, l \in 1, 2, \dots, N$ déterminés, les sections efficace d'extinction et de l'absorption peuvent être calculées [49] :

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi k_{inc}}{|\vec{E}_{inc}|^2} \sum_{l=1}^N \text{Im}(\vec{E}_{inc,l}^* \cdot \vec{P}_l) \quad (1.88)$$

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi k_{inc}}{|\vec{E}_{inc}|^2} \sum_{l=1}^N \text{Im}(\vec{P}_l \cdot (\alpha_l^{-1})^* \cdot \vec{P}_l^* - \frac{2}{3} k^3 \vec{P}_l \cdot \vec{P}_l^*) \quad (1.89)$$

La DDA repose sur l'hypothèse qu'un objet peut être décrit comme un ensemble de dipôles de polarisabilité α_l . Cela implique de pouvoir déterminer la polarisabilité de chaque dipôle à partir des propriétés macroscopiques de l'objet. Initialement, Purcell et Pennypacker ont calculé la polarisabilité à partir de la relation de Clausius-Mossotti. Il est alors nécessaire de discrétiser l'objet avec un distance interdipôle d très petite, au dépend de la mémoire et du temps de calcul. Draine [49] et Goedecke *et al* [51] ont démontré qu'un terme de réaction permettait de limiter cette contrainte. Différentes approches ont alors abouti à des termes correctifs [49, 51–56].

1.4.2 Géométries périodiques

La DDA peut être adaptée aux géométries périodiques. L'échantillon est composé d'un objet et de ses répliques. Chaque dipôle de l'objet est soumis au champ incident et à la somme des champs produits par les autres dipôles du même objet et de ceux produits par les dipôles des répliques [57].

Considérons un réseau périodique en 2 dimensions de maille rectangulaire d'objets identiques. Soient \vec{U} et \vec{V} les vecteurs de maille du réseau. Chaque objet du réseau peut être repéré par deux indices $(u, v) \in \mathbb{Z}^2$ tels que le vecteur position de l'objet s'écrit :

$$\vec{r}_{obj} = u\vec{U} + v\vec{V} \quad (1.90)$$

Ainsi, chaque dipôle $l, l \in 1, 2, \dots, N$ de chaque objet est repéré par le vecteur position $\vec{r}_{l_{uv}}$ pouvant s'exprimer à partir du vecteur de chaque dipôle de l'objet $(0, 0)$:

$$\vec{r}_{l_{uv}} = \vec{r}_{l_{00}} + u\vec{U} + v\vec{V} \quad (1.91)$$

Les vecteurs polarisation de chaque dipôle $l \in \{1, 2, \dots, N\}$ constituant chaque objet $(u, v) \in \mathbb{Z}^2$ sont donc déphasés par rapport au vecteur polarisation de chaque dipôle $l \in \{1, 2, \dots, N\}$ de l'objet $(0, 0)$. Nous pouvons écrire :

$$\vec{P}_{l_{uv}} = \vec{P}_{l_{00}} e^{i(u\vec{k} \cdot \vec{U} + v\vec{k} \cdot \vec{V})} \quad (1.92)$$

Il est donc possible de construire une matrice \tilde{A}_{lm} permettant de calculer le champ électrique du dipôle $l \neq m$ produit par les dipôles $m \in \{1, 2, \dots, N\}, l \neq m$ et ses répliques des autres objets. Si $l = m$, le champ produit en l est uniquement calculé à partir de ses répliques.

La construction de la matrice \tilde{A}_{lm} requiert en toute rigueur la réalisation d'une somme de terme infini. Toutefois, le couplage des objets aura d'autant moins d'influence qu'ils sont

éloignés. Il est donc possible de tronquer cette somme sans affecter le résultat. L'approche proposée dans DDSCAT consiste à réduire progressivement la contribution des dipôles éloignés. L'interaction des dipôles des objets (u, v) sur le dipôle l est atténuée d'un facteur $\gamma k |\vec{r}_{luv} - \vec{r}_{l00}|^4$. La somme est alors tronquée lorsque $|\vec{r}_{luv} - \vec{r}_{l00}| \leq \frac{\lambda}{\pi\gamma}$.

Ainsi, plus le paramètre de coupure γ est faible plus le nombre de termes de la somme est grand et la solution attendue précise. Draine et Flatau préconisent un paramètre de coupure γ dans l'intervalle $10^{-2} - 10^{-3}$, ce qui revient à négliger les termes d'interaction pour des distances supérieures à $30\lambda - 300\lambda$. Dans le cas de ces travaux, les échantillons analysés seront excités par des objectifs de microscope dont la zone d'analyse peut-être évaluée à partir de leur limite de diffraction, donnée par $\phi_{analyse} = 2,44\lambda/ON$, où ON est l'ouverture numérique de l'objectif. Ainsi, les distances d'interaction entre des dipôles d'objet différents seront inférieures à 30λ . Nous prendrons pour la suite $\gamma = 10^{-2}$.

Ainsi, le vecteur polarisation du dipôle l de l'objet $(0, 0)$ (\vec{P}_{l00}) se calcule grâce à la relation [57] :

$$\vec{P}_{l00} = \alpha_l \left[\vec{E}_{inc}(\vec{r}_l) - \sum_{m \neq l} \tilde{A}_{lm} \vec{P}_{m00} \right] \quad (1.93)$$

La résolution du cas périodique se fait alors de la même manière que le cas d'un objet isolé.

1.4.3 Calcul du champ proche

La DDA permet donc de calculer directement le vecteur polarisation $P_l, l \in 1, 2..N$ en chaque point de l'objet considéré. Pour calculer le champ proche autour de l'objet, il est toutefois possible de calculer le champ autour de l'objet en calculant le champ produit par les N dipôles constituant l'objet et soumis à un champ $\alpha_l^{-1} P_l, l \in \{1, 2..N\}$ à partir d'une relation équivalente à l'équation 1.85. Nous avons donc, en chaque point l autour de l'objet [58] :

$$\vec{E}_{CP,l} = \vec{E}_{inc,l} - \sum_{m \in \{1, 2..N\}} A_{lm} \vec{P}_m \quad (1.94)$$

A_{lm} se construit de manière similaire à l'équation 1.85. Le calcul de E_{CP} en chaque point l autour de l'objet revient donc à réaliser une multiplication matricielle qui -comme précédemment- peut être accélérée en se ramenant à une transformée de Fourier [58].

1.4.4 DDA filtrée

En 1998, Piller et Martin ont démontré que la discrétisation de l'objet pouvait aboutir à un phénomène d'*aliasing* ou repliement du spectre. Celui-ci se produit lorsqu'un signal est échantillonné à une fréquence inférieure à deux fois la fréquence maximale du signal. Il s'ensuit l'apparition de fréquences artefact induisant un effet moiré. Dans le cas de nanostructures de fort indice de réfraction, les champs varient très vite et il est alors nécessaire d'échantillonner l'objet par un maillage très fin, ce qui est rédhibitoire pour le temps de calcul. Ainsi, l'utilisation d'un filtre *anti-aliasing* permet de contourner ce problème à un coût de calcul raisonnable. Piller et Martin ont appliqué cette approche à la DDA pour proposer une amélioration de l'algorithme.

Pour cela, le champ émis par chaque dipôle est filtré par un filtre de type passe-bas. La matrice d'interaction des dipôles (\tilde{A}_{ij}) est alors modifiée en conséquence et la polarisabilité de chaque dipôle devient :

$$\alpha_j = \frac{\alpha^{CM}}{1 + \frac{2}{3} \frac{\alpha^{CM}}{d^3} \left(2(kd)^2 + \frac{1}{\pi} \ln\left(\frac{\pi - kd}{\pi + kd}\right) + i(kd)^3 \right)} \quad (1.95)$$

où α^{CM} est la polarisabilité de chaque dipôle d'après la relation de Clausius-Mossoti (équation 1.48). Dans la suite de ce travail, nous utiliserons cette approche. Après différents tests, nous

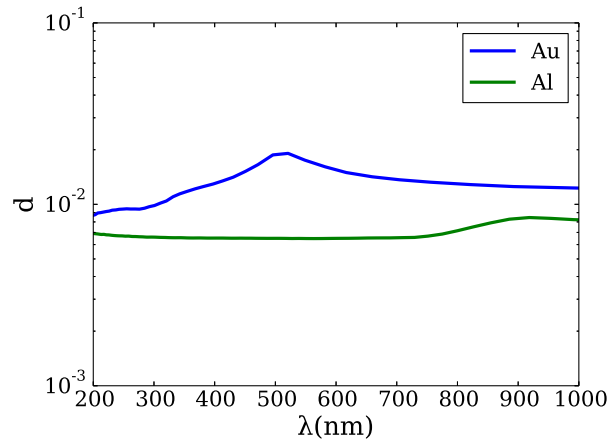


FIGURE 1.40 – Critère de maillage

avons pu constater une convergence plus rapide. Yurkin et collaborateur [59] ont démontré que la DDA filtrée était d'autant plus efficace que l'indice de réfraction des objets était élevé. Elle est donc particulièrement bien adaptée à l'or ou l'aluminium.

1.4.5 Paramètre de maille

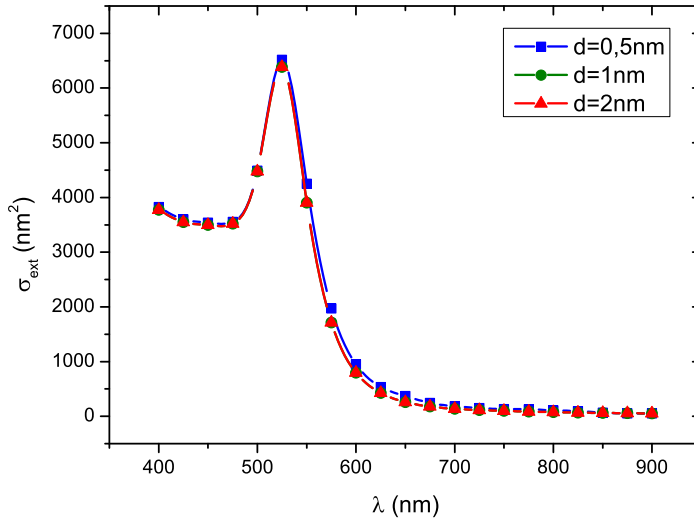
Le premier critère à définir est la distance entre deux dipôles (d). Elle correspond au paramètre de maille du réseau cubique permettant de définir l'objet. Draine et Flatau [60] préconisent comme critère de maillage :

$$d < \frac{1}{2|n|k_0} \quad (1.96)$$

Ce critère permet de tenir compte de la longueur d'onde dans le matériau *via* $Re(n)$ d'une part et de l'épaisseur de peau *via* $Im(n)$ d'autre part. Pour l'or et l'aluminium, l'inéquation 1.96 est respectée si $d < 10$ nm et 6 nm respectivement (figure 1.40). Toutefois, l'inéquation 1.96 ne garantit pas une précision suffisante de la solution trouvée. En effet, les objets à modéliser sont décrits à l'aide d'un maillage cubique et lorsque les géométries considérées ont des rayons de courbure de l'ordre de d , il s'en suit une erreur de forme. D'après le critère de l'inéquation 1.96 pour de l'or, nous pourrions nous satisfaire d'une distance inter-dipôle de 10 nm mais cela ne nous permettrait pas de décrire correctement les nanostructures.

La principale limitation de la distance interdipôle est la mémoire nécessaire au calcul (*mem*). En effet, avec des réels codés en double précision, $mem \approx (42 + 0.0020N^3) Mo$. Dans le cas de la sphère de 100 nm de rayon dont le paramètre de maillage est de 1 nm, il est nécessaire de disposer de 8,5 Go de RAM. Si nous souhaitons réduire d d'un facteur 2, plus de 67 Go de RAM sont nécessaires, ce qui est rédhibitoire pour de nombreuses installations. Ainsi, suivant les cas, nous travaillerons avec des géométries pour lesquelles $d=1$ ou 2 nm.

Pour évaluer l'influence du paramètre de maillage sur les propriétés optiques, une ellipsoïde en or de type oblate ($a_x = a_y = 64$ nm et $a_z = 32$ nm) a été modélisée pour une excitation suivant son grand axe. Trois cas ont été considérés : $d=0,5$, 1 et 2 nm. Les efficacités d'extinction sont tracées sur la figure 1.41 dans les trois cas et superposées au résultat du modèle analytique quasi-statique. La position et la hauteur des bandes d'extinction y sont très similaires. L'efficacité d'extinction est donc correctement décrite dans les trois cas. Les champs proches, représentés comme la moyenne du module du champ électrique autour de la nanoparticule, sont également représentés sur la figure 1.42. Les positions des bandes y sont très similaires et une erreur inférieure au nm est observée. Toutefois, l'intensité du champ proche

FIGURE 1.41 – Efficacité d'extinction pour d variant de 0,5 à 2 nm

diminue avec d . Elle est 15% inférieure avec $d=2$ nm qu'avec $d=0,5$ nm. Il en résulte une erreur sur la valeur du module du champ lorsque d est trop grand. Toutefois, pour l'essentiel des calculs que nous mènerons dans le cadre de ce travail cette erreur est admissible et un paramètre de maille de 1 à 2 nm nous est apparu comme un bon compromis entre temps de calcul et exactitude.

1.4.6 Paramètres de DDSCAT

Les calculs ont été réalisés avec des réels à virgule flottante double précision. Après différents tests de rapidité, l'algorithme d'inversion retenu est gradient bi-conjugué avec stabilisation tel que proposé par Sleijpen *et al* [61] dont l'acronyme anglais est PBCGS2. Le critère de convergence a été fixé avec une tolérance de 10^{-7} . Les autres paramètres sont récapitulés dans le tableau 1.3

Paramètres	Valeurs
d	1 ou 2 nm
γ	10^{-2}
α_j	Filtrée (équation 1.95)
Algorithme d'inversion	PBCGS2
Tolérance	10^{-7}

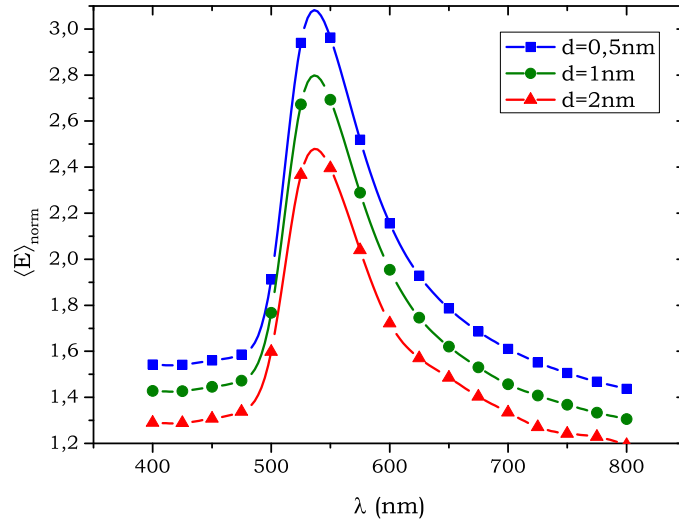
TABLE 1.3 – Résumé des paramètres utilisés pour DDSCAT

1.5 Données expérimentales

Les propriétés optiques des nanostructures que nous allons étudier dans ce manuscrit seront essentiellement de deux types :

1. la section efficace d'extinction pour les applications LSPR associées,
2. le spectre SERS de molécules cibles adsorbées à la surface des NP.

Il convient donc de décrire comment les grandeurs calculées seront reliées à celles calculées.

FIGURE 1.42 – Champ proche pour d variant de 0,5 à 2 nm

1.5.1 Mesure SERS

Expérimentalement, nous détectons l'ensemble des photons diffusés inélastiquement par l'échantillon. Le signal mesuré sera donc la somme du flux lumineux provenant de la diffusion Raman des molécules exaltée à la surface des nanoparticules. Ainsi, la puissance lumineuse SERS se calcule grâce à l'expression suivante :

$$P_{SERS}(\omega_L, \omega_k) = \mu_{mol} \mu_{NP} A_{NP} \langle M(\omega_L, \omega_k) \rangle \frac{\partial \sigma_R}{\partial \Omega} \Delta \Omega \mathcal{E} \quad (1.97)$$

où μ_{mol} et μ_{NP} sont les densités surfaciques des molécules sur les nanoparticules et des nanoparticules respectivement, A_{NP} est l'aire des nanoparticules sur laquelle sont déposées les molécules, $\Delta \Omega$ l'angle solide sous lequel le signal SERS est détecté, \mathcal{E} l'éclairement de l'échantillon et σ_R la section efficace Raman. $\langle M \rangle$ est l'exaltation moyennée à la surface de l'échantillon.

Le signal SERS est donc directement déterminé par le champ proche moyennée. Ainsi, le signal SERS de molécule connue permet de caractériser les NP en champ proche.

1.5.2 Mesure d'extinction

Considérons un substrat composé de N_{NP} nanoparticules, éclairé par un faisceau dont l'éclairement est homogène sur une surface A_f . Soit P_{inc} , P_T et P_{ext} les puissances incidente, transmise et d'extinction respectivement. Nous avons, d'après la définition de la section efficace d'extinction :

$$P_T = P_{inc} - P_{ext} = P_{inc} \left(1 - N_{NP} \frac{\sigma_{ext}}{A_f} \right) \quad (1.98)$$

Par analogie avec les solutions, nous pouvons définir l'absorbance \mathcal{A} de l'échantillon par :

$$\mathcal{A} = \log_{10} \left(\frac{P_{inc}}{P_T} \right) = -\log_{10} (1 - \mu_{NP} \sigma_{ext}) \quad (1.99)$$

Dans le cas de section efficace d'extinction petite, un développement limité au premier ordre autour de zéro donne :

$$\mathcal{A} \approx \mu_{NP} \sigma_{ext} \quad (1.100)$$

Ainsi, l'absorbance du substrat est directement proportionnel à la section efficace d'extinction.

1.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons introduit les outils de base nécessaires à la description et à la compréhension du phénomène SERS. Comme nous l'avons vu, leur réponse dépend de nombreux paramètres d'influence : forme des nanoparticules, longueur d'onde d'excitation et de résonance, choix du métal, environnement électromagnétique... Il convient donc d'étudier leur influence. Pour cela, nous combinerons une approche théorique reposant sur la modélisation numérique et expérimentale, comprenant mesure d'extinction et de spectroscopie SERS.

Chapitre 2

Propriétés optiques des nanocylindres

2.1 Introduction

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié les propriétés optiques des nanocylindres. Cette géométrie a été intensivement étudiée par le laboratoire CSPBAT et mise en œuvre avec succès dans le développement de nanocapteurs SERS pour des applications médicales. Toutefois, il reste différents points à étudier théoriquement pour pouvoir optimiser au mieux les géométries à base de NC.

Dans un premier temps, nous étudierons l'effet de l'arrangement des NC. En effet, les champs diffusés par chaque NP vont interagir avec les autres NP. Les NP organisées en réseau périodique vont donc être sujets à un effet collaboratif, lié au couplage des NP les unes avec les autres.

Cet aspect a été rapporté dans la littérature, notamment par l'équipe de Nordin Felidj de l'Université Paris-Diderot et de Georges Schatz de l'Université de Northwestern. Il a notamment été démontré que deux régimes de couplage existent [7]. Le premier est le couplage par le champ proche et le second par le champ lointain diffusé par les NP. Il a été démontré qu'en raison de ce couplage, la période du réseau de NP permettait d'ajuster le temps de vie du plasmon et donc le facteur de qualité du résonateur. Il existe donc une période optimale pour maximiser le signal SERS, en fonction de la bande de vibration d'intérêt [11]. Dans le cas d'un couplage par le champ lointain, le mode plasmon peut être couplé au mode du réseau. Ceci aboutit à des modes plasmon très intenses mais également très fin. Son application à un capteur SERS n'a pas été démontré expérimentalement à notre connaissance. Il convient donc de comparer ces deux régimes pour en déterminer l'optimum.

Dans un second temps, nous avons abordé le décalage champ proche champ lointain. En effet, la mesure LSPR est une mesure de la bande d'extinction et donc purement champ lointain tandis que le SERS est un effet de champ proche. Ainsi, il est nécessaire de comparer les propriétés des nanoparticules dans les deux zones de radiations. Ce point est d'autant plus crucial que différents travaux ont clairement montré que l'optimum de l'exaltation SERS est spectralement décalé par rapport à la bande d'extinction [13].

Dans un troisième temps, nous avons traité de l'effet de la couche d'accroche des NP sur un substrat en verre. En effet, il a été démontré qu'elle impactait de manière non négligeable la réponse du nanocapteur. Or, une revue de la littérature montre que plusieurs matériaux sont utilisés expérimentalement : Cr, Ti, TiO_2 , Cr_2O_3 , ITO (Indium Tin Oxyde) et plus récemment MPTMS (3-Mercaptopropyl)triméthoxysilane). Il convient donc de les comparer les uns aux autres et de déterminer le matériau donnant l'exaltation optimale.

Pour finir, nous avons étudié le cas de NC d'aluminium pour la détection SERS dans le visible. En effet, ce matériau connaît un regain d'intérêt pour la plasmonique. Nous avons donc évalué son utilisation pour la détection SERS dans le visible.

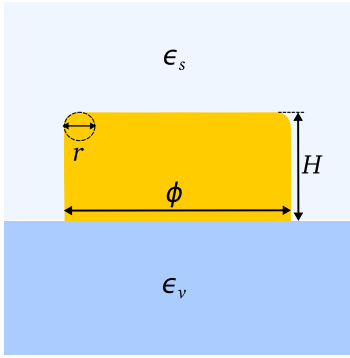


FIGURE 2.1 – Schéma d'un NC isolé sur substrat diélectrique.

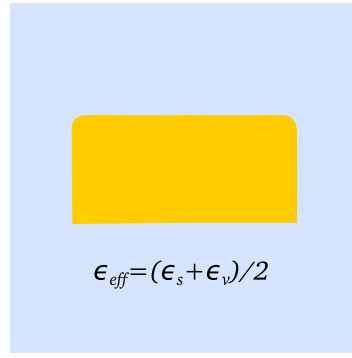


FIGURE 2.2 – Schéma d'un NC isolé plongé dans un milieu effectif.

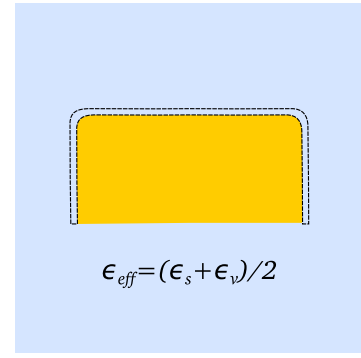


FIGURE 2.3 – Volume dans lequel est calculé le champ proche.

2.2 Nanocylindre individuel

Un NC isolé est un cas d'étude intéressant comme point de départ de l'étude de l'effet du réseau sur les propriétés optiques champ proche et champ lointain. Toutefois, il est peu mis en œuvre dans la pratique. En effet, le signal SERS provenant d'un seul NC n'est pas détectable. Il est donc nécessaire de travailler avec plusieurs NC pour être en mesure de détecter des composés. Lorsque les NC sont organisés en réseau, il se produit des effets collaboratifs qui modifient les propriétés optiques de chaque NC individuel *via* des effets de couplage entre NC. Pour éliminer cet effet, il est possible de les répartir aléatoirement [62]. Les NC ont alors des propriétés optiques proches de celles des NC individuelles.

Dans cadre de ce travail, les NC isolés seront étudiés de manière théorique par modélisation numérique par *DDA*. La configuration étudiée consiste en des NC d'or déposés sur un substrat en ITO plongé dans de l'eau. Les NC d'or ont une hauteur (H) de 50 nm et un diamètre (ϕ) variant de 100 à 200 nm par pas de 20 nm. Le bord supérieur est considéré arrondi avec un rayon de courbure (r) de 5 nm, pour tenir compte des imperfections de fabrication (figure 2.1). Pour accélérer les calculs, ils ont été considérés dans un milieu effectif constitué d'eau et d'ITO (figure 2.2) et dont la permittivité relative a été calculée comme la moyenne des deux matériaux le constituant [36].

Leurs sections efficaces d'extinction sont montrées à la figure 2.4. La position de la bande d'extinction croît de 680 à 900 nm avec le diamètre et donc décroît avec le rapport d'aspect. Le maximum de la section efficace d'extinction ainsi que la largeur à mi-hauteur (notée LMH dans la suite) augmentent avec le diamètre du NC (figure 2.6) ce qui induit une diminution du facteur de qualité aux grandes longueurs d'onde. L'exaltation du champ électrique est donc attendue plus forte pour les plus petits diamètres de NC [63].

Les sections efficaces d'absorption présentent un maximum en dessous de 500 nm (figure 2.5) dû aux transitions inter-bandes de l'or situées entre 400 et 500 nm comme vu au chapitre 1. La bande d'absorption se décale également vers les hautes longueurs d'onde lorsque le diamètre augmente. Il est à noter que la position de la bande d'absorption n'est pas superposable à celle de la bande d'extinction. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 3, lorsque nous travaillerons sur les effets thermiques des NC.

Le champ proche autour des NC a été calculé comme la moyenne du champ dans un volume les entourant NC de 1 nm d'épaisseur (Figure 2.3). Ses valeurs en fonction de la longueur d'onde sont tracées autour des nanoparticules sur la figure 2.8 et superposées à l'efficacité d'extinction. Au fur et à mesure que la bande d'extinction se décale vers les hautes longueurs

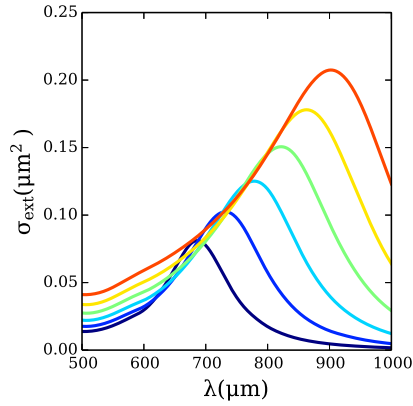


FIGURE 2.4 – Sections efficaces d'extinction

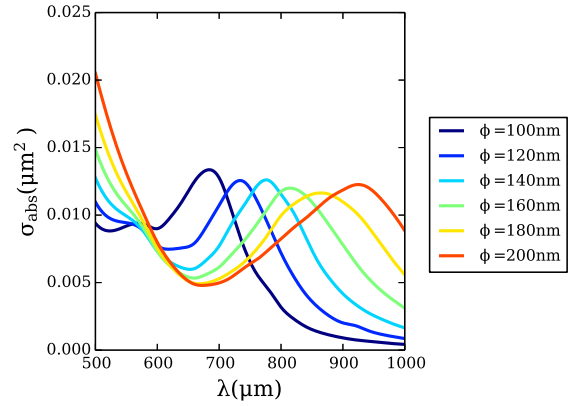


FIGURE 2.5 – Sections efficaces d'absorption

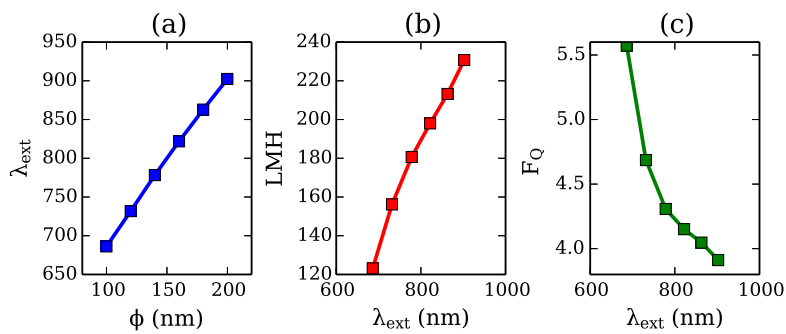
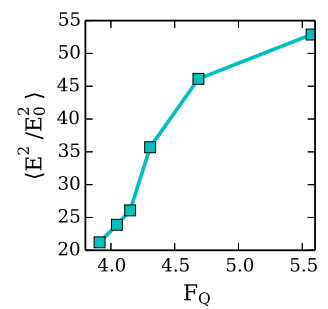


FIGURE 2.6 – Position (a) et largeur à mi-hauteur (b) des bandes d'extinction. Facteur de qualité des NC en fonction de la longueur d'onde d'extinction (c).

FIGURE 2.7 – $\langle E^2/E_0^2 \rangle$ en fonction du facteur de qualité des NC.

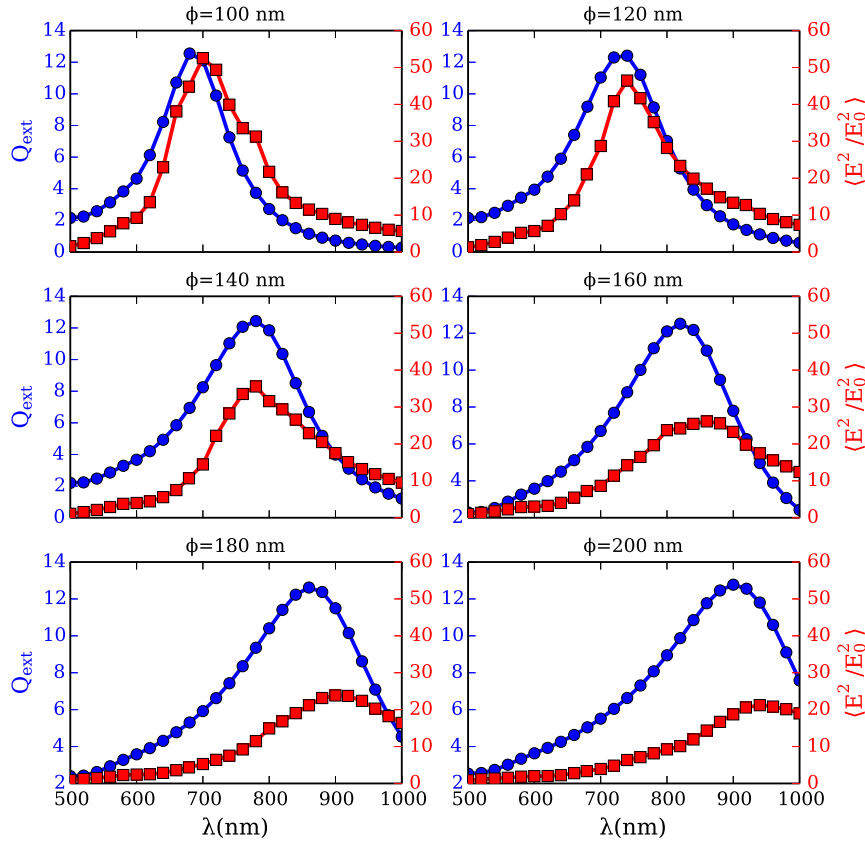


FIGURE 2.8 – Efficacités d’extinction (axe de gauche en bleu) et champ proche autour des NC (axe de droite en rouge).

d’onde, $\langle E^2/E_0^2 \rangle$ diminue, d’un facteur 2,5 en comparant les NC de 100 et 200 nm de diamètre. Ceci est cohérent avec un facteur de qualité décroissant (figure 2.6). L’exaltation locale du champ électrique augmente avec le facteur de qualité mais de manière non-linéaire. Ainsi, les NC de 100 nm de diamètre, dont la bande d’extinction est située vers 700 nm sont plus exaltants. Ce résultat est cohérent avec le cas quasi-statique. En effet, Wang *et al* [64] ont montré que le facteur de qualité d’une NP d’or était maximum autour 700 nm, du fait d’un minimum d’absorption.

Il est à noter que la bande d’extinction -ou champ lointain - et la bande plasmon -ou champ proche- sont décalées l’une par rapport à l’autre. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

2.3 Réseau de nanocylindres

2.3.1 Effet de la période du réseau

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, si le couplage champ proche permet d'atteindre des facteurs d'exaltation très élevés, leur fabrication requiert un contrôle du positionnement des NP au nm près, ce qui relève de l'exploit. Il n'est pas envisageable de produire ce type de structure à grande échelle pour réaliser des capteurs. Nous considérerons donc des réseaux de NP séparées par une distance d'au moins 50 nm pour limiter l'influence du champ proche. Les NP interagissent alors *via* le champ lointain qu'elles émettent. Différents travaux ont montré que ce couplage pouvait fortement modifier les propriétés optiques des NP et aboutir à des résonateurs dont le facteur de qualité était très élevé [6, 7, 65–67]. C'est le cas que nous allons étudier.

Les premiers travaux traitant de l'analyse de la réponse optique de structures métalliques périodiques ont concerné les réseaux de diffraction. En 1902, Wood observa dans le spectre en réflexion d'un réseau de diffraction des minima et maxima d'intensité qu'il ne pouvait expliquer. Il les dénomma *anomalies*. Rayleigh démontra en 1907, que ces variations pouvaient se justifier par l'application de la formule des réseaux. Elles se produisent lorsque les faisceaux diffractés émergent tangentiellement au réseau dont la période est notés (P). Ainsi, ils se produisent pour des longueurs d'onde dans le milieu considéré ($\lambda = \lambda_0/n$) :

$$\lambda = \frac{P}{m} \quad \text{où } m \in \mathbb{N} \quad (2.1)$$

Toutefois, la théorie de Rayleigh ne permet pas d'expliquer la présence de minima et maxima d'intensité diffus comme ceux observés par Fano en 1941. Ce dernier fit alors appel à l'existence de modes de fuite des réseaux pour en justifier l'origine. Pour aboutir à une description complète des anomalies de Wood, il aura fallu attendre les années 70 et le développement de la plasmonique.

En 2003, Zhao *et al* ont étudié numériquement les propriétés optiques champ lointain de réseau 1D et 2D de nanoparticules. Dans le cas d'un couplage champ proche, la bande d'extinction est décalée vers les grandes longueurs d'onde lorsque la période diminue. Dans le cas d'un couplage champ lointain, c'est l'inverse : la bande d'extinction est décalée vers les grandes longueurs d'onde lorsque la période augmente. Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur des bandes d'extinction connaît des évolutions inverses. En régime de couplage champ proche, les bandes plasmon s'élargissent lorsque la période diminue. En régime de couplage champ lointain, la largeur à mi-hauteur a un comportement non-monotone. Elle diminue puis augmente avec la période du réseau. Ces résultats ont été confirmés expérimentalement [65]. L'optimisation du champ proche pour des applications SERS *via* la période du réseau a été étudiée expérimentalement par Félidj *et al* [11]. Ce travail montre que dans le cas d'un réseau de NC d'or de 110 nm de diamètre déposés sur substrat en verre avec de l'ITO comme couche d'accroche, l'exaltation SERS est optimale pour une période de réseau de 300 nm. Toutefois, lors de cette étude, la période du réseau n'a pas dépassée 400 nm.

Pour de plus grandes périodes du réseau, il peut y avoir couplage avec le mode du réseau [68]. Il y a apparition d'un mode dit hybride photonique-plasmonique. Ceci se traduit par une forte diminution de la LMH de la bande d'extinction [7, 66, 67, 69] qui peut devenir inférieure à 20 nm. Il s'ensuit une augmentation significative du facteur de qualité du réseau qui peut atteindre 30 dans le cas de nanosphères d'argent. Le groupe du Pr. Schatz a étudié l'optimisation de l'exaltation SERS en fonction de la période du réseau de NP [69]. Toutefois, ces travaux ont essentiellement reposé sur l'hypothèse de l'exaltation SERS en E^4 . L'assimilation de la longueur d'excitation à celle de diffusion Raman abouti à une surévaluation de l'exaltation d'autant plus importante que le mode plasmon est spectralement fin.

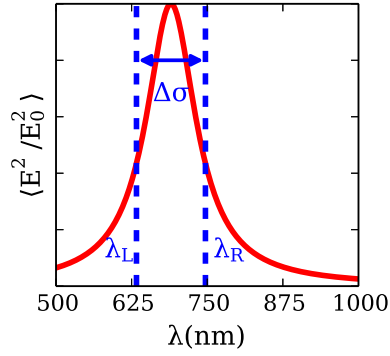


FIGURE 2.9 – Positionnement de la bande plasmon par rapport au laser et à la longueur d'onde Raman.

λ_L (nm)	$\lambda_L - \lambda_R$ (nm)
633	92
691	111
785	146

FIGURE 2.10 – Décalage spectral entre la raie laser et un mode de vibration décalé de 2000 cm^{-1}

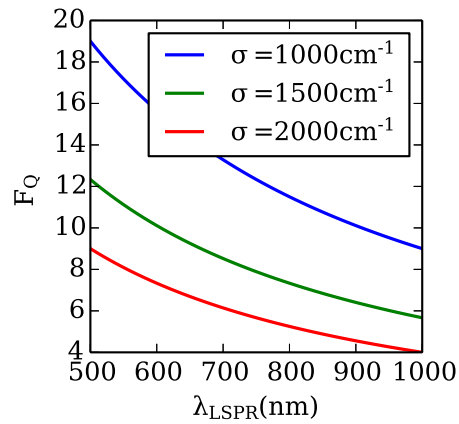


FIGURE 2.11 – Facteur F_Q optimal

Considérons la situation décrite sur la figure 2.9. Une NP est éclairée par un laser de longueur d'onde 633 nm. Les décalages Raman d'intérêt vont jusqu'à 2000 cm^{-1} , correspondant à un décalage spectral de 114 nm. Le mode plasmon est centré sur 690 nm et à une LMH de 100 nm, soit un facteur de qualité de 6,9. Dans ce cas, la LMH de la bande plasmon correspond à celle de la bande spectrale à exalter. L'exaltation est maximale si la bande plasmon est à mi-chemin entre les longueurs d'onde d'excitation (λ_L) et Raman (λ_R) :

$$\lambda_{LSPR} \approx \frac{\lambda_L + \lambda_R}{2} \quad (2.2)$$

Cette condition a été observée expérimentalement dans le cas de nanoellipses [11], nanocylindres [13, 70] ou nanotriangles [12].

Le tableau 2.10 présente les décalages spectraux entre le laser et un décalage Raman de 2000 cm^{-1} . Avec un laser HeNe, le décalage spectral est de 92 nm pour atteindre 146 nm avec un laser à 785 nm. Un capteur SERS requiert donc un facteur d'exaltation dont la largeur à mi-hauteur est d'au moins 100 nm à 633 nm et au moins 150 nm à 785 nm. Un résonateur dont le facteur de qualité est très élevé n'est donc pas nécessairement optimum.

Pour estimer le facteur de qualité optimal, nous considérons dans un premier temps que la largeur à mi-hauteur de la bande plasmon coïncide avec la bande spectrale à amplifier et que l'optimum est observé lorsque l'équation 2.2 est respectée. Calculons alors le facteur de qualité F_Q ($F_Q = \lambda_{LSPR}/LMH$) de manière à ce $LMH = \lambda_R - \lambda_L$. Les résultats sont tracés sur la figure 2.11 lorsque nous voulons exalter les modes de vibration sur une bande spectrale correspondant aux décalages Raman 1000, 1500 et 2000 cm^{-1} . Ainsi, pour ces trois cas, si le

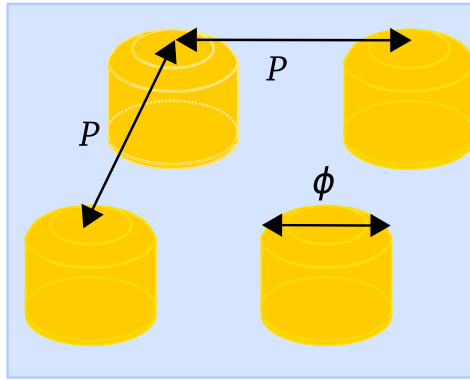


FIGURE 2.12 – Géométrie modélisée. Les deux paramètres variables sont la période du réseau (P) et le diamètre (ϕ) des NC.

facteur de qualité est supérieur à celui tracé sur la figure 2.11, alors la bande d'extinction est trop fine et n'exaltera pas sur l'ensemble de la bande spectrale attendue. Pour un nanocapteur devant exciter jusqu'à $\Delta\sigma=2000\text{ cm}^{-1}$ le facteur de qualité ne doit pas être supérieur à 7 et à 5,5 pour une excitation à 600 nm et 800 nm respectivement. Ainsi, le groupe du Pr. Schatz *et al* a montré que le facteur d'exaltation dans l'hypothèse E^4 était de 1000 fois supérieur à celui de la NP individuelle mais cela sur une bande spectrale de 20 nm, qui est trop étroite pour exalter la diffusion Raman sur une bande spectrale suffisamment large.

Ces considérations préliminaires ont permis d'illustrer la problématique de l'optimisation des capteurs SERS. Elle requiert de maximiser le champ proche à la longueur d'onde du laser et du mode Raman (équation 1.97). Pour étudier l'influence de la période sur la réponse SERS, nous considérerons le cas d'un capteur relativement large bande ($\Delta\sigma=2000\text{ cm}^{-1}$). Des NC d'or de hauteur 50 nm et diamètre variant de 100 nm à 200 nm par pas de 20 nm déposés sur une couche mince d'ITO sont étudiés. Les NC sont arrangés en réseau carré de période P variant de 260 nm à 600 nm. Ils sont considérés dans un milieu d'indice de réfraction effectif égale à la moyenne quadratique de celui de l'ITO et de l'eau.

L'efficacité d'extinction pour les six diamètres considérés sont tracés sur les cinq graphes de la figure 2.13. Chacun correspond à une période différente. D'une manière générale, la position du maximum d'extinction croît avec la période (figure 2.14). Pour $P=260$ nm et 300 nm, les courbes ont des allures similaires. Lorsque le diamètre augmente, les bandes d'extinction se décalent vers le rouge. Par ailleurs, plus le diamètre est grand, plus la LMH l'est. Ceci est dû à deux phénomènes. D'une part, lorsque le diamètre croît, les termes de pertes radiatives et de dépolarisation augmentent, induisant un élargissement de la résonance. D'autre part, à période constante la distance interparticule décroît avec le diamètre, ce qui induit un couplage champ-proche non négligeable, qui se traduit par un élargissement de la résonance. La comparaison des bandes d'extinction pour un même diamètre permet de montrer que la largeur à mi-hauteur de la bande plasmon décroît avec P .

A $P=400$ nm, un décrochement apparaît avant la bande d'extinction qui s'affine. Il est présent à une longueur d'onde similaire pour tous les NC, vers 630 nm et dépend de la période du réseau. L'observation de la figure 2.15 montre qu'à ces longueurs d'onde, il y a également moins d'absorption. Ainsi, il y a un maximum local de transmission. A partir de $P=500$ et 600 nm deux décrochements sont visibles aux longueurs d'onde λ_{min1} et λ_{min2} dont les valeurs sont récapitulées dans le tableau 2.1.

Pour expliquer ces minima, considérons le cas simple d'un réseau de particules suffisamment petites devant la longueur d'onde pour pouvoir être décrites par des dipôles. Soit P la période du réseau. Lorsque celui-ci est éclairé par une onde plane, chaque NP est excitée et réémet un champ dipolaire. D'après l'équation 1.44, la composante en champ lointain sera prédominante à partir d'une distance $\ell = \lambda/2\pi$, égale à environ 60 nm dans le cas d'un milieu effectif

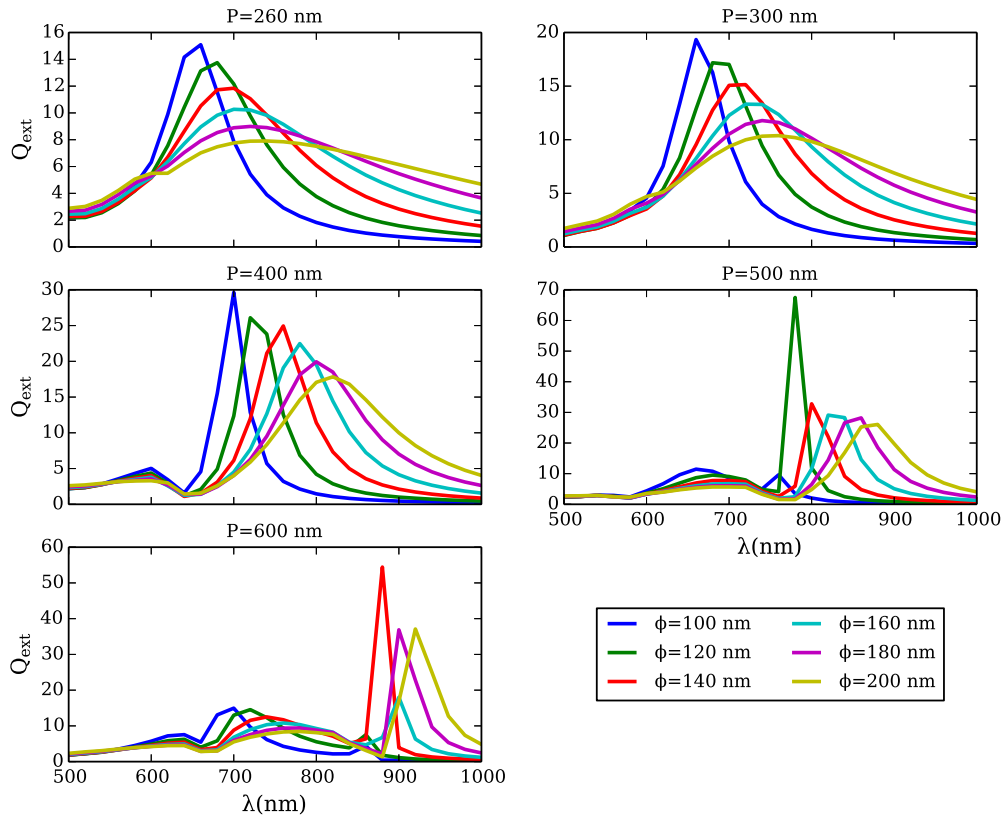


FIGURE 2.13 – Efficacités d’extinction en fonction de la longueur d’onde pour différents diamètres de NC et périodes de réseau

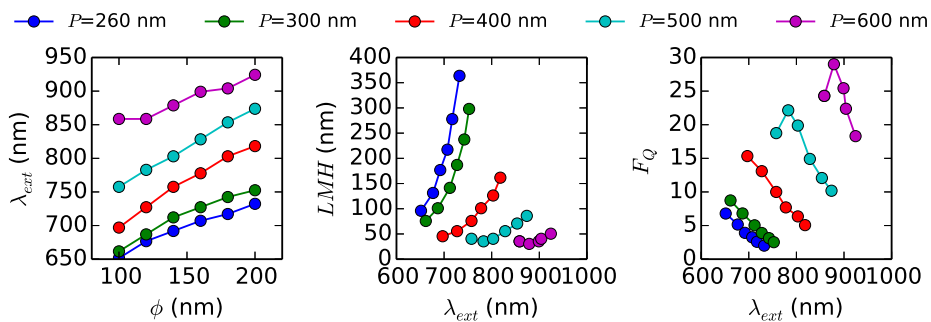


FIGURE 2.14 – Position de la bande d’extinction, LMH et facteur de qualité (F_Q) des réseaux de NC. Pour les périodes supérieures à 400 nm, la seconde bande d’extinction est considérée.

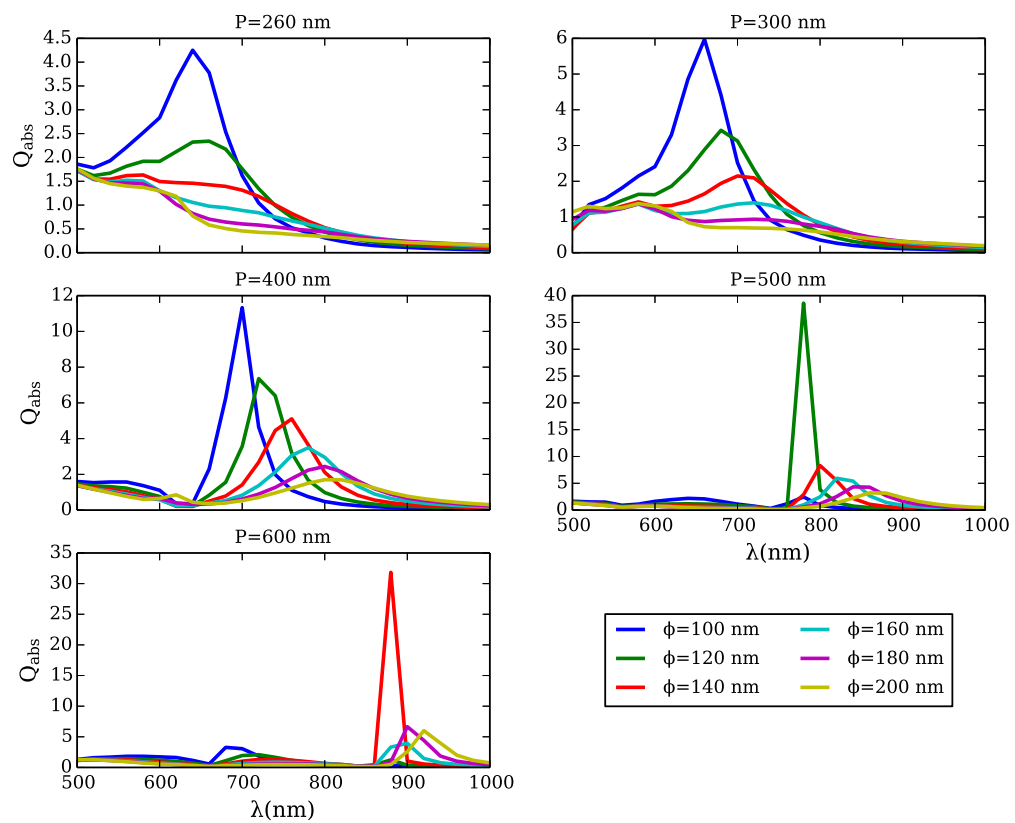


FIGURE 2.15 – Efficacités d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différents diamètres de NC et périodes de réseau

constitué d'eau et d'ITO à $\lambda=633$ nm¹. Pour des distances supérieures à ℓ , le champ dipolaire peut être approximé par une onde sphérique. Le déphasage entre deux NP adjacentes est alors $\delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}P$. Ainsi, pour certaines valeurs de la longueur d'onde λ_p et λ_o , les ondes émises par les différents dipôles sont en phase et en opposition de phase, respectivement.

$$\lambda_p = \frac{P}{l} \quad \text{et} \quad \lambda_o = \frac{2P}{2l+1} \quad l \in \mathbb{N}^* \quad (2.3)$$

Il y a alors un phénomène de résonance collectif. Nous retrouvons la condition de l'équation 2.1 lorsque les champs sont en phase. Dans le cas de NP dans l'eau déposées sur un substrat d'ITO, la période du réseau doit être au moins 300 nm pour pouvoir bénéficier d'un effet collectif sur la bande spectrale 500-1000 nm. Le tableau 2.1 résume les longueurs d'onde pour lesquelles nous pouvons observer λ_p et λ_o sur le domaine 500-1000 nm dans le cas de réseaux de période $P=400$, 500 et 600 nm calculées d'après l'équation 2.3. Seuls les ordres 2 et 3 induiront un accord de phase entre les champs émis par les NP. La comparaison des données du tableau 2.1 et des graphes de figure 2.13 montre une bonne concordance entre la position de ces minima locaux, λ_p et λ_o . Il y a donc un minimum d'extinction lorsque les champs diffusés par les NC sont en phase et opposition de phase.

P (nm)	λ_o (nm)	λ_p (nm)	λ_{min1} (nm)	λ_{min2} (nm)
400	440	628	-	≈ 630
500	543	750	≈ 570	≈ 770
600	628	864	≈ 660	≈ 870

TABLE 2.1 – Conditions d'accord de phase entre les NP

Dans la suite, seule la seconde bande d'extinction dans le cas des périodes supérieures à 400 nm sera considérée. Nous pouvons conclure de la figure 2.14 qu'à diamètre constant, la LMH diminue avec la période. Il s'ensuit un facteur de qualité croissant avec P . Il est à noter que F_Q est jusqu'à six fois supérieur au cas des NC isolés.

Les propriétés champ proche des NC ont été calculées et sont montrées sur les figures 2.16 et 2.17. Les bandes plasmon sont superposées aux bandes d'extinction. Nous pouvons conclure que :

- les bandes plasmon et d'extinction présentent des positions et LMH similaires. Un décalage spectral d'une dizaine de nm au plus est observable pour les périodes supérieures à 400 nm,
- Pour une même période, l'exaltation du champ diminue avec le diamètre de la nanoparticule tant que $P \leq 500$ nm,
- Pour un même diamètre, l'exaltation du champ augmente avec la période tant que $P \leq 500$ nm,

Ainsi, tant que la période reste inférieure à 600 nm, les résultats des calculs du champ proche sont cohérents avec les facteurs de qualité F_Q . L'intensité du champ proche augmente avec le facteur de qualité de la résonance.

Dans le cas d'une période $P=600$ nm et d'un diamètre de 140 nm, le module du champ proche à résonance est supérieur d'un ordre de grandeur au moins aux autres périodes. Ce phénomène a été observé par Zou et collaborateurs [7]. Il correspond au cas limite du réseau passant du régime radiatif au régime évanescent [71]. Nous ne l'étudierons pas plus. D'une part, la bande plasmon est très fine spectralement, ce qui n'est pas adapté à la détection SERS. D'autre part, comme montré par Hicks et collaborateurs [66], la résonance des échantillons fabriqués s'élargit considérablement par rapport au modèle. Elle ne tolère pas les défauts de réalisation des échantillons.

1. λ est la longueur d'onde dans le milieu : $\lambda = \lambda_0/n$ où λ_0 est la longueur d'onde dans le vide.

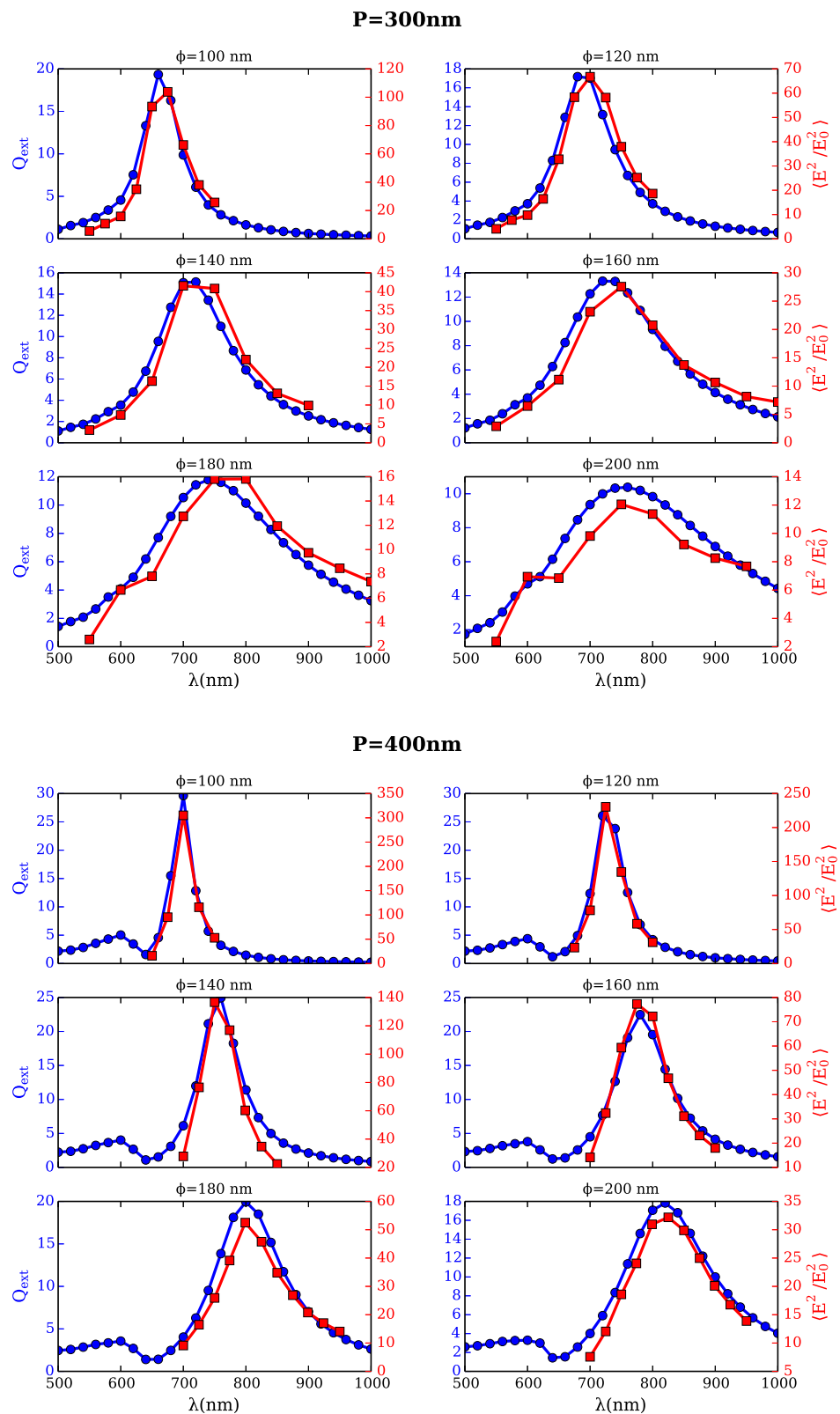


FIGURE 2.16 – Bandes d’extinction et bandes plasmon des NC de périodes 300 et 400, nm

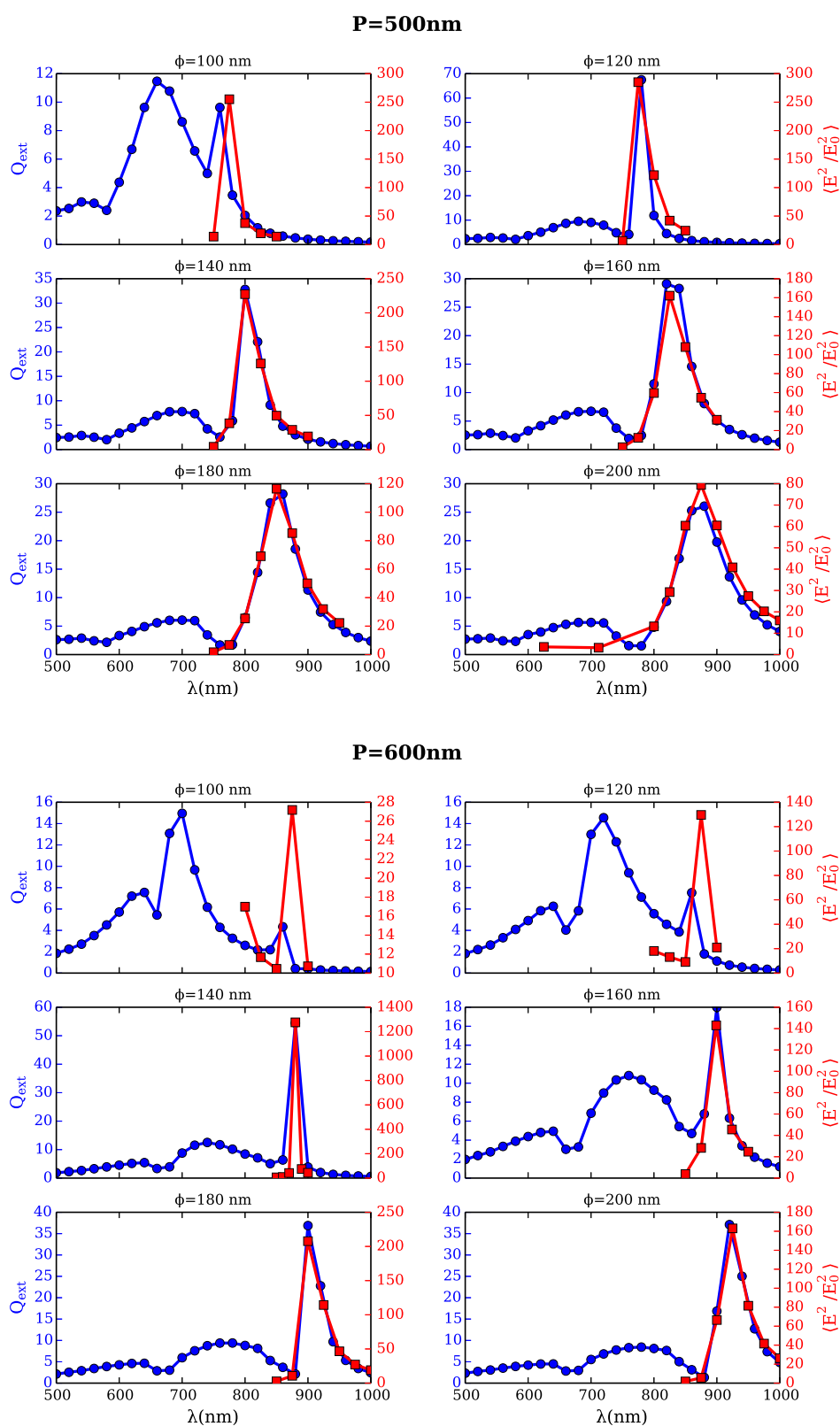


FIGURE 2.17 – Bandes d’extinction et bandes plasmon des NC de périodes 500 et 600 nm

Pour déterminer le meilleur compromis, nous avons calculé l'exaltation SERS moyenne autour de chaque NC pour les six diamètres de NC et les quatre périodes pour des décalages Raman de 1000, 1500 et 2000 cm^{-1} dans le cas de quatre lasers dont les longueurs d'onde d'émission sont : 633, 660, 691 et 785 nm. Les résultats sont tracés sur la figure 2.18. La comparaison des graphes permet de montrer que :

- Il est possible d'optimiser le signal SERS pour les différents lasers, en ajustant le diamètre des NC et la période du réseau.
- L'exaltation la plus élevée est obtenue sur une bande spectrale étroite. Les longueurs d'onde d'excitation et de vibration sont alors le plus proche du maximum du mode plasmon.
- Sur une bande spectrale étroite, correspondant à $\Delta\sigma \leq 1000 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\sigma \leq 1500 \text{ cm}^{-1}$, les facteurs d'exaltation comparables sont obtenus avec les sources à 633 et 660 nm sur des NC dont le facteur de qualité est d'environ 9 ($P=300 \text{ nm}$) et la source à 785 nm, avec NC dont le facteur de qualité est de 20 ($P=500 \text{ nm}$).
- Pour obtenir une réponse SERS large spectralement - correspondant à un décalage de 2000 cm^{-1} - une période de 300 nm est préférable pour les sources émettant à 633, 660 et 691 nm. Les maxima d'exaltation sont alors obtenus pour des diamètres respectifs de 100, 120 et 140 nm, correspondant à des bandes d'extinction centrées sur 660, 687 et 712 nm, respectivement. Il est généralement admis, que le maximum d'exaltation est obtenu lorsque la bande plasmon est centrée à mi-chemin entre la longueur d'onde du laser et du mode de vibration d'intérêt. Dans notre cas, cela devrait correspondre à des bandes d'extinction centrées sur 678, 710 et 746 nm respectivement. Nous trouvons les positions optimales de bande plasmon décalée vers le bleu. Ce décalage, déjà constaté expérimentalement et a été attribué au décalage champ proche/champ lointain. Or, nous avons montré aux figures 2.16 et 2.17 que ce décalage restait faible pour les diamètres considérés. Pour le justifier, il nous faut comparer les intensités des bandes plasmon de la figure 2.16. Lorsque $P=300 \text{ nm}$, l'intensité du champ proche est plus grande pour les petits diamètres de cylindre. Ainsi, l'exaltation SERS peut-être plus grande avec des NC dont la bande d'extinction est décalée par rapport au laser. Nous reviendrons en détail sur ce phénomène par la suite.
- Pour obtenir une réponse SERS large spectralement avec une source à 785 nm, la période optimale est de 400 nm. L'exaltation maximale est alors obtenue avec un NC résonant à 804 nm. Comme précédemment, la longueur d'onde de résonance optimale est alors nettement inférieure à la longueur d'onde centrée entre la source excitatrice et le mode de vibration (858 nm).

En conclusion, le design du nanocapteur doit être adapté aux bandes de vibration à exalter et donc aux molécules à détecter. Pour un capteur large bande, il est préférable de travailler avec des périodes inférieures à λ dans le milieu effectif. Nous avons déterminé des périodes de 300 nm et 400 nm comme optimum pour les lasers étudiés.

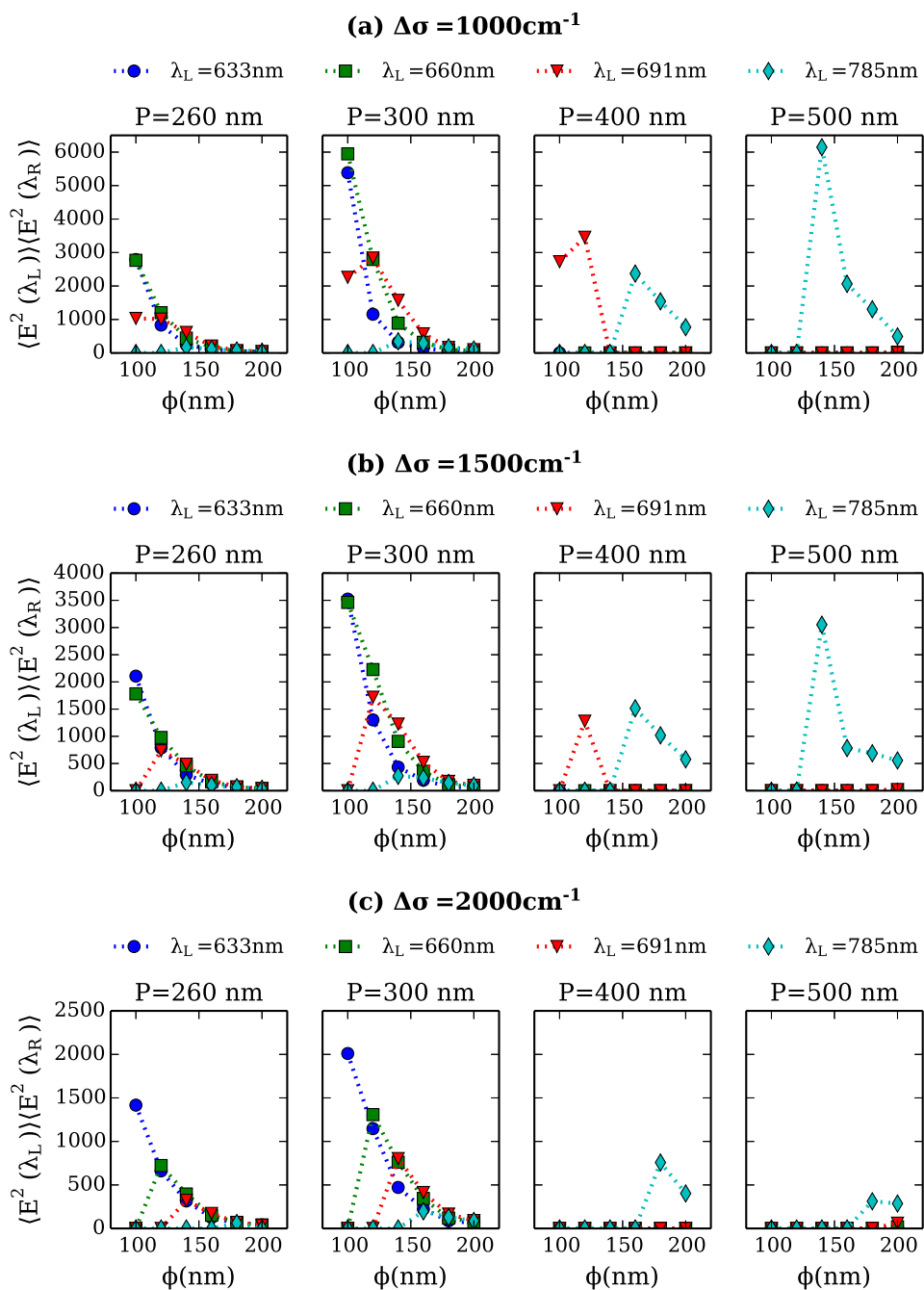


FIGURE 2.18 – Exaltations moyennes des NC en fonction de leur diamètre pour quatre longueurs d'onde d'excitation (633, 660, 691 et 785 nm) et quatre périodes 260, 300, 400 et 500 nm

2.3.2 Etude d'un échantillon réel

L'optimisation des substrats SERS requiert une connaissance approfondie des propriétés champ proche des NP. Expérimentalement, il n'est pas aisé de les caractériser. La mesure traditionnellement réalisée est la spectroscopie d'extinction. Cela permet de connaître la position de la bande de résonance en champ lointain. Toutefois, comme nous l'avons vu au chapitre 1, la résonance en champ proche peut différer de celle en champ lointain. De nombreux travaux ont porté sur ce décalage et il est maintenant communément admis que le champ proche est décalé vers les plus hautes longueurs d'onde par rapport au le champ lointain.

Différents travaux portant sur l'optimisation du signal SERS par un ajustement de la position de bande d'extinction ont montré que, suivant les cas :

- 1 L'exaltation maximale correspondait à une bande d'extinction à mi-chemin entre le laser et la bande de vibration exaltée (notée λ_{moy}). Ceci renforce l'hypothèse que champ proche et champ lointain ne sont pas décalés significativement.
- 2 L'exaltation maximale était atteinte pour des bandes d'extinction décalées vers les basses longueurs d'onde, ce qui corrobore l'hypothèse d'un décalage du champ proche vers les plus hautes longueurs d'onde.

Les travaux de Guillot *et al* [13] ont montré que dans le cas de NC excités à différentes longueurs d'onde, la règle 1 s'applique pour $\lambda_L=633$ nm mais plus lorsque la longueur d'onde du laser augmente. Le décalage entre la position optimale expérimentale et λ_{moy} atteint 80 nm lorsque les NC sont excités par un laser à 785 nm. Une des hypothèses avancées est que cela provenait d'un décalage spectral entre le champ proche et le champ lointain. Nous avons analysé cette hypothèse par une approche combinée modélisation et expérimentation. Ces travaux sont détaillés dans la publication qui suit.

Red-Shift Effects in Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Spectral or Intensity Dependence of the Near-Field?

Florent J. Colas,^{*,†,‡} Maximilien Cottat,[‡] Raymond Gillibert,[‡] Nicolas Guillot,[‡] Nadia Djaker,[‡] Nathalie Lidgi-Guigui,[‡] Timothée Toury,[§] Dominique Barchiesi,^{||} Andrea Toma,[⊥] Enzo Di Fabrizio,^{#,∇} Pietro G. Gucciardi,[○] and Marc Lamy de la Chapelle[‡]

[†]IFREMER, Technology Research and Development Department, Detection, Sensors and Measurements Laboratory, F-29280 Plouzané, France

[‡]Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire CSPBAT, CNRS, (UMR 7244), 74 rue Marcel Cachin, F-93017 Bobigny, France

[§]ICD-LNIO, UMR STMR CNRS 6279, Université de Technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie, F-10000 Troyes, France

^{||}Project Group for Automatic Mesh Generation and Advanced Methods, Gamma3 project (UTT-INRIA), Université de Technologies de Troyes, 12 Rue Marie Curie, F-10000 Troyes, France

[⊥]Istituto Italiano di Tecnologia, Via Morego, 30, 16163 Genova, Italy

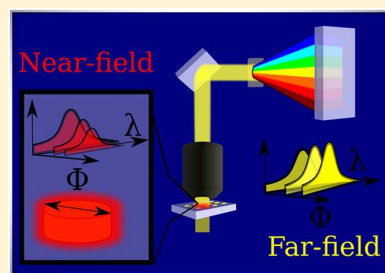
[#]Physical Science and Engineering and BESE Divisions, KAUST, King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal 23955–6900, Kingdom of Saudi Arabia

[∇]BIONEM Lab, University of Magna Graecia, Campus Salvatore Venuta, Viale Europa 88100 Germaneto-Catanzaro, Italy

[○]CNR IPCF Istituto per i Processi Chimico-Fisici, Viale F. Stagno D'Alcontres 37, I-98156 Messina, Italy

Supporting Information

ABSTRACT: Optimum amplification in surface enhanced Raman scattering (SERS) from individual nanoantennas is expected when the excitation is slightly blue-shifted with respect to the localized surface plasmon resonance (LSPR), so that the LSPR peak falls in the middle between the laser and the Stokes Raman emission. Recent experiments have shown when moving the excitation from the visible to the near-infrared that this rule of thumb is no more valid. The excitation has to be red-shifted with respect to the LSPR peak, up to 80 nm, to obtain highest SERS. Such discrepancy is usually attributed to a near-field (NF) to far-field (FF) spectral shift. Here we critically discuss this hypothesis for the case of gold nanocylinders. By combining multiwavelength-excitation SERS experiments with numerical calculations, we show that the red-shift of the excitation energy does not originate from a spectral shift between the extinction (FF) and the near-field distribution (NF), which is found to be not larger than 10 nm. Rather, it can be accounted for by looking at the peculiar spectral dependence of the near-field intensity on the cylinders diameter, characterized by an initial increase, up to 180 nm diameter, followed by a decrease and a pronounced skewness.



INTRODUCTION

Surface enhanced Raman scattering (SERS) is a powerful technique to detect and characterize chemical^{1–7} or biological^{8–12} species. Due to the high enhancement factor that can be reached in SERS, it has already been demonstrated that molecules can be detected at very low concentrations paving the way to the single molecule sensitivity.^{13–19} SERS exploits the optical properties of metallic nanostructures and their resonant interaction with light. It is mainly based on two mechanisms: (i) a chemical^{20,21} and (ii) an electromagnetic^{22,23} effect. The former results from substrate–adsorbate–photon interactions.²⁴ The enhancement factor from the chemical effect is estimated to be of the order of 100.^{25,26} The second effect is due to the high enhancement of the electromagnetic field at the vicinity of the nanostructure surface. This near-field (NF) enhancement is directly related to the excitation of the

localized surface plasmon resonance (LSPR), which is associated with the collective oscillation of the free electron cloud inside the nanostructure. The LSPR is associated with a high electromagnetic field close to the nanostructure. The electromagnetic enhancement can reach up to 10⁸ and is then considered as the predominant contribution.^{27,28} Such a giant amplification factor comes from a two-step process in which both the excitation and the Raman scattered light are enhanced.^{29,32}

The SERS intensity can be written as follows:³²

Received: February 12, 2016

Revised: June 6, 2016

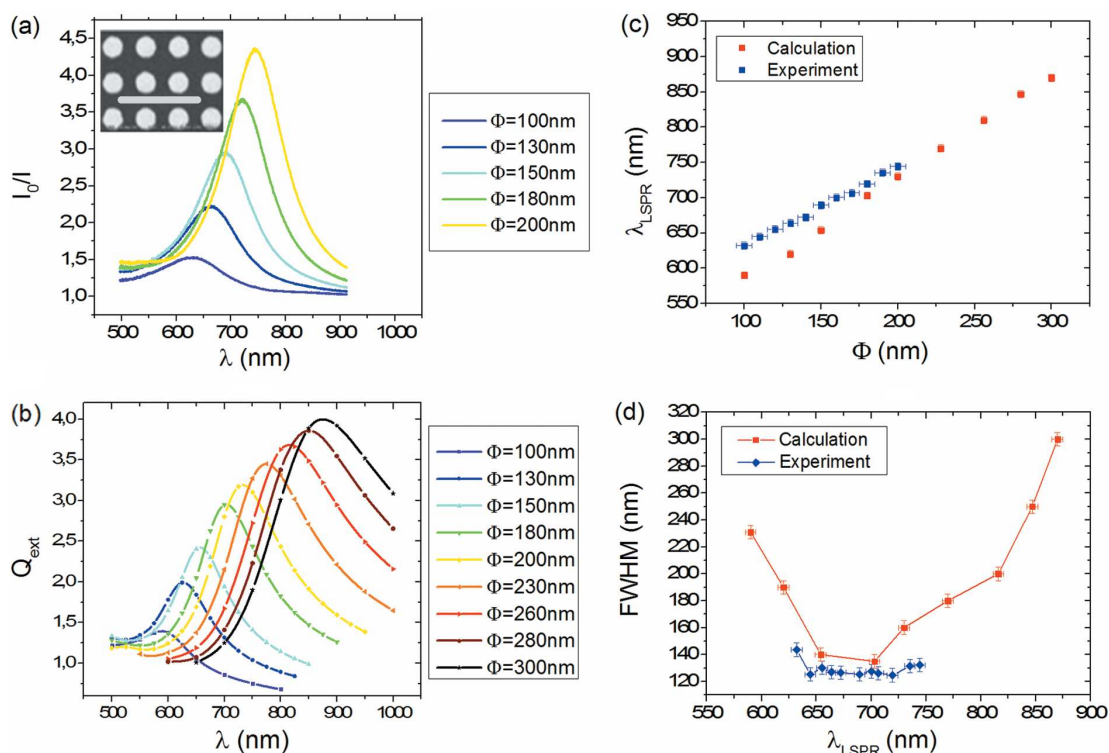


Figure 1. Experimental (a) and theoretical (b) extinction spectra of the NCs. The inset of the curve of part a shows a scanning electron microscopy (SEM) image of the 200 nm diameter NC array (the white scale bar is 1 μ m). Positions (c) and fwhm (d) of the measured (blue curve) and calculated (red curve) extinction bands.

$$I_{\text{SERS}} = \mu_S GM(\lambda_{\text{LASER}})M(\lambda_{\text{Raman}}) \frac{\partial \sigma_{\text{RS}}}{\partial \Omega} \Delta \Omega_{\text{Det}} S_{\text{inc}} \quad (1)$$

Here μ_S is the surface density of the molecules on the substrate, G a geometrical factor (see Supporting Information), $M(\lambda)$ the local field enhancement averaged over the substrate surface at the wavelength λ , $\partial \sigma_{\text{RS}}/\partial \Omega$ the differential Raman scattering cross-section, $\Delta \Omega_{\text{Det}}$ the solid angle for detection, and S_{inc} the incident irradiance in the plane of the substrate.

The close relation between the LSPR and the SERS intensity then depends strongly on the spectral features of the enhancement factor $M(\lambda)$.^{33–39} It has been shown that it is necessary to finely tune the optical properties of the nanostructures in order to reach the highest enhancement factor. Optimization requires maximizing the product of the NF at the excitation and at the Raman band wavelengths (eq 1), which depend strongly on the nanoparticle shape^{30,35} and on the excitation wavelength.^{30,37}

Several studies claimed that the best enhancement factor is reached for a LSPR position at the midway between the λ_{LASER} and λ_{Raman} .^{29,34,36,37}

$$\lambda_{\text{LSPR}}^{\text{Opt}} = \frac{\lambda_{\text{LASER}} + \lambda_{\text{Raman}}}{2} \quad (2)$$

In former studies,^{38,40} it has been suggested that the deviations between the position of the LSPR given by eq 2 and the experimental results are due to spectral shift between the far-field (FF) resonance, i.e., the energy at which maximum extinction occurs, and a more subtle near-field (NF) resonance, i.e., the energy at which the enhanced field experienced by the

molecules in the NF of the nanoantennas is at the maximum. In other words, does the LSPR peak measured in the FF correspond to the maximum of the NF? Many papers have debated on this subject theoretically and experimentally.^{40–48} It has been shown that the NF is generally red-shifted compared to the FF,^{40–46} and this spectral shift increases with the particle volume.^{44,45} However, the cause of this red-shift is still being investigated. Recent papers aimed to find a phenomenological explanation. Zuloaga and co-workers⁴⁶ demonstrated that this effect comes from the losses by the nanoparticles in analogy with driven damped harmonic oscillators and then demonstrated the universality of this rule. This work was completed by Kats and co-workers.⁴⁷ Recently Moreno et al. confirmed the universality of this NF to FF red-shift in the case of small particles with a strong dipolar contribution.⁴⁸

In this paper, we investigate the origin of the wavelength dependence of the SERS enhancement of gold nanocylinders (NCs) by combining extinction spectroscopy, SERS measurement of a probe molecule with multiwavelength excitation, and numerical simulation.

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS

This study was performed with gold NCs produced by electron-beam lithography and lift-off techniques³⁶ on a microscope glass slide. Their diameters range from 70 to 200 nm with a 10 nm step. The distance between the NC is fixed at 200 nm in both directions. The gold height is 50 nm with a chromium adhesion layer of 2 nm.

The samples were cleaned by UV–ozone process during 30 min, plunged into an ethanol solution, and then dried prior to

the extinction measurements. The extinction spectra were acquired on a LabRam Xplora spectrometer (Horiba Scientific). The extinction measurements were recorded in transmission configuration with a 10× objective (NA = 0.25) on an area of 100 μm diameter selected by the confocal hole. The sample was illuminated in normal incidence with collimated white light.

The probe molecule was deposited on the nanostructures by immersion in a 10⁻³ M solution of *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (BPE) during 1 h and dried with nitrogen gas flow. The SERS spectra were acquired on three different spectrometers from Horiba Scientific: a LabRam 300 at 633 nm, an Xplora at 660 and 785 nm, and a LabRam HR800 at 691 nm. The signals were collected using a 100× objective with a numerical aperture of 0.9. Acquisition time for one spectrum was 60 s with 200 μW power. For each diameter, measurements were done nine times on different points to analyze the reproducibility of the signal. SERS signals were then averaged, and a standard deviation was calculated and represented as the error bars.

The FF and NF calculation was carried out using DDSCAT 7.3.^{49,50} Single gold NC and array of gold NCs was considered on top of a layer of N-BK7 glass, with a chromium film of 2 nm-thickness in between. The refractive index of gold was taken from Johnson and Christy,⁵¹ with the chromium one from Sopra database, and the refractive index of the glass substrate was taken from the Schott database. The NC top angle was rounded with a radius of curvature of 10 nm to take into account the imperfection of nanoparticle fabrication process. The interdipole length was set to 2 nm (see Supporting Information). The height of the NC was 50 nm, and the diameters were 100, 130, 150, 180, 200, 230, 260, 280, and 300 nm. The calculations were performed at wavelength from 500 to 1000 nm with 50 nm steps far from the resonance and with a 25 nm step close to the resonance. They were performed with the high performance computing facilities of Pôle de Calcul Intensif pour la Mer.⁵² The substrate was incorporated in the object as a slide of glass of 100 nm. This choice is described and motivated in the Supporting Information.

The NF enhancement was calculated by averaging the electric field in a volume of 2 nm thickness around the nanoparticles. The mean SERS enhancement was assessed by the product of the NF enhancement at the laser wavelength and at the vibrational mode wavelength (Supporting Informations). The uncertainties on the position of the FF and NF plasmon bands as well as on the fwhm were assessed from interpolation errors.

RESULTS AND DISCUSSION

The experimental and theoretical extinction spectra are plotted in Figure 1a,b, respectively. The positions of the extinction bands red-shift when the particle diameter increases as previously demonstrated by Zorić et al.⁵³ The positions of the expected LSPR peaks (Figure 1c, blue symbols) show a linear growth similar to the experimental data (Figure 1c, blue symbols), although the values are slightly underestimated. This discrepancy is consistent with the geometrical uncertainties of the nanostructures geometry and a surface roughness of a few nanometers.⁵⁴ The full-width at half maximum (fwhm) values of the extinction bands are plotted in Figure 1d. They appeared constant over the range of particle diameter experimentally studied, meaning a constant damping of the nanoparticle resonance.³¹ The full width at half maximum (fwhm) values of the LSPR peaks in experiments are between 7% and 23%

thinner than those in simulations. First, the SEM images of the nanostructures showed that the sizes of the nanocylinders are very reproducible from one NC to the other (Figure 1a). The diameter distribution is then very sharp. Second, the fwhm of the LSPR peaks is related to the imaginary part of the relative permittivity, which can show some significant changes from one deposit to the other.⁵⁵ The overestimation of the fwhm can then be attributed to the gold relative permittivity change.

The U-shape of the theoretical fwhm curve is similar to that reported by Shen et al.⁵⁶ The gold absorption is minimal in the 600–700 nm range,⁵¹ which leads to a resonance sharper in this domain. In addition, as the volume of the NC increases the radiation damping rises and then the resonance peak widens. These two effects contribute to this typical U-shape.

To determine the SERS signal, a probe molecule: the *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (BPE) was deposited on the NCs. This compound has been extensively used for probing electromagnetic enhancement as the chemical contribution was proven negligible.⁵⁷

Figure 2 shows the SERS spectrum of BPE on 160 nm diameter NCs. The four main peaks at 1007, 1200, 1606, and

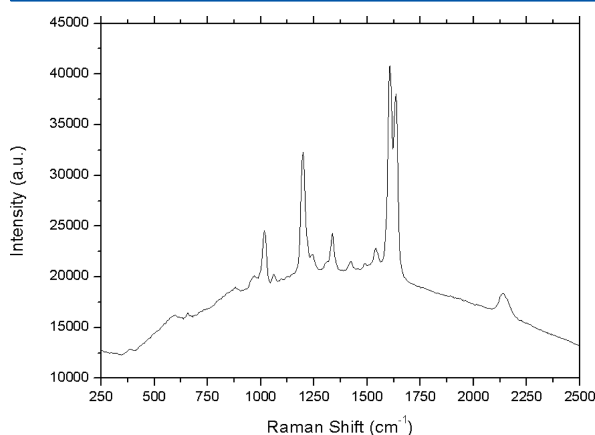


Figure 2. Spectrum of BPE on the 160 nm diameter NCs excited by the laser at 660 nm.

1636 cm⁻¹ are easily observed. They are in agreement with the bands previously reported.^{57,58} They can be attributed to the ring-breathing mode of pyridine, the C=C stretching mode, the aromatic ring stretching mode, and the in-plane ring mode, respectively.^{58,59}

Multiwavelength-excitation SERS experiments have been carried out with four different laser wavelengths (633, 660, 691, and 785 nm). The results are plotted in Figure 3. For each laser line the SERS intensity of the different Raman modes was plotted as a function of the LSPR wavelength of the NCs. The 1622 cm⁻¹ wavenumber corresponds to the average of the two peaks at 1606 and 1636 cm⁻¹. The SERS intensity of each peak was normalized to its maximum value. The intensity profiles are fitted with Lorentzians⁵⁶ to determine the LSPR wavelength of the NCs that provide optimal SERS intensity, noted λ_{LSPR}^{Opt} hereafter. As expected from eq 2, the larger the excitation wavelength is, the larger the LSPR wavelength of the nanostructures providing the optimal SERS enhancement (Figure 4).

At 633 nm, the experimental and expected optimal LSPR positions are very similar whereas for larger laser wavelength,

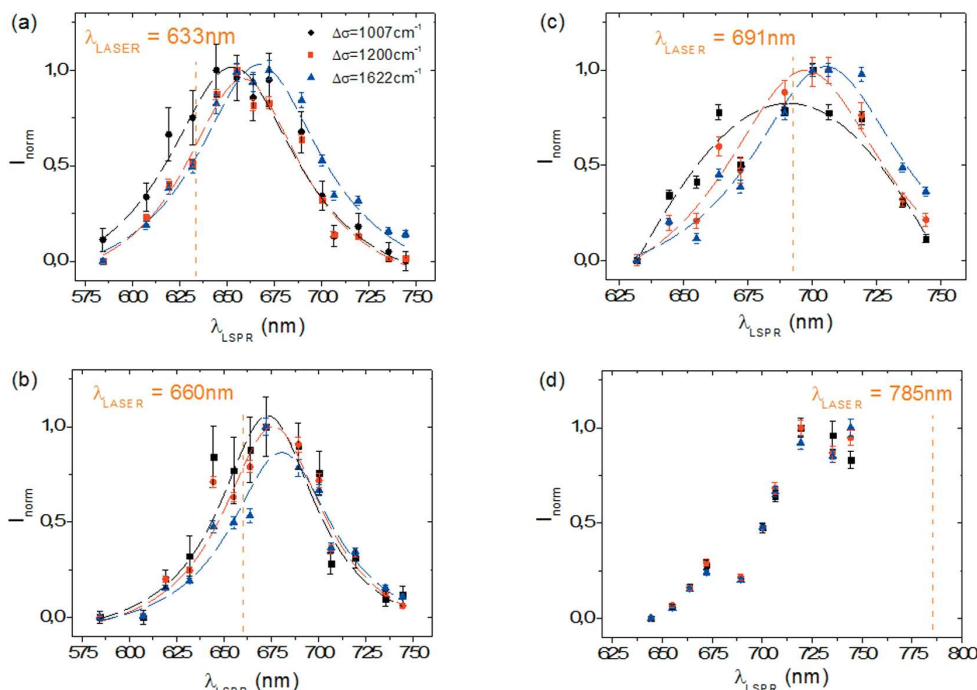


Figure 3. Measured Raman band intensity at 1007, 1200, and 1622 cm^{-1} with regards to the LSPR positions for four excitation wavelengths: 633 nm (a), 660 nm (b), 691 nm (c), and 785 nm (d).

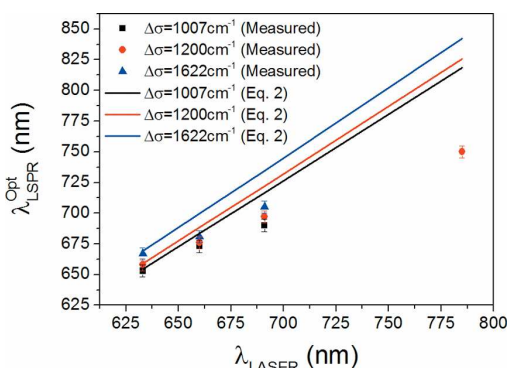


Figure 4. Position of the optimal LSPR wavelengths measured (solid symbols) and expected from eq 2 (lines) with regards to the excitation wavelength. Data are plotted for all the three Raman bands considered (black for the 1007 cm^{-1} , red for the 1200 cm^{-1} , and green for the 1622 cm^{-1} doublet). Data for the 785 nm laser comes from ref 38.

the experimental value found for $\lambda_{\text{LSPR}}^{\text{Opt}}$ is gradually blue-shifted in comparison to the expected one (Figure 4 and Table 1). In the case of a 785 nm excitation, we could not reach the maximum of the SERS intensity. However, Guillot et al.³⁸

Table 1. Deviation of the Expected Optimum from Equation 2 to Experimental Results for the 1200 cm^{-1} Band

λ_{LASER} (nm)	$\Delta\lambda_{1200}$ (nm)
633	1
660	12
691	25
785	80

demonstrated that the maximum SERS intensity was achieved at 750 nm with similar experiment but larger NCs. At this excitation wavelength, the discrepancy of the theoretical to experimental values then goes even up to 80 nm.

The fact that maximum SERS is observed on NCs with a LSPR blue-shifted with respect to the expectations has been attributed to a not-well-understood red-shift phenomenon between NF and FF as previously debated.^{38,41–48} Recently, Zuloaga et al.⁴⁶ proposed an explanation based on the harmonic oscillator model. The electron cloud of the nanoparticle is described as a damped harmonic oscillator (HO) driven by the electric field of the incoming light. In such a system, two resonances exist: the first one is related to the position of the electron cloud while the second one is related to its speed. Zuloaga et al. associated the NF resonance to the former while the FF is associated to the latter. They then demonstrate that the pulsations of the NF and the FF resonances, respectively, noted ω_{NF} and ω_{FF} are related by

$$\omega_{\text{NF}} = \omega_{\text{FF}} \sqrt{1 - \frac{\gamma^2}{2\omega_{\text{FF}}^2}} \quad (3)$$

where γ is the damping parameter of the HO.

For low damping, $\gamma \ll \omega_{\text{FF}}$, the relative shift between the wavelength of the NF and FF resonances is expected to be

$$\omega_{\text{FF}} - \omega_{\text{NF}} \propto \gamma^2 \lambda_{\text{FF}} \quad (4)$$

where $\lambda_{\text{FF}} = 2\pi c/\omega_{\text{FF}}$ can be measured in far-field and corresponds to the λ_{LSPR} and c is the speed of light.

Several things can be noticed: First, the NF resonance occurs at higher wavelengths with respect to the FF one; i.e., a red-shift is expected in the NF. Second, at constant damping, the higher the FF resonance, the higher the expected red-shift. Finally, the NF to FF red-shift increases with the plasmon

damping. The first two predictions from the HO model seem to be in qualitative agreement with our experimental findings.

To investigate quantitatively the origin of the red-shift, the spectral dependence of the near-field distribution for each cylinder diameter was calculated by DDA as the square of the electric field averaged in a 2 nm thick layer around the nanoparticle. The results are plotted on Figure 5b. The NF to FF shift is shown on Figure 5c (red diamonds). For comparison, the expected NF to FF shift was calculated using the HO model. The γ term of eq 3 was estimated from the

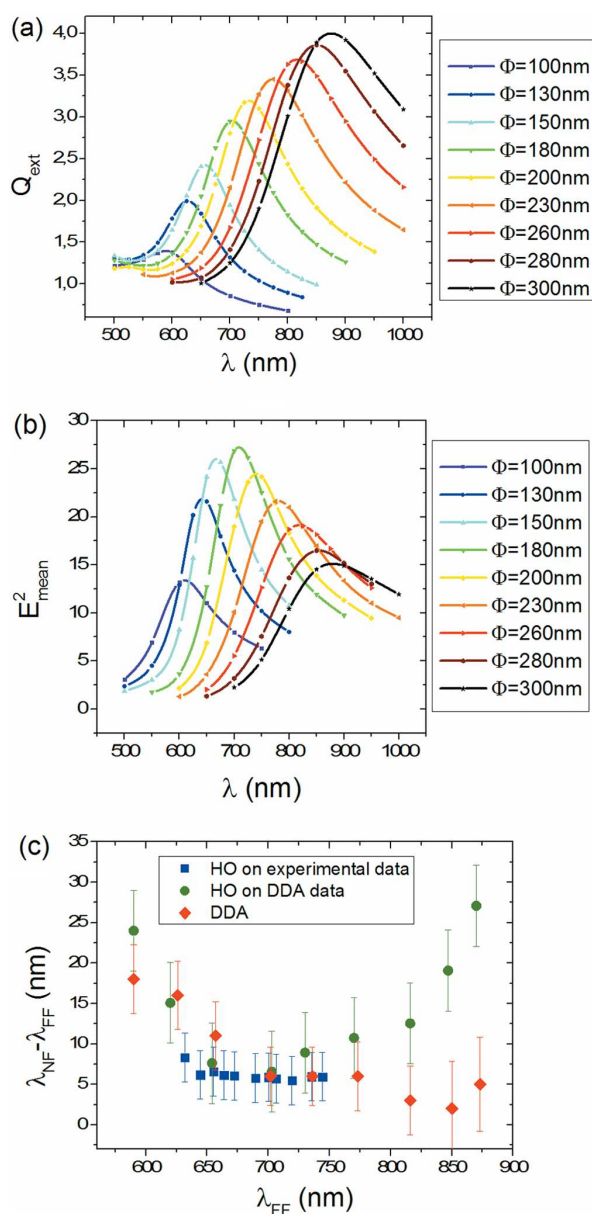


Figure 5. (a) Extinction efficiency of arrays of NCs whose diameters vary from 100 to 300 nm calculated by DDA. (b) Mean square electric field around the NCs. (c) NF to FF spectral shift calculated by the HO model from experimental (blue square) and calculated (green circle) extinction bands and from near-field calculation (red diamond).

fwfwm of the measured and calculated extinction bands. The results are shown in Figure 5c. In the range of the experimental measurement, the NF to FF shifts calculated by DDA and HO models are similar and remains lower than 10 nm. For lower resonance wavelengths, the NF to FF shift shows an increase while remaining lower than 20 nm. This change is consistent with an increase of the absorption of gold and then of the red-shift according to the HO description. For larger resonance wavelengths, the HO model predicts shifts larger than those from the DDA calculations, but still smaller than 30 nm. Indeed, the model proposed by Zuloaga and co-workers is dedicated to isolated particles that are small compared to the wavelength and then cannot be applied to larger NCs.

The shift between the optimal positions of the extinction band to the maximum SERS enhancement can reach 80 nm for larger particles and an excitation wavelength of 785 nm (Figure 4). Then, we believe that the discrepancy of the experimental data to eq 2 does not come from an NF to FF spectral shift.

To get more insight on the origin of the discrepancy between the optimal LSPR and the values predicted by eq 2 let us compare the NF of the different NCs (Figure 5b). We first observe that the NF plasmon bands have some asymmetric profile and positive skewness.⁶¹ Furthermore, the NF intensity increases for diameters from 100 to 180 nm and then decreases for higher diameter, whereas the FF extinction efficiency maximum keeps increasing in this range of particle sizes. The NF intensity reaches a maximum for an LSPR position around 650–700 nm. In this spectral range, the fwhm values of the extinction bands are at a minimum (Figure 1b). The quality factors of the corresponding resonators are then at a maximum, which lead to the highest near-field.^{56,60}

The theoretical SERS intensity was calculated from eq 1 (Supporting Information) for the four excitation wavelengths. The results are plotted in Figure 6 and superimposed to the experimental data. The theoretical points were fitted by a Lorentzian by Shen and co-workers.⁵⁶ Theoretical and experimental results fit very well for the first three laser lines, meaning that the enhanced NF calculated by DDA gives an accurate description of the spectral feature of NF as well as the relative intensity. For the 785 nm laser, the missing experimental points for diameters higher than 200 nm make the comparison more difficult even if the experimental points are close to the DDA calculations.

Figure 7 represents $\lambda_{\text{LSPR}}^{\text{Opt}}$ for the 1200 cm^{-1} Raman shift with regards to the laser wavelengths. The experimental results are enriched by values of previous work done at 785 nm.³⁸ Two sets of data are shown: the experimental measurement and the theoretical value calculated from NF DDA simulation. The experimental and theoretical results are very consistent and within the error tolerance except for the 785 nm laser. Indeed, at this wavelength the theoretical $\lambda_{\text{LSPR}}^{\text{Opt}}$ is overestimated by 30 nm with regards to the experimental one, which is above the error tolerance. This is attributed to the experimental dissimilarities between our study and ref 38.

On the basis of this good agreement between the simulation and the experimental data, we propose an explanation for the discrepancy between the optimal extinction band positions measured and calculated with eq 2. Actually, careful attention has to be paid to the NF intensity and not only to the position of its maximum. For the case of NCs, DDA calculations tell us that the NF intensity reaches its maximum for an LSPR position around 650–700 nm (Figure 6b), corresponding to diameters between 150 and 180 nm. Then, as the NC diameter

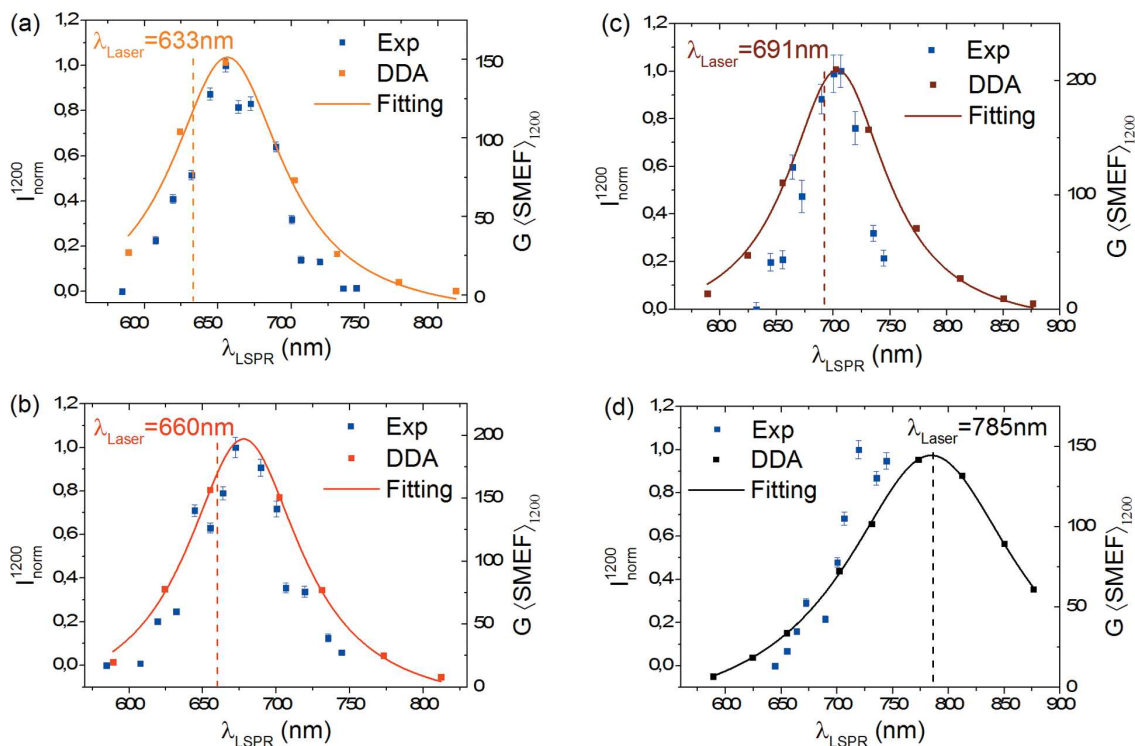


Figure 6. Normalized SERS signal of the 1200 cm^{-1} band with regards to the extinction band position of the array of NCs measured (on the left-hand side y-axis) and the mean SERS enhancement calculated by DDA (on the right-hand side y-axis) for the four laser wavelengths: 633 nm (a), 660 nm (b), 691 nm (c), and 785 nm (d).

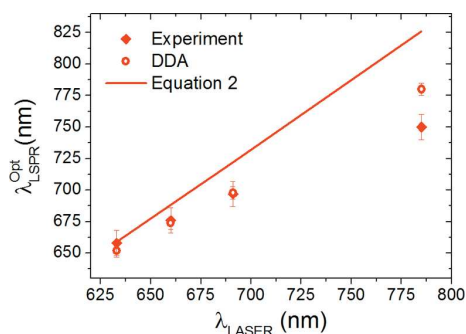


Figure 7. Optimal LSPR position with regards to the excitation wavelength from measurements (plain markers), DDA calculations (shallow markers), and eq 2 calculations (plain line).

further increases, the intensity of the maximum of the NF intensity decreases. Moreover, the NF curves widen and become asymmetric with a positive skewness increasing with the diameter of the NC. It can be seen on Figure 6 that for a laser wavelength of 785 nm, the highest SERS enhancement is then reached if the laser line is close to the maximum of the NF enhancement. This becomes clear when looking at Figure 8: the best enhancement is achieved when the intersections of the two dotted lines (the laser of 785 nm and the Raman shift of 1200 cm^{-1} wavelength) with the NF plasmon band are the highest. This occurs for the NC of 230 nm diameter whose plasmon band is maximum at about 780 nm.

The blue-shift experimentally observed does not come from a spectral shift of the NF as to the FF but from the spectral shape

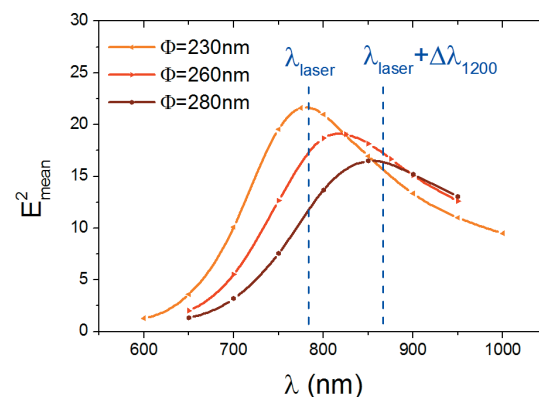


Figure 8. Mean electric field square around the NC.

of the NF that is quite different compared to the extinction band (more asymmetric).

CONCLUSIONS

This work characterized the FF and NF properties of gold NCs of diameters from 100 to 300 nm fabricated by electron-beam lithography. The FF properties were investigated by extinction spectroscopy while the NF by SERS measurements of a probe molecule adsorbed on the nanoparticles. DDA simulations were then performed to provide some phenomenological description.

This study aims to provide some explanations on the position of the optimal LSPR for SERS with regard to the laser

line. A rule of thumb states that the best SERS enhancement is achieved when the LSPR is located at the midpoint between the laser and the Raman lines. However, this does not apply to all the samples, in particular for large laser wavelength. This discrepancy was often assumed to come from a NF to FF spectral shift.

This work clearly demonstrated that there is no significant spectral shift between the NF and the FF with arrays of far-field coupled NCs. The discrepancy between the optimal LSPR for SERS measured and expected from the aforementioned rule cannot be attributed to any NF red-shift. The explanation lay in the intensity of the NF plasmon band. The NF enhancement is at a maximum for LSPR about 670 nm and then decreases with the LSPR position. A higher SERS signal is then achieved with a LSPR close to this value. The optimal position is then a compromise between the position of the Raman and the laser lines compared to the LSPR and the intensity of the NF band.

■ ASSOCIATED CONTENT

📄 Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01492.

Modeling parameters and assessment of the results, and relation between the near-field and the measured SERS intensity (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: florent.colas@ifremer.fr.

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors want to acknowledge the European project Nanoantenna (HEALTH-F5-2009-241818), and the French Research Agency projects PIRANEX (ANR-12-NANO-0016) and REMANTAS (ANR-11-ECOT-0010) for financial support. P.G.G. acknowledges University Paris XIII and the MIUR under Project PRIN 2008J858Y7 financial support.

■ ABBREVIATIONS

NF, near-field; FF, far-field; BPE, *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)-ethylene; EBL, electron-beam lithography; SEM, scanning electron microscopy; DDA, discrete dipole approximation; NC, nanocylinder; fwhm, full-width at half maximum; SERS, surface enhanced Raman scattering; LSPR, localized surface plasmon resonance; FDTD, finite difference time domain; HO, harmonic oscillator

■ REFERENCES

- (1) Chaney, S. B.; Shanmukh, S.; Dluhy, R. A.; Zhao, Y. P. Aligned silver nanorod arrays produce high sensitivity surface-enhanced Raman spectroscopy substrates. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87* (3), 031908–031903.
- (2) Gupta, R.; Weimer, W. A. High enhancement factor gold films for surface enhanced Raman spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374* (3–4), 302–306.

- (3) Rodríguez-Lorenzo, L.; Álvarez-Puebla, R. A.; Pastoriza-Santos, I.; Mazzucco, S.; Stephan, O.; Kociak, M.; Liz-Marzán, L. M.; García de Abajo, F. J. Zeptomol detection through controlled ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (13), 4616–4618.
- (4) Xu, H.; Bjerneld, E. J.; Käll, M.; Börjesson, L. Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83* (21), 4357–4360.
- (5) Michaels, A. M.; Nirmal, M.; Brus, L. E. Surface enhanced Raman spectroscopy of individual rhodamine 6G molecules on large Ag nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (43), 9932–9939.
- (6) Qian, X. M.; Nie, S. M. Single-molecule and single-nanoparticle SERS: from fundamental mechanisms to biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (5), 912–920.
- (7) Guillot, N.; Lamy de la Chapelle, M. Lithographed nanostructures as nanosensors. *J. Nanophotonics* **2012**, *6* (1), 064506-1–064506-28.
- (8) Kneipp, K.; Kneipp, H.; Kartha, V. B.; Manoharan, R.; Deinum, G.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. Detection and identification of a single DNA base molecule using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **1998**, *57* (6), 6281–6284.
- (9) Stewart, S.; Fredericks, P. M. Surface-enhanced Raman spectroscopy of peptides and proteins adsorbed on an electrochemically prepared silver surface. *Spectrochim. Acta, Part A* **1999**, *55* (7–8), 1615–1640.
- (10) Han, X. X.; Zhao, B.; Ozaki, Y. Surface-enhanced Raman scattering for protein detection. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *394* (7), 1719–1727.
- (11) David, C.; Guillot, N.; Shen, H.; Toury, T.; Lamy de la Chapelle, M. L. SERS detection of biomolecules using lithographed nanoparticles towards a reproducible SERS biosensor. *Nanotechnology* **2010**, *21* (47), 475501.
- (12) Cottat, M.; D'Andrea, C.; Yasukuni; Malashikhina, N.; Grinyte, R.; Lidgi-Guigui, N.; Fazio, B.; Sutton, A.; Oudar, O.; Charnaux, N.; et al. M. High sensitivity, high selectivity SERS detection of MnSOD using optical nanoantennas functionalized with aptamers. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (27), 15532–15540.
- (13) Haynes, C. L.; McFarland, A. D.; Duyne, R. P. V. Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Anal. Chem.* **2005**, *77* (17), 338–346.
- (14) Sauter, B.; Narayanan, R. Solution-based direct readout surface enhanced Raman spectroscopic (SERS) detection of ultra-low levels of thiram with dogbone shaped gold nanoparticles. *Analyst* **2011**, *136* (3), 527–532.
- (15) Alvarez-Puebla, R. A.; Dos Santos, D. S., Jr.; Aroca, R. F. Surface-enhanced Raman scattering for ultrasensitive chemical analysis of 1 and 2-naphthalenethiols. *Analyst* **2004**, *129* (12), 1251–1256.
- (16) Kattumenu, R.; Lee, C. H.; Tian, L.; McConney, M. E.; Singamaneni, S. Nanorod decorated nanowires as highly efficient SERS-active hybrids. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (39), 15218–15223.
- (17) Nie, S.; Emory, S. R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science* **1997**, *275* (5303), 1102–1106.
- (18) Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78* (9), 1667–1670.
- (19) Le Ru, E. C.; Grand, J.; Sow, I.; Somerville, W. R. C.; Etchegoin, P. G.; Treguer-Delapierre, M.; Charron, G.; Félidj, N.; Lévi, G.; Aubard, J. A scheme for detecting every single target molecule with surface-enhanced Raman spectroscopy. *Nano Lett.* **2011**, *11* (11), 5013–5019.
- (20) Otto, A. Surface-enhanced Raman scattering of adsorbates. *J. Raman Spectrosc.* **1991**, *22* (12), 743–752.
- (21) Kambhampati, P.; Child, C. M.; Foster, M. C.; Campion, A. On the chemical mechanism of surface enhanced Raman scattering: Experiment and theory. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108* (12), 5013–5026.

- (22) Schatz, G.; Young, M.; Duyne, R. Electromagnetic Mechanism of SERS. In *Surface-Enhanced Raman Scattering*; Kneipp, K., Moskovits, M., Kneipp, H., Eds.; Springer: Berlin, 2006; pp 19–45.
- (23) Gersten, J.; Nitzan, A. Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73* (7), 3023–3037.
- (24) Persson, B. N. J.; Zhao, K.; Zhang, Z. Chemical contribution to surface-enhanced Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (20), 207401.
- (25) Jiang, X.; Campion, A. Chemical effects in surface-enhanced Raman scattering: pyridine chemisorbed on silver adatoms on Rh (100). *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *140* (1), 95–100.
- (26) Valley, N.; Greeneltch, N.; Van Duyne, R. P.; Schatz, G. C. A look at the origin and magnitude of the chemical contribution to the enhancement mechanism of surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Theory and experiment. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (16), 2599–2604.
- (27) Le Ru, E. C.; Blackie, E.; Meyer, M.; Etchegoin, P. G. Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: A comprehensive study. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (37), 13794–13803.
- (28) Xu, H. X.; Aizpurua, J.; Kall, M.; Apell, P. Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2000**, *62* (3), 4318–4324.
- (29) Zimmermann, F.; Wokaun, A. Giant gold clusters stabilized by triphenylphosphine ligands. Characterization by surface enhanced Raman and reflectance spectroscopy. *Mol. Phys.* **1991**, *73* (5), 959–72.
- (30) Guillot, N.; Lamy de la Chapelle, M. L. The electromagnetic effect in surface enhanced Raman scattering: Enhancement optimization using precisely controlled nanostructures. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2012**, *113* (18), 2321–2333.
- (31) Wokaun, A. Surface-enhanced electromagnetic processes. *Solid State Phys.* **1984**, *38*, 223–294.
- (32) Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. SERS Enhancement Factors and Related Topics. In *Principles of Surface Enhanced Raman Scattering*; Elsevier, 2009; Chapter 4, pp 185–264.
- (33) Haynes, C. L.; Van Duyne, R. P. Plasmon scanned surface-enhanced Raman scattering excitation profiles. *MRS Online Proc. Libr.* **2002**, *728*, DOI: [10.1557/PROC-728-S10.7](https://doi.org/10.1557/PROC-728-S10.7)
- (34) Felidj, N.; Aubard, J.; Levi, G.; Krenn, J. R.; Hohenau, A.; Schider, G.; Leitner, A.; Aussenegg, F. R. Optimized surface-enhanced Raman scattering on gold nanoparticle arrays. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82* (18), 3095–3097.
- (35) Grand, J.; Lamy de la Chapelle, M.; Bijeon, J.-L.; Adam, P.-M.; Vial, A.; Royer, P. Role of localized surface plasmons in surface-enhanced Raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *72* (3), 033407.
- (36) Grand, J.; Kostchev, S.; Bijeon, J. L.; Lamy de la Chapelle, M. L.; Adam, P. M.; Rumyantseva, A.; Léronnel, G.; Royer, P. Optimization of SERS-active substrates for near-field Raman spectroscopy. *Synth. Met.* **2003**, *139* (3), 621–624.
- (37) Billot, L.; Lamy de la Chapelle, M.; Grimault, A. S.; Vial, A.; Barchiesi, D.; Bijeon, J. L.; Adam, P. M.; Royer, P. Surface enhanced Raman scattering on gold nanowire arrays: Evidence of strong multipolar surface plasmon resonance enhancement. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *422* (4–6), 303–307.
- (38) Guillot, N.; Shen, H.; Frémaux, B.; Péron, O.; Rinnert, E.; Toury, T.; Lamy de la Chapelle, M. L. Surface enhanced Raman scattering optimization of gold nanocylinder arrays: Influence of the localized surface plasmon resonance and excitation wavelength. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (2), 023113–023113.
- (39) McFarland, A. D.; Young, M. A.; Dieringer, J. A.; Van Duyne, R. P. Wavelength-scanned surface-enhanced Raman excitation spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (22), 11279–11285.
- (40) Grimault, A. S.; Vial, A.; Lamy de la Chapelle, M. Modeling of regular gold nanostructures arrays for SERS applications using a 3D FDTD method. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **2006**, *84* (1–2), 111–115.
- (41) Ross, B. M.; Lee, L. P. Comparison of near- and far-field measures for plasmon resonance of metallic nanoparticles. *Opt. Lett.* **2009**, *34*, 896–898.
- (42) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668–677.
- (43) Alonso-Gonzales, P.; Albella, P.; Neubrech, F.; Huck, C.; Chen, J.; Golmar, F.; Casanova, F.; Hueso, L. E.; Pucci, A.; Aizpurua, J.; et al. Experimental verification of the spectral shift between near- and far-field peak intensities of plasmonic infrared nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 203902.
- (44) Quinten, M. *Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond*; Wiley-VCH, 2011.
- (45) Bryant, G. W.; Garcia de Abajo, F. J.; Aizpurua, J. Mapping the plasmon resonances of metallic nanoantennas. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 631–636.
- (46) Zuloaga, J.; Nordlander, P. On the energy shift between near-field and far-field peak intensities in localized plasmon systems. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1280–1283.
- (47) Kats, M. A.; Yu, N.; Genevet, P.; Gaburro, Z.; Capasso, F. Effect of radiation damping on the spectral response of plasmonic components. *Opt. Express* **2011**, *19* (22), 21748–21753.
- (48) Moreno, F.; Albella, P.; Nieto-Vesperinas, M. Analysis of the spectral behavior of localized plasmon resonances in the near- and far-field regimes. *Langmuir* **2013**, *29*, 6715–6721.
- (49) Draine, B. T.; Flatau, P. J. Discrete-dipole approximation for periodic targets: theory and tests. *J. Opt. Soc. Am. A* **2008**, *25*, 2693–2703.
- (50) Flatau, P. J.; Draine, B. T. Fast near field calculations in the discrete dipole approximation for regular rectilinear grids. *Opt. Express* **2012**, *20*, 1247–1252.
- (51) Johnson, P. B.; Christy, R. W. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B* **1972**, *6* (12), 4370–4379.
- (52) Pôle de Calcul Intensif pour la Mer, PCIM, <http://www.ifremer.fr/pcim> (accessed June 6, 2016).
- (53) Zorić, I.; Zäch, M.; Kasemo, B.; Langhammer, C. Gold, platinum, and aluminum nanodisk plasmons: material independence, subradiance, and damping mechanisms. *ACS Nano* **2011**, *5* (4), 2535–2546.
- (54) Barchiesi, D.; Kessentini, S.; Guillot, N.; Lamy, De La Chapelle, M.; Grosjes, T. Localized surface plasmon resonance in arrays of nano-gold cylinders: inverse problem and propagation of uncertainties. *Opt. Express* **2013**, *21* (2), 2245–2262.
- (55) Aspnes, D. E.; E, D.; Kinsbron, E.; Bacon, D. D. Optical properties of Au: Sample effects. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1980**, *21*, 3290.
- (56) Shen, H.; Guillot, N.; Rouxel, J.; Lamy de la Chapelle, M.; Toury, T. Optimized plasmonic nanostructures for improved sensing activities. *Opt. Express* **2012**, *20* (19), 21278–21290.
- (57) Felidj, N.; Aubard, J.; Levi, G.; Krenn, J. R.; Salerno, M.; Schider, G.; Leitner, A.; Aussenegg, F. R.; Lamprecht, B. Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for surface-enhanced Raman scattering. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *65*, 075419.
- (58) Yang, W. H.; Hulteen, J. C.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. 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.* **1996**, *104*, 4313.
- (59) Sun, G.; Grundmeier, G. Surface-enhanced Raman spectroscopy of the growth of ultra-thin organosilicon plasma polymers on nanoporous Ag/SiO₂-bilayer films. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 1266.
- (60) Lamy de la Chapelle, M.; Shen, H.; Guillot, N.; Frémaux, B.; Guelorget, B.; Toury, T. New Gold nanoparticles adhesion process opening the way of improved and highly sensitive plasmonics technologies. *Plasmonics* **2013**, *8*, 411–415.
- (61) Aizpurua, J.; Bryant, G. W.; Richter, L. J.; García de Abajo, F. J.; Kelley, B. K.; Mallouk, T. Optical properties of coupled metallic

nanorods for field-enhanced spectroscopy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71*, 235420.

Supplementary information

DDA modeling

The far-field and near-field properties of the NCs were calculated using DDA (Discrete Dipole Approximation). This method calculates the polarizability of individual dipoles that compose the object¹. From this data, far-field properties as well as the near-field² around the object can be calculated. It is capable of modeling periodic arrays of nanoparticles³.

To get the fastest convergence, the calculations were performed in double precision. The most efficient iterative algorithm was the biconjugate gradient with Stabilization as suggested by Sleijpen and co-workers⁴⁻⁶. The polarisabilities of the dipoles were calculated according to the filtered coupled dipole^{7,8}.

Interdipole spacing:

The object is considered as composed of elementary dipoles on a cubic meshing of mesh parameter d . To reach high accuracy, d has to be chosen such as:

$$\begin{cases} d \ll a_{\min} \\ d < 2/|n|k \end{cases}$$

where a_{\min} is the smallest length of the object and $|n|$ the modulus of its refractive index and k the wave vector modulus. In the case of gold on the 500nm to 1000nm spectral range, the second inequality leads to d as small as 4 nm. The smallest gold NCs that were modeled had a diameter ranging from 100 nm to 300 nm and a height of 50nm. The interdipole parameter was then set to 2nm to fulfill the two previous inequalities.

An oblate gold nanoparticle was modeled with d equal to 2, 1 and 0.5 nm. The short axis was set to 32 nm while the two others to 64 nm. Figure 1 shows the number of iterations required to achieve an error lower than the tolerance (set to 10^{-5} to get high accuracy). In the three cases, the number of iteration increases with the wavelength. The graphs are similar for $d=0.5\text{nm}$, 1nm and 2nm . Then, the interdipole spacing does not significantly change the convergence.

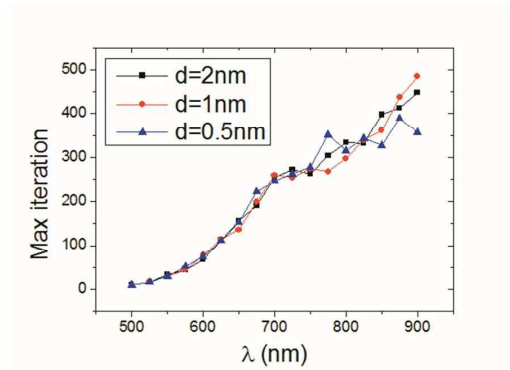


Figure 1: Convergence to the solution with $d=0.5, 1$ and 2nm

In the three cases, the extinction cross-section were calculated and found identical (Figure 2). To get the position of the near-field plasmon band, the mean of the electric field around the gold oblate in a 2nm-thick shell were calculated with $d=0.5, 1$ and 2 nm. As previously the results were very similar (Figure 3). There is then no gain in using the smallest interdipole spacing to calculate the spectral position of the near-field and the far-field plasmon bands. It is worth noting that the intensity of the electric field is however underestimated when $d=2$ nm by 30%. The extinction cross-section and the near-field maximum were calculated using the Modified Long Wavelength Approximation (MLWA) for comparison^{9, 10}. The spectral positions are equal to what the DDA modeling led to.

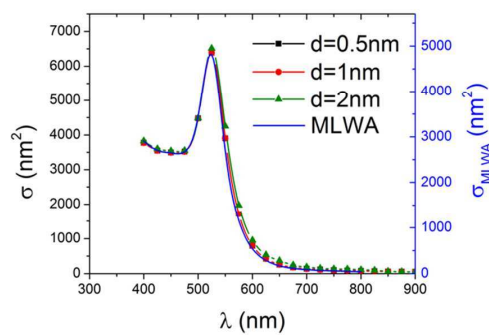


Figure 2 : Extinction cross-section of the gold oblate in the three cases ($d=0.5, 1$ and 2 nm) and using the Modified Long Wavelength Approximation.

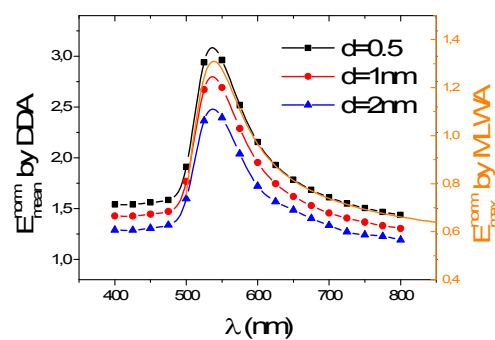


Figure 3 : Near-field plasmon bands calculated by DDA and the MLWA.

Accuracy of the plasmon mode spectrum:

To assess the validity of the calculation at larger wavelength, a cylinder of 100nm long and 40nm diameter with two hemispherical caps similar to one of the nanoparticle considered by Bryant and co-workers was modeled¹¹. The far-field and the near-field are shown on figure 4. As Bryant and co-workers found, the near-field and the far-field are then not significantly shifted with regards to each other and are centered to 700nm.

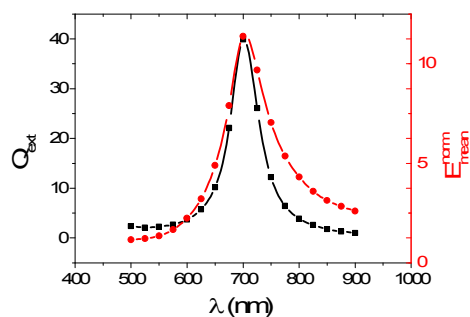


Figure 4 : Extinction efficiency and near-field of a nanorod

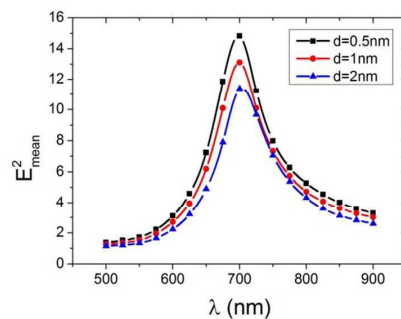


Figure 5: E_{mean}^2 calculated for the interdipole distances 0.5, 1 and 2nm.

The average near-field around the nanorod was also calculated for the interdipole distances of 0.5, 1 and 2nm (Fig. 5). As previously, the relative intensity of the average near-field is up to 25% smaller with an interdipole spacing of 2nm compared to the case of $d=0.5\text{nm}$. However, the position of the LSPR peaks is very similar in all the cases. Then an interdipole spacing of 2 nm lead to an accurate LSPR peak position determination.

Modeling of the thin layer of chromium:

A core-shell oblate nanoparticle made of a 2nm layer of chromium around a core of gold was modeled to estimate the effect of the thin layer of chromium on the results of the calculation. The core of gold has a short axis of 32nm and two long axis of 64nm. The electric field in a 2nm-thick shell around the nanoparticle was calculated as well as the maximum of the electric field suggested by Borhen and Huffman¹². The figure 6 presents the results. The positions of the plasmon band are then very similar. The effect of a 2nm-thick adhesion layer as chromium is then well modeled. We can conclude that DDA enable us to accurately describe the effect of a 2nm-thick thin film. In addition, the effect of the adhesion layer on the SERS signal was extensively studied in another paper¹³. DDA was able to well describe the effect of the adhesion layer on the far-field as well as the near-field.

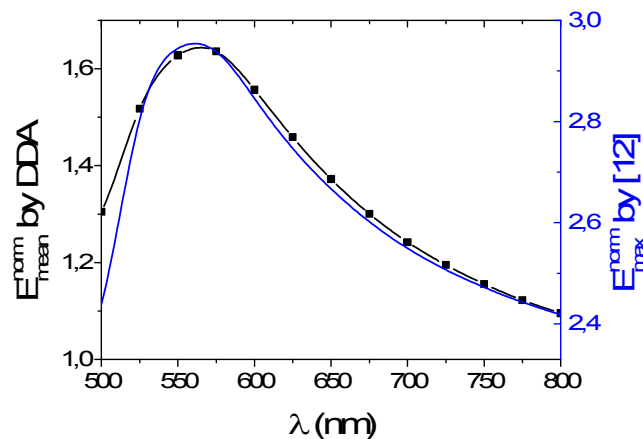


Figure 6: Near-field of a gold-chromium core-shell oblate

Incorporating the substrate:

The substrate was included in the object as a slide of glass of 100nm thickness. This thickness was determined from near-field maps (Figure 7). They showed that at this distance from the gold NCs the near-field is very weak. The glass/air interface at the bottom of the NC will not change the near-field map. In addition, the Fresnel coefficient of a glass slide of 100nm thickness does not present any strong spectral feature that would affect the far-field properties (Figure 8).

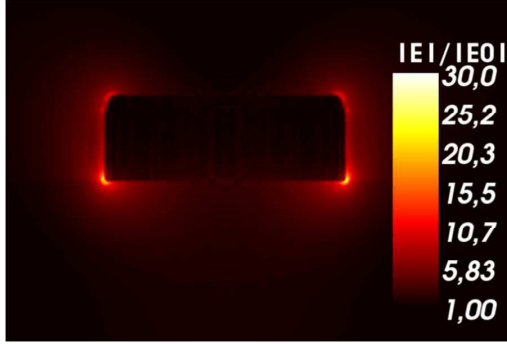


Figure 7: Map of the normalized electric field of a 150nm diameter NC on top of a 100nm glass slide

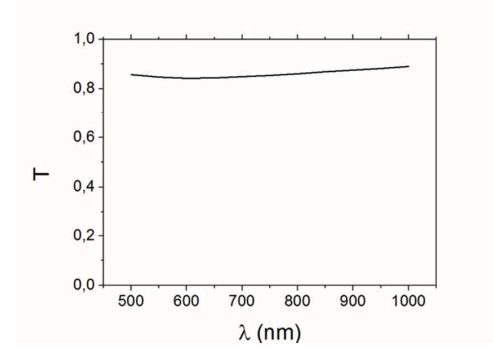


Figure 8: Transmittance of a 100nm glass slide

Convergence of the calculations:

The convergences of our calculations were checked for all the calculations that we carried out (Figure 9). As expected, the larger the object, the slowest the convergence. However, all the calculation converged within less than 700 iterations.

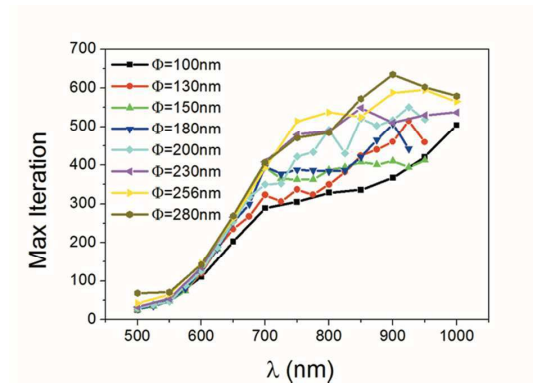


Figure 9: Convergence of the NC on top of the glass slide, a 2nm of Cr in between

SERS intensity calculation:

The SERS intensity can be theoretically calculated with the formula¹⁴:

$$I_{\text{SERS}} = \mu_s \mu_{\text{NC}} A_{\text{NC}} \langle \text{SMEF} \rangle \frac{\partial \sigma_{\text{RS}}}{\partial \Omega} \Delta \Omega_{\text{Det}} S_{\text{inc}}$$

where μ_s is the molecule surface density, μ_{NC} the NC surface density, A_{NC} the area of the NCs where the molecules are deposited, $\langle \text{SMEF} \rangle$ the Single Molecule Enhancement Factor average over the substrate surface and molecular orientation, $\frac{\partial \sigma_{\text{RS}}}{\partial \Omega}$ the differential Raman scattering cross-section, $\Delta \Omega_{\text{Det}}$ the solid angle for detection and S_{inc} the incident irradiance over the substrate.

In this study, $\langle SMEF \rangle$ is approximated by:

$$\langle SMEF \rangle \approx \frac{1}{A_{NC}} \int_{A_{NC}} \frac{|E(r, \lambda_L)|^2 |E(r, \lambda_R)|^2}{|E_{inc}|^4} dS$$

where r is the position of the molecule on the NC.

The average SMEF is related to the near-field $E(r, \lambda_L)$ and $E(r, \lambda_R)$. To relate the average SMEF to the average near-field, the case of a nanocylinder of 130nm diameter illuminated by a laser line at 600nm was considered. The average SMEF was calculated from the previous equation. The product of $E_{mean}^2(\lambda_L)$ and $E_{mean}^2(\lambda_R)$ was also calculated and compared. The results are plotted on Fig. 10. Both curves superimpose nicely. The spectral shape of the average SMEF can then be approximated by that of the product of the average near-field intensity at the laser and the Raman line. Then, the SMEF is directly related to the near-field intensity average over the surface of the NCs.

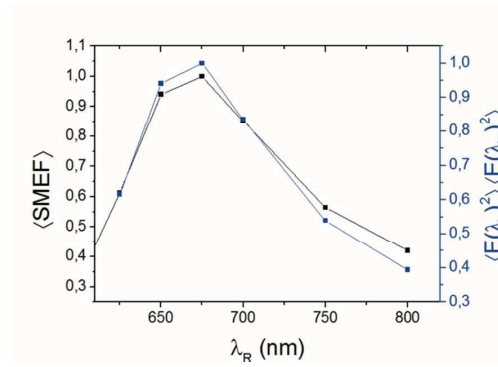


Figure 10: The average SMEF (on the left) and the product of the $E_{mean}^2(\lambda_L)$ and $E_{mean}^2(\lambda_R)$ (on the right) when $\lambda_L=600nm$ and λ_R ranges from 625nm to 800nm in the case of a 130nm diameter NCs.

The NCs are arranged on a square lattice. The inter-particle distance is equal to Δ for all the diameters. The periodicity of the arrangement is then $P=\Delta+\Phi$. The NC surface density is then:

$$\mu_{NC} = \frac{1}{(\Delta + \Phi)^2}$$

The molecules are deposited on top and the sides of the NCs.

$$A_{NC} = \pi\Phi\left(h + \frac{\Phi}{4}\right)$$

where h is the height of the NC.

We can then re-write the expression for I_{SERS} :

$$I_{SERS} = \mu_S G M(\lambda_0) M(\lambda_R) \frac{\partial \sigma_{RS}}{\partial \Omega} \Delta \Omega_{Det} S_{inc}$$

$$\text{where: } M(\lambda) \approx \frac{1}{A_{NC}} \int_{A_{NC}} \frac{|E(r)|^2}{|E_{inc}|^2} dS \text{ and } G = \frac{\pi\Phi(h+\frac{\Phi}{4})}{(\Delta+\Phi)^2}$$

Then, when comparing the SERS intensity and the $\langle SMEF \rangle$, it is necessary to take into account the geometrical factor G .

References:

1. Purcell, E. M., Pennypacker, C.R. Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains, *Astrophysics Journal*. **1973**, 186, 705–714.
2. Draine, B.T.; Flatau, P.J. Discrete-dipole approximation for periodic targets : theory and tests, *J. Opt. Soc. Am. A*. **2008**, 25, 2593-2703
3. Draine, B.T.; Flatau, P.J. Fast near-field calculations in the discrete dipole approximation for regular rectilinear grids, *Opt. Express*. **2012**, 20, 1247-1252.
4. Sleijpen, G. L. G.; Fokkema, D. R. BiCGSTAB(L) for linear matrices involving unsymmetric matrices with complex spectrum. *Electron. T. Nume. Ana*. **1993**, 1, 11–32.
5. Sleijpen, G. L. G.; van der Vorst, H. A. Maintaining convergence properties of BiCGstab methods in finite precision arithmetic. *Numer. Algorithms*. **1995**, 10, 203–223.
6. Sleijpen, G. L. G. and van der Vorst, H. A. Reliable updated residuals in hybrid Bi-CG methods. *Computing*. **1996**, 56, 141–163.
7. Piller, N.B.; Martin, O.J.F. Increasing the performance of the coupled-dipole approximation: a spectral approach. *IEEE Trans. Antennas Propag*. **1998** 46, 1126–1137.
8. Gay-Balmaz, P.; Martin, O. J. F. A library for computing the filtered and non-filtered 3D Green's tensor associated with infinite homogeneous space and surfaces. *Comp. Phys. Comm*. **2002**, 144, 111–120.
9. Zeman, E. J.; Schatz, G. C. In Dynamics of Surfaces, Proceedings of the 17th Jerusalem Symposium; Pullman, B., Jortner, J., Gerber, B., Nitzan, A., Eds.; Reidel: Dordrecht, **1984**; p 413.
10. Zeman, E. J.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem*. **1987**, 91, 634.
11. Bryant, G. W., García de Abajo, F. J., Aizpurua J. Mapping the Plasmon Resonances of Metallic Nanoantennas. *Nano Lett*. **2008**, 8 (2), 631–636.
12. Bohren, C. F.; Huffman, D. R., 1983, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley, New York.
13. Colas, F.; Barchiesi, D.; Kessentini, S.; Toury, T.; Lamy de la Chapelle, M. Comparison of adhesion layers of gold on silicate glasses for SERS detection. *J. Opt*. **2015**, 17, 114010.

En conclusion, si le décalage spectral champ proche/champ lointain existe, il n'est pas suffisant pour justifier l'écart observé expérimentalement entre la position de la bande d'extinction et l'optimum de l'exaltation SERS. L'exaltation maximale du champ électrique est atteinte pour les NC résonants vers 650-700 nm ce qui correspond au minimum d'absorption de l'or. Au-delà de cette bande spectrale, elle décroît avec la longueur d'onde de résonance. Ainsi, le champ proche généré par un NC résonant à une longueur d'onde plus faible que l'excitation peut être supérieur à celui généré par un NC résonant à la longueur d'onde du laser. Les NC maximisant le signal SERS résonnent donc à de plus faibles longueurs d'onde que λ_{moy} .

2.3.3 Couche d'accroche

L'or reste le métal de choix pour la synthèse de nanocapteur. Le substrat sur lequel les NP sont déposées est généralement en verre. Les plus couramment rencontrés pour les applications dans le domaine du visible sont les verres de silice tels que le N-BK7. Son indice de réfraction varie de 1,52 à 1,48 sur cette gamme de longueurs d'onde.

L'or est un bon candidat pour la synthèse de nanocapteur pour ces propriétés optiques mais également chimiques. En effet, il est peu réactif et donc stable. Il ne risque pas d'être détruit lors de l'analyse de milieux complexes (plasma, eau de mer...). Cependant, il est également inerte vis-à-vis du substrat et n'y adhère pas.

Pour garantir son accroche le dépôt d'une couche intermédiaire est nécessaire. Son rôle est alors de garantir que les NP y resteront accrochées de manière durable. Il est également nécessaire que cette couche, si mince soit-elle, n'altère pas les propriétés optiques du nanocapteur. Le chrome est le métal traditionnellement utilisé pour remplir ce rôle. Il permet une adhésion solide de l'or. Cependant, il est fortement absorbant. Il a été montré que son utilisation pouvait notablement changer les propriétés optiques des NP d'or [63].

D'autres alternatives existent et il convient de les étudier pour déterminer quel est le matériau optimal pour la synthèse des nanocapteurs. Ce travail a fait l'étude de la publication ci-dessous.

Invited Article

Comparison of adhesion layers of gold on silicate glasses for SERS detection

F Colas^{1,2}, D Barchiesi³, S Kessentini⁴, T Toury⁵ and M Lamy de la Chapelle²

¹ IFREMER REM-RDT-LDCM, Technopôle Brest-Iroise, CS10070, 29280 Plouzané, France

² Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire CSPBAT, CNRS, (UMR 7244), 74 rue Marcel Cachin, 93017 Bobigny, France

³ Project Group for Automatic Mesh Generation and Advanced Methods, Gamma3 project (UTT-INRIA), University of Technology of Troyes, 12 rue Marie Curie, CS 42060, 10004 Troyes Cedex, France

⁴ Faculty of Science of Sfax, University of Sfax, Sfax, Tunisia

⁵ Université de Technologie de Troyes, ICD-LNIO, CNRS (UMR 6279), 12 rue Marie-Curie, CS42060, 10004 Troyes Cedex, France

E-mail: florent.colas@ifremer.fr

Received 10 April 2015, revised 14 June 2015

Accepted for publication 24 June 2015

Published 23 October 2015



CrossMark

Abstract

Gold is one of the most widely used metals for building up plasmonic devices. Although slightly less efficient than silver for producing sharp resonance, its chemical properties make it one of the best choices for designing sensors. Sticking gold on a silicate glass substrate requires an adhesion layer, whose effect has to be taken into account. Traditionally, metals (Cr or Ti) or dielectric materials (TiO_2 or Cr_2O_3) are deposited between the glass and the nanoparticle. Recently, indium tin oxide and (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS) were used as a new adhesion layer. The aim of this work is to compare these six adhesion layers for surface-enhanced Raman scattering sensors by numerical modeling. The near-field and the far-field optical responses of gold nanocylinders on the different adhesion layers are then calculated. It is shown that MPTMS leads to the highest field enhancement, slightly larger than other dielectric materials. We attributed this effect to the lower refractive index of MPTMS compared with the others.

Keywords: surface-enhanced raman scattering, adhesion layer, nanocylinder, discrete dipole approximation

Introduction

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is based on the near-field enhancement of the electric field which probes the molecules in the vicinity of the sensor. Therefore, the most common way to improve the sensitivity of the SERS setup is to excite the localized surface plasmon resonance (LSPR) of the nanoparticles of noble metal. One of the most widely used metals is gold due to its high conductivity, malleability and ductility. It suffers from a slightly smaller Q-factor than silver [1] but its chemical properties make it good for building up sensors. Gold is chemically inert in an aqueous environment

and can be easily functionalized as it creates strong chemical bonds to moieties such as thiol or disulfide [2]. However, it adheres poorly to silicate glass. An adhesion layer is therefore required. The most widely spread materials are metals such as chromium or titanium and metal-oxides such as TiO_2 or Cr_2O_3 . Indium tin oxide (ITO) was also reported as a gold adhesion layer [3].

The effect of the adhesion layer on the electronic properties has been extensively studied [4]. However few works have been reported on the effect of the adhesion layer of gold-based plasmonic structures and devices. In 2008, the influence of a metallic adhesion layer was investigated for gold

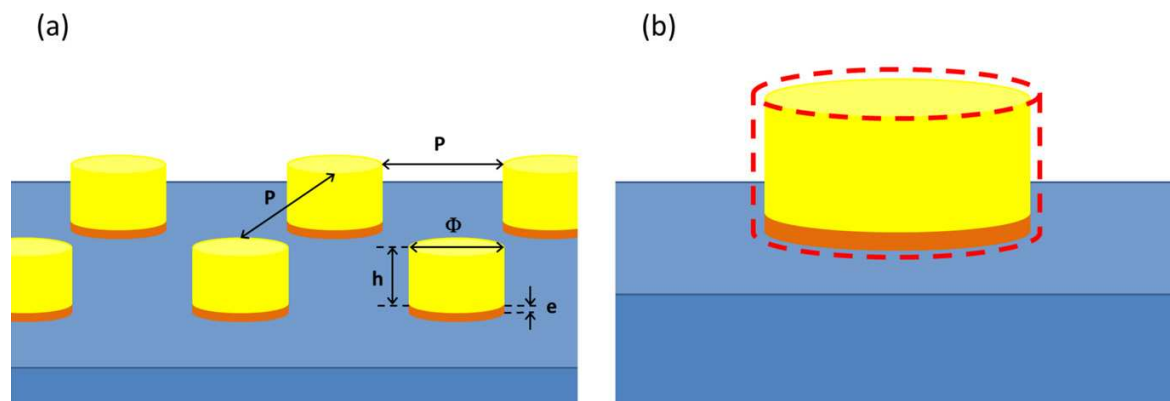


Figure 1. Schematic of the lattice of nanocylinders (a). The volume in which the intensity of the near-field is calculated is delimited by the red dotted box and the nanoparticle outer surface (b). The field in the glass substrate is not considered.

thin films [5, 6] as well as nanodisks [7, 8]. Reference [7] clearly showed a shift and a broadening of the extinction band because of the chromium. The relative attenuation of the extinction can reach 45% for nanodisks with a height smaller than 30 nm, a diameter smaller than 150 nm and a Cr adhesion layer of thickness 4 nm [8]. Recently, the effect of adhesion layers of Cr, Ti, Cr₂O₃, TiO₂ and ITO on the optical properties of nanostructures has been studied. Plasmon modes of bow-ties nanostructures [9] as well as the fluorescence enhancement capabilities of nanoholes in a gold layer were analyzed in depth [10]. These works demonstrated that the field enhancement is larger for dielectric than for metallic adhesion layers. Ti and Cr adhesion layers were also compared for polystyrene bead trapping by bow-ties [11]. The former showed a better efficiency and trapping stiffness than the latter.

To overcome this disrupting effect of the metallic adhesion layer, dielectric materials are of interest, due to their low absorption of electromagnetic energy. MPTMS is an alkoxysilane molecule with a thiol functional group termina. This compound is a good candidate as it can be grafted to glass silicate substrate through a silanization reaction while establishing strong chemical bonds with gold nanoparticles [12]. Recently, the use of MPTMS during an electron beam lithography process was reported [13–15]. The extinction efficiency of nanocylinders deposited on glass with MPTMS and without any adhesion layer were very similar [15] and much sharper than with Ti. Similar nanostructures demonstrated high SERS enhancement capabilities [13]. The authors experimentally observed an enhancement of the 1200 cm⁻¹ band of trans-1, 2-bis(4-pyridyl)ethylene of one order of magnitude higher than with chromium [13]. In addition, the nanocylinders strongly bind to the substrate [16]. This new adhesion layer appears particularly interesting for increasing the nanosensors' gain and sensitivity without loss of robustness.

However, to our knowledge, no comparison of MPTMS with other adhesion layers has been performed for SERS application. The aim of this paper is first to compare the influence of the adhesion layer on the SERS gain using different adhesion materials: metals (Cr and Ti), oxides (Cr₂O₃,

ITO and TiO₂) and MPTMS. Second, in order to provide further improvements of the SERS efficiency, we aim to give a better understanding of this effect.

Materials and method

The cases of the six different adhesion layers are modeled. The SERS nanosensor consists in a square lattice arrangement of 50 nm-high nanocylinders, whose diameters (Φ) vary from 100 to 200 nm with 10 nm steps (figure 1). The radius of curvature of the upper corner of each nanocylinder is considered equal to 10 nm. The interparticle distance is 200 nm. The nanoparticles lie on a glass substrate (N-BK7). The thickness of the adhesion layer is 2 nm.

The numerical modeling was carried out with DDSCAT 7.3 [17], this code having been proved to be efficient for plasmonic modeling [18]. Geometries are generated by homemade code written in python. The lattice size of the dipole grid is set to 2 nm because of the memory requirements. This will limit us to an adhesion layer thickness of a multiple of 2 nm. In the case of MPTMS, only a molecular layer is deposited onto the glass and the real thickness is lower. The effect of the real adhesion layer is then expected to be lower than the calculated one. A careful comparison of the theoretical results with [13] will then be carried out to assess the validity of the modeling.

The relative permittivities of the different materials are taken from different sources: Au [19], N-BK7 for Schott database, Cr and Ti from Sopra database, Cr₂O₃ [9], TiO₂ [20], ITO [9] and MPTMS [20]. The calculations are performed with the high performance computing facilities of Pôle de Calcul Intensif pour la Mer [21].

In all cases, the extinction efficiency (Q_{ext}) is calculated [17] as well as the mean of the square of the electric field (E_{mean}^2) in a 2 nm-thick shell around the upper part of the particles, excluding the glass substrate (figure 1(b)). The mean of electric field intensity is calculated to predict the SERS signal. The SERS (g) signal is considered as proportional to the product of mean electric intensities at the laser

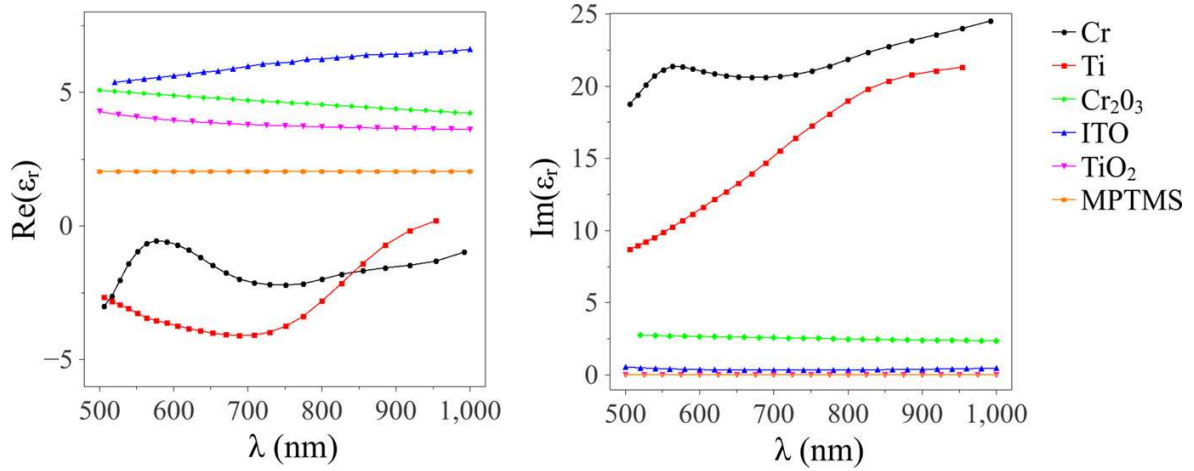


Figure 2. Real (on the left) and imaginary part (on the right) of the relative permittivity of the adhesion layers.

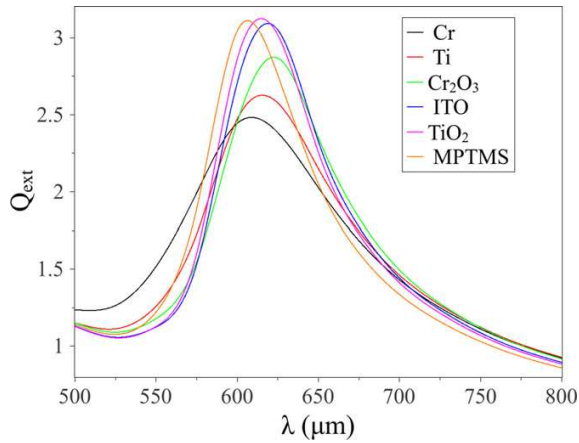


Figure 3. Q_{ext} for a 128 nm diameter nanocylinder as a function of the wavelength.

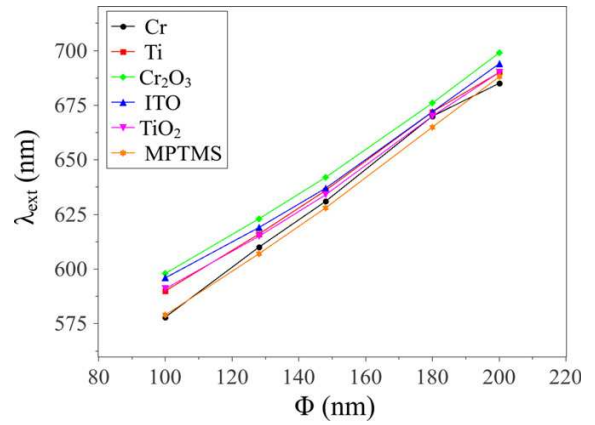


Figure 4. Position of the extinction band (λ_{ext} (nm)) as a function of the diameter (nm).

and Raman lines:

$$g \propto E_{\text{mean}}^2(\lambda_{\text{Laser}})E_{\text{mean}}^2(\lambda_{\text{Raman}}) \quad (1)$$

The computation of the electric field requires the relative permittivity of the six adhesion layers, noted ϵ_r and plotted in figure 2. The value of the modulus of $\text{Re}(\epsilon_r)$ in the visible range increases for MPTMS, Cr, Ti, TiO_2 , ITO and then Cr_2O_3 . The imaginary part of ϵ_r goes from 0 for MPTMS and TiO_2 and then slightly increases for ITO and become large for Cr_2O_3 , Ti and Cr, in increasing order.

Results

The calculated extinction spectra for 128 nm diameter nanocylinders are plotted in figure 3 for the six adhesion layers.

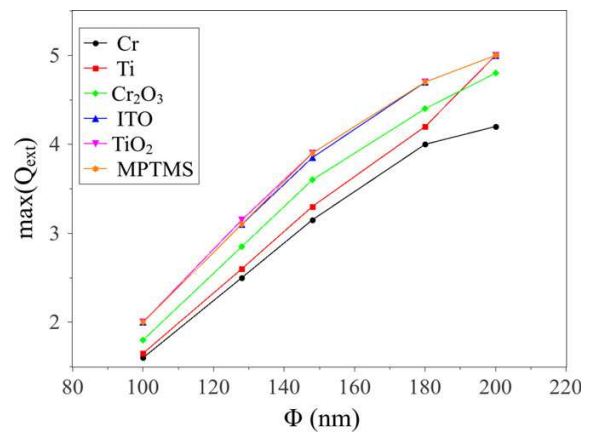


Figure 5. Maximum extinction efficiency as a function of the diameter.

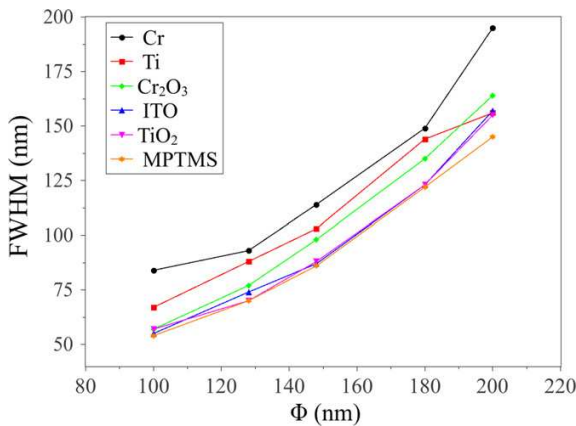


Figure 6. Full width at half maximum (FWHM) as a function of the diameter.

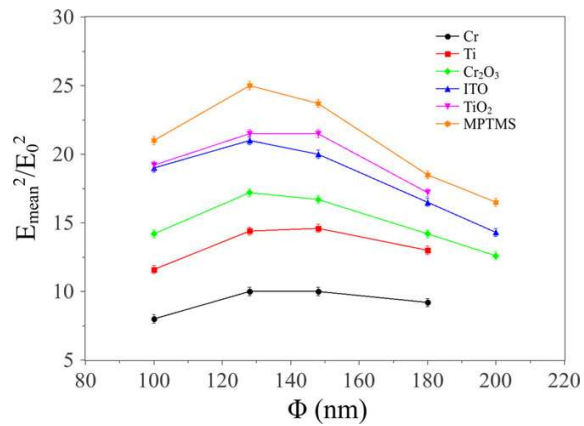


Figure 8. Field enhancement with the regard to the diameter.

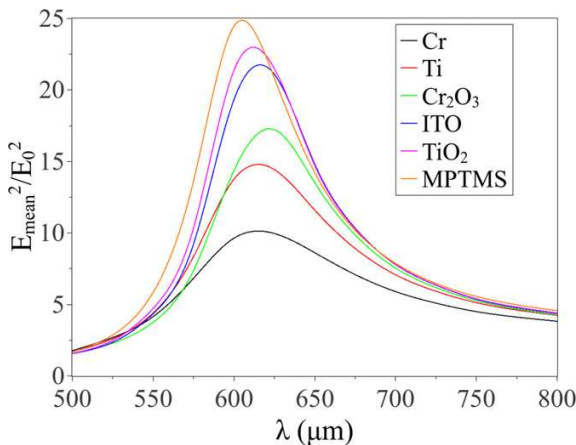


Figure 7. Near-field plasmon band of a 128 nm-diameter nanocylinder.

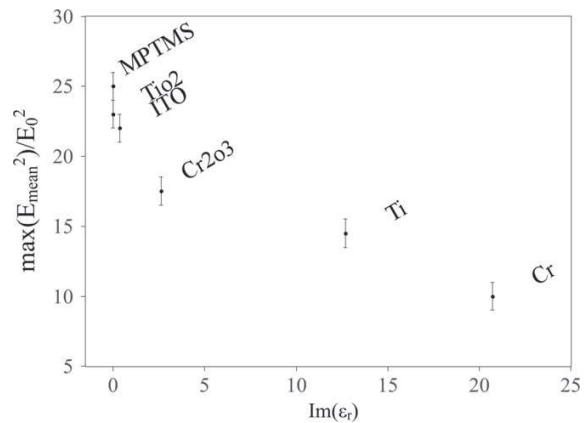


Figure 9. Maximum enhancement with regard to the imaginary part of the relative permittivity of the adhesion layer.

The modification of the layer only induces a slight shift of the position of the extinction band with regard to each other (spectral shift lower than 30 nm) as observed experimentally [13]. This is confirmed by the plots in figure 4 that show the position of the maximum of the extinction efficiency, noted λ_{ext} , with regard to the diameter for the six adhesion layers. This shift is due to the relative permittivity of the adhesion layer on the LSPR since the higher the modulus of $\text{Re}(\epsilon_r)$ the more red-shifted is the extinction band, as observed experimentally [9] and predicted theoretically [8].

The graphs in figure 5 show the maximum of the extinction band with regard to the diameter of the cylinders in the six cases. As expected, it increases with the diameter as the scattering efficiency rises with the size of the particle. The maximum of the extinction efficiency is similar for MPTMS, TiO_2 and ITO but regularly decreases for Cr_2O_3 , Ti and then Cr. The extinction efficiency declines as the imaginary part of ϵ_r of the adhesion layer gets larger. This decrease of the extinction efficiency cannot be neglected since it can be as

large as 25% if we compare the Cr case with the MPTMS one. This absorption induces less scattering of the incoming light.

The FWHM is of particular interest for SERS applications as it relates to the sensor efficiency. The thinner the intensity peak, the higher the maximum of the mean of intensity (equation (1)).

For the six materials, the FWHM increases (figure 6) with the diameter of the nanocylinder as the radiation damping is expected to grow with the volume of the nanoparticle [22]. The FWHM rises with $\text{Im}(\epsilon_r)$ as the losses get bigger. For instance, values of 70 and 92 nm are found for 128 nm-diameter nanocylinders on MPTMS and Cr, respectively. The numerical results are very consistent with experiments [13] equal to 65 and 98 nm for an equivalent diameter.

A broader extinction band leads to a lower field enhancement [13]. It is then expected that nanosensors with a dielectric adhesion layer will lead to the highest enhancement factor. This is confirmed by figure 7, which

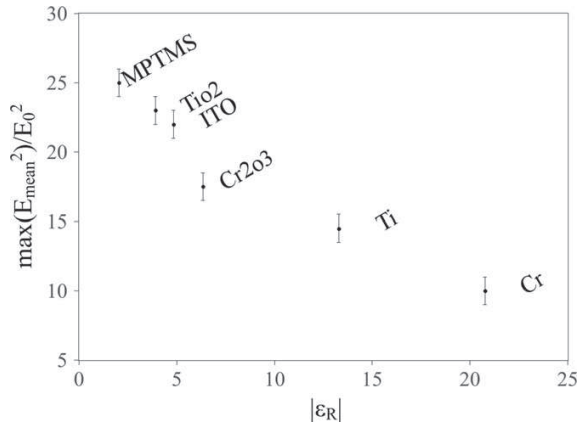


Figure 10. Maximum enhancement with regard to the modulus of the relative permittivity of the adhesion layer.

shows E_{mean}^2 for a 128 nm-diameter cylinder for the six adhesion layers. They clearly show plasmon modes, which are slightly shifted with regard to each other. The average electric fields are larger for the dielectric materials than for metal. For the latter, the higher the $\text{Im}(\epsilon_r)$, the lower the enhancement for all the nanocylinder diameters as confirmed by figure 8. Figure 9 represents the maximum enhancement for the six adhesion layers with regard to the imaginary part of their permittivity. The lower the imaginary part, the higher the enhancement is. It is worth noting that the three dielectric materials are not equivalent. The enhancements are higher with MPTMS and TiO_2 than with ITO as the latter is slightly absorptive. However, MPTMS appears even better than TiO_2 . This surprising point can be explained by comparing the $\text{Re}(\epsilon_r)$ values. MPTMS has a smaller relative permittivity than TiO_2 .

To illustrate the effect of the real part, the maximum enhancement for the six adhesion layers with regard to the modulus of their permittivity is plotted in figure 10. It can be clearly noted that the lower $|\epsilon_r|$ is, the higher the enhancement is. Then not only the imaginary but the real part of the relative permittivity of the adhesion layer has to be considered.

To calculate the influence of the adhesion layer on the SERS signal, the mean Raman enhancements (equation (1)) were calculated for Cr and MPTMS as the adhesion layer and Raman shifts of 400, 800, 1200, 1600 and 2000 cm^{-1} were calculated, with HeNe as the laser source. The corresponding graphs are plotted in figure 11.

The best enhancement is achieved with nanocylinders of diameters of 150–160 nm corresponding to an extinction band located between the laser and the Raman lines as experimentally observed [23, 24]. The larger the Raman shift, the larger the diameter maximizing the SERS enhancement. In addition, the smaller the Raman shift, the higher the field enhancement as both the laser line and the Raman lines get closer to the maximum field.

The enhancement value is two times lower than the experimental value measured by Shen *et al* [13]. This

discrepancy may come from the thickness difference between the numerical modeling (2 nm because of the dipole grid lattice parameter) and the experiment (3 nm for chromium and less than 1 nm for MPTMS).

The same calculation with TiO_2 showed a Raman enhancement of 10% compared to MPTMS (data not shown) implying that this new adhesion layer demonstrated the best performance for SERS detection.

Discussion

To conclude on how to choose the adhesion layer, the effects of the real and the imaginary parts have to be discussed. First, chromium reduces the mean field enhancement 2.5-fold compared to MPTMS for a nanocylinder with a diameter of 128 nm, whose resonance wavelength is about 610 nm. Only a 2 nm-thick adhesion layer strongly affects the plasmon. Maps of the near field around a nanoparticle in the case of Cr and MPTMS are plotted in figure 12. It can be clearly seen that the electric field amplitude is much higher at the bottom than at the top of the nanoparticle. This was also observed by Haes and co-workers with a silver tetrahedron [25]. At this particular location, the electric field is the superposition of the evanescent wave associated to the Fresnel reflection at the substrate interface and the scattered wave. We assume that this hot-spot comes from the interference of these two waves.

Therefore, both the electromagnetic energy and the local absorption of light are confined near the adhesion layer, which plays a critical role in the whole system. This is consistent with the work reported by Jiao and co-workers on bow-ties [9] in which the absorptive layers diminished twice the field amplitude at the bottom of the nanostructure as much as at the top.

To understand the effect of the real part, the different dielectric materials have to be considered. To understand how the effect of a dielectric adhesion layer may change the enhancement of the electric field, we first check if it comes from a global change of the permittivity of the nanoparticle or not.

To assess this assumption, the nanoparticles in the quasi-static hypothesis were modeled. For a given shape the resonance condition then depends only on the permittivity of the different materials [26] and not on the size. Then, the Q-factor is very sensitive to relative permittivity change. In addition, in the case of a quasi-static nanoparticle, the Q-factor is directly related to the near-field enhancement [27]. The material of the nanoparticle is considered as a mixture of gold and the adhesion material in the same volume proportion as the gold nanocylinder and the sticking layer. The permittivity was calculated using the Bruggeman model as [28] to calculate the effect of aluminum oxide on the aluminum nanoparticle properties. In this hypothesis, we consider spherical particles. The quality factor of the nanoparticle is plotted in figure 12. It

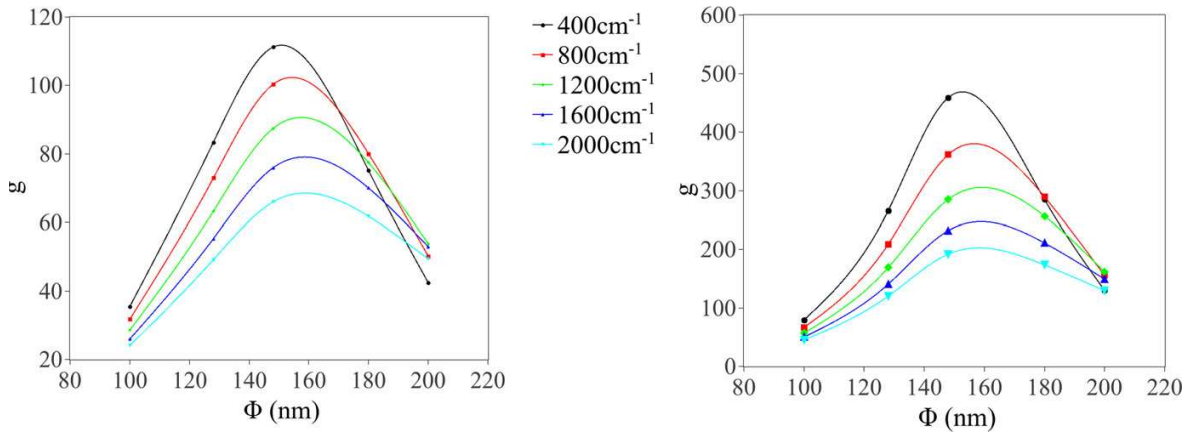


Figure 11. SERS enhancement for the nanocylinders of diameters ranging from 100 to 200 nm on top of Cr (on the left) and MPTMS (on the right).

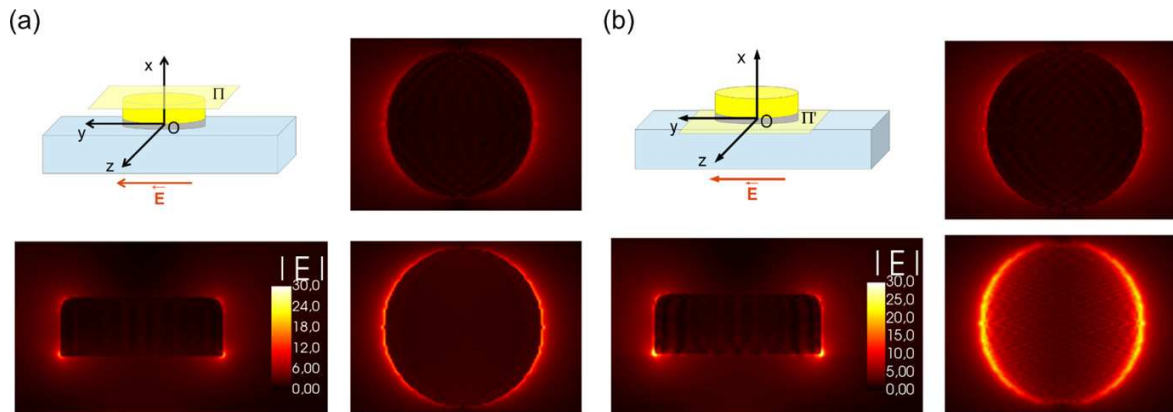


Figure 12. Maps of the modulus of the electric field in the xOy (bottom left), the yOz (bottom right) and the Π plan (upper right) according to the coordinate system on the upper left with Cr (a) and MPTMS (b) as the adhesion layer.

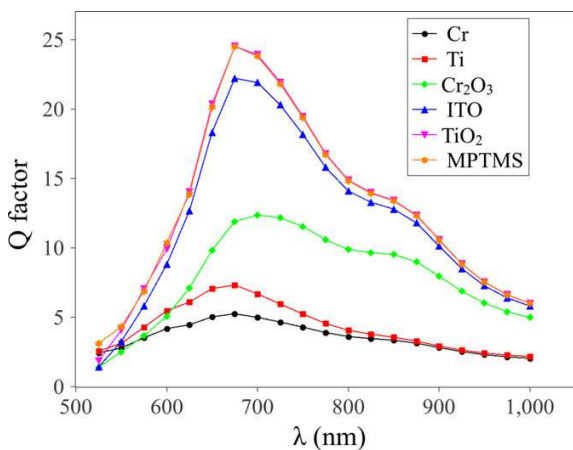


Figure 13. Q-factor of nanospheres of a mixture of gold and an adhesion layer material.

was calculated as suggested in [27]:

$$Q(\omega) = \omega \frac{\partial \text{Re}(\epsilon)}{\text{Im}(\epsilon)} \quad (2)$$

where ω is the pulsation.

The quality factor increases from Cr, Ti, Cr_2O_3 , ITO to TiO_2 and MPTMS, respectively (figure 13). The quality factors of small nanoparticles are much more affected by a change of the permittivity. A five-fold increase is calculated when using TiO_2 and MPTMS instead of chromium. TiO_2 and MPTMS show a similar quality factor. Therefore, the difference calculated by discrete dipole approximation (DDA) does not come from a global permittivity change of the nanoparticle but from a local effect.

On the other hand, a paper studying the effect of the adhesion layer on delocalized surface plasmon resonance (SPR) generated in thin films [29] demonstrates that the

electric field enhancement does not change significantly when using TiO₂ and MPTMS even for a thickness as large as 200 nm.

The different behavior of TiO₂ and MPTMS comes then from the nanostructuring of the adhesion layer. The nanodisks formed by the adhesion layer scatter the incoming light before reaching the gold nanoparticle, which leads to a decrease in the efficiency of the plasmon coupling. We assume that the highest enhancement is achieved when the refractive index of the adhesion layer matches that of the glass.

The modeling only takes into account the electromagnetic contribution. As we saw, maximum enhancement is located at the bottom part of the nanocylinder. Then the interaction of the adhesion layer with the molecule is located at the hot-spot. The chemical role of this layer might be a very efficient means of increasing the sensitivity of SERS sensors. For instance, higher hydrophobicity of MPTMS than other linkers was demonstrated as an efficient way of concentrating molecules for increasing the sensor sensitivity [12].

Conclusions

In this paper, the far-field and the near-field response of gold nanocylinders in a square lattice arrangement were compared for six adhesion layers of different materials. The FWHM of the extinction band depends on the imaginary part of the relative permittivity while the position depends more on the real part of the relative permittivity of the adhesion layer. It was then shown that the field-enhancement is determined not only by the imaginary part but also by the real part. We found that the best enhancement is achieved when using dielectric material of permittivity close to that of the glass substrate. Absorptive materials strongly reduce the field enhancement, whereas MPTMS appeared as the best dielectric layer for SERS enhancement. The effect of the adhesion layer is particularly important as it is located at the bottom of the nanoparticle where the electric field is the highest. Moreover, this location open new prospects as molecular layers were proven efficient for concentrating molecules to be detected.

References

- [1] Le R E and Etchegoin P 2008 *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects* (Oxford: Elsevier)
- [2] Löfås S and Mc Whirter A 2006 *Surface Plasmons Resonance Based Sensors* ed J Homola and O S Wolfbeis (Heidelberg: Springer) pp 117–51
- [3] Kambayashi M, Zhang J and Oyama M 2005 *Cryst. Growth Des.* **5** 81–4
- [4] Poate J M, Tu K M and Mayer J W (ed) 1978 *Thin Films—Interdiffusion and Reactions* (New York: Wiley-Interscience)
- [5] Barchiesi D, Macías D, Belmar-Letellier L, van Labeke D, Lamy de la Chapelle M, Toury T, Kremer E, Moreau L and Grosjes T 2008 *Appl. Phys. B* **93** 177–81
- [6] Sexton B A, Feltis B N and Davis T J 2008 *Sensors Actuators A* **141** 471–5
- [7] Zheng Y B, Juluri B K, Mao X L, Walker T R and Huang T J 2008 *J. Appl. Phys. D* **103** 014308
- [8] Kessentini S and Barchiesi D 2013 *State of the Art in Biosensors—General Aspects* ed T Rinke (Rijeka: InTech)
- [9] Jiao X, Goeckeritz J, Blair S and Oldham M 2008 *Plasmonics* **4** 37–50
- [10] Aouani H, Wenger J, Gérard D, Rigneault H, Devaux E, Ebbesen T W, Mahdavi F, Xu T and Blair S 2009 *ACS Nano* **3** 2043–48
- [11] Roxworthy B J and Toussaint K C 2012 *Opt. Express* **20** 9591
- [12] Péron O, Rinnert E, Lehaitre M, Crassous P and Compère C 2009 *Talanta* **79** 199–204
- [13] Shen H, Guillot N, Rouxel J, Lamy de la Chapelle M and Toury T 2012 *Opt. Express* **20** 21278–90
- [14] Lamy de la Chapelle M, Shen H, Guillot N, Frémaux B, Guelorget B and Toury T 2013 *Plasmonics* **8** 411–5
- [15] Habteyes T G, Dhuey S, Wood E, Gargas D, Cabrini S, Schuck P J, Alivisatos A P and Leone S R 2012 *ACS Nano* **6** 5702–9
- [16] Guelorget B, Toury T, Shen H and Lamy de la Chapelle M 2012 *Scr. Mater.* **67** 515–8
- [17] Draine B and Flatau P 1994 *J. Opt. Soc. Am. A* **11** 1491–9
- [18] Hao E, Schatz G and Hupp J 2004 *J. Fluorescence* **14** 331–41
- [19] Johnson P B and Christy R W 1976 *Phys. Rev. B* **6** 4370–9
- [20] He G, Zhang L D, Li G H, Liu M and Wang X J *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 045304–12
- [21] www.ifremer.fr/pcim
- [22] Wokaun A, Gordon J P and Liao P F 1982 *Phys. Rev. Lett.* **48** 957–60
- [23] Guillot N, Shen H, Frémaux B, Péron O, Rinnert E, Toury T and Lamy de la Chapelle M L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 023113
- [24] Felidj N, Aubard J, Levi G, Krenn J, Hohenau A, Schider G, Leitner A and Aussenegg F R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3095–7
- [25] Haes A J, Zou S, Schatz G C and Van Duyne R P 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 109–16
- [26] Wokaun A 1984 *Solid State Phys.* **38** 223–94
- [27] Wang F and Shen Y R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 206806
- [29] Knight M W, King N S, Liu L, Everitt H O, Nordlander P and Halas N J 2014 *ACS Nano* **8** 834–40
- [29] Barchiesi D, Grosjes T, Colas F and Lamy de la Chapelle M 2015 *J. Opt.* **17** 114009

En conclusion la couche d'accroche optimale est non-absorbante et ne doit pas diffuser. Le MPTMS est donc un candidat particulièrement intéressant. Une possibilité commerciale est également d'utiliser des couches minces d'ITO sur le substrat en verre pour déposer directement les NP dessus. Celle-ci n'étant pas nanostructurée, elle ne diffusera pas. C'est ce que nous avons utilisé par la suite.

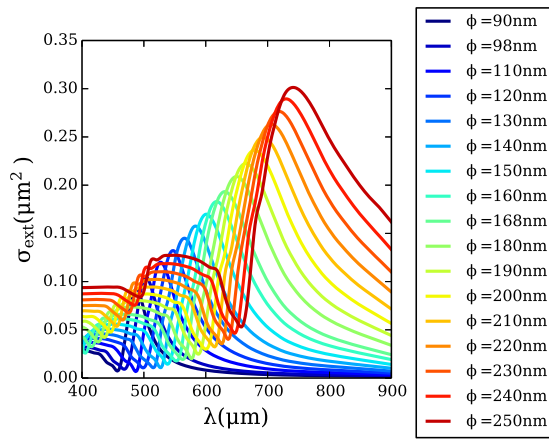


FIGURE 2.19 – Sections efficaces d'extinction des NC d'aluminium

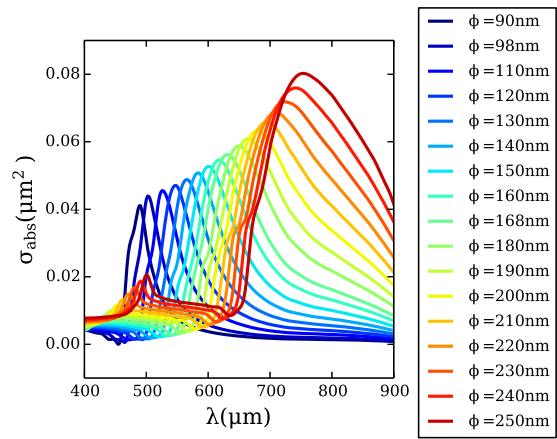


FIGURE 2.20 – Sections efficaces d'absorption des NC d'aluminium

2.3.4 L'aluminium, un nouveau matériau pour la plasmonique ?

L'aluminium est un matériau connaissant un gain d'intérêt pour la plasmonique. Bien que n'étant pas un métal noble *stricto-sensu*, sa permittivité présente les caractéristiques nécessaires à la génération de PS : une partie réelle négative et une partie imaginaire petite, du moins sur la bande spectrale 200 - 400 nm. Au-delà, $Im(\epsilon)$ dépasse 6 pour atteindre 45, ce qui est bien supérieur aux métaux traditionnellement utilisés en plasmonique. Toutefois, différents travaux ont pu montrer qu'il était possible de générer des résonances plasmon au-delà de 400 nm. Langhammer *et al* [72] ont synthétisé des NC de 20 nm de hauteur et de diamètre variant de 61 nm à 492 nm. Ils ont mesuré des bandes d'extinction dans le domaine UV-visible et proche IR jusqu'à 1700 nm. Récemment, Cerjan *et al* [73] ont synthétisé des structures en aluminium résonant dans l'IR moyen, jusqu'à 10 μm ! Elles leur ont ensuite permis de détecter le signal IR de composés organiques, alors exalté par effet SEIRA (*Surface Enhanced IR Absorption*).

Par ailleurs, outre les propriétés optiques de l'aluminium, la stabilité des nanostructures a été étudiée. En effet, l'aluminium est connu pour s'oxyder en surface très rapidement au contact de l'oxygène. Toutefois, différents travaux ont montré que si la couche d'oxyde se formait rapidement, elle ne dépassait pas quelques nanomètres et se stabilisait très vite [72, 74]. L'objectif de cette étude est d'évaluer l'utilisation de l'aluminium pour le SERS par une approche théorique et expérimentale.

Echantillon étudié

Des nanocylindres d'une hauteur de 30 nm et d'un diamètre variant de 90 nm à 250 nm ont été fabriqués par lithographie à faisceau d'électrons sur un substrat d'ITO (Indium Tin Oxide). Ils forment un réseau carré dont le paramètre de maille garantit une distance interparticules de 200 nm. Ils ont été modélisés pour déterminer leurs propriétés champ proche. Pour cela, ils ont été considérés dans un milieu effectif constitué d'air et d'ITO.

Extinction

Les sections efficaces d'extinction des matrices de NC sont tracées à la figure 2.19. Au fur et à mesure que le diamètre augmente, les bandes d'extinction se décalent vers les hautes longueurs d'onde et s'élargissent (figure 2.21). Avec un diamètre variant de 90 nm à 250 nm, les bandes d'extinction couvrent un domaine spectral de 490 nm à 730 nm. Si la bande d'extinction des NC est relativement fine pour les plus petits diamètres (80 nm lorsque $\phi=100$ nm) elle atteint 210 nm pour les diamètres de 220 nm. Il s'ensuit un facteur de qualité qui diminue

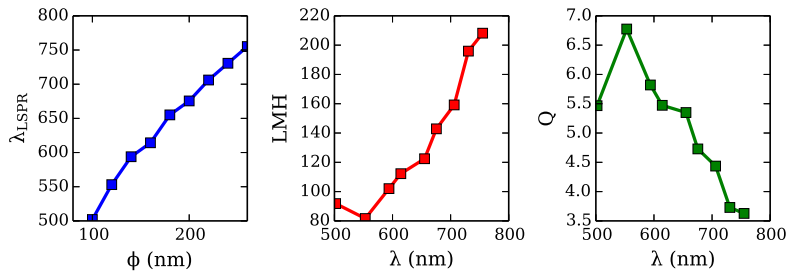


FIGURE 2.21 – Position des bandes d’extinction, largeur à mi-hauteur et facteur de qualité.

avec la longueur d’onde de résonance. Entre 500 nm et 720 nm, F_Q est divisé par 2.

Les sections efficaces d’extinction augmentent avec la longueur d’onde de résonance. En effet, plus la section géométrique est grande, plus les particules diffusent. Par ailleurs, dans le cas de l’aluminium, $Im(\epsilon_m)$ augmente fortement jusqu’à 800 nm. Ainsi, la section efficace d’absorption des NC augmente avec la longueur d’onde de résonance sur le domaine 600-800 nm, comme nous le voyons sur la figure 2.20.

A noter qu’aux longueurs d’onde inférieures à la bande d’extinction des décrochements apparaissent correspondant aux anomalies de Wood comme décrites précédemment.

Oxyde d’aluminium

L’aluminium est un matériau oxydable, impliquant l’apparition d’une couche d’oxyde d’aluminium ou alumine (Al_2O_3) à sa surface. Deux descriptions phénoménologiques de la formation de la couche d’alumine sont rencontrées dans la littérature. La première repose sur la diffusion des molécules d’oxygène à l’intérieur de la NP d’aluminium. Il en résulte un cœur d’aluminium pure recouvert d’une coquille d’alumine. La seconde considère la diffusion des atomes d’aluminium vers l’extérieur. Ce processus aboutit alors à un cœur d’aluminium dans lequel se trouvent des pores vides et une coquille d’alumine. A température ambiante, le premier phénomène prédomine [75]. C’est donc celui généralement considéré dans les études plasmoniques.

En 2008, Langhammer *et al* [72] ont étudié la formation d’oxyde d’aluminium à la surface de NC de 20 nm de hauteur et de diamètre compris entre 61 et 492 nm en couplant mesures expérimentales et modélisation dans le cadre de l’hypothèse quasi-statique appliquée à des NP de type oblate. La couche d’alumine était considérée comme une couche homogène. Les NC oxydés étaient alors assimilés à un système de type cœur/coquille dont le cœur était constitué d’aluminium pure et la coquille d’alumine. La polarisabilité a été calculée à partir de l’équation 1.70. Par cette approche, ils ont démontré que l’épaisseur d’oxyde à l’air libre ne dépassait pas quelques nanomètres. En 2014, Knight *et al* ont mené une étude similaire. Leur approche a consisté à considérer les NC comme un mélange d’aluminium et d’oxyde d’aluminium dont la permittivité était celle d’un milieu effectif. Leur conclusion corrobore les travaux de [74].

Nous avons mené une étude similaire pour nous assurer que la couche d’alumine des substrats synthétisés ne risquait pas d’être réhibitoire pour le SERS.

Pour modéliser l’apparition de la couche d’oxyde et son influence sur les propriétés optiques, deux approches ont été mises en œuvre. La première consiste à modéliser un cœur en aluminium pure recouvert d’une couche d’épaisseur $e_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ variable. Le volume total de la nanoparticule est alors considéré constant. Ce point est sujet à discussion [75]. Toutefois, il est très difficile de le prévoir, ne sachant pas sous quelle forme se trouvera l’alumine (solide amorphe ou cristallin, degré de cristallinité...). Nous considérerons donc un volume total constant.

La seconde approche est similaire à celle proposée par [74]. Encore une fois le volume de

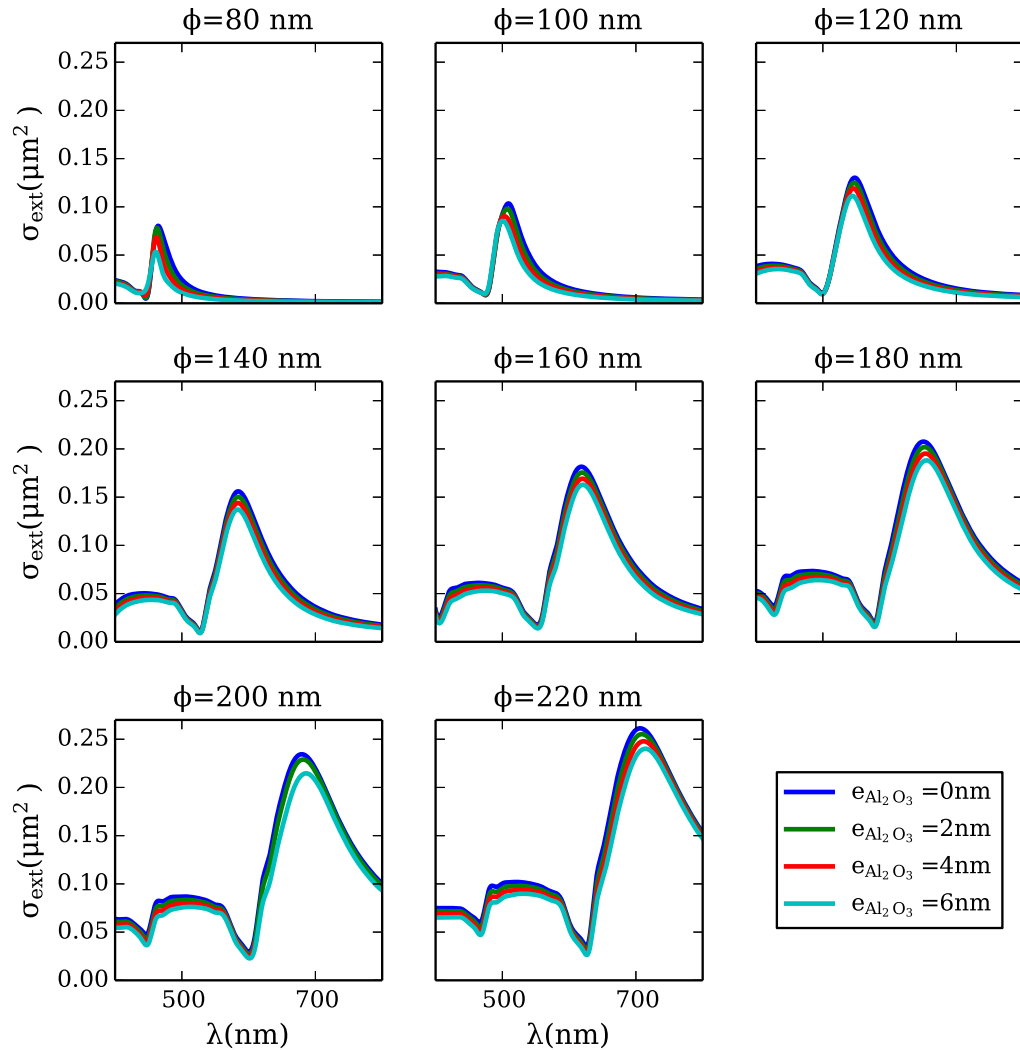


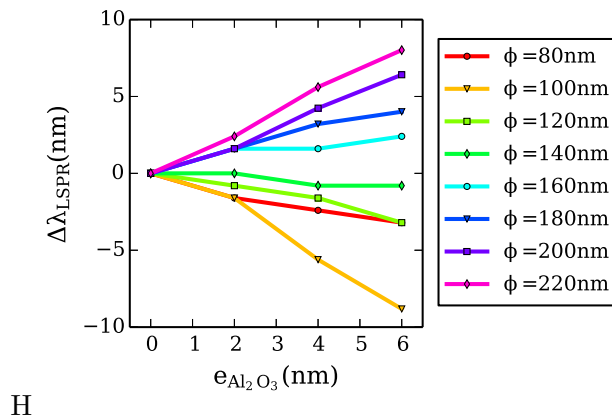
FIGURE 2.22 – Approche cœur-coquille : sections efficaces d’extinction des NC d’aluminium, au fur et à mesure que la couche extérieure s’oxyde.

la NP est considéré constant mais le matériau est un mélange d’aluminium et d’alumine. L’indice effectif est alors calculé grâce au modèle de Bruggeman [76] permettant d’estimer la permittivité relative d’un mélange de deux matériaux.

Approche cœur-coquille : Nous avons modélisé des NC d’aluminium de 30 nm d’épaisseur et de 80 à 220 nm de diamètre. Dans un premier temps, les NC ont été considérés en aluminium pure. Dans un second temps, une couche d’oxyde d’aluminium d’épaisseur 2 nm est apparue en périphérie puis elle a cru de 2 puis 4 nm. Les sections efficaces d’extinction calculées sont montrées sur la figure 2.22 et l’évolution de la position de la bande d’extinction sur la figure 2.23.

La couche d’oxyde réduit le diamètre du cœur d’aluminium de $2e_{mol}$ et sa hauteur de e_{mol} . Il en résulte que rapport d’aspect du cœur d’aluminium croît, ce qui tend à diminuer la longueur d’onde de résonance. Par ailleurs, l’indice de réfraction de l’alumine varie de 1,75 à 1,77 sur le domaine spectral considéré, ce qui est supérieur à l’indice effectif ITO/air. La couche d’alumine doit donc tendre à décaler la résonance vers les hautes longueurs d’onde.

L’observation des figures 2.22 et 2.23 montre que la formation de la couche d’alumine induit



H

FIGURE 2.23 – Approche cœur-coquille : Position du maximum de la bande d’extinction des NC d’aluminium, au fur et à mesure que la couche extérieure s’oxyde.

une diminution de la longueur d’onde de résonance pour les diamètres inférieurs à 160 nm et une augmentation pour les diamètres supérieurs.

Lors d’une étude expérimentale menée par Raymond Gillibert et dont les résultats sont en informations supplémentaires de la publication ci-dessous, il n’a constaté que des décalages vers les hautes longueurs d’onde lors du vieillissement des NC d’aluminium, ce qui corrobore les résultats de Langhammer *et al* [72]. Ainsi, cette approche pour l’estimation de l’effet de l’oxydation n’est pas convaincante.

Nous attribuons cela à la permittivité relative de l’oxyde d’aluminium. En effet, les différents travaux cités précédemment ainsi que les calculs que nous avons menés reposent sur l’indice de réfraction donné dans livre édité par Palik [77]. Or, il s’agit alors de l’indice de réfraction de l’oxyde d’aluminium (Al_2O_3) mais synthétisé sous forme de saphir ! Il est donc purement diélectrique et nullement absorbant dans le visible. Pour obtenir ces propriétés optiques, le saphir est synthétisé grâce à un protocole long et rigoureux. Il est donc très peu probable que l’oxyde d’aluminium formé par oxydation de la surface des NC présente les mêmes propriétés. La seconde approche repose sur l’estimation de la permittivité relative.

Milieu effectif Knight *et al* [74] ont préalablement démontré que le modèle de l’indice effectif proposé par Bruggeman [76] fournissait une estimation correcte de la permittivité relative d’une couche d’aluminium oxydé formée sur une couche mince d’aluminium et mesurée par ellipsométrie. Nous avons donc calculé les bandes d’extinction de NC d’aluminium dont la permittivité relative était calculée à partir du modèle précité. Les fractions volumiques correspondent à des épaisseurs d’oxyde variant de 0 à 6 nm par pas de 2 nm. Les résultats sont montrés sur les figures 2.24 et 2.25. D’une part, l’impact de l’oxyde d’aluminium est bien plus important que dans les estimations précédentes. Pour un diamètre de 100 nm, un décalage de la bande d’extinction de plus de 110 nm vers les hautes longueurs d’onde est attendu lorsque la couche d’oxyde atteint 6 nm. D’autre part, à épaisseur d’oxyde constante, le décalage est d’autant plus grand que le diamètre est petit. Ceci est cohérent avec le fait que dans le modèle de Bruggeman, c’est la fraction volumique qui est prise en compte. Ainsi, à épaisseur constante, plus le volume du NC est petit, plus la fraction volumique d’alumine sera grande.

En comparant ces résultats à ceux obtenus par Raymond Gillibert et présentés dans la publication qui suit, il est frappant de constater que le décalage dans le temps de la bande d’extinction des NC de petit diamètre est plus faible que celui des NC de grands diamètres. Ceci peut apparaître contradictoire avec les résultats issus de la modélisation. Cependant, il a été démontré que la cinétique de formation d’alumine à la périphérie des nanopoudres

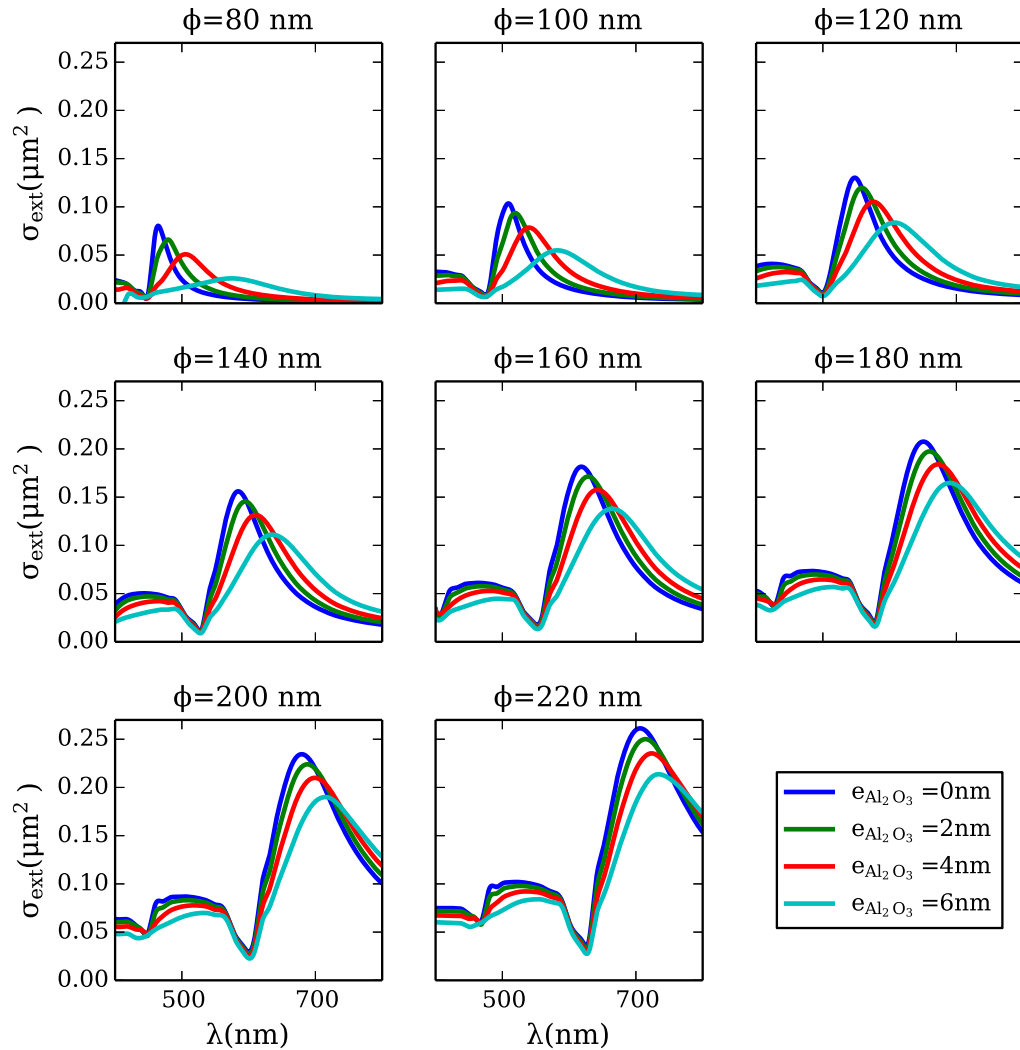
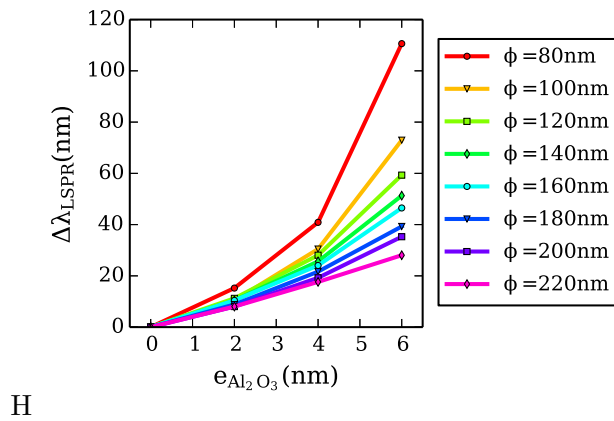


FIGURE 2.24 – Approche de l'indice effectif : sections efficaces d'extinction des NC d'aluminium, au fur et à mesure que la couche extérieure s'oxyde.

d'aluminium dépendait du diamètre considéré [75] et que le temps d'oxydation de la moitié de la fraction volumique des nanosphères était une fonction quadratique du rayon. Ainsi, la confrontation de nos résultats expérimentaux et théoriques montre que pour les petits diamètres de NC, la couche d'oxyde n'évolue quasiment plus après une journée tandis que pour les plus grands diamètres, cette évolution se poursuit.

La comparaison des décalages expérimentaux et ceux issus de la modélisation montre que l'épaisseur de la couche d'oxyde est de 2 nm au plus. Nous l'avons considéré nulle par la suite. En effet, la valeur de la permittivité relative est une estimation tout comme l'épaisseur de la couche d'oxyde. Les travaux reposant sur cette hypothèse se contenteront donc d'apporter des éclaircissements phénoménologiques mais pas une description quantitative.



H

FIGURE 2.25 – Approche de l'indice effectif : position du maximum de la bande d'extinction des NC d'aluminium, au fur et à mesure que la couche extérieure s'oxyde.

Champ proche

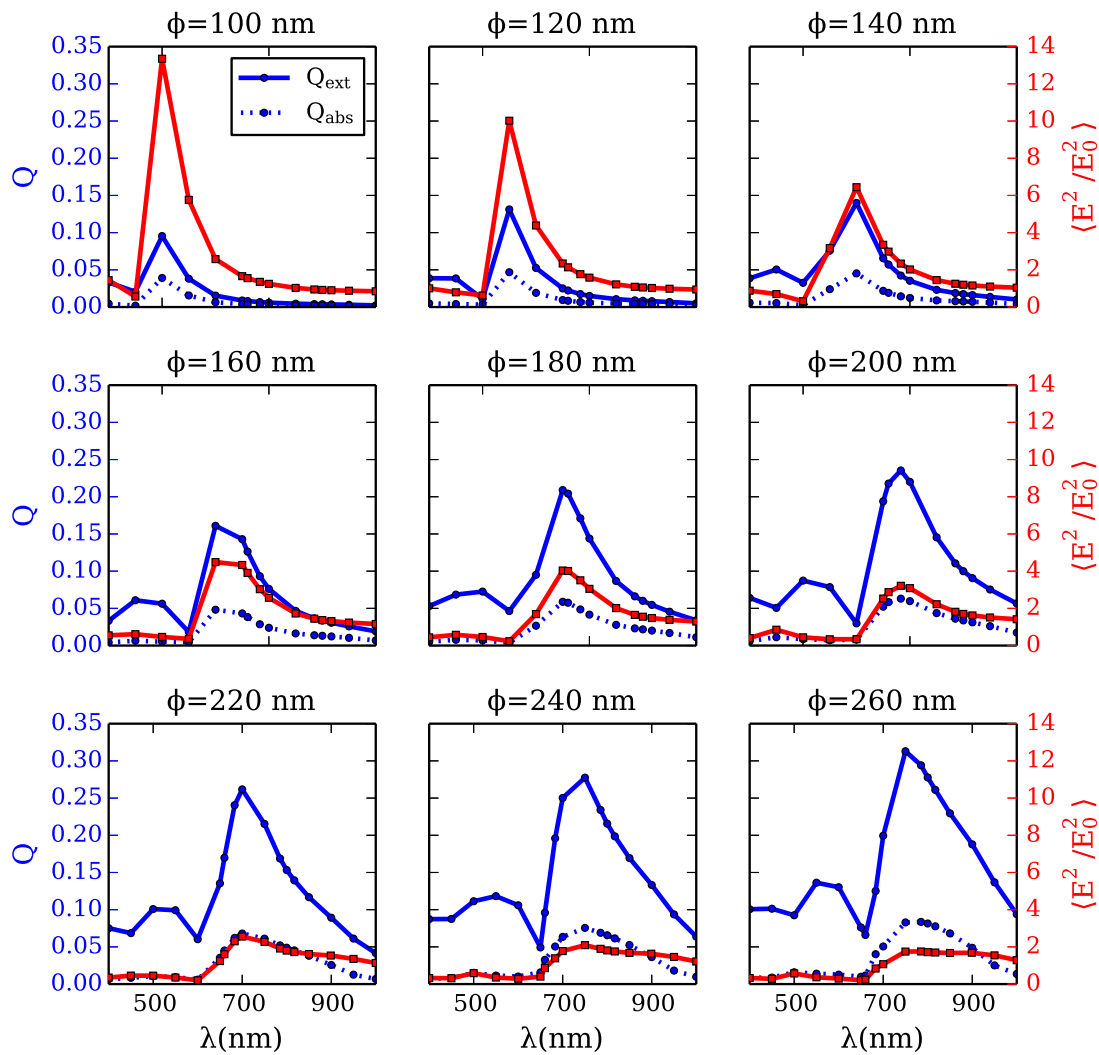


FIGURE 2.26 – Efficacités d'extinction et d'absorption superposées à l'exaltation moyenne des NC d'aluminium.

Pour évaluer les propriétés SERS des NC d'aluminium, le champ proche autour des NC a été calculé. Comme précédemment, il est caractérisé par la valeur moyenne du champ électrique au carré dans un volume de 1 nm d'épaisseur autour des NC. Les résultats sont tracés sur la figure 2.26 et superposés aux efficacités d'extinction et d'absorption. Premièrement, les maxima d'absorption et d'extinction augmentent avec la longueur d'onde de résonance. Deuxièmement, comme attendu à partir des facteurs de qualité, les valeurs de $\langle E^2 \rangle$ diminuent avec λ_{ext} , d'un facteur 7 entre les NC de 100 nm et ceux de 260 nm de diamètre. Troisièmement, pour les longueurs d'onde de résonance de plus de 700 nm la bande plasmon devient large et plate. Ces trois propriétés peuvent se justifier par la présence des transitions inter-bandes centrées sur 800 nm. En effet, l'absorption croît de manière monotone sur le domaine 400-700 nm. Ceci a deux conséquences. L'absorption et donc l'extinction augmente. L'intensité du champ proche diminue. En outre, l'absorption de l'aluminium est maximale à 800 nm, ce qui induit un point d'inflexion dans les efficacités d'absorption et d'extinction à cette longueur d'onde. A 800 nm, le mode plasmon est fortement absorbé, ce qui implique que l'intensité du mode plasmon apparaît constante lorsque celui résonne autour de cette longueur d'onde.

Ainsi, bien que l'extinction des NC d'aluminium présente une bande dans tout le domaine visible, les NC seront d'autant plus exaltants pour le SERS que leur diamètre sera faible et que la longueur d'onde d'excitation sera dans le bleu.

Par ailleurs, la comparaison de ces résultats avec ceux présentés précédemment et obtenus avec des NC d'or (figure 2.16) montre que $\langle E^2 \rangle$ est un ordre de grandeur plus faible dans le cas de l'aluminium. Il faut donc s'attendre à observer un signal SERS de plusieurs ordres de grandeurs en dessous de celui obtenu avec l'or.

SERS

Ces travaux ont été menés conjointement à une étude expérimentale menée par Raymond Gillibert. Les résultats théoriques et expérimentaux ont fait l'objet d'une publication (voir ci-dessous). Ils corroborent les conclusions théoriques : La présence d'une bande d'extinction n'induit pas nécessairement la possibilité d'exalter le signal Raman. Pour une excitation à 633 nm et 785 nm, les NC d'aluminium n'ont pas permis de détecter les molécules déposées à leur surface et nous n'observons qu'un facteur 15 entre le signal Raman de l'ITO et le signal SERS mesuré avec les NC. L'aluminium, malgré son regain d'intérêt en plasmonique, n'est donc clairement pas adapté au SERS pour une excitation au-delà de 600 nm, comme les calculs menés dans l'hypothèse quasi-statique le démontraient pour les petites particules [16].

Plasmonic Properties of Aluminum Nanocylinders in the Visible Range

Raymond Gillibert,^{†,‡} Florent Colas,[§] Ryohei Yasukuni,[†] Gennaro Picardi,[†] and Marc Lamy de la Chapelle^{*,†}

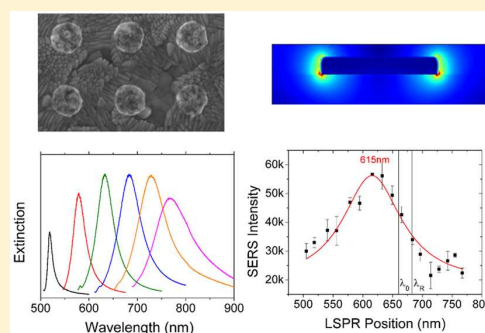
[†]Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire CSPBAT, CNRS, (UMR 7244), 74 rue Marcel Cachin, F-93017 Bobigny, France

[‡]HORIBA Jobin Yvon S.A.S. 231 rue de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

[§]Laboratoire Ditection, Capteurs et Mesures, Centre Bretagne - ZI de la Pointe du Diable - CS 10070 - 29280 Plouzané, France

Supporting Information

ABSTRACT: Plasmonic and surface enhanced Raman scattering (SERS) studies have been performed on aluminum nanocylinders arrays of different diameters. We observed sharp localized surface plasmon resonance (LSPR) peaks that can be tuned on the whole visible range and having the same behavior than gold nanocylinders. The near-field enhancement was measured by SERS on probe molecules as well as on the indium tin oxide (ITO) substrate using two excitation wavelengths: 660 and 785 nm. No SERS signal of the probe molecules was detected. Using the ITO substrate SERS signal, we were able to measure a small near-field enhancement largely lower than the one reached with gold nanocylinders indicating that this kind of structure is not usable for SERS in this spectral range. A spectral shift is also observed between the SERS measurement and the LSPR position. All the experimental results are compared to DDA simulation in order to provide interpretation of the data.



INTRODUCTION

Aluminum as plasmonic material has attracted considerable attention in the recent years and several plasmonic studies have been performed on aluminum nanostructures. Indeed, the real part of the Al dielectric constant is strongly negative and allows having a plasmon resonance from the ultraviolet to the far-infrared. As a consequence, the aluminum appears to be usable in plasmonics on a very wide spectral range. Moreover, its price is very low compared to gold or silver usually used in plasmonic devices which make Al a good candidate to reduce the cost of such systems for mass production. Plasmonic studies were conducted by C. Langhammer et al.¹ on aluminum nanocylinders randomly distributed on a glass slide. Those substrates showed a tunable resonance position depending on the disk diameter. It was also shown that a thin alumina oxide layer of a few nanometers is quickly formed at the surface of the structures, its thickness slowly growing with time. The potential applications of such nanostructures to surface enhanced spectroscopy have also been studied. For instance, in 2007, Zhang et al.² designed an aluminum substrate for surface enhanced Raman scattering (SERS) produced by anodization and the SERS signal of protein and bacteria were recorded with a 514 nm laser line. Later, a strong SERS signal of crystal violet has been reported on a simple aluminum sputtered surface with a UV excitation (244 nm) by Dörfer et al.³ More recently, Cerjan et al.⁴ demonstrated the application

of Al asymmetric nanoantenna in surface enhanced IR absorption (SEIRA) taking advantage of the alumina oxide layer to graft molecules at the nanoantenna surface. It is also known that the imaginary part of the Al dielectric constant exhibits a large absorption close to 800 nm that could induce a decrease of the plasmonics performances due to large damping of the plasmon resonance. However, in the studies performed by Langhammer et al.,¹ sharp plasmonic resonances were obtained in the near-infrared (NIR) indicating a potential for near-field enhancement in this spectral region. In this framework, we present a far-field and a near-field study of periodic aluminum nanocylinders arrays with different diameters. Those samples featured localized surface plasmon resonances that could be tuned from UV to NIR. We also observe multiple orders of resonance as well as strong Wood's anomalies in the plasmon excitation. The Wood anomalies are related to the Fano resonance coming from the interference of the plasmon mode of the nanocylinders and the grating modes of the array of nanocylinder.⁵ SERS was equally performed to quantify the near-field enhancement of those structures. Despite the high quality factor plasmonic resonators, we could not achieve a very high SERS activity. Advanced DDA

Received: November 23, 2016

Revised: January 16, 2017

Published: January 16, 2017

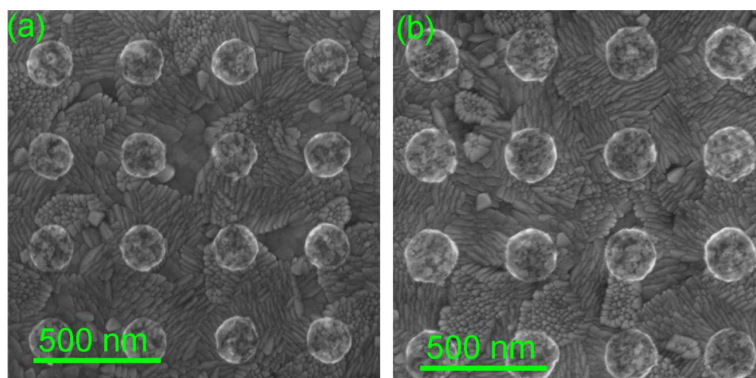


Figure 1. SEM images of arrays of aluminum nanocylinders produced by electron beam lithography for diameter of (a) 180 and (b) 205 nm. The disks are deposited on a ITO-coated glass substrate.

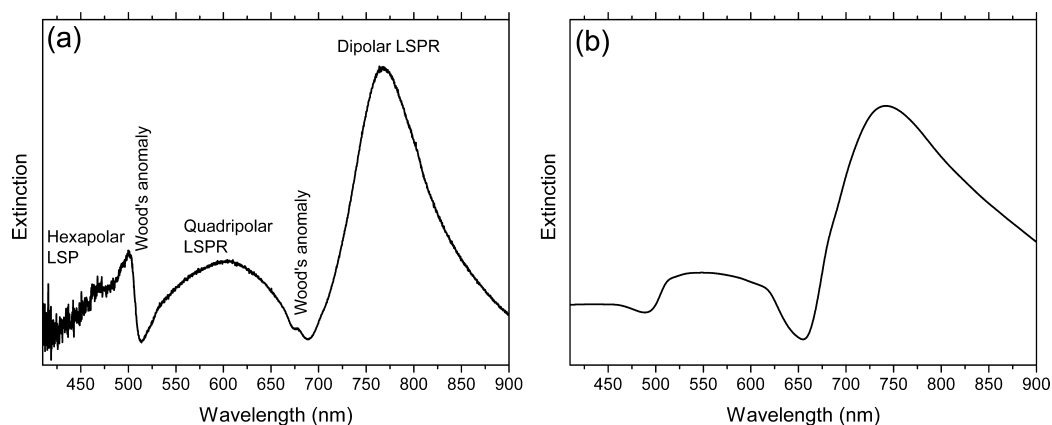


Figure 2. (a) Experimental and (b) simulated extinction spectra for nanocylinders array with diameter of 250 nm.

calculations demonstrated that such structures could provide only limited near-field enhancement not sufficient for most of the SERS applications and not comparable to gold nanostructures even if their far-field optical properties are similar.

■ EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS

Experimental Section. Square array of aluminum nanocylinders were fabricated by electron beam lithography in clean room. On top of a commercial 0.7 mm thick glass slide already covered with a 160 nm thick indium tin oxide (ITO) layer, a 140 nm thick Poly(methyl methacrylate) (PMMA) layer was deposited by spin coating. The PMMA layer was exposed with an electron beam using a ZEISS scanning electron microscope. The PMMA development was then done for 40 s in a standard 1:3 methyl isobutyl ketone/isopropanol (MIBK/IPA) solution. An aluminum layer of 30 nm was then deposited on the substrate. Finally a lift-off process was performed for one night in acetone to remove the PMMA.

The nanocylinder height was fixed to 30 nm and the nanocylinder diameters were varied from 50 to 250 nm by a 10 nm step. A gap of 200 nm was kept constant between the nanocylinders to avoid any near-field coupling. The quality of our nanostructures was verified by scanning electron microscopy in order to determine their exact sizes (Figure 1).

Extinction and SERS measurements were performed with an XploRA confocal Raman micro spectrometer (Horiba Scientific). For extinction measurements, a nonpolarized

white lamp was used to excite the nanocylinders and the transmitted light was collected with a 10× magnification objective (numerical aperture of 0.25) after removing the edge filters inside the Raman spectrometer. For SERS, the Raman spectra were recorded with 660 and 785 nm excitations wavelengths in backscattering configuration using a 100× magnification objective (numerical aperture of 0.90). The laser power was adjusted to 300 μ W with neutral density filter.

To measure the SERS signal, several probe molecules were chosen because of their high Raman cross-section. These molecules are thiophenol (TP), 1,2-di(4-pyridyl)ethylene (BPE), and methylene blue (MB). After UV-Ozone treatment the probe molecules were adsorbed on the nanocylinder samples sequentially. We started with the TP and finished with the MB. For all these probe molecules, the samples were immersed in a 1 mM concentrated solution in ethanol for 1 h and then dried. For each probe molecule, five Raman spectra were measured at different locations randomly distributed on each nanocylinder array. An average intensity was calculated by using the five Raman spectra and the standard deviation was used as error bar.

Modeling. The electric field calculation was performed by DDA (Discrete Dipole Approximation)⁶ using DDSCAT 7.3.^{7,8} The shape of the nanoparticles was generated by a homemade code written in Python. It consisted in arrays of nanocylinders of diameters going from 100 to 260 nm by a 20 nm step. Their upper corner had been rounded with a radius of curvature of 6

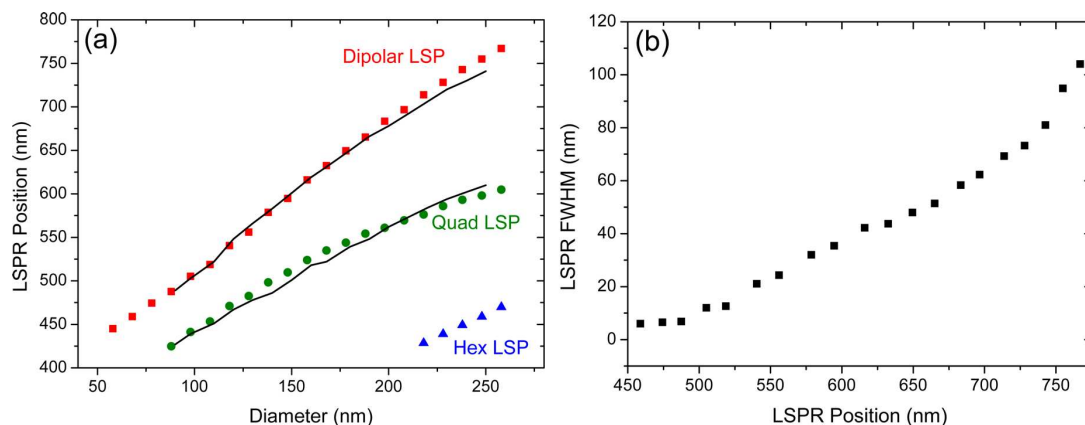


Figure 3. (a) LSPs position as a function of nanocylinders diameters. Dots correspond to the experimental measurements (red squares: dipolar mode, green dots: quadripolar mode, blue triangle: hexapolar mode), whereas the black lines correspond to DDA simulations. (b) Full width at half-maximum of the dipolar mode as a function of the dipolar mode position.

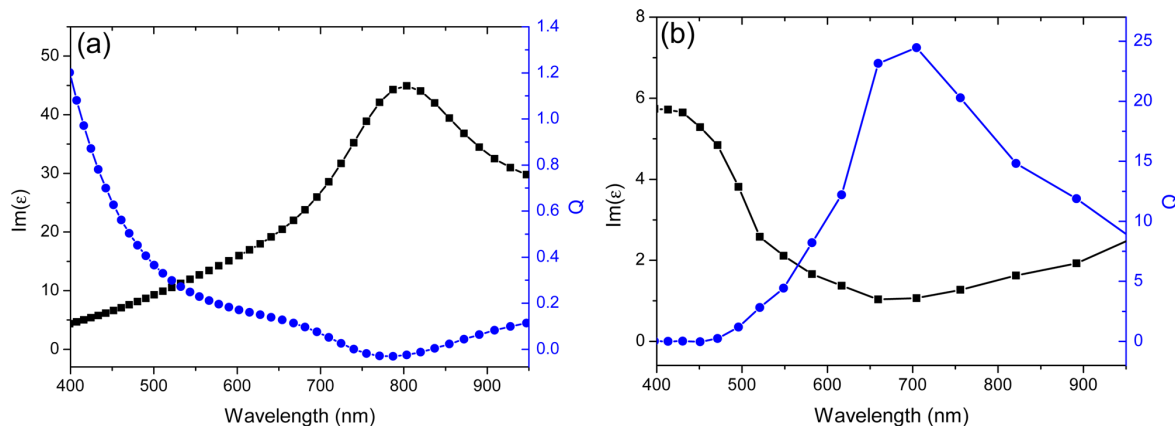


Figure 4. Imaginary part of the dielectric constant of aluminum (black squares, left axis) and Q-factor in the quasi-static approximation (blue circles, right axis) with refractive index from Rakić 1998. (b) Same for gold with refractive index from Johnson and Christy.

nm to take into account the imperfection of the lift-off process. The nanocylinders were arranged in a square lattice. The interparticle spacing was set to 200 nm.

The nanoparticle was discretized by dipoles separated by a distance of 1 nm. The polarizability of each dipole was calculated by the filtered dipole as suggested by Piller and Martin.⁹ The inversion was carried out by biconjugate gradient with stabilization algorithm as proposed by Sleijpen and van der Vorst.¹⁰ Calculation was performed in double precision on the high performance calculation facilities PCIM (Pole Calcul Intensif pour la Mer). The convergence tolerance was set to 10^{-7} . The nanoparticle was considered in an effective medium of relative permittivity as the mean of that of air and of ITO (indium tin oxide). The former was considered constant and equal to 1 while the latter was measured by ellipsometry. The relative permittivity came from the paper of Rakić.¹¹

The effect of a thin layer of alumina oxide (Al_2O_3) around the nanocylinders was investigated following the approach proposed by Knight et al.¹² As the oxide layer appears the nanocylinders was considered as a mixture of oxide and aluminum whose relative permittivity was calculated with the Bruggeman model. The oxide refractive index was taken from ref 13 (see Supporting Information). The near-field features of

the nanocylinders were calculated by averaging the electric-field in a shell of 1 nm thickness around the nanocylinders. This quantity is noted $\langle E^2 \rangle$ hereafter.

RESULTS AND DISCUSSION

Extinction Analysis. The day after the nanocylinder production, the extinction spectrum of each nanocylinder diameter were recorded. The experimental extinction spectrum of 250 nm diameter nanocylinders is shown on Figure 2a. It exhibits an intense dipolar mode at 770 nm as well as bands at lower wavelengths that could be assigned to higher orders of resonance (quadripolar and hexapolar modes). These latter bands are observable only for large diameters (higher than 80 nm for quadripolar mode and 210 nm for hexapolar one). LSPR position is plotted as a function of the nanocylinders diameter on Figure 3. As expected, whatever the order of resonance is, the LSPR position red-shifts when the diameter monotonically increases as already observed for gold nanocylinders.¹⁴

The simulated extinction spectrum for nanocylinder diameter of 250 nm is shown in Figure 2b. One can notice a very good agreement with the experimental spectrum and the simulation reproduces the different LSP modes. Such agreement is

observable for all diameters as shown by the comparison of the simulated and experimental LSP positions on Figure 3.

The dipolar mode exhibits an asymmetric band shape because of the interband transitions of aluminum close to 800 nm (maximum of the imaginary part of the Al dielectric constant, Figure 4). In the spectral range of the interband transitions, the damping of the plasmon increases and the extinction band broadens. The LSPR asymmetry is amplified by the Wood's anomaly observable as a drop of the extinction intensity on the low wavelength side of the LSPR. This anomaly is due to far field coupling between the individual nanocylinders through the array.¹⁵ The Wood's anomaly is clearly observable with those structures because of the ITO coating. Indeed, this latter one could induce the apparition of a guided mode at the substrate surface that amplifies the coupling between the nanostructures and as a consequence the Wood's anomaly observation. Very similar phenomenon was described by Christ et al.¹⁶

The LSPR broadening can be observed on Figure 3 as the full width at half-maximum of the dipolar mode is plotted as a function of its position. One can notice that the dipolar mode can be very thin (width lower than 50 nm) and that the width increases strongly when the resonance becomes closer to the interband transitions at 800 nm. This result is consistent with the intrinsic property of the aluminum.¹⁷ However, the widths are still comparable or even thinner than the ones measured for gold nanocylinders.^{18–20} This is actually remarkable since the imaginary part of Al is largely higher than the one of Au (between 10× and 50× higher on the 600–900 nm range). This property could be exploited in sensors based on the observation of the LSPR shift due to the adsorption of molecules at the nanostructure surface and could confer to such systems a very high sensitivity

Moreover, the bandwidth has a direct influence on the *Q*-factor of the resonance. As previously demonstrated,^{18,21} a thinner LSPR band and as a consequence a larger the *Q*-factor of the plasmon resonator induces a greater near-field enhancement.

In the quasi-static approximation, Wang and Shen²² demonstrated that the quality (*Q*) factor of the LSPR is given by

$$Q = \omega \frac{\frac{\partial \epsilon_r}{\partial \omega}(\omega)}{2(\epsilon_i(\omega))^2} \quad (1)$$

where ϵ_r and ϵ_i are the real and the imaginary parts of the dielectric constant of the material and ω is the pulsation. The application of this formula shows that, in the visible range, the *Q* factor of aluminum nanoparticles is very low (lower than 0.5 for wavelength higher than 500 nm and nearly null around 800 nm, Figure 4a),¹⁷ whereas for gold, the *Q* factor is above 5 in the visible range and up to 25 for wavelength around 700 nm. This is due to the largely higher imaginary part of the Al compared to Au in the visible range.

However, the *Q*-factor calculated experimentally from the extinction spectrum of Al nanocylinders can take values up to 70 for wavelengths lower than 500 nm (Figure 5), which is of the same order of magnitude than for gold nanoparticles. The *Q*-factor decreases with the wavelength as the LSPR becomes closer to the interband transitions but is still higher than 5. This actually differs very much from the quasi-static approximation calculation probably thanks to the far-field coupling of LSPR with the grating, sharpening the extinction band and also to the

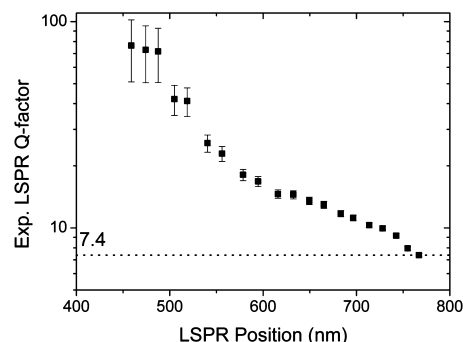


Figure 5. Experimental *Q*-factor calculated from the extinction spectra of the Al nanocylinders as a function of the LSPR position.

fact that quasi-static approximation cannot be actually applied for big structures. In fact, the sharpening of the plasmon bands can be explained by two different effects: the far-field coupling of the nanocylinders^{5,23–25} and the Wood's anomalies. In the former case, the coupling leads to a reduction of the full-width at half maximum of the extinction band. In the latter case, the Wood's anomaly is always located slightly blue-shifted compared to the LSPR, inducing a possible coupling between those two modes and a supplementary sharpening of the LSPR. Thus, although the poor optical properties of alumina in the red, far-field properties of nanocylinders leads us to expect strong local field enhancement and then SERS detection capabilities even in the NIR region, when plasmon resonance is close to the interband transitions.

SERS Analysis. Several probe molecules were deposited sequentially at the surface of the nanocylinders (first TP, second BPE, and third MB) and SERS spectra were acquired at 660 and 785 nm excitation wavelengths for each nanocylinders diameter. For all diameters, none of the specific Raman bands of TP, BPE, or MB were observed on the SERS spectrum, as shown on Figure 6a. This can be due to two distinct reasons. First, one can assume that the molecules cannot graft or adsorb at the nanocylinder surface and as a consequence, are not present at the surface of the nanocylinders during the SERS experiments. Second, the aluminum oxide layer prevented the molecules from attaining the near-field enhanced region. The oxide plays the role of a spacer layer between the molecules and the metallic surface. In both cases, we could not observe any SERS spectrum from the probe molecules that limit considerably the use of such metal for SERS.

However, some Raman features in the low frequency range between 300 and 700 cm^{-1} can be observed, corresponding to the ITO substrate (Figure 6). The intensity of these bands is enhanced in the presence of the nanocylinders and we used them to quantify the SERS enhancement. In Figure 6b,c is shown the integrated SERS intensity from 300 to 700 cm^{-1} for 660 and 785 nm excitation wavelengths as a function of the LSPR positions. We observe a strong variation of the SERS signal when we tune the LSPR with a maximum of intensity at a specific LSPR. However, the SERS efficiency is lower than the one observed for gold since the ratio between the highest and the lowest signals is between 2 and 3 for Al, whereas it is more than 10 for Au.¹⁸ In addition, when we compare the size of the laser spot and the area of the nanocylinders, an enhancement less than 15 can be calculated in the case of the 200 nm diameter nanocylinders excited at 785 nm. It is definitely much

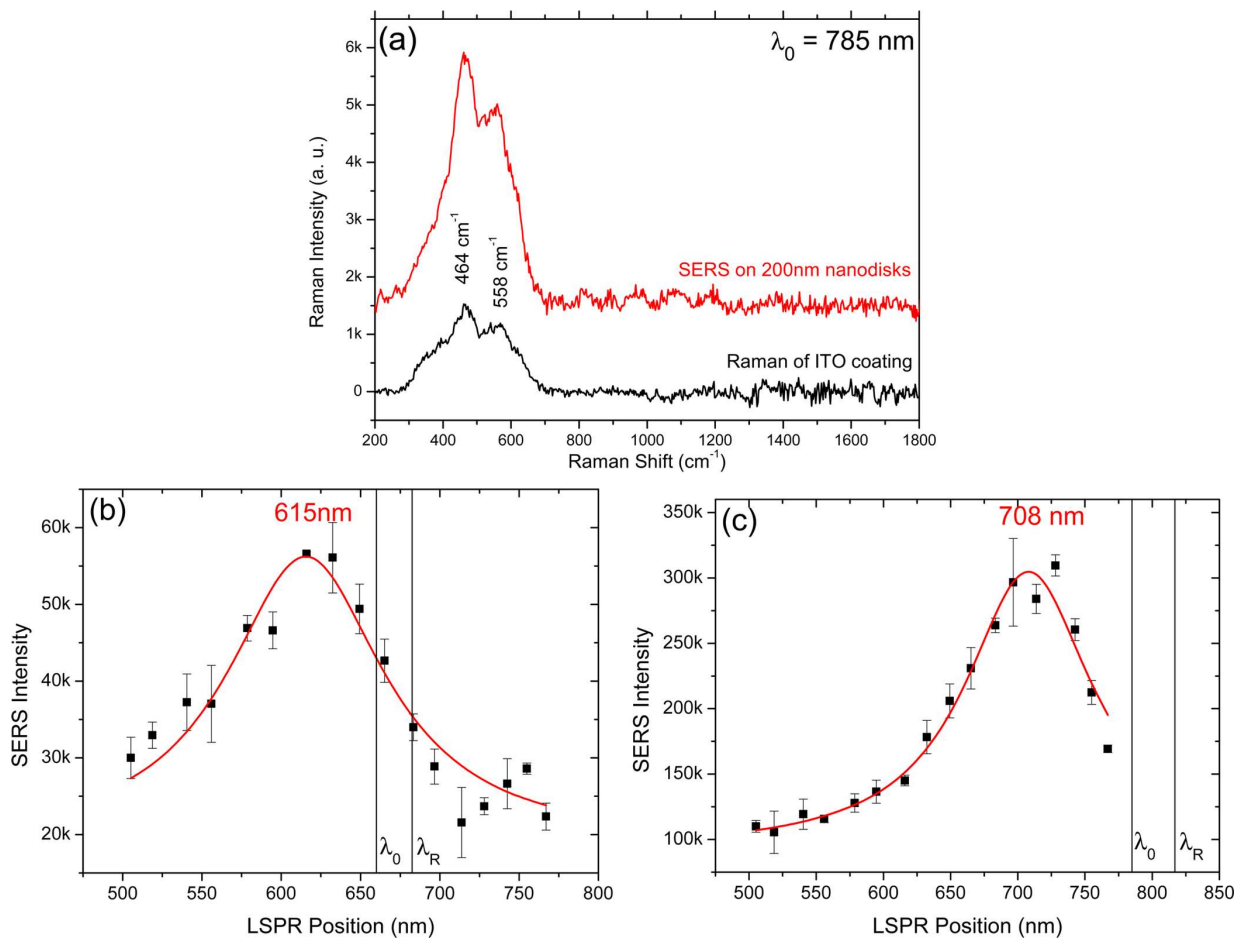


Figure 6. (a) Raman spectra on ITO coating and on nanocylinders array with the 785 nm excitation wavelength and SERS intensity as a function of the LSPR position for (b) 660 and (c) 785 nm excitation wavelengths. The black vertical lines correspond to the position of the excitation and Raman wavelengths (λ_0 and λ_R , respectively).

lower than typical SERS enhancement achieved with gold nanocylinders.²⁶

This lower near-field enhancement with Al cannot be explained by a bad quality factor in this spectral range as we demonstrate in the previous section that the Q factor is high for our Al nanocylinders.

This is confirmed by the DDA calculation. The average electric field around the nanocylinders is plotted on Figure 7 for diameters ranging from 100 to 260 nm and superimposed with the absorption and the extinction cross-section. First, the maxima of the absorption and the extinction cross sections increase with the LSPR wavelength. Second, the maximum value of $\langle E^2/E_0^2 \rangle$ decreases with the resonance wavelength, up to 7-fold when comparing the 100 nm and the 260 nm diameter nanocylinders. Third, for a resonance wavelength larger than 700 nm, the near-field spectrum appears wide and flat. These three main features can be explained by the interband transition. Indeed, the imaginary part of aluminum dielectric constant increases monotonically in the 400–700 nm range (Figure 4). It has two consequences: first, an increase of the absorption and subsequently of the extinction cross-section; second, a decrease of the local field. In addition, the absorption maximum of the alumina is around 800 nm and at this wavelength, the plasmon mode is strongly absorbed.

The comparison of Figure 7 with previous work by Colas et al.¹⁸ shows that in the 600–800 nm domain (E^2/E_0^2) is an order of magnitude lower than in the case of gold nanocylinders,¹⁸ which lead to a lower SERS enhancement with aluminum as experimentally observed.

Moreover, the optimum LSPR position is largely outside the spectral range λ_0 , λ_R , with λ_0 being the excitation wavelength and λ_R being the Raman wavelength as the optimum LSPR positions to maximize the SERS signal is located at 615 nm for a 660 nm excitation wavelength and at 708 nm for a 785 nm excitation (Figure 6). Previous works demonstrated experimentally and theoretically that the near-field can be red-shifted^{27–33} compared to the far-field resonance. This shift can reach up to 200 nm in the case of nanoantenna resonating in the mid-IR.²⁹ However, Figure 7 shows that the near-field is slightly shifted with regards to the far-field. This is similar to a previous study considering gold and aluminum nanocylinders^{18,34} in this spectral range. Indeed, the red-shift increases with the damping of the electron cloud oscillation inside the nanocylinder.³¹ It can be characterized by the full width at half maximum of the extinction bands. In the case of the nanocylinders, the fwhm increases from 20 to 100 nm as the diameter goes from 100 to 240 nm. The losses associated with the nanocylinders are then expected to be small,¹⁸ and the near-

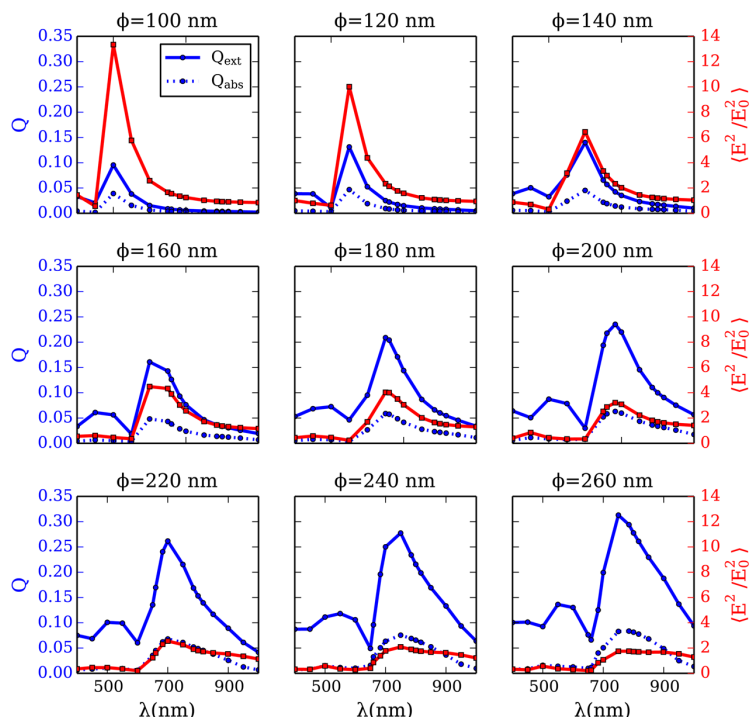


Figure 7. Near-field feature of the Al nanocylinders: The near-field enhancement is plotted as $\langle E^2/E_0^2 \rangle$ (red curve and right axis), the extinction cross section (blue curve and left axis), and the absorption cross section (blue dotted curve and left axis) are plotted vs the wavelength, depending on the nanocylinder diameter (Φ).

field to far-field red-shift subsequently low. Thus, the assumption of a near-field to far-field shift cannot be considered to explain our SERS results.

As we previously noted, the absolute value of the $\langle E^2/E_0^2 \rangle$ decreases and its bandwidth increases when the LSPR is red-shifted. For example, for the 100 nm nanocylinder, the maximum value of $\langle E^2/E_0^2 \rangle$ is around 14 with a bandwidth of 100 nm, whereas the maximum value of $\langle E^2/E_0^2 \rangle$ is only 3 for a 200 nm nanocylinder with a bandwidth around 130 nm. Since the SERS intensity is proportional to the average single molecule enhancement factor¹⁷ ($\langle \text{SMEF} \rangle$) defined by

$$\langle \text{SMEF} \rangle \propto \int_V \frac{E(\lambda_0)^2 E(\lambda_R)^2}{E_0(\lambda_0)^4} dV \quad (2)$$

where $E(\lambda_0)$ and $E(\lambda_R)$ are electric fields around the nanocylinders at the excitation and the Raman wavelengths, respectively, E_0 is the incoming electric field, and V is the volume in which the calculation is carried out, the SERS intensity depends directly on the electric field around the nanocylinders. From Figure 7 we can assume that the SERS enhancement will be larger for the low resonance wavelengths, even out of resonance compared to nanocylinders having higher resonance wavelength. For example, in the case of $\lambda_0 = 660$ nm, $\langle E^2(\lambda_0)/E_0^2 \rangle$ is larger for a diameter of 160 nm than a diameter of 180 nm. However, the first resonates at 618 nm, while the second resonates at 656 nm. This effect has already been observed and explained with gold nanocylinders.¹⁸

In addition, aluminum absorbs light in the 700–900 nm domain because of the interband transitions (Figure 4). In this range, the electromagnetic energy is then converted to heat.³⁴

This thermal effect is assumed to reduce electromagnetic enhancement traditionally expressed by eq 2.

These two effects contribute to reach a larger SERS signal with nanocylinder resonating at lower wavelengths and then to obtain an optimal LSPR position strongly blue-shifted with regards to the excitation and the Raman wavelengths. The near-field enhancement is largely lower for Al than for Au as experimentally observed, and this could also explain why we could not detect any SERS signal from the probe molecules, especially with the presence of the oxide layer at the nanocylinder surface.

CONCLUSION

Aluminum nanocylinders were produced by electron beam lithography, and their optical properties were investigated. We demonstrate that the LSPR can be tuned on the whole visible range. A broadening of the LSPR line width is observed when the LSPR is red-shifted due to the inter band transitions occurring close to 800 nm. We measured the near-field enhancement by SERS on probe molecules as well as on the ITO substrate. For the former ones, no SERS signal was recorded due to very low enhancement and to the formation of the oxide layer. This means that such a substrate could not be applied for SERS in this spectral range. The low enhancement is confirmed by the observation of the ITO SERS signal. The signal variation with the LSPR position is 1 order of magnitude lower than the one observed with gold. This enhancement is largely decreased when the LSPR is close to the interband transition at 800 nm that results in a spectral shift between the SERS signal optimum and the LSPR position.

■ ASSOCIATED CONTENT

● Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11779.

Aging study over two months of the aluminum nanocylinders arrays, using LSPR position (PDF).

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: marc.lamydelachapelle@univ-paris13.fr.

ORCID

Raymond Gillibert: 0000-0003-4318-6346

Gennaro Picardi: 0000-0002-8321-4834

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Tina Odaka and Denis Croizé-Fillon for their kind and efficient advices and help with the high calculation facilities. Thanks to the Centrale de Proximité en Nanotechnologies de Paris Nord (CPN2, 99 Avenue Jean-Baptiste Clément 93430 Villetaneuse, France) to supply the clean room for samples fabrication. The authors also acknowledge ANR P2N (ANR-12-NANO-0016) and the support of the French Government and ANRT Association Nationale de la Recherche et de la Technologie for funding.

■ REFERENCES

- Langhammer, C.; Schwind, M.; Kasemo, B.; Zoric, I. Localized Surface Plasmon Resonances in Aluminum Nanodisks. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1461–1471.
- Zhang, C.; Smirnov, A.; Hahn, D.; Grebel, H. Surface Enhanced Raman Scattering of Biospecies on Anodized Aluminum Oxide Films. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *440*, 239–243.
- Dörfer, T.; Schmitt, M.; Popp, J. Deep-UV Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 1379–1382.
- Cerjan, B.; Yang, X.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Asymmetric Aluminum Antennas for Self-Calibrating Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. *ACS Photonics* **2016**, *3*, 354–360.
- Hicks, E. M.; Zou, S.; Schatz, G. C.; Spears, K. G.; Van Duyne, R. P.; Gunnarsson, L.; Rindzevicius, T.; Kasemo, B.; Käll, M. Controlling Plasmon Line Shapes Through Diffractive Coupling in Linear Arrays of Cylindrical Nanoparticles Fabricated by Electron Beam Lithography. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1065–1070.
- Purcell, E. M.; Pennypacker, C. R. Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains. *Astrophys. J.* **1973**, *186*, 705–714.
- Draine, B. T.; Flatau, P. J. Discrete-Dipole Approximation for Periodic Targets: Theory and Tests. *J. Opt. Soc. Am. A* **2008**, *25*, 2693–2703.
- Flatau, P. J.; Draine, B. T. Fast Near Field Calculations in the Discrete Dipole Approximation for Regular Rectilinear Grids. *Opt. Express* **2012**, *20*, 1247–1252.
- Piller, N.; Martin, O. J. Increasing the Performance of the Coupled-Dipole Approximation: A Spectral Approach. *IEEE Trans. Antennas Propag.* **1998**, *46*, 1126–1137.
- Sleijpen, G. L.; van der Vorst, H. A. Reliable Updated Residuals in Hybrid Bi-CG Methods. *Computing* **1996**, *56*, 141–163.
- Rakić, A. D. Algorithm for the Determination of Intrinsic Optical Constants of Metal Films: Application to Aluminum. *Appl. Opt.* **1995**, *34*, 4755–4767.
- Knight, M. W.; King, N. S.; Liu, L.; Everitt, H. O.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Aluminum for Plasmonics. *ACS Nano* **2014**, *8*, 834–840.
- Palik, E. *Handbook of Optical Constants of Solids II*; Academic Press handbook series; Academic Press, 1991.
- Zorić, I.; Zäch, M.; Kasemo, B.; Langhammer, C. Gold, Platinum, and Aluminum Nanodisk Plasmons: Material Independence, Subradiance, and Damping Mechanisms. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2535–2546.
- Haynes, C. L.; McFarland, A. D.; Zhao, L.; Van Duyne, R. P.; Schatz, G. C.; Gunnarsson, L.; Prikulis, J.; Kasemo, B.; Käll, M. Nanoparticle Optics: The Importance of Radiative Dipole Coupling in Two-Dimensional Nanoparticle Arrays. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7337–7342.
- Christ, A.; Tikhodeev, S.; Gippius, N.; Kuhl, J.; Giessen, H. Waveguide-Plasmon Polaritons: Strong Coupling of Photonic and Electronic Resonances in a Metallic Photonic Crystal Slab. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 183901.
- Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. In *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*; Le Ru, E. C., Etchegoin, P. G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2009; pp 121–183.
- Colas, F. J.; Cottat, M.; Gillibert, R.; Guillot, N.; Djaker, N.; Lidgi-Guigui, N.; Toury, T.; Barchiesi, D.; Toma, A.; Di Fabrizio, E.; et al. Red-Shift Effects in Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Spectral or Intensity Dependence of the Near-Field? *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 13675–13683.
- Lamy de la Chapelle, M.; Shen, H.; Guillot, N.; Frémaux, B.; Guelorget, B.; Toury, T. New Gold Nanoparticles Adhesion Process Opening the Way of Improved and Highly Sensitive Plasmonics Technologies. *Plasmonics* **2013**, *8*, 411–415.
- Shen, H.; Guillot, N.; Rouxel, J.; Lamy de la Chapelle, M.; Toury, T. Optimized Plasmonic Nanostructures for Improved Sensing Activities. *Opt. Express* **2012**, *20*, 21278–21290.
- Colas, F.; Barchiesi, D.; Kessentini, S.; Toury, T.; Lamy de la Chapelle, M. Comparison of Adhesion Layers of Gold on Silicate Glasses for SERS Detection. *J. Opt.* **2015**, *17*, 114010.
- Wang, F.; Shen, Y. R. General Properties of Local Plasmons in Metal Nanostructures. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 206806.
- Meier, M.; Wokaun, A.; Liao, P. F. Enhanced Fields on Rough Surfaces: Dipolar Interactions Among Particles of Sizes Exceeding the Rayleigh Limit. *J. Opt. Soc. Am. B* **1985**, *2*, 931–949.
- Carron, K. T.; Fluhr, W.; Meier, M.; Wokaun, A.; Lehmann, H. W. Resonances of Two-Dimensional Particle Gratings in Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Opt. Soc. Am. B* **1986**, *3*, 430–440.
- Féridj, N.; Laurent, G.; Aubard, J.; Lévi, G.; Hohenau, A.; Krenn, J. R.; Aussenegg, F. R. Grating-Induced Plasmon Mode in Gold Nanoparticle Arrays. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 221103.
- David, C.; Guillot, N.; Shen, H.; Toury, T.; Lamy de la Chapelle, M. SERS Detection of Biomolecules Using Lithographed Nanoparticles Towards a Reproducible SERS Biosensor. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 475501.
- Ross, B. M.; Lee, L. P. Comparison of Near- and Far-Field Measures for Plasmon Resonance of Metallic Nanoparticles. *Opt. Lett.* **2009**, *34*, 896–898.
- Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668–677.
- Alonso-González, P.; Albella, P.; Neubrech, F.; Huck, C.; Chen, J.; Golmar, F.; Casanova, F.; Hueso, L. E.; Pucci, A.; Aizpurua, J.; et al. Experimental Verification of the Spectral Shift between Near- and Far-Field Peak Intensities of Plasmonic Infrared Nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 203902.
- Bryant, G. W.; de Abajo, F. J. G.; Aizpurua, J. Mapping the Plasmon Resonances of Metallic Nanoantennas. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 631–636.
- Zuloaga, J.; Nordlander, P. On the Energy Shift between Near-Field and Far-Field Peak Intensities in Localized Plasmon Systems. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1280–1283.
- Kats, M. A.; Yu, N.; Genevet, P.; Gaburro, Z.; Capasso, F. Effect of Radiation Damping on the Spectral Response of Plasmonic Components. *Opt. Express* **2011**, *19*, 21748–21753.

(33) Moreno, F.; Albella, P.; Nieto-Vesperinas, M. Analysis of the Spectral Behavior of Localized Plasmon Resonances in the Near- and Far-Field Regimes. *Langmuir* **2013**, *29*, 6715–6721.

(34) Picardi, G.; Colas, F. J.; Gillibert, R.; Lamy de la Chapelle, M. Spectral Shift of the Plasmon Resonance Between the Optical Extinction and Absorption of Gold and Aluminum Nanodisks. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26025.

PLASMONIC PROPERTIES OF ALUMINIUM NANOCYLINDERS IN THE VISIBLE RANGE: SUPPLEMENTARY INFORMATIONS

Raymond Gillibert,^{†,‡} Florent Colas,[¶] Ryohei Yasukuni,[†] Gennaro Picardi,[†] and
Marc Lamy de la Chapelle^{*,†}

*Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire CSPBAT, CNRS, (UMR 7244), 74 rue
Marcel Cachin, F-93017 Bobigny, France, HORIBA Jobin Yvon S.A.S. 231 rue de Lille
59650 Villeneuve d'Ascq, France, and Laboratoire Ditection, Capteurs et Mesures, Centre
Bretagne - ZI de la Pointe du Diable - CS 10070 - 29280 Plouzané*

E-mail: marc.lamydelachapelle@univ-paris13.fr

*To whom correspondence should be addressed

[†]Université Paris 13

[‡]HORIBA Jobin Yvon S.A.S.

[¶]Ifremer

Sample ageing

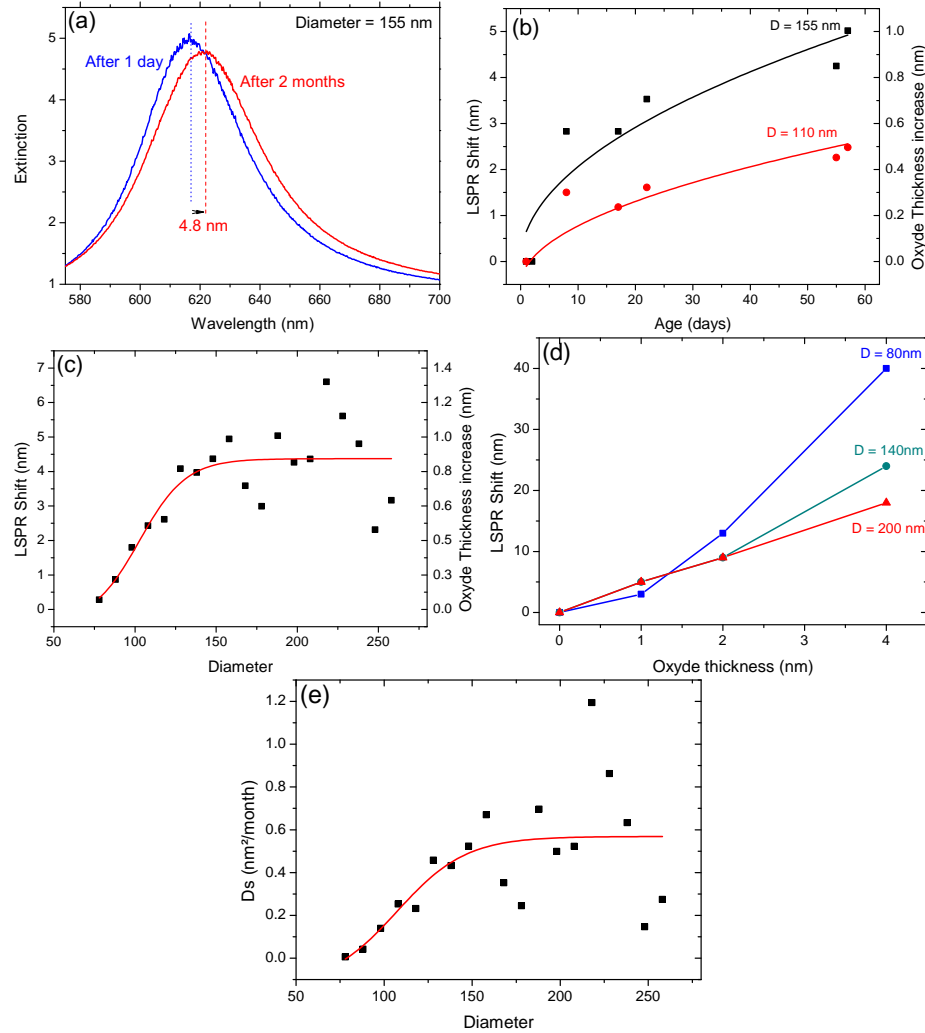


Figure S1: (a) Extinction spectra after 1 day and two months after Al deposition for diameter 155 nm. (b) LSPR Shift and corresponding calculated oxide thickness as a function of time for nanocylinders of diameters 110 nm and 155 nm, and (c) LSPR shift and corresponding calculated oxide thickness after two months for different nanocylinders diameters (d) Simulated LSPR shift as a function of oxide thickness for different nanocylinders diameters. (e) Surface diffusion coefficient (D_s) calculated from eq.1 with experimental data as a function of nanocylinders diameter.

It is known that aluminium is oxidised very quickly, but the formed oxide creates a protection layer for the aluminium against the outside air due to the diffusion of the oxygen through the oxide layer, continuously thicker in time. Thus the oxidation is expected to grow

slowly as the square root of time:

$$e(t) = \sqrt{D_s \times t} \quad (1)$$

With D_s the surfacic diffusion coefficient of oxygen through the alumina protective layer. To minimize the oxidation process, the sample was stored in a desiccated environment.

The LSPR position was recorded day after day to follow the oxidation process (figure S1). For both diameters shown on figure S1(b), we observe a fast redshift of a few nanometres in the first days followed by a slower redshift after a few weeks due to the formation of the aluminium oxide layer (dielectric layer) at the surface of the nanoparticle and to the increase of its thickness with time. The shift evolution can be fitted by a square root function which means that the LSPR shift is proportional to the alumina layer thickness as confirmed by the DDA calculation (figure S1(d)). Indeed for shift lower than 5 nm the LSPR shift is linear with the oxide thickness and nearly similar for all diameters. One can notice that for thickness higher than 5 nm, we observe some divergence between the diameters: the lower diameter, the higher shift. This can be explained by the proportion of oxide layer located at the surface of the nanoparticle relatively to its volume. When the nanocylinder diameter decreases this proportion increases and thus the influence of the oxide layer on the LSPR increases as well.

However, after two months, the final LSPR redshift is always in the range of 5 nm or lower, which implies that our LSPR shift is still linear with the thickness, but not similar for all diameter (figure S1(c)). From figure S1(d), the oxide thickness after two months is estimated for all diameters (right scale on figure S1(b)). The final thickness increases linearly for diameter between 80 and 120 nm and reaches a plateau around 1 nm for diameter higher than 120 nm as often described in the literature.¹⁻³ One can notice that the thickness is very low and corresponds to few layers of oxide molecules.

Furthermore, using the equation 1, we can determine the diffusion coefficient, D_s . One can observe a clear dependence of the coefficient with the diameter. The D_s increases linearly

for diameter between 80 nm and 150 nm and then reaches a plateau above 150 nm around $0.6 \text{ nm}^2/\text{month}$. For diameter lower than 100 nm, the D_s is lower than $0.2 \text{ nm}^2/\text{month}$ that induces a very slow diffusion of the oxygen through the alumina layer. The small diameters are thus nearly not affected by the oxidation process.

References

- (1) Langhammer, C.; Schwind, M.; Kasemo, B.; Zoric, I. Localized Surface Plasmon Resonances in Aluminum Nanodisks. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1461–1471.
- (2) Chan, G. H.; Zhao, J.; Schatz, G. C.; Duyne, R. P. V. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Aluminum Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13958–13963.
- (3) Knight, M. W.; King, N. S.; Liu, L.; Everitt, H. O.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Aluminum for Plasmonics. *ACS Nano* **2013**, *8*, 834–840.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés optiques en champ proche et champ lointain de NC isolés et organisés en matrice carrée. Le couplage des NC *via* leur champ proche ou leur champ lointain modifie leurs propriétés optiques. Nous nous sommes focalisés sur le cas de NP faiblement couplées par leur champ proche. Les distances interparticule les plus petites étaient de 60 nm.

Deux paramètres ont été étudiés : la période du réseau et le diamètre des NC. En conclusion, la période du réseau permet d'ajuster de manière significative la largeur à mi-hauteur du mode plasmon. Celle-ci est minimale lorsque des modes hybrides photonique/plasmonique apparaissent. Il s'ensuit une plus forte exaltation. Toutefois, celle-ci a lieu sur des bandes spectrales très étroites. L'exaltation de la longueur d'onde d'excitation concomitante à celle de la longueur d'onde Raman ne peut alors être réalisée que pour des décalages Raman faibles. La comparaison des différents régimes plasmonique et hybride photonique/plasmonique montre que le premier est plus favorable que le second lorsqu'il s'agit de réaliser des capteurs large bande, ce qui est le cas de l'analyse d'échantillons environnementaux. C'est donc la configuration que nous avons retenue : des matrices de NC dont la distance interparticule est fixée à 200 nm, la hauteur et le diamètre sont ajustés de manière à ce que leur bande d'extinction couvre le domaine visible. L'optimal est atteint pour une résonance vers 700 nm.

Nous avons abordé le travail de l'optimisation des capteurs SERS à travers une comparaison rigoureuse des propriétés champ proche/champ lointain. Différents travaux ont montré que l'optimum d'exaltation SERS était obtenu lorsque la bande d'extinction était à mi-chemin entre les longueurs d'onde du laser et de la bande Raman [11, 12]. Toutefois, Guillot et collaborateurs [13] ont montré que cette règle n'était plus vraie lorsque l'extinction se rapprochait du proche IR. Alors, l'optimum est une bande d'extinction décalée vers les plus petites longueurs d'onde. Nous avons alors examiné l'hypothèse d'un décalage spectral entre le champ proche et le champ lointain. Celui-ci existe bien mais il reste faible (inférieur à 20 nm). Notre explication repose sur l'intensité des bandes plasmons qui est maximale vers 700 nm.

Par la suite, nous avons abordé l'effet de la couche d'accroche sur l'exaltation SERS. Nous avons comparé six matériaux : Cr, Ti, TiO₂, Cr₂O₃, ITO et MPTMS. Notre étude nous a permis de conclure que la couche d'accroche doit être la moins absorbante et avoir l'indice de réfraction le plus proche du substrat.

Pour finir, devant l'intérêt croissant vis-à-vis de l'aluminium pour la plasmonique, nous avons comparé ce matériau à l'or. Des substrats SERS en aluminium, dont les hauteurs et diamètres ont été adaptés pour résonner sur le domaine visible ont été étudiés. Leur propriétés en champ proche et champ lointain ont été calculées. Sur le domaine 650-900 nm, l'exaltation du champ électrique est au moins un ordre de grandeur inférieure à celle obtenue dans le cas de l'or du fait des propriétés intrinsèques du matériau présentant des transitions inter-bande dans ce domaine spectral. En conclusion, l'aluminium ne permet pas d'atteindre une exaltation SERS aussi élevée que l'or sur la bande spectrale 650-900 nm.

En conclusion, la géométrie optimale est une matrice de nanocylindres d'or résonant vers 700 nm déposés sur une couche d'ITO ou de MPTMS.

Chapitre 3

Effet thermique

Comme précisé au chapitre 1, les effets thermiques et plasmoniques sont liés (Eq. 1.29). En effet, du fait de l'oscillation des électrons de conduction du métal, les métaux chauffent par effet Joule lors de l'excitation des plasmons de surface. Ce phénomène est connu depuis longtemps par les expérimentateurs qui doivent ajuster avec précaution la puissance lumineuse incidente sur les substrats SERS sous peine de dégrader les échantillons à analyser et d'assister à l'apparition des bandes de vibration du carbone amorphe.

La *thermo-plasmonique* est un domaine consacré à l'étude et l'utilisation de production de chaleur par des structures plasmoniques. Elle connaît un intérêt croissant ces dernières années. Les NP métalliques sont de véritables nanosources de chaleur contrôlables par illumination [78]. En nanomédecine, elles permettent de chauffer localement et spécifiquement les tissus ciblés [79]. En microfluidique, elles induisent des mouvements d'advection et déplacent des micro-objets [80]. Elles sont mises à profit dans les cellules solaires [81].

3.1 Calcul de température

Le rendement quantique des métaux étant faible, nous pouvons considérer que la totalité de l'énergie absorbée par les NP sera convertie en chaleur. Ainsi, le flux de chaleur produit par la nanoparticule (\mathcal{Q}) éclairée par un faisceau d'éclairement \mathcal{E} est donné par la relation :

$$\mathcal{Q} = \sigma_{abs}\mathcal{E} \quad (3.1)$$

La chaleur induit une augmentation de la température de la nanoparticule (ΔT_{NP}) qui chauffe localement le milieu environnant. Les métaux ayant une grande conductivité thermique¹, la température de la NP est attendue homogène lorsque son rapport d'aspect n'est pas trop petit. Baffou et collaborateurs [82] ont étudié le cas de nano-bâtonnets de rapport d'aspect variable illuminés à une extrémité. Ils ont alors montré numériquement que la température restait homogène à 90% pour un rapport d'aspect inférieur à 0,1. Au regard des géométries que nous avons étudiées, nous considérerons que la température est homogène dans la nanoparticule. Dans le cas d'une NP isolée, seule l'élévation de température due à sa propre absorption est à prendre en compte. Loin de la NP, celle-ci est équivalente à une source ponctuelle. La diffusion de chaleur ne dépendra que de la puissance qu'elle absorbe. Le calcul de l'augmentation de température de la NP doit de tenir compte de la forme de la NP [82]. Pour cela, Baffou et collaborateur ont proposé de définir une capacité thermique (C_{Th}) à partir de la puissance lumineuse absorbée (P_{abs}) [82] par :

$$C_{Th} = \frac{P_{abs}}{\Delta T_{NP}} \quad (3.2)$$

1. A titre de comparaison, les conductivités thermiques de l'or et de l'aluminium sont respectivement d'environ 300 W/m/K et 200 W/m/K tandis que celle de l'eau est de 0,6.

Dans le cas d'une sphère, celle-ci est alors proportionnelle à la conductivité thermique du matériau (ρ) et à son rayon (a) : $C_{Th} = 4\pi a\rho$. Dans le cas d'autres formes, la capacité thermique est alors définie à partir de son rayon effectif² (a_{eff}) et d'un coefficient c_t tel que :

$$C_{Th} = 4\pi c_t a_{eff} \rho \quad (3.3)$$

Le coefficient c_t dépend de la forme de la NP et de son rapport d'aspect [82]. Dans le cadre de notre travail sur les NC, dont le rapport d'aspect varie de 0,5 à 0,1, c_t varie de 1,05 à 1,25 environ.

Dans le cas d'un réseau de NP, chacune produit de la chaleur qui est transférée aux NP alentour. S'ajoute donc une contribution collective induisant un échauffement (ΔT_{NP}^{coll}). Cet effet a été discuté pour la première fois par Gogorov *et al* [83]. Quelques années plus tard, Richardson *et al* [84] ont démontré que la distribution de température dans une solution colloïdale d'or pouvait être localisée autour de chaque NP ou uniforme dans tout le volume de la solution, en fonction de la concentration de NP. La contribution collective doit donc être prise en compte pour une description précise de l'effet thermo-plasmonique.

En 2013, Baffou *et al* [85] ont proposé de calculer ΔT_{NP}^{coll} à partir de la relation suivante :

$$\Delta T_{NP}^{coll} = \frac{G}{\rho} \sigma_{abs} \mathcal{E} \quad (3.4)$$

où G est un paramètre géométrique dépendant de l'arrangement des NP et du faisceau. Ainsi, l'augmentation de la température des NP éclairées par un faisceau lumineux est donnée par :

$$\Delta T = \frac{\sigma_{abs}}{\rho} \mathcal{E} \left(\frac{1}{4\pi a_{eff} c_t} + G \right) \quad (3.5)$$

3.1.1 Effet de l'illumination

Faisceau circulaire

Etudions rapidement le cas d'un faisceau circulaire de diamètre D , éclairant un réseau carré de NP de période P . Baffou *et al* ont calculé le coefficient G s'appliquant à une NP d'un réseau carré infini, situé au centre d'un faisceau circulaire. Ils trouvent :

$$G = \frac{1}{4P^2} \left(D - \frac{2}{\sqrt{\pi}} P \right) \quad (3.6)$$

Le nombre de NP éclairées est égal à $N = \pi D^2 / 4P^2$. G peut donc se réécrire :

$$G = \frac{N}{\pi D} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{N}} \right) \quad (3.7)$$

L'échauffement collectif dépend donc du nombre de NP éclairées et du diamètre du faisceau. Dans le cas de NC dont le diamètre varie de 100 nm à 200 nm et séparés d'une distance inter-particule de 200 nm, la période varie de 100 nm à 400 nm. G va donc dépendre du diamètre des NC. La figure 3.1 montre les facteurs géométriques correspondant à l'auto-échauffement et à la production de chaleur collective, pour trois faisceaux de diamètre 1, 5 et 10 μm . D'une part, l'échauffement dû au transfert de chaleur collectif est toujours la contribution prédominante. D'autre part, à éclairage constant, le transfert de chaleur collectif augmente avec le diamètre du faisceau. Il y a plus de nanosources de chaleur et donc plus de chaleur transférée.

2. Le rayon effectif d'un objet est défini comme le rayon d'une sphère de même volume.

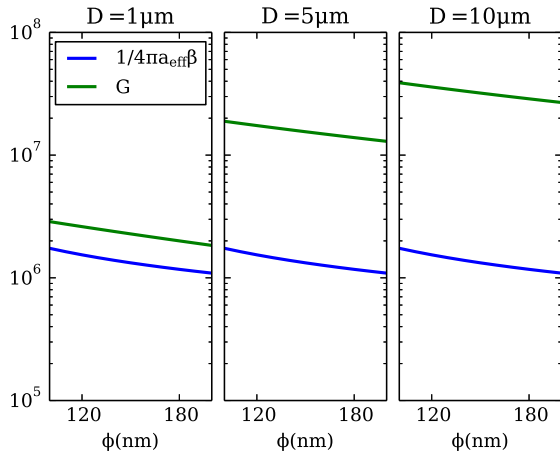


FIGURE 3.1 – Facteur géométrique dans le cas d’une illumination circulaire

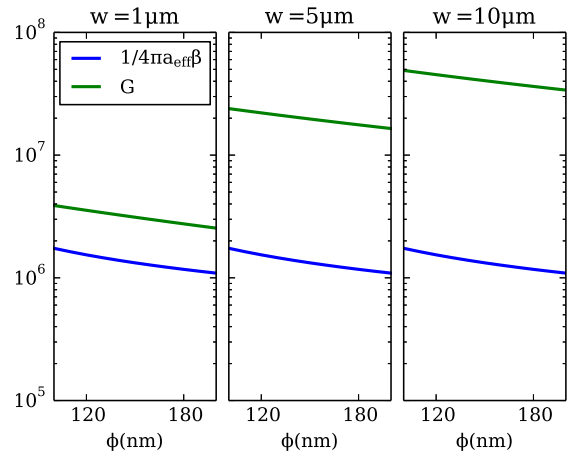


FIGURE 3.2 – Facteur géométrique dans le cas d’une illumination gaussienne

La puissance et l’éclairement d’un faisceau circulaire d’éclairement constant sont reliés par la relation : $\mathcal{E} = 4P/\pi D^2$. Ainsi, à puissance constante, d’après l’équation 3.6, la diminution du diamètre du faisceau induit une augmentation de la température.

Faisceaux gaussiens

Dans le cas d’un faisceau gaussien de puissance incidente \mathcal{P}_{inc} , l’éclairement dans le plan est donnée par :

$$\mathcal{E}(r) = \frac{2\mathcal{P}_{inc}}{\pi w^2} e^{-\frac{2r^2}{w^2}} \quad (3.8)$$

où w est le *waist* du faisceau dans le plan considéré. L’élévation de température de la NP au centre du faisceau, alors soumise à un éclairement $\mathcal{E}(0)$, induite par l’échauffement collectif est alors calculée à partir du facteur G donné par [85] :

$$G = \frac{\sqrt{2\pi}w}{8P^2} \left(1 - \frac{2\sqrt{2}P}{\pi w} \right) \quad (3.9)$$

Les facteurs géométriques sont tracés sur la figure 3.2 dans le cas d’un faisceau gaussien de waist égal à 1, 5 et 10 μm . Comme dans le cas de l’illumination circulaire, l’échauffement induit pas le transfert thermique collectif est prédominant sur l’auto-échauffement et augmente avec le waist du faisceau. Il est à noter des facteurs G dans le cas circulaire et gaussien du même ordre de grandeur.

L’éclairement du NC central et la puissance incidente sont reliés par la relation $\mathcal{E} = 2\mathcal{P}_{inc}/\pi w^2$. Ainsi, à puissance constante, l’éclairement augmente lorsque le waist du faisceau diminue. Il s’ensuit une augmentation de la température (équation 3.9 et 3.5). C’est le cas pratique de NP éclairées par un faisceau laser *via* un objectif de microscope. Lorsque l’ouverture numérique de l’objectif augmente, le waist diminue et l’échauffement local qui s’ensuit augmente.

Une des conséquences pratiques est que lorsque l’ouverture numérique de l’objectif illuminant le substrat SERS augmente, la température croit localement.

L’effet de la période du réseau sur la température n’est pas aisé à aborder. D’une part, celle-ci change le nombre de NP éclairées. D’autre part, comme nous l’avons vu au chapitre 2, la période modifie fortement la section efficace d’absorption. La dépendance de Δ_{NP}^{coll} à la période du réseau se fera essentiellement à travers le terme σ_{abs} .

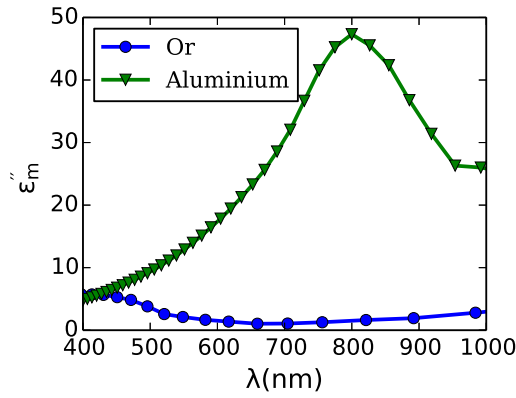


FIGURE 3.3 – Partie imaginaire de la permittivité relative de l’or et de l’aluminium

3.2 Influence du matériau

L’effet du matériau sur l’élévation de température est pris en compte *via* la section efficace d’absorption. Celle-ci se calcule à partir du champ électrique dans le volume (V) de la nanoparticule :

$$\sigma_{abs} = \frac{1}{\lambda} \int_V \text{Im}(\epsilon_m(\lambda, \vec{r})) |\vec{E}(\vec{r})|^2 d\vec{r} \quad (3.10)$$

Ainsi, la section efficace d’absorption dépend de la forme, de la taille et de l’arrangement des NP ainsi que de la partie imaginaire de la permittivité relative du matériau. En comparant les permittivités relatives de l’or et de l’aluminium (3.3), les comportements attendus sont très différents. L’or absorbe peu au-delà de 500 nm tandis que l’aluminium absorbe fortement entre 500 et 1000 nm. L’aluminium est donc *a priori* plus favorable que l’or comme source de chaleur sur le domaine visible. Cependant, comme nous l’avons vu à la section 2.3.4 le champ proche généré par les NP d’aluminium est un ordre de grandeur plus faible que celui de l’or. Il convient donc de comparer le comportement de ces deux métaux pour la génération de chaleur.

Pour cela des NP d’or et d’aluminium résonant sur le domaine visible ont été modélisées. La distance interdipole a été fixée à 1 nm, comme recommandé par [59] lorsqu’il s’agit de calculer la section efficace d’absorption de NP d’or. En effet, le champ électrique doit alors être calculé dans la NC (équation 3.10). Celui-ci y pénètre peu comme vu à la section 1.2.2. Il est donc localisé sur quelques nanomètres en périphérie de la NP. Il est donc impératif d’utiliser un maillage fin.

3.2.1 Cas de l’or

Des NC d’or de 50 nm d’épaisseur, de diamètre variant de 100 à 200 nm, déposés sur un substrat d’ITO plongé dans l’eau ont été modélisés. Comme précédemment, les NC ont été considérés dans un milieu homogène dont la permittivité est égale à la moyenne de celles de l’eau et de l’ITO. Leur sections efficaces d’absorption sont tracées sur la figure 3.4. La bande d’absorption suit la résonance. Pour les diamètres compris entre 100 et 150 nm, les sections efficaces d’absorption diminuent avec la longueur d’onde de résonance. Pour les plus grands diamètres, la hauteur des bandes reste constante. Les petits diamètres, dont la section géométrique est plus petite, permettent de convertir plus efficacement la lumière en chaleur. Considérons le cas des NC d’or excités par un faisceau circulaire de diamètre 15 μm , d’éclairement constant et de puissance incidente 5 mW. Les augmentations de température induites en fonction du diamètre des NC sont tracées sur la figure 3.5 pour des longueurs d’onde incidentes de 660, 700, 740 et 785 nm. Premièrement, l’augmentation de température est maximale pour les NC résonants à une longueur d’onde proche de l’excitation. Deuxièmement, les NC résonants aux plus faibles longueurs d’onde induisent une augmentation de

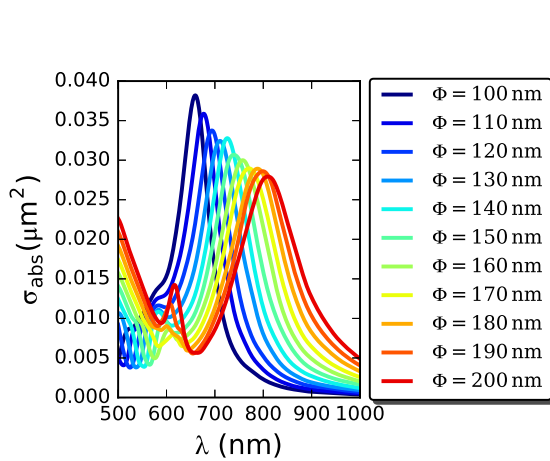


FIGURE 3.4 – Sections efficaces d'absorption des NC d'or en fonction de la longueur d'onde

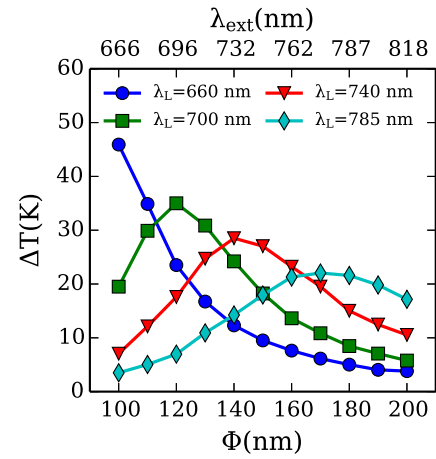


FIGURE 3.5 – Élévation de température en fonction du diamètre des NC d'aluminium pour quatre longueurs d'onde d'excitation (λ_L).

température supérieure. En effet, les NC de plus petit diamètre absorbent plus efficacement la puissance lumineuse.

Ainsi, avec une puissance incidente de 5 mW sur une zone de 15 μm de diamètre, il est possible d'induire une élévation de température locale de 47 K pour des NC de 100 nm de diamètre. En diminuant le diamètre de la zone illuminée jusqu'à 10 μm , nous induisons une élévation de température allant jusqu'à 70 K.

Lors des analyses SERS, les objectifs couramment utilisés ont des ouvertures numériques de l'ordre de 0,9. Ainsi, en estimant la zone éclairée par leur limite de diffraction, le diamètre de la zone illuminée est inférieur à 1 μm . Il s'en suit une élévation de température pouvant aisément dépasser les 100 K. A titre d'exemple, si nous considérons un faisceau à la longueur d'onde de 633 nm, d'une puissance incidente de 1 mW sur une zone d'analyse de diamètre 1 μm , les NC de 110 nm de diamètre atteignent des températures de 473 K dans l'eau.

Le modèle que nous avons utilisé jusqu'à présent ne tient compte que du transfert thermique par diffusion de chaleur. Lorsque la température devient trop élevée, d'autres phénomènes interviennent. Des mouvements d'advection se mettent en place [86], impliquant une diminution de la température locale. En milieu aqueux, l'eau se vaporise et des bulles de gaz se forment. Le modèle que nous utilisons pour calculer la température de la NP est donc limité au plus à la température de vaporisation de l'eau. Comme nous le verrons, dans le cas de bulles d'un diamètre de quelques centaines de nanomètres, la température peut-être supérieure à 373 K.

3.2.2 Cas de l'aluminium

Les échantillons considérés sont des NC déposés sur un substrat d'ITO. Leur diamètre varie de 100 à 300 nm et leur hauteur est de 30 nm. Pour modéliser ces NP, nous avons considéré un milieu effectif composé d'un mélange d'eau et d'ITO. La couche d'oxyde d'aluminium a été négligée.

Les sections efficaces d'absorption sont montrées sur la figure 3.6. Contrairement à l'or, l'intensité des bandes d'absorption augmente lorsqu'elles se décalent vers les hautes longueurs d'onde. Cette évolution suit celle de la partie imaginaire de la permittivité relative (figure 3.3). La section efficace du NC de 240 nm de diamètre résonant vers 800 nm est 2,3 fois supérieure à celle des NC d'or de 200 nm de diamètre résonants à la même longueur d'onde. En outre, les bandes s'élargissent au fur et à mesure qu'elles s'approchent des transitions inter-bandes.

L'élévation de température des NC, lorsqu'ils sont éclairés par un faisceau circulaire de 15 μm

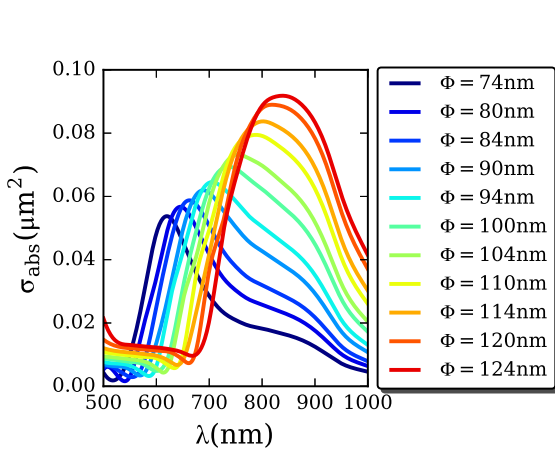


FIGURE 3.6 – Sections efficaces d’absorption des NC d’aluminium en fonction de la longueur d’onde.

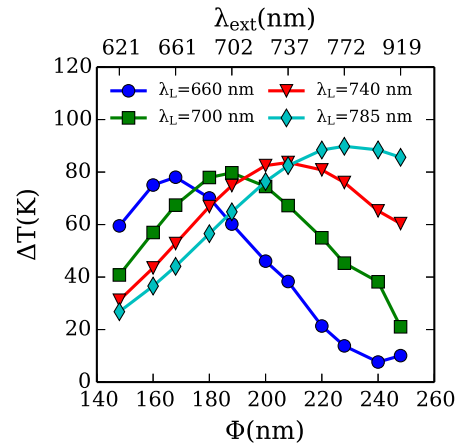


FIGURE 3.7 – Elévations de température en fonction du diamètre des NC d’aluminium pour quatre longueurs d’onde d’excitation (λ_L).

de diamètre et de 5 mW de puissance, est tracée sur la figure 3.7 dans le cas de quatre longueurs d’onde : 660, 700, 740 et 785 nm. Comme précédemment la température maximale est atteinte lorsque la bande d’absorption est proche de la longueur d’onde d’extinction. Il existe un décalage sur lequel nous reviendrons par la suite.

L’élévation de température est supérieure pour les NC de plus grand diamètre. Dans le cas du NC de 230 nm éclairé par le laser à 785 nm, elle est d’environ 90 K alors qu’elle est de 78 K pour le NC de 170 nm de diamètre excité à 660 nm. L’élévation de température est supérieure d’environ 16% alors que la section efficace d’absorption est environ deux fois plus grande. Cette différence vient du fait que le champ électrique est moins intense lorsque les NC sont excités aux longueurs d’onde des transitions inter-bandes. Ceci corrobore les résultats de la section 2.3.4.

En conclusion, dans le cas de l’aluminium, la dépendance à la longueur d’onde d’excitation est moins importante. Entre 660 nm et 785 nm, les maxima ne changent que de 16%. D’autre part, l’augmentation de température est supérieure avec l’aluminium. Il est cependant important de préciser que lors des expérimentations, les NC d’aluminium se dégradent lorsque la température augmente, contrairement à l’or.

3.3 Décalage spectral extinction/absorption

Le décalage spectral entre la section efficace d’extinction -liée au champ lointain- et d’absorption -liée au champ électrique dans la NP- a été étudié par une approche combinant mesure expérimentale et théorique. Ce travail de thèse a essentiellement porté sur la modélisation tandis que le travail expérimental a été réalisé par Gennaro Picardi, post-doctorant au laboratoire CSPBAT de l’Université Paris 13.

Pour mesurer la température autour des NP, différentes approches ont été mises en place. La plupart reposent sur l’utilisation de la microscopie couplée à des marqueurs moléculaires dont les propriétés optiques sont liées à la température. Une revue de Brites *et al* détaille les principales d’entre elles [87]. Une autre approche repose sur l’imagerie photothermale [88]. L’idée consiste à mesurer les différences de phase liées au changement de température. Alors, il est possible de déterminer quantitativement la température [89] du substrat. Dans le cadre d’une collaboration avec Guillaume Baffou du groupe Mosaic de l’Institut Fresnel-UMR 7249, nous avons pu mettre en œuvre cette technique pour confirmer les résultats numériques.

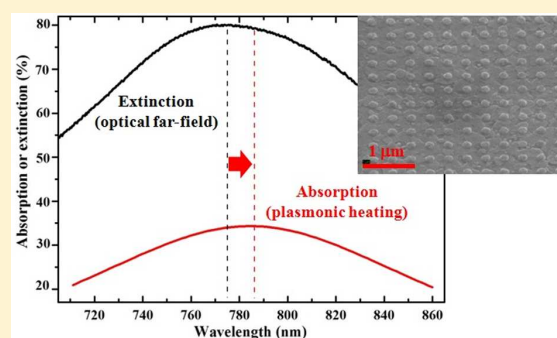
Cette étude a démontré que le décalage spectral entre extinction et absorption n'était pas uniquement dû au décalage spectral entre le champ lointain et le champ dans la NP mais également à la dépendance spectrale de la permittivité relative des métaux.

Spectral Shift of the Plasmon Resonance Between the Optical Extinction and Absorption of Gold and Aluminum Nanodisks

Gennaro Picardi,^{*,†} Florent J. Colas,[‡] Raymond Gillibert,[†] and Marc Lamy de la Chapelle[†][†]CSPBAT, UMR 7244, CNRS, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cite, 93017 Bobigny, France[‡]IFREMER, RER-RDT-LDCM, Pointe du Diable, 29280 Plouzané, France

Supporting Information

ABSTRACT: Comparing the optical properties of plasmonic nanoparticles in terms of scattering, absorption and extinction is an active and delicate issue in nano-optics. Absorption cross sections are usually difficult to be reliably measured. In this work, the absorption of gold and aluminum nanodisks was measured using quantitative wavefront sensing. We evidence a spectral shift between the retrieved absorption and the extinction maxima. Discrete dipole approximation calculations enabled us to unravel the origins of the spectral shifts, which are different depending on the material. In the case of gold nanodisks, the mismatch between extinction and absorption (~15 nm) is related to the frequency shift of the plasmonic field intensity between near-field and far-field regimes, respectively probed through the heat generated within the nanoparticles and the optical extinction. For aluminum nanodisks, displaying dipolar plasmon resonances in the wavelength range 700 to 850 nm, the spectral shift between extinction and absorption is ascribed to the presence of interband transitions located on the low energy side of the surface plasmon resonances.



1. INTRODUCTION

Noble metal nanoparticles present interesting and exploitable optical properties. When their characteristic size is smaller than the incident light wavelength, excitation of localized surface plasmon (LSP) resonance modes may take place.¹ The ensuing large local field amplification at the nanoparticle surface efficiently enhances the cross section of optical processes, as for example in SERS (surface enhanced Raman spectroscopy).^{2,3} Until recently, silver and gold were the predominant materials of choice for plasmonic and have been extensively investigated due to their favorable large negative value of ϵ_r and small ϵ_i , respectively the real and imaginary parts of the metal dielectric constant, in the visible up to the near-infrared spectral region. Currently, alternative plasmonic materials are attracting interest for optoelectronic devices (sensing devices, subwavelength waveguides, optical nanoantennas). Noncoinage metals as aluminum, nickel, magnesium, platinum and palladium, metal alloys with optimized band structure, heavily doped wide band gap semiconductors (oxides or nitrides) and even graphene have been considered as potential candidates.^{4–6} High refractive index dielectric (e.g., Si, Ge, and GaP) nanoparticles also display similar Mie resonances in the visible–near-infrared region^{7–9} while presenting lower optical losses and generating less heat at the electromagnetic hot spot(s) than the metallic plasmonic counterparts.¹⁰ On this basis, they can complement or substitute the latter in certain of

the aforementioned nanophotonics applications and for spectroscopic applications where heat is undesired.^{10,11}

Aluminum has a number of advantages for plasmonic applications:¹² it is very abundant in earth's crust and thus inexpensive, it is compatible with mainstream complementary-metal-oxide-semiconductor (CMOS) technology. Aluminum can support plasmon resonances in a large spectral window, spanning the UV to the NIR, its ϵ_r being negative already beyond 200 nm.^{13,14} Indeed, deep-UV excitation has been used in surface enhanced fluorescence and Raman studies using aluminum substrates.^{15,16} From a chemical point of view, Al differs from Au due to its pronounced tendency to form a thin native oxide layer (Al_2O_3) at ambient condition, which affects the plasmon frequencies of the embedded nanoparticles.¹⁷ The 2–3 nm thick amorphous oxide surface layer is very quickly formed (within hours after air exposure) and the process is self-limiting, the formed layer protecting from further oxidation at ambient conditions. Further, subsurface Al oxidation in oxygen atmosphere requires temperatures beyond 400 °C, involving both oxygen diffusion through the oxide layer and Al diffusion to the surface. While conferring chemical stability to the metal, the protecting oxide shell has rather a detrimental effect for enhanced local electromagnetic field applications, since target

Received: September 6, 2016

Revised: October 25, 2016

Published: October 31, 2016

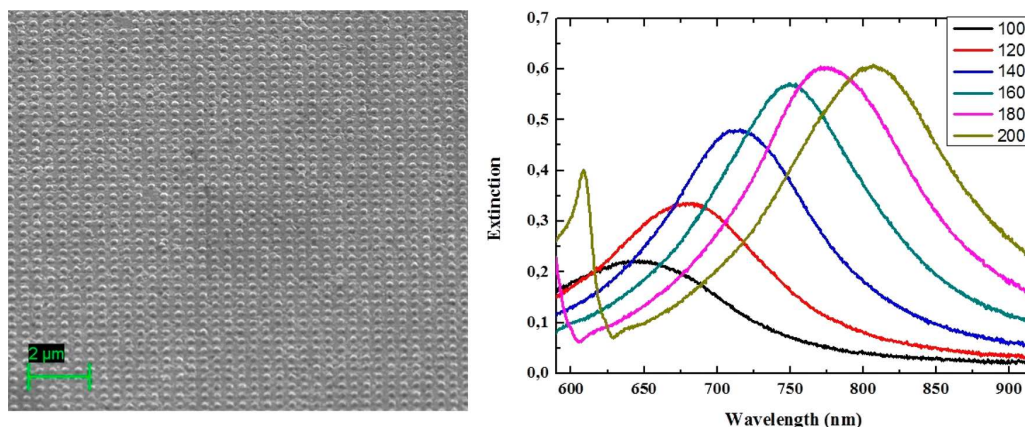


Figure 1. (Left) $15 \times 15 \mu\text{m}$ SEM image of a square array of Au nanodisks with 200 nm diameter on ITO substrate. The scale bar is $2 \mu\text{m}$. Sample is tilted by 42° . (Right) Extinction spectra in water of Au nanodisks arrays with diameters between 100 and 200 nm and a constant height of 50 nm.

molecules cannot access directly the metal–dielectric interface, where field intensity is maximum.¹⁵ Surface functionalization of the nanoparticles is also of relevance since it is often used to finely tune their chemical reactivity and biological affinity: while for Au (or Ag) functionalization is routinely achieved (for examples by means of thiol chemistry), different strategies have to be adopted in the case of Al nanoparticles to couple with the oxide layer.^{18,19}

Metal nanoparticles supporting localized surface plasmon modes may also behave as light triggerable nanosources of heat. The generated heat is distinctively related to the LSP absorption^{10,11} and results from the nonradiative decay of the LSP modes excited by the external light, first to electron–hole pairs and subsequently to crystal phonons. The light-to-heat energy conversion also involves transfer from the nanostructures to the surrounding medium.^{10,11} In the emerging thermo-plasmonic field this property is exploited for applications such as photothermal cancer therapy, nanosurgery, and drug delivery.^{20–22} Also, chemical reactions can be promoted through plasmon excitation and take selectively place at the nanoparticle surface.²³

A comparison between the thermal properties of gold and aluminum nanoparticles is motivated by their different bulk dielectric properties and in particular in the NIR region where Al presents a rather narrow absorption feature, centered at around 820 nm, which is ascribed to electronic transitions between a pair of parallel bands.^{24,25} Thus, for certain nanoparticle sizes, the Al LSP band may overlap with the mentioned interband transitions (IBT). In a study on the radiative and nonradiative damping mechanisms in Au and Al nanodisks, Langhammer et al.^{26,27} reported an increase of the plasmon line width (shorter lifetime) for LSP modes at ~ 800 nm, which can be associated with an enhancement of the nonradiative decay channel. Furthermore, heating can be used to directly address the particle optical absorption as separated from scattering contributions, which are both present in the extinction spectra usually employed for a preliminary characterization of plasmonic structures.

In this article, Au and Al nanodisks arrays prepared by electron beam lithography were characterized by optical extinction spectroscopy and their absolute absorption cross sections retrieved from the amount of generated heat following laser illumination at different wavelengths. Extinction and

absorption were also simulated using discrete dipole approximation calculations. The experimental and numerical methods are described in the following section. In section 3, results on gold nanodisks are presented and discussed first, and then the case of Al nanoparticles is considered, evidencing the differences between the two materials.

2. EXPERIMENTAL AND NUMERICAL METHODS

Metal nanoparticles arranged in square periodic arrays were prepared by electron beam lithography on commercial 150 nm thick indium tin oxide (ITO) coated glass slides followed by metal evaporation in a thin film evaporator. The unexposed polymer resist (poly(methyl methacrylate)) is removed by a lift-off process with acetone. Each array ($40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$) presents disks with fixed diameter, from 100 to 200 nm (Au) or to 300 nm (Al). The disk-to-disk distance, 200 nm, is kept constant for all the arrays to avoid near-field coupling (Figure 1 for Au and Figure S1 for Al). Rinsing in ethanol and ozone cleaning is used prior to the optical extinction measurements to remove organic contaminants.

Extinction spectra are recorded on an Explora microspectrometer (Horiba Scientific) using the internal white light xenon lamp for illumination and a 10X (NA = 0.25) objective for collection of the transmitted light. The extinction is evaluated according to $\text{exc}(\lambda) = -\log_{10}(I/I_0)$, with I_0 being the reference spectrum recorded on the bare substrate with no nanoparticles and I the transmitted light in the presence of the nanoparticles. All the extinction spectra presented are relative to the substrate in contact with water.

Temperature increase and generated heat density are imaged by a quantitative wavefront sensing technique named quadriwave lateral shearing interferometry (QWLSI).^{28,29} In short, the technique is based on measuring through optical phase analysis the change in the refractive index of a liquid (water or glycerol) in contact with the nanoparticles upon their illumination. A tunable laser light (wavelength range between 711 and 862 nm) illuminates the sample, generating heat upon plasmon absorption. The size of the irradiated zone can be selected with a lens and diaphragm, placed before a high NA objective (0.7). Two illumination conditions can be used: wide field or focused (diffraction limited) spot. A Köhler illumination source is used for the actual imaging in transmission mode. The distortion of the planar wavefront by the sample is captured by

a Sid4Bio wave analyzer (from Phasics SA). Two images are recorded, first without laser illumination and a second under laser illumination, providing an image of the optical path difference. From this image an inversion algorithm is used to retrieve the temperature distribution.

Numerical electromagnetic calculations to simulate the far-field extinction spectra and near-field properties of the illuminated nanoparticles were performed using the open source DDSCAT7.3 code based on the discrete dipole approximation (DDA) method.^{30,31} The nanoparticles are discretized with a periodic array of polarizable dipoles separated by a distance of 1 nm; the total electric field at a given position is the sum of the incident field and the contribution from all the other dipoles. The nanoparticles are considered in an effective medium of relative permittivity taken as the mean of that of water and of ITO (measured by ellipsometry). Aluminum optical constants are from Rakić.³² The power of heat generation inside the nanoparticles (Q) is directly proportional to the optical absorption cross-section, which itself is proportional to the electric field intensity and the imaginary part of the metal dielectric function.^{28,33}

3. RESULTS AND DISCUSSION

The nanostructured substrates were first optically characterized by extinction spectroscopy, both in air and water environments. The spectra are shown in Figure 1 (right) for six Au disk diameters with 50 nm common height. The surface plasmon resonances in water appeared red-shifted with respect to the air environment, due to the increased value of the refractive index of the medium surrounding the metallic particles. The dipolar resonance is centered at 646 nm for Au disks of 100 nm diameter and shifts to 806 nm for 200 nm diameter. For comparison, the same disks in air display the resonance at 625 and 762 nm, respectively. The disk edge to disk edge distance (200 nm for each array) allows only limited near-field plasmonic coupling between the individual structures. Interacting nanoparticles usually exhibit a shifted plasmon resonance.^{34,35} Noticeably, in the case of strong electromagnetic coupling between closely spaced particles the total amount of generated heat can be different from the sum heat generated by the two isolated particles.²⁰ We did not observe an influence of the laser light polarization (always parallel to the disks plane) on the sample heating, supporting the assumption of nearly isolated cylindrically symmetric nanoparticles.

Figure 2 shows the measured temperature increase for increasing laser irradiance when illuminating an array of Au disks with 160 nm diameter at two exciting wavelengths (740 and 862 nm), the same circular region of $\sim 12 \mu\text{m}$ radius was irradiated. A clear linear relationship exists between the incident power and the heat generated by the metal nanostructures, which is here probed by the temperature increase. For this array, the extinction maximum is near 750 nm while 862 nm is rather on the low energy tail (green curve in Figure 1); the steeper slope observed at $\lambda_{\text{exc}} = 750 \text{ nm}$ (red squares) proves that the generated heat is indeed due to the resonant excitation of the LSP mode of the nanodisks. The inset contains a third set of experimental points: the exciting wavelength is at resonance (740 nm), but the laser light was focused to a diffraction limited spot of $\sim 0.7 \mu\text{m}$ radius, extending at most over 8 disks. The slope is in this case $48 \text{ }^\circ\text{C } \mu\text{m}^2/\text{mW}$ against $2740 \text{ }^\circ\text{C } \mu\text{m}^2/\text{mW}$ for wide field irradiation. Because of thermal collective (homogenization) effects, the measured temperature is in both cases uniform across the laser irradiated region. Much

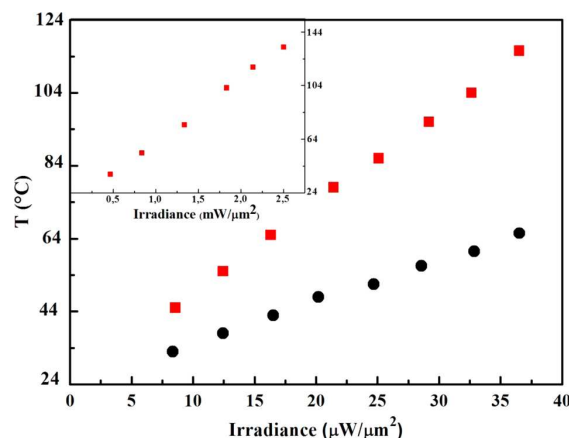


Figure 2. Temperature measured by QWLSI on an illuminated array of Au nanodisks with 160 nm diameter at increasing laser irradiance. Red squares are for $\lambda_{\text{exc}} = 740 \text{ nm}$ (resonant condition), black circles are for $\lambda_{\text{exc}} = 862 \text{ nm}$ (out of resonance); the irradiated circular area has a radius of $\sim 12 \mu\text{m}$. In the inset, the irradiated zone has only $\sim 0.7 \mu\text{m}$ radius limited by diffraction. Note that the irradiance is given in $\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ in the main graph while it is $\text{mW}/\mu\text{m}^2$ in the inset.

stronger heating (nearly 2 orders of magnitude) results when the larger area is illuminated (wide field) since thousands of structures collectively contribute to the temperature increase. A further comment can be made regarding the data shown in the inset: the employed exciting configuration is the same as in confocal SERS studies. For an incident intensity of the order of $1 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$, the nanostructures temperature may be already as high as $70 \text{ }^\circ\text{C}$, slightly higher flux would easily lead to damaging of the chemical or biological probed species which are directly adsorbed at the metal surface to profit from the local field enhancement and the appearance of spurious spectral contributions.

Table 1 reports the absorption cross-section obtained from the thermal images for four different arrays of Au nanodisks

Table 1. Absorption Cross Section of Individual Gold ($h = 50 \text{ nm}$) and Aluminum ($h = 40 \text{ nm}$) Disks at the Indicated Exciting Wavelength

Au diameter (nm)	λ_{exc} (nm)	$\sigma_{\text{abs}} \times 10^3$ (nm^2)	Al diameter (nm)	λ_{exc} (nm)	$\sigma_{\text{abs}} \times 10^3$ (nm^2)
140	711	42.5 ± 0.1	190	724	39.2 ± 0.5
160	740	41.9 ± 0.3	200	741	48.7 ± 0.8
180	775	44.0 ± 0.2	230	765	66.2 ± 1.0
200	806	49.3 ± 0.1	250	809	81.2 ± 0.8

when exciting each one of them at their maximal extinction with same power, e.g. 808 nm was used for 200 nm disks diameter, 777 nm for 180 nm disks diameter, etc. The cross sections are given for individual structures and measured according to the method described in.³⁶

The resonant nature of the heating effect is further demonstrated by comparing the percentage of extinguished light to the percentage of absorbed light at different wavelengths. The percentage of absorption is given by the ratio between the heat power generated in the structures upon laser illumination, as evaluated from the thermal images, and the incident power (15 mW for all used wavelengths). Figure 3a shows extinction and absorption of an array of Au disks with

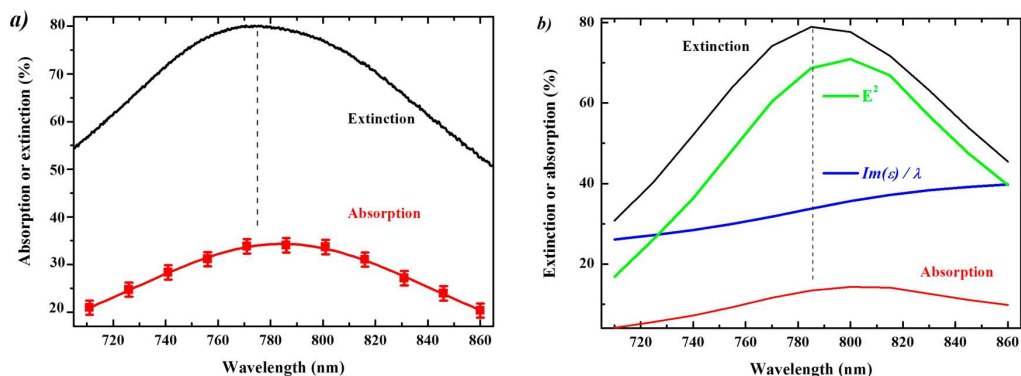


Figure 3. (a) Experimental optical absorption for an array of Au nanodisks with 180 nm diameter illuminated at different exciting wavelengths for a fixed power of 15 mW (red dots). The black curve is the (percentage) extinction measured in water on the same array. (b) Optical absorption calculated from the generated heat power density (red curve) and optical extinction (black curve). The square of the internal electric field is reported in green and the imaginary part of the Au dielectric constant divided by the wavelength in blue.

diameter of 180 nm (the corresponding temperature plot is found in the supporting material Figure S2). The extinction profile is well reproduced by the (lower) absorption, but we also notice a small shift (~ 11 nm) between the extinction maximum, located at 775 nm and the absorption maximum at 786 nm, from peak fitting. The extinction spectra of the gold arrays in water are identical before and after the interferometric measurements with no remarkable shift in the position or width of the LSP resonance. Heating up to 120 °C brings no modification to the gold nanostructures. Before discussing the origin of this shift, also with the support of numerical calculations, further observations are presented.

The optical absorption was evaluated for each array of Au nanodisks for a fixed illumination wavelength and power. This was done at two different wavelengths, 711 and 740 nm; the data are shown as red squares in Figure 4, parts a and b, upper and lower panel. Maximal absorption is for the diameter that most effectively couples with the exciting light. In the same panels, the extinction at 711 nm (or 740 nm, lower panel) is reported versus the disks diameter (black dots); the values come from the extinction spectra shown in Figure 1. We observe a mismatch between the disk diameter associated with the highest extinction and the diameter mostly absorbing. The mismatch is in the same direction as the red-shift of the absorption curve with respect to the extinction curve, shown before. According to Figure 4a, cylinders with 140 nm diameter have highest extinction at 711 nm, but for this wavelength, it is disks with diameter ~ 120 nm that mostly absorb light of this frequency. Au disks with diameter of ~ 120 nm have the extinction maximum at around 690 nm; thus to have maximum absorption it is necessary to illuminate at slightly higher wavelength (lower energy) than the extinction maximum, as was first evidenced in Figure 3a. This is confirmed when exciting at 740 nm the same nanostructures and further when using Au nanodisks of different thickness or evaporated on glass instead of ITO (data shown in Supporting Information). The disks thickness (i.e., aspect ratio) and the substrate refractive index affect the position of the surface plasmon resonance. In all these measurements, a mismatch of approximately 10–20 nm is always found.

Nanoparticles extinction is due to absorption and scattering, the extinction cross section being defined as $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca}$. The ratio between the two optical processes depends strongly on the particles size: for spherical particles according to Mie

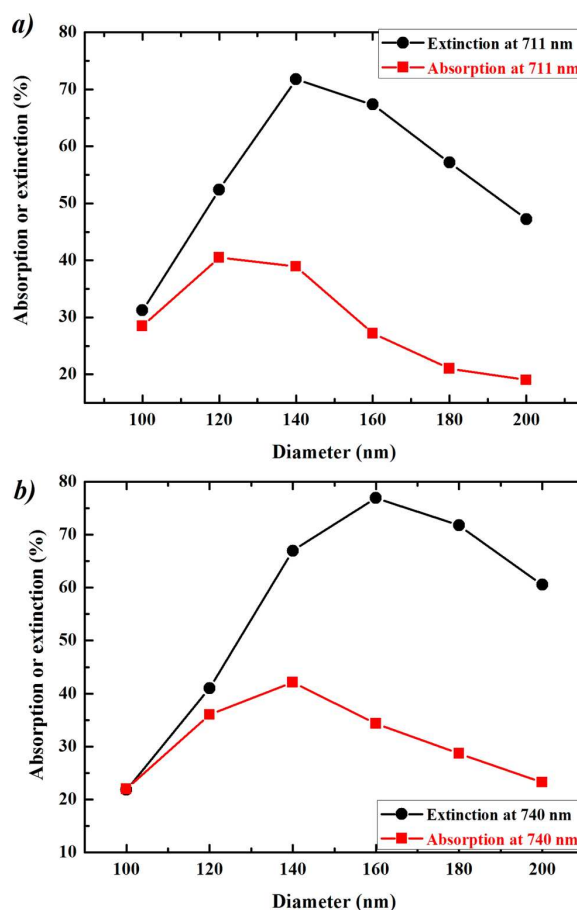


Figure 4. (a, b) Optical absorption (red squares) and extinction (black circles) as a function of Au disks diameter. Key: (a) $\lambda_{exc} = 711$ nm; (b) $\lambda_{exc} = 740$ nm.

solutions, scattering is almost negligible below 20 nm radius, but as the size increases the scattering process gains more weight with respect to the absorption, until, for radius above 100 nm, the extinction is mostly due to scattering. Regarding the wavelength position of the scattering and absorption

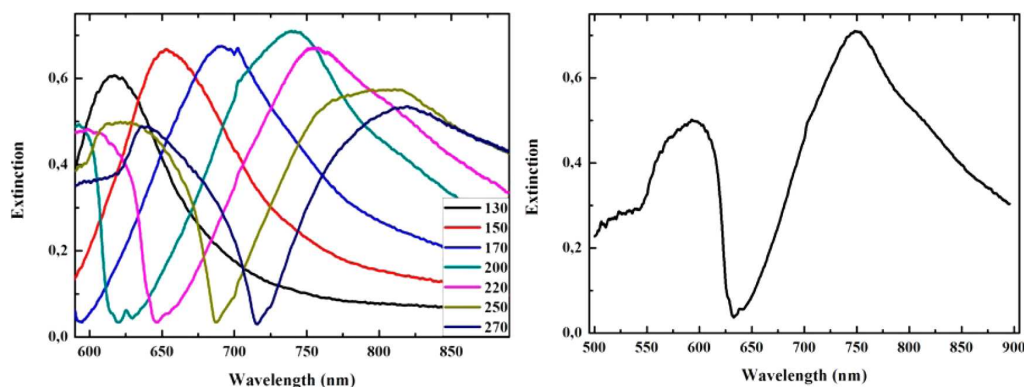


Figure 5. (Left) Extinction spectra in water of Al nanodisks arrays with diameters between 130 and 270 nm and a constant height of 40 nm. (Right) Extended range spectrum for 210 nm disks diameter.

maxima, the maximum efficiency of the scattering process red-shifts with increasing particle size considerably more than the absorption maximum. Thus, one may expect the absorption of larger spherical particles to peak at lower wavelength than the overall extinction. Experimentally, the opposite shift is observed for the studied Au nanodisks.

The extinction spectra reported here have been acquired in a typical far-field configuration: both exciting source and detecting system are placed in the far-field of the nanoparticles. On the other side, the power Q of heat generated by each nanoparticle is related to the electromagnetic field amplitude inside the particle $E(r)$ by

$$Q = \int_{NP} q(r) dr = (\omega/2)\epsilon_0 \text{Im}(\epsilon) \int_{NP} |E(r)|^2 dr = \sigma_{abs} I \quad (1)$$

with ω being the exciting angular frequency, $\text{Im}(\epsilon)$ the imaginary part of the dielectric constant, and I the incident laser irradiance, and the integral is calculated over the nanoparticle volume.^{22,37} The power density of heat generation $q(r)$ is also employed to retrieve the temperature distribution through the thermal diffusion equation.³³

Recently, Zuloaga and Nordlander³⁸ presented a physical picture indicating that the near-field spectra of plasmonics nanostructures are expected to be red-shifted compared to the far-field counterpart. This conclusion is derived from the basic equations of a damped harmonic oscillator governing the energy absorption (which peaks at the oscillator natural frequency) and the oscillation amplitude (which peaks at a shifted frequency due to damping). The damped oscillator describes the plasmon dipolar resonance and the shift increases with the damping constant. Furthermore, Moreno, Albella, and Nieto-Vesperinas³⁹ analyzed the distribution of the evanescent and propagating fields; the red-shift between near- and far-field responses is predicted to be easier to observe for “lossy” materials possessing a large value of $\text{Im}(\epsilon)$, thus negligible for silver and small for gold. Other than the material electronic properties, plasmonic losses are also due to radiative damping which is affected by the particles shape and size. Retardation effects become more relevant as the particles size increases (e.g., beyond 50 nm in diameter for spherical particles when working in the visible range), shifting the Mie resonances to lower energies⁹ and leading to more scattering, i.e., to increased radiative damping. Indeed, in a first experimental verification of the spectral shift Alonso-González et al. used gold nanorods of

few micrometers long, displaying the longitudinal resonance at $\sim 9 \mu\text{m}$. The shift between extinction and near-field intensity amounted to 200 nm!⁴⁰ Lower values are expected for gold nanostructures with resonances in the visible.⁴¹ This spectral shift can be of great consequences in plasmonics applications based on the optimization of the local field enhancement, such as optically enhanced spectroscopies.⁴²

The numerical simulations presented in Figure 3b provide further insight. The green curve reports the square of the average electric field amplitude inside the nanoparticles of 180 nm diameter, at different exciting wavelengths. The internal electric field peaks at slightly higher wavelength than the extinction maximum calculated in the far-field (black curve). The overall redshift of the optical absorption (red curve) is further amplified, to ~ 15 nm, after multiplication of the internal field by the complex part of the Au dielectric function over λ (blue curve), see eq 1. The propagating component of the field associated with the plasmon excitation that is measured in far field by the extinction spectroscopy peaks at slightly lower wavelength than the evanescent component measured in near-field by the temperature and through the absorption. The heat generated within the nanodisks is associated with the electric field amplitude inside the metal; considering the 50 nm metal thickness, one can assume the near-field component dominating inside the disks. Maximum absorption then results at the maximum near field intensity.

The extinction spectra of aluminum disks with diameters ranging between 130 and 270 nm and 40 nm thickness are presented in Figure 5. With respect to gold slightly larger diameters are required to have the dipolar plasmon resonances in the range 700–900 nm. Another marked difference (see expanded range spectrum for 210 nm disk diameter) is the presence of additional shoulders on the low wavelength side, also observed in other studies on aluminum nanostructures.^{16,17} These are higher orders of resonances, i.e. quadrupole, hexapole; they are more evident in aluminum with respect to gold due to the three times higher electron density. The conspicuous dip in extinction is due to the coupling of the LSP with the Rayleigh–Wood anomalies of the grating structure. Finally, it is possible to distinguish a shoulder at around 810 nm, growing in intensity with increasing disk diameter. This absorption is associated with the interband transitions (IBT) of bulk aluminum.^{24,25} Table 1 reports the measured absorption cross sections σ_{abs} for four different Al disk diameters, always

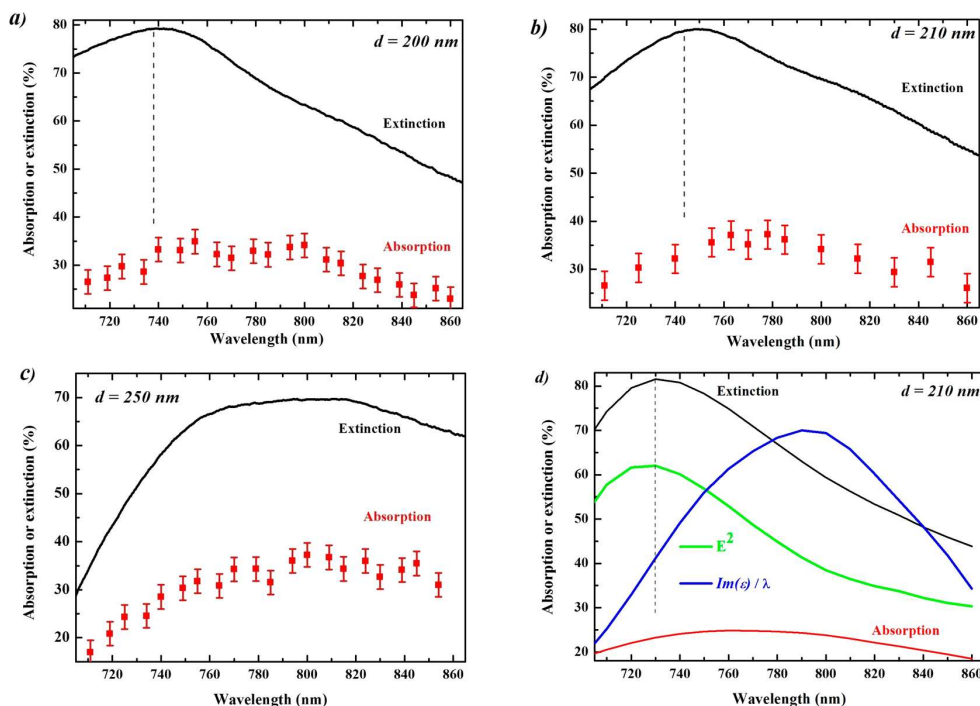


Figure 6. (a–c) Experimental optical absorption of an array of Al nanodisks with 200 nm, 210 and 250 nm diameter illuminated at different exciting wavelengths for a fixed power of 4.5 mW (red dots). The black curve is the (percentage) extinction measured in water on the same arrays. (d) Optical absorption calculated for 210 nm disks diameter from the generated heat power density (red curve) and optical extinction (black curve). The square of the internal electric field is reported in green and the imaginary part of the Al dielectric constant divided by the wavelength in blue.

illuminating at maximum extinction. For similar diameters, Au and Al have comparable absorption cross sections.

Figure 6 reports the extinction (black curve) and absorption (red squares) measured at different exciting wavelengths within the range 710 to 860 nm for three aluminum structures. The higher scattering of the absorption experimental points with respect to similar measurements for Au nanodisks is due to the lower laser power (5.0 mW) employed to minimize aluminum oxidation in water, further discussed below. Beyond the first extinction maximum, associated with the LSP (dipolar) resonance, a shoulder is present close to the Al interband transitions at around 810–820 nm. As seen in Figure 5a, the intensity of this shoulder increases with the nanodisks volume (i.e., diameter) and becomes mostly visible for d above 200 nm; photons with the corresponding energy (~ 1.5 eV) are absorbed by bulk aluminum. In the extinction spectra, the LSP signature is more evident than the weaker interband absorption, while a single, broader envelope is observed in absorption: all extinguished photons at ~ 1.5 eV correspond to the absorption process, while scattering events at the LSP resonant wavelength mostly contribute to the nanoparticle extinction.

The highest absorption for disks with $d = 210$ nm (b) results when illuminating at ~ 770 nm while in the extinction spectra the LSP band is centered at ~ 745 nm. Similarly, for Al disks with diameter of 200 nm, the redshift is $\Delta\lambda \sim 20$ nm (a). The measurements on aluminum exhibit a similar spectral shift between extinction and absorption as previously observed on gold nanostructured substrates. Still, the energy proximity of the IBT to the LSPR cannot be overlooked. Indeed, the presence of the IBT invalidates the Drude, free-electron assumption of the damped oscillator model. DDA simulations

(Figure 6d) show that the extinction (black curve) maximum is indeed at lower wavelength than the absorption (red curve) maximum. But, different to the Au case, the maximum of the squared internal electric field nearly coincides with the extinction maximum. The shifted position of the absorption (proportional to the product of E^2 and $\text{Im}(\epsilon_m)/\lambda$) has rather to be ascribed to the presence of the local maximum at around 810 nm in the imaginary part of Al dielectric constant. The IBTs (always located at the same photon energy, whatever the size of the particles) and the LSP excitation both contributes to absorption, giving a broad envelope peaking roughly at the mid frequency between the two processes. The extinction is largely dominated by the scattering which peaks close to the (pure) LSP absorption resonance.

Figure 6c reports the absorption and extinction for 250 nm Al disks diameter. Apart from a scale factor, the two curves have similar profiles and the previously reported spectral shift between extinction and absorption is not observed in this case. The LSP excitation energy of the disks now mostly overlaps with the aluminum IBTs and it is not possible to confidently separate the two light-matter interactions; extrapolation from the set of extinction spectra for smaller diameters suggest that the LSP should peak at ~ 790 nm in the far-field.

As previously done for gold, the heat generated when illuminating the Al disks (thus their absorption) was measured for different exciting wavelengths with same power (Figure 7a,b). At 711 nm (quite beyond the IBT), a maximum in temperature is reached at $d \sim 140$ nm, that is a diameter ~ 40 nm smaller than the diameter for which extinction is maximal (~ 180 nm), as was previously the case, to a smaller degree, for Au arrays (Figure 4). At this exciting wavelength, the IBTs are

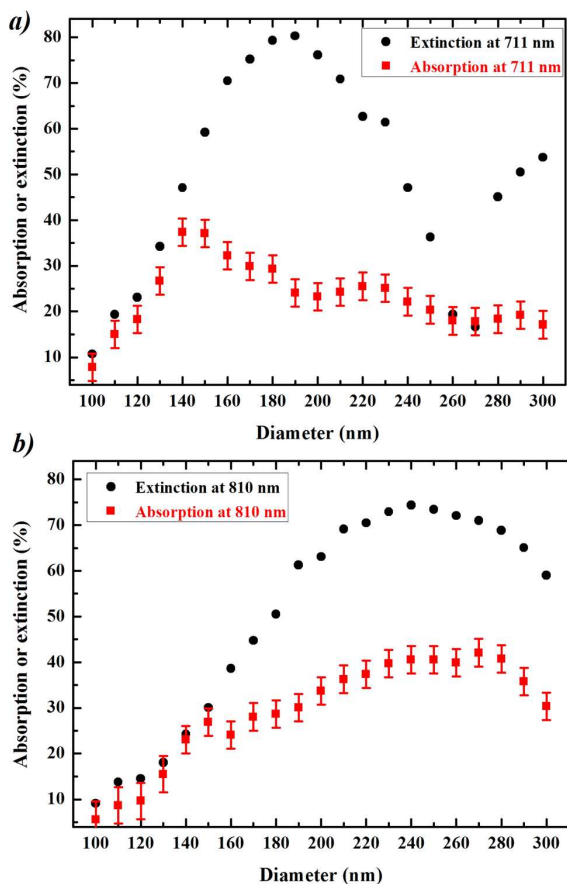


Figure 7. (a, b) Optical absorption (red squares) and extinction (black circles) as a function of Au disks diameter. (a) $\lambda_{\text{exc}} = 711$ nm, $P = 4.5$ mW. (b) $\lambda_{\text{exc}} = 810$ nm, $P = 4.5$ mW.

not involved (sufficiently separated in energy) and Al can still be considered a “free electron metal”. The mismatch between extinction and absorption maxima can still be related to the energy shift between near and far-field optical regimes of the plasmonic nanostructures.

For diameters above ~ 220 nm, the two sets of data bear no resemblance. We believe this to be mostly ascribed to diffractive anomalies and their interaction with the LSP resonances (Wood anomalies) modifying the optical response of the array of nanoparticles.^{43–49} These anomalies consist in sudden variations of the optical transmission through the periodically structured sample along specific directions. In the extinction spectra, they may appear as Fano-line shape interferences partially “cutting” out the nanoparticles extinction normally associated with the LSP resonance(s).⁴⁹ At wavelengths close to a grating mode, the plasmon surface waves (radiative) coupling with the discrete mode favor re-emission into the far-field and very high transmission (low extinction) may result. The position of the minima in the extinction spectra depends on the grating periodicity, which in our samples changes with the disks diameter. For the array with 260 nm disks diameter, an extinction minimum corresponding to the anomaly of diffraction order (1,0) is found close to 710 nm (Figure 5a) and the extinction of arrays with disks diameter between 230 and 300 nm is also affected, to different extents, by the same

anomaly. Accordingly, the extinction spectra do not fully depict the actual extinction of individual (or alternatively, randomly arranged^{26,48}) particles. The absorption of each, individual nanoparticle in the near-field, is not similarly affected by these grating anomalies, which involve the radiative, far-field coupling between particles, i.e., the interference of multiply scattered light. Absorption at 711 nm for Al disks with diameter beyond 220 nm is likely associated with the excitation of higher LSP resonances.

Similar measurements were performed also with 810 nm excitation, that is, at the IBT central position (Figure 7b). Both curves display a maximum at ~ 250 nm. With respect to the previous figure (Figure 7a), in which extinction and absorption peaked at different values, the behavior at 810 nm excitation is more comparable to what reported in Figure 6c, where LSP and IBT to a large extent overlap. The far-field to near-field mismatch, predicted by the damped oscillator model, can be observed only without interfering from the IBTs.

Finally, we comment on the issue of aluminum oxidation.²⁶ The LSP red-shift due to the presence of the passivating layer is calculated to be 4 to 5 nm per nm of oxide thickness for triangular nanoparticle of 90 nm width¹³ or nanodisks of 50 nm diameter,¹⁷ starting from a completely oxide-free metal surface. In their calculations, Langhammer et al.²⁶ pointed out at a decrease of the oxide shell effect on the LSP resonance with increasing nanodisks size. Our nanodisks samples with diameters between 150 and 300 nm display a ~ 4 nm shift between 1 day from evaporation (initial layer already formed) and 2 months in sealed boxes.^{50,51} In the water environment and under laser illumination, we observed a modification of the Al nanostructures when the measured temperature was already above 60 °C, first suggested by a deviation in the linear relationship between incident laser power and temperature increase (e.g., Figure S4). Temperatures beyond 400 °C are required for the further Al oxidation in air, but much lower temperatures may be sufficient in water. Micron sized Al particles are indeed strongly oxidized in boiling water above 230 °C,⁵² while Ivanov et al. reported almost full oxidation of Al nanoparticles (of 140 nm average size) after 20 min in water at 70 °C.⁵³ Figure S5 reports the extinction spectra for 210 and 250 nm disk diameters acquired before and after the temperature/absorption measurements performed with laser power never exceeding 6 mW. There is a decrease in the optical extinction and a shift of the LSP peak position of at most 10 nm, indicating that some further oxidation of the Al nanodisks took place during the local heating in water. After exposure to higher power (15 mW for tens of seconds near resonant wavelength), extinction is very low and almost spectrally featureless, apart from the still recognizable Wood anomaly, hinting at the presence of the persisting grating structure (Figure S6).

4. CONCLUSIONS

The optical extinction of Au and Al nanodisks arrays were compared to the amount of heat generated within the nanoparticles due to the excitation of LSP modes upon scanning the illumination wavelength in the NIR range. The LSP resonance can be clearly recognized in the absorption curves retrieved from the power absorbed at different wavelengths, but its peak position slightly differs in energy with respect to the peak position observed in the extinction spectra. This was corroborated by numerical calculations, showing that for gold nanodisks the resonance of the maximum

electric field intensity inside the nanostructures is indeed red-shifted from the far-field optical extinction maximum. This effect results from the energy shift of the plasmonic field intensity when moving from the far to the near-field regime.

In aluminum nanodisks, the proximity of the LSP resonance to the IBT bands has a tendency to smear out the far-field to near-field spectral mismatch, essentially by shortening the plasmon lifetime. The energy shift between absorption and extinction spectra can still be present also for Al disks, but has a different origin, as shown by the numerical analysis: it has to be rather ascribed to the convolution of the internal field with the imaginary part of the dielectric function which for Al (and markedly different from Au) peaks near 810 nm.

■ ASSOCIATED CONTENT

● Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09000.

SEM images of a square array of Al nanodisks with 130 and 300 nm diameter (Figure S1), measured temperature on an illuminated array of Au nanodisks with 180 nm diameter (Figure S2), measured temperature and optical extinction as a function of disks diameter for two different Au disks thickness (Figure S3), temperature increase versus laser power for Al nanodisks with 250 nm (Figure S4), and extinction spectra in water of Al nanodisks (210 and 250 nm, $h = 40$ nm) recorded prior to and after the temperature measurements (Figures S5 and S6). (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*(G.P.) E-mail: gennaro.picardi@univ-paris13.fr. Telephone: +33(0) 48388585.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank Guillaume Baffou for offering us the opportunity to use his optical setup to conduct the thermal measurements. Jacqueline Tran and Johan Grand are gratefully acknowledged for the acquisition of the SEM pictures. This work has been partially funded by the French ANR Project PIRANEX (ANR-12-NANO-0016)

■ REFERENCES

- (1) Maier, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*; Springer: New York, 2007; p xxiv, 223 p.
- (2) Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: And Related Plasmonic Effects*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, Boston, MA, 2009.
- (3) Guillot, N.; de la Chapelle, M. L. The Electromagnetic Effect in Surface Enhanced Raman Scattering: Enhancement Optimization Using Precisely Controlled Nanostructures. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2012**, *113*, 2321–2333.
- (4) Naik, G. V.; Schroeder, J. L.; Ni, X.; Kildishev, A. V.; Sands, T. D.; Boltasseva, A. Titanium Nitride as a Plasmonic Material for Visible and near-Infrared Wavelengths. *Opt. Mater. Express* **2012**, *2*, 478–489.
- (5) West, P. R.; Ishii, S.; Naik, G. V.; Emani, N. K.; Shalae, V. M.; Boltasseva, A. Searching for Better Plasmonic Materials. *Laser Photon. Rev.* **2010**, *4*, 795–808.
- (6) Lalis, A.; Tessier, G.; Plain, J.; Baffou, G. Quantifying the Efficiency of Plasmonic Materials for near-Field Enhancement and Photothermal Conversion. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25518–25528.
- (7) Albella, P.; Poyli, M. A.; Schmidt, M. K.; Maier, S. A.; Moreno, F.; Sáenz, J. J.; Aizpurua, J. Low-Loss Electric and Magnetic Field-Enhanced Spectroscopy with Subwavelength Silicon Dimers. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 13573–13584.
- (8) Albella, P.; Shibamura, T.; Maier, S. A. Switchable Directional Scattering of Electromagnetic Radiation with Subwavelength Asymmetric Silicon Dimers. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 18322.
- (9) Ndong, G.; Picardi, G.; Chaigneau, M.; Ossikovski, R. Retardation Assisted Enhanced Raman Scattering from Silicon Nanostripes in the Visible Range. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 035705.
- (10) Caldarola, M.; Albella, P.; Cortés, E.; Rahmani, M.; Roschuk, T.; Grinblat, G.; Oulton, R. F.; Bragas, A. V.; Maier, S. A. Non-Plasmonic Nanoantennas for Surface Enhanced Spectroscopies with Ultra-Low Heat Conversion. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7915.
- (11) Albella, P.; Alcaraz de la Osa, R.; Moreno, F.; Maier, S. A. Electric and Magnetic Field Enhancement with Ultralow Heat Radiation Dielectric Nanoantennas: Considerations for Surface-Enhanced Spectroscopies. *ACS Photonics* **2014**, *1*, 524–529.
- (12) Li, W.; Ren, K.; Zhou, J. Aluminum-Based Localized Surface Plasmon Resonance for Biosensing. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2016**, *80*, 486–494.
- (13) Chan, G. H.; Zhao, J.; Schatz, G. C.; Duyn, R. P. V. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Aluminum Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13958–13963.
- (14) Ross, M. B.; Schatz, G. C. Radiative Effects in Plasmonic Aluminum and Silver Nanospheres and Nanorods. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2015**, *48*, 184004.
- (15) Jha, S. K.; Ahmed, Z.; Agio, M.; Ekinici, Y.; Löffler, J. F. Deep-Uv Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering of Adenine on Aluminum Nanoparticle Arrays. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1966–1969.
- (16) Chowdhury, M. H.; Ray, K.; Gray, S. K.; Pond, J.; Lakowicz, J. R. Aluminum Nanoparticles as Substrates for Metal-Enhanced Fluorescence in the Ultraviolet for the Label-Free Detection of Biomolecules. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 1397–1403.
- (17) Knight, M. W.; King, N. S.; Liu, L.; Everitt, H. O.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Aluminum for Plasmonics. *ACS Nano* **2014**, *8*, 834–840.
- (18) Atmane, Y. A.; Sicard, L.; Lamouri, A.; Pinson, J.; Sicard, M.; Masson, C.; Nowak, S.; Decorse, P.; Piquemal, J. Y.; Galtayries, A.; et al. Functionalization of Aluminum Nanoparticles Using a Combination of Aryl Diazonium Salt Chemistry and Iniferter Method. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26000–26006.
- (19) Kappagantula, K. S.; Farley, C.; Pantoya, M. L.; Horn, J. Tuning Energetic Material Reactivity Using Surface Functionalization of Aluminum Fuels. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24469–24475.
- (20) Govorov, A. O.; Richardson, H. H. Generating Heat with Metal Nanoparticles. *Nano Today* **2007**, *2*, 30–38.
- (21) Chen, X.; Chen, Y.; Yan, M.; Qiu, M. Nanosecond Photothermal Effects in Plasmonic Nanostructures. *ACS Nano* **2012**, *6*, 2550–2557.
- (22) Baffou, G.; Quidant, R. Thermo-Plasmonics: Using Metallic Nanostructures as Nano-Sources of Heat. *Laser Photon. Rev.* **2013**, *7*, 171–187.
- (23) Chen, X.-J.; Cabello, G.; Wu, D.-Y.; Tian, Z.-Q. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy toward Application in Plasmonic Photocatalysis on Metal Nanostructures. *J. Photochem. Photobiol., C* **2014**, *21*, 54–80.
- (24) Lee, K.-H.; Chang, K. J. First-Principles Study of the Optical Properties and the Dielectric Response of Al. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, *49*, 2362–2367.
- (25) Ehrenreich, H.; Philipp, H. R.; Segall, B. Optical Properties of Aluminum. *Phys. Rev.* **1963**, *132*, 1918–1928.
- (26) Langhammer, C.; Schwind, M.; Kasemo, B.; Zorić, I. Localized Surface Plasmon Resonances in Aluminum Nanodisks. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1461–1471.

- (27) Zorić, I.; Zäch, M.; Kasemo, B.; Langhammer, C. Gold, Platinum, and Aluminum Nanodisk Plasmons: Material Independence, Subradiance, and Damping Mechanisms. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2535–2546.
- (28) Baffou, G.; Berto, P.; Bermúdez Ureña, E.; Quidant, R.; Monneret, S.; Polleux, J.; Rigneault, H. Photoinduced Heating of Nanoparticle Arrays. *ACS Nano* **2013**, *7*, 6478–6488.
- (29) Baffou, G.; Bon, P.; Savatier, J.; Polleux, J.; Zhu, M.; Merlin, M.; Rigneault, H.; Monneret, S. Thermal Imaging of Nanostructures by Quantitative Optical Phase Analysis. *ACS Nano* **2012**, *6*, 2452–2458.
- (30) Flatau, P. J.; Draine, B. T. Fast Near Field Calculations in the Discrete Dipole Approximation for Regular Rectilinear Grids. *Opt. Express* **2012**, *20*, 1247–1252.
- (31) Draine, B. T.; Flatau, P. J. Discrete-Dipole Approximation for Scattering Calculations. *J. Opt. Soc. Am. A* **1994**, *11*, 1491–1499.
- (32) Rakić, A. D. Algorithm for the Determination of Intrinsic Optical Constants of Metal Films: Application to Aluminum. *Appl. Opt.* **1995**, *34*, 4755–4767.
- (33) Baffou, G.; Quidant, R.; García de Abajo, F. J. Nanoscale Control of Optical Heating in Complex Plasmonic Systems. *ACS Nano* **2010**, *4*, 709–716.
- (34) Gunnarsson, L.; Rindzevicius, T.; Priklis, J.; Kasemo, B.; Käll, M.; Zou, S.; Schatz, G. C. Confined Plasmons in Nanofabricated Single Silver Particle Pairs: Experimental Observations of Strong Interparticle Interactions. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1079–1087.
- (35) Kessentini, S.; Barchiesi, D.; D'Andrea, C.; Toma, A.; Guillot, N.; Di Fabrizio, E.; Fazio, B.; Maragó, O. M.; Gucciardi, P. G.; Lamy de la Chapelle, M. Gold Dimer Nanoantenna with Slanted Gap for Tunable Lspr and Improved Sers. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3209–3219.
- (36) Berto, P.; Ureña, E. B.; Bon, P.; Quidant, R.; Rigneault, H.; Baffou, G. Quantitative Absorption Spectroscopy of Nano-Objects. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *86*, 165417.
- (37) Baffou, G.; Quidant, R.; Girard, C. Heat Generation in Plasmonic Nanostructures: Influence of Morphology. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 153109.
- (38) Zuloaga, J.; Nordlander, P. On the Energy Shift Between near-Field and Far-Field Peak Intensities in Localized Plasmon Systems. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1280–1283.
- (39) Moreno, F.; Albella, P.; Nieto-Vesperinas, M. Analysis of the Spectral Behavior of Localized Plasmon Resonances in the near- and Far-Field Regimes. *Langmuir* **2013**, *29*, 6715–6721.
- (40) Alonso-González, P.; Albella, P.; Neubrech, F.; Huck, C.; Chen, J.; Golmar, F.; Casanova, F.; Hueso, L. E.; Pucci, A.; Aizpurua, J.; et al. Experimental Verification of the Spectral Shift Between near- and Far-Field Peak Intensities of Plasmonic Infrared Nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 203902.
- (41) Colas, F. J.; Cottat, M.; Gillibert, R.; Guillot, N.; Djaker, N.; Lidgi-Guigui, N.; Toury, T.; Barchiesi, D.; Toma, A.; Di Fabrizio, E.; et al. Red-Shift Effects in Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Spectral or Intensity Dependence of the near-Field? *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 13675–13683.
- (42) D'Andrea, C.; Irrera, A.; Fazio, B.; Foti, A.; Messina, E.; Maragó, O. M.; Kessentini, S.; Artoni, P.; David, C.; Gucciardi, P. G. Red Shifted Spectral Dependence of the Sers Enhancement in a Random Array of Gold Nanoparticles Covered with a Silica Shell: Extinction Versus Scattering. *J. Opt.* **2015**, *17*, 114016.
- (43) Hessel, A.; Oliner, A. A. A New Theory of Wood's Anomalies on Optical Gratings. *Appl. Opt.* **1965**, *4*, 1275–1297.
- (44) Féliđj, N.; Laurent, G.; Aubard, J.; Lévi, G.; Hohenau, A.; Krenn, J. R.; Aussenegg, F. R. Grating-Induced Plasmon Mode in Gold Nanoparticle Arrays. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 221103.
- (45) Auguie, B.; Bendaña, X. M.; Barnes, W. L.; García de Abajo, F. J. Diffractive Arrays of Gold Nanoparticles near an Interface: Critical Role of the Substrate. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *82*, 155447.
- (46) Johansen, B.; Uhrenfeldt, C.; Larsen, A. N.; Pedersen, T. G.; Ulriksen, H. U.; Kristensen, P. K.; Jung, J.; Søndergaard, T.; Pedersen, K. Optical Transmission Through Two-Dimensional Arrays of β -Sn Nanoparticles. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84*, 113405.
- (47) Rodriguez, S. R. K.; Abass, A.; Maes, B.; Janssen, O. T. A.; Vecchi, G.; Gómez Rivas, J. Coupling Bright and Dark Plasmonic Lattice Resonances. *Phys. Rev. X* **2011**, *1*, 021019.
- (48) Uhrenfeldt, C.; Villesen, T. F.; Johansen, B.; Jung, J.; Pedersen, T. G.; Larsen, A. N. Diffractive Coupling and Plasmon-Enhanced Photocurrent Generation in Silicon. *Opt. Express* **2013**, *21*, A774–A785.
- (49) Auguie, B.; Barnes, W. L. Collective Resonances in Gold Nanoparticle Arrays. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 143902.
- (50) Coulet, M.-V.; Rufino, B.; Esposito, P.-H.; Neisius, T.; Isnard, O.; Denoyel, R. Oxidation Mechanism of Aluminum Nanopowders. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25063–25070.
- (51) Jeurgens, L. P. H.; Sloof, W. G.; Tichelaar, F. D.; Mittemeijer, E. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 1649.
- (52) Vlaskin, M. S.; Shkolnikov, E. I.; Bersh, A. V. Oxidation Kinetics of Micron-Sized Aluminum Powder in High-Temperature Boiling Water. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 6484–6495.
- (53) Ivanov, V. G.; Safronov, M. N.; Gavriljuk, O. V. Macrokinetics of Oxidation of Ultradisperse Aluminum by Water in the Liquid Phase. *Combust., Explos. Shock Waves* **2001**, *37*, 173–177.

L'étude des propriétés thermodynamiques des NC nous a également permis d'évaluer la part thermique dans les cinétiques réactionnelles. Cela a donné lieu à une publication en annexe.

Jusqu'à présent, nous avons uniquement tenu compte de transfert de chaleur par diffusion. Toutefois, lorsque l'élévation de température est suffisamment élevée d'autres phénomènes sont à prendre en compte : le liquide se vaporise générant des bulles ou des mouvements d'advection se produisent. Dans la suite, nous allons étudier ces deux phénomènes.

3.4 Température de vaporisation

Le modèle utilisé précédemment pour calculer la température du milieu environnant ne tient pas compte du changement de phase. Lorsque les NP sont plongées en milieu liquide, leur illumination induit la génération de chaleur qui peut être suffisante pour dépasser la température de vaporisation du milieu et donc produire des bulles.

La température de vaporisation dépend de la pression ambiante. Ainsi, la température de génération des bulles de diamètre inférieur au micromètre peut dépasser largement les 374 K, comme démontré par [90, 91]. La différence de pression entre deux milieux séparés par une interface est donnée par la loi de Laplace. Dans le cas d'une bulle de diamètre (Φ_b), la différence de pression (Δp) est donnée par la relation :

$$\Delta p = \frac{4\gamma}{\Phi_b} \quad (3.11)$$

où γ est la tension superficielle entre les deux milieux. Celle-ci dépend de la température. Elle est estimée par la relation $\gamma(T) = -0.2222 T + 142,2$ mN/m [90].

Ainsi, la différence de pression entre une bulle et le milieu environnant est inversement proportionnelle au diamètre de la bulle. Dans le cas d'une bulle de 400 nm de diamètre à une température 433 K la différence de pression entre l'eau liquide à l'extérieur et l'eau gazeuse à l'intérieur vaut environ $p \approx 4,7$ bars. A cette pression, la température de vaporisation peut se calculer grâce à la loi de Clausius-Clapeyron :

$$T_{vap} = \frac{1}{\frac{1}{T_0} + \frac{R}{L_{lat}} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (3.12)$$

où R est la constante des gaz parfaits et L_{lat} la chaleur latente de vaporisation égale à 40,7 kJ/mol dans le cas d'eau pure.

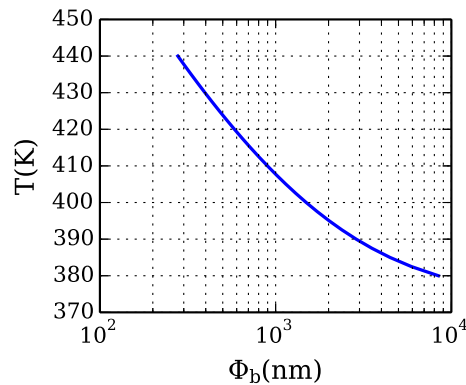


FIGURE 3.8 – Température de formation de bulles en fonction de leur diamètre.

La température de vaporisation à 5,7 bar est de 430 K, ce qui est bien supérieur au 373 K à 1 bar. Il est donc nécessaire de chauffer à au moins 430 K pour pouvoir former des bulles de

400 nm de diamètre. La courbe de la figure 3.8 représente la température minimale nécessaire à la formation des bulles en fonction de leur diamètre. Elle a été tracée en considérant que pour pouvoir former une bulle de diamètre Φ_b , il est nécessaire de porter le liquide à une température supérieure à la température de vaporisation correspondant à la pression interne de la bulle. Cette approche a été proposée par Fang *et al* [90].

La courbe de la figure 3.8 montre que la température de formation des bulles décroît avec leur diamètre. Lorsque le diamètre est inférieur à 1 μm , la température doit être supérieure à 407 K. Avec un microscope optique classique, pouvant détecter des objets de taille de l'ordre de 400 nm, il est nécessaire de chauffer localement à 430 nm.

3.5 Mouvements d'advection

L'élévation locale de température induit des phénomènes d'advection accompagnés de mouvements hydrodynamiques du liquide. Le domaine dit de l'opto-fluidique concerne le contrôle de fluide grâce à l'optique. Différents travaux ont porté sur l'apport de la plasmonique [78, 86]. En effet, comme nous allons le voir, les mouvements d'advection générés par thermoplasmonique permettent de déplacer des objets de taille micrométrique et sub-micrométrique [80, 92, 93].

Les forces en jeu lors de ces expériences ont été étudiées lors d'expérience de piégeage optique grâce à des plasmons de surface. Les résultats sont exposés dans la publication présentée par la suite.

Thermo-plasmonic trapping investigated with nanocylinders of variable resonance wavelengths and multi-wavelength excitation

Florent Colas,^{*,†,‡} Alessandro Magazzù,[¶] Antonio Foti,[¶] Donatella Spadaro,[¶]
Elena Messina,[¶] Maria-Gracia Donato,[¶] Timothée Toury,[§] Marc Lamy de la
Chapelle,^{||} Onofrio Maragò,[¶] and Pietro Gucciardi[¶]

[†]*Ifremer, REM-RDT-LDCM, Plouzané, France*

[‡]*CSPBAT, Université Paris 13, Bobigny, France*

[¶]*IPCF-nanosoft lab, CNR, Messina, Italy*

[§]*ICD-LNIO, Université de Technologies de Troyes, France*

^{||}*CSPBAT, Université Paris 13, Bobigny, France*

E-mail: florent.colas@ifremer.fr

Abstract

Gold nanoparticles exhibit localized surface plasmon resonance modes. On the one hand, these nanostructures absorb light converted to heat, which leads to so called thermoplasmonic effects. On the other hand, they produce a strong local field gradient which yields to plasmonic tweezer effect. In this paper, these two phenomena are studied by combining numerical simulations and experiments conducted with gold nanocylinders, whose resonance wavelength ranges on the visible domain. We clearly establish that thermoplasmonic phenomenon is predominant over the plasmonic trapping and that we could manipulate beads of few hundreds of μm over distance of several microns.

Keywords

nanoparticle, nanocylinder, plasmon, optical tweezers, thermo-plasmonic

Introduction

Since the first report of the use of optical forces¹ to alter the Brownian motion of micro-sized particles, optical trapping has spread in many areas. Optical tweezer is now a common tool for manipulating micrometre-sized object^{2,3} and new trend of trapping nanometer-sized object is emerging.⁴

Typically, a micrometer-sized object illuminated by a tightly focused laser beam will undergo two main forces: a scattering force (\vec{F}_{sca}) and a gradient force (\vec{F}_{grad}). The former corresponds to the radiation pressure exerted by incoming photons and then tends to push the object out of focus. The latter arises from gradient of the intensity and is responsible for three-dimensional confinement as long as it dominates the former.⁵ In 2006, Volpe and co-workers⁶ demonstrated that a third contribution could arise from surface plasmon resonance enhanced field and could produce a 40-times increase in the optical forces on micrometer-sized dielectric particles. In this configuration, they took advantage of the evanescent field associated to delocalized surface plasmon resonance of few hundreds of nms penetration depth. This phenomenon is now referred to as *plasmonic tweezer*. In similar configuration the strong absorption of the incoming energy by the metallic film could lead to heat generation and subsequent thermal induced phenomenon.⁷ Then the object undergoes new forces related to advection flow or thermophoresis (\vec{F}_{hydro}), whose contribution depends on the incoming power.

Plasmonic trapping experiments were also carried out with localized plasmon resonance (LSPR). Coupled nanoantenna such as nanorods or nanotriangles produce a strong hot-spot. The associated gradient field intensity can also contribute to trap micro-sized objects such as bacteria,⁸ gold nanoparticles.⁹ However, these plasmonic structures absorb light and

thermal induced phenomenon participate as well to they capabilities to manipulate objects. A recent work¹⁰ demonstrated clearly how controlling the heat generated by bow-ties nanostructures could lead to manipulate dielectric beads using advection flow. Recently, Kwang and co-workers¹¹ reported trapping experiments with single nanopillars resonating in the near-infrared. The plasmonic structures had been fabricated on top of a copper thin film acting as a heat sink to reduce the thermal phenomenon.

The aim of this work is to investigate the contribution of plasmonic trapping and thermoplasmonic effect with resonant and no resonant gold nanoparticles. To achieve this goal, we assessed the capability of array of gold nanocylinders (NC) to trap polystyrene beads when illuminated at two wavelength: 633 nm and 785 nm. Eleven different arrays of NC were studied in order to cover a range of resonant wavelength from 630nm to 800nm.

Material and method:

Samples

The square arrays of gold NCs were produced by electron-beam lithography and lift-off techniques¹² on a microscope glass slide. Their diameters range from 100 nm to 200 nm with a 10-nm step. The distance between the NC was fixed at 200 nm in both directions (figure 1). The gold height was 50 nm with a chromium adhesion layer of 2 nm. The samples were cleaned by UV-Ozone process during 30 min, plunged into an ethanol solution and then dried prior to the extinction measurements.

A drop of solution of polystyrene beads of 460nm-diameter (Φ_b) was deposited on the substrate which was then covered by a cover-slip, a tape spacer in between.

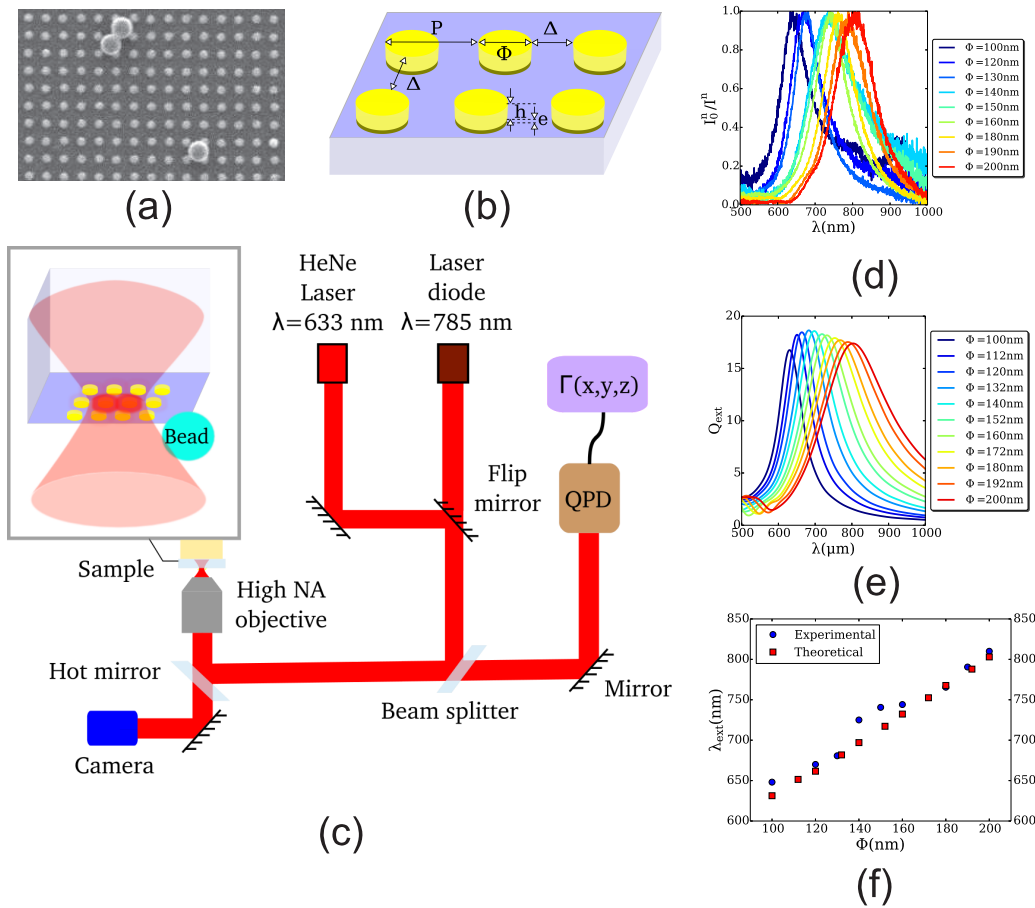


Figure 1: Scanning Electron Microscope image of the NC sample. Some polystyrene beads of 460 nm diameter are adsorbed. (a) Geometric arrangement of the sample composed of several areas of gold NC whose height (h) is 50 nm and diameter (Φ) varies from 100 to 200 nm from one area to the other. The NC are arranged in square array such as the interparticle gap (Δ) is equal to 200 nm (b). Optical tweezer system equipped with a quadrant photodiode (QPD) related to an autocorrelation ($\Gamma(x, y, z)$) measurement card (c). Experimental (d) and theoretical (e) extinction spectrum. Position of the extinction band (f) vs. the diameter.

Extinction spectroscopy

The extinction spectra were acquired on a LabRam HR800 spectrometer (Horiba Scientific). The extinction measurements were recorded in transmission configuration with a 10X objective (NA=0.25) on an area of $100\mu\text{m}$ diameter selected by the confocal hole. The sample was illuminated in normal incidence with collimated white light.

Numerical modelling

The near-field (NF) and the far-field optical properties were modelled by Discrete Dipole Approximation (DDA) with DDSCAT 7.3.^{13,14} The interdipole spacing was set to 1 nm. The gold permittivity was taken from Johnson and Christies work.¹⁵ The calculations were performed with the HPC facilities of Pôle de Calcul Intensif pour la Mer.¹⁶ To take into account the effect of the glass substrate and water, the NCs were considered in a homogeneous medium of permittivity equal to the arithmetic mean of this of the glass and the water.¹⁷

Optical tweezers

The setup consisted in a modified inverted microscope. A white lamp illuminated the sample from the top to visualize the samples and the beads. A Helium-Neon (HeNe) or a laser diode (LD) emitting at 785nm could illuminate the sample from below alternatively. The laser beam was tightly focused onto the sample by a high numerical aperture immersion oil microscope objective (a X60 magnification and 1.25 NA). The laser beam could then trap the beads and excite the localized surface plasmon (LSP) at the same time. A quadrant photodiode (QPD) was set to record the back-scattered light. The QPD was connected to an auto-correlator to record the autocorrelation function in the three-dimension.⁵ When an object is trapped, the autocorrelation function (Γ) of the back-scattered light follows an

exponential decay related to the stiffness of the trap (κ).

The autocorrelation function of the back-scattered light is related to the trap stiffness by the relationship:

$$\Gamma(\tau) \propto e^{-\frac{\kappa}{3\pi\eta\Phi_b}\tau} \quad (1)$$

where η is the viscosity of the fluid.

The autocorrelation function can be fitted to an exponential decay $\Gamma \propto e^{-\omega\tau}$ to determine to fitting parameter (ω) related to the stiffness of the trap.

The substrate was placed on the microscope sample holder. The sample was placed so that the laser, shining in the upward direction, first illuminated the nanostructures and then the glass substrate. In such a configuration, the radiation pressure force pushed the beads towards the nanostructures.

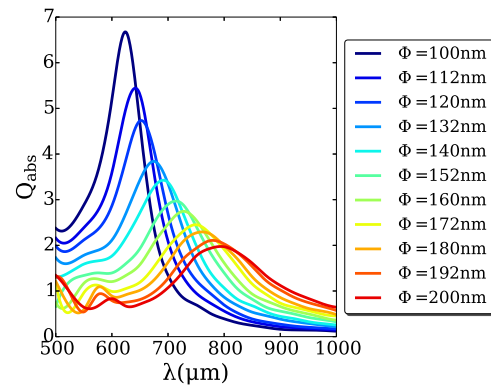
Results and discussion

Extinction spectroscopy and plasmon resonance

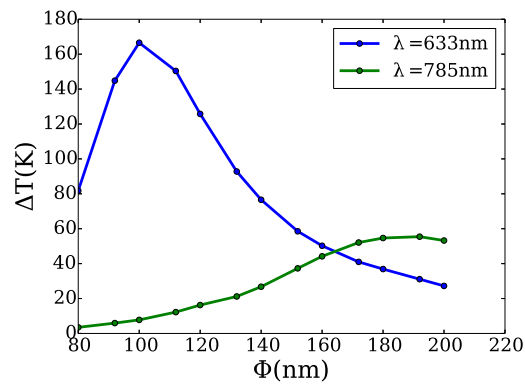
The extinction bands are red-shifted with the diameter of the NCs as confirm by the theoretical NC extinction efficiencies (Figure 1). The position of the extinction band with regards to the diameter of the NC increase linearly with the diameter (Figure 1). The experimental and theoretical data are consistent. The NCs of 100 nm and 190 nm diameter are resonant at 633 nm and 785 nm respectively.

The NC absorption efficiencies are plotted on figure 2. They exhibit absorption bands that are red-shifted as the diameter increases. The smaller the diameter, the higher the amplitude of the band is.

The temperature increase around a nanoparticle depends on the incident power on the nanoparticle (P_{inc}), its absorption cross-section (σ_{abs}), a geometrical parameter G and the



(a)



(b)

Figure 2: The absorption efficiencies of the NCs for diameters ranging from 100 to 200 nm (a). Temperature increase of the NCs when illuminated by a 1 mW gaussian beam tightly focused by a high numerical aperture objectif (NA=1.25) in the case of a 633 nm and a 785 nm wavelength (b).

thermal conductivity of the surrounding medium k :

$$\Delta T = \frac{\sigma_{abs} P_{inc} G}{k} \quad (2)$$

The geometrical parameter depends on the nanoparticle shape,¹⁸ their arrangement and the laser beam.¹⁹ The thermal conductivity is taken as the arithmetic mean of that of glass and of water.

Figure 2 shows the temperature increase calculated with equation 2 when the sample is illuminated by a 1 mW gaussian beam tightly focused by a high numerical aperture objectif (NA=1.25) in the case of a 633 nm and a 785 nm wavelength. In both situations, the temperature reaches a maximum when the resonance wavelength matches the laser line (NC of 100 nm when the $\lambda=633$ nm and 190 nm when $\lambda=785$ nm). The temperature increases is three times higher with the 633 nm laser line than with the 785 nm, as the absorption efficiency (Figure 2) is greater for the smallest diameters.

The NF calculation enabled us to assess the gradient force in the dipolar approximation generated by the plasmon mode ($\vec{F}_{grad,p}$). The gradient force exerting on a dipole of polarisability α can be expressed as:

$$\vec{F}_{grad} = \frac{1}{2} \frac{\alpha}{c\epsilon_0} \vec{\nabla} I \quad (3)$$

where ϵ_0 is the vacuum permittivity, c the speed of light and $I = |\mathbf{E}|^2$.

The gradient force associated to the plasmon will then be considered proportional to the gradient of the NF intensity:

$$\vec{F}_{grad,p} = \frac{1}{2} \frac{\alpha}{c\epsilon_0} \vec{\nabla} I_{NF} \quad (4)$$

Maps of NF intensity of the local field enhancement are shown of figure 3 b and 3c. The

arrows indicate the direction of the gradient force. The length of the arrow correspond to the modulus of the gradient force. The NF intensity shows a maximum on top of the cylinder along the polarization axis (y-axis). The maps of gradient of the NF intensity demonstrate clearly a gradient force \vec{F}_{grad} directed toward the local maxima on top of the cylinder.

The values of the maximum of modulus of the NF intensity gradient are plot on figure 3d. Different behaviours can be observed for the two laser excitation wavelengths. At 633 nm, it decreases monotonically with regards to the NC diameter while at 785 nm, it increases. Indeed, in both cases, the better the λ_{LSPR} matches the laser light, the highest the gradient force is. It is worth noting that the theoretical increase between a 100 nm and a 180 nm diameter nanocylinder is of 4 fold at 785 nm.

Optical tweezers

Different behaviour of the beads could be observed. They depended on the incident power and the diameter of the NC. For all the diameters, five different regimes was observed successively for increasing laser power.

1. The laser does not affect the brownian motion of the beads.
2. The beads can be trapped. However it only occured with the laser diode.
3. As soon as a bead goes under the laser spot, it got stuck to the nanoparticles and could not be moved anymore.
4. The beads were sucked up by the laser beam over distances of few μm and got stuck onto the substrate as soon as it went under the laser beam.
5. Bubbles appeared.

These different behaviours attested from the interdependence of plasmon and thermal effect. For low power, the gradient and radiation pressure forces were not strong enough to

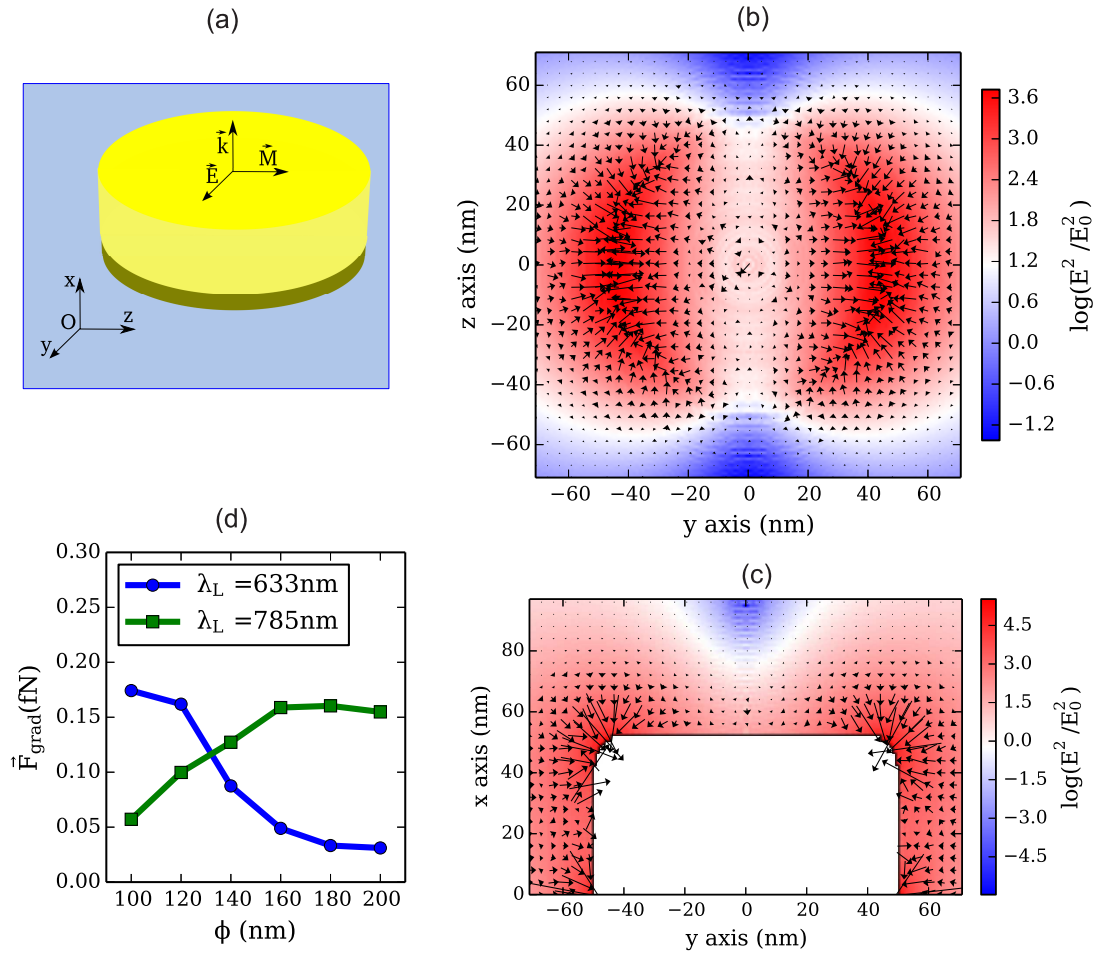


Figure 3: Coordinate systems associated to the NC (a), Near-field intensity in the $y0z$ (b) and the $x0y$ plans (c) around a 100 nm diameter NC excited by a 633 nm wavelength laser. The arrows correspond to the gradient field force. Modulus of the maximal gradient forces for the different NC diameter for the two illumination wavelengths: 633 nm and 785 nm (d) for a 1 mW incident power.

prevent the beads from brownian motion. Then, as the laser power increases, the gradient force became predominant and the beads were trapped in the beam.

When the incoming power increases, the beads were not trapped anymore but projected by the beam onto the nanoparticles, which then remained stuck to the substrate. SEM images (Figure 1b) showed that the beads were localized in the gap between the NCs, each bead being in contact with four NCs. We assume that the beads remain at this particular location because it maximized the NC/beads interaction.

For even larger power, the beads started being attracted by the beam over distances of few microns. This was previously attributed to advection flows induced by the heat generation.^{10,20} The absorption of light by the NC induced a strong and local rise of the temperature. A water flow then expelled the hot water out of the beam while colder water was suck up to the beam (Figure 1). The beads were dragged by the water flow of cold water. When the incoming photons hit them, they got projected to the substrate and remained stuck to it because of the NC/bead interaction.

For greater laser power, bubbles appeared. The formation of bubbles of steam water^{21,22} occurs when the temperature increases above a temperature T_S , which can be calculated by the Clapeyron formula as it depends mainly on the pressure inside the bubble. The internal pressure in a bubble of diameter of about 400 nm, which corresponds to the diffraction limit of the objective, can be determined by the application of the Laplace pressure and is about 2 bars. T_S is then about 420-430K. Bubbles will then be generated when a 633 nm wavelength laser beam of less than 1mW shines 110nm diameter NCs (Figure 2).

Hydrodynamic forces

The long range attraction of the beads is attributed to hydrodynamic forces induced by thermo-plasmonic effect. Figure 4 illustrates this phenomenon. These three pictures are successive frames grabbed by the CCD camera. A plain line circle shows the position of

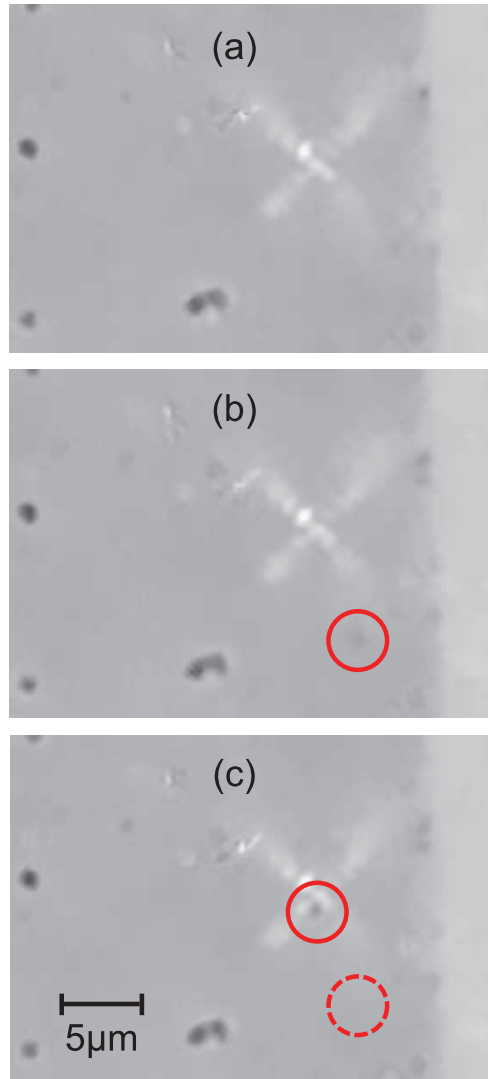


Figure 4: A latex bead sucked-up by the laser beam. A circle in plain line was drawn around the bead while the one in dashed line correspond the position of the bead at the previous frame.

the bead on the frame while the dashed line circle represents the position on the previous frame. Between frame 2 and 3, it got sucked up by the beam and moved by about $3.5 \mu\text{m}$. A velocity of about $40 \mu\text{m/s}$ was then measured with this bead, which is consistent with previous work.¹⁰

This phenomenon was modelled by Donner et al.²⁰ They suggested that for heated NC of diameter less than 200nm , the advection flow velocity does not exceed few nm/s even at temperature close to 373K . However, a recent work¹⁰ demonstrated that illuminating small plasmonic nanostructures such as bow-ties could lead to water flow at a speed of few $\mu\text{m/s}$. Assuming that the bead moves at the same speed as the water around, the hydrodynamic force exerting on the beads can be calculated considering the drag force (\vec{F}_{drag}) of a sphere animated of a move at velocity v . The modulus of \vec{F}_{drag} is then given by:

$$F_{drag} = \frac{1}{8}\pi\rho\Phi_b^2 C_{drag} v^2 \quad (5)$$

where ρ is the water density and C_{drag} the drag coefficient. The latter depends on the Reynold number R_e . When $R_e \ll 1$, it is given by: $C_{drag} = 24/R_e$ with $R_e = v\Phi_b/\eta$, η being the water viscosity coefficient. The hydrodynamic force exerted on the bead was then of the order of a fN , which is comparable of optical forces.⁵

To study the thermal dependency of this phenomenon, the minimal incident power necessary to move the beads was measured for the different diameters and the two excitation wavelengths. The results are plotted on figure 6 superimposed with the absorption efficiencies. In both the cases, the minimum power and the absorption efficiency are symmetric. Indeed, the phenomenon is expected to happen at the same temperature whatever the NC diameter or the excitation wavelength is. The temperature is estimated between 380 and 410K . The higher limit correspond to the temperature estimated with the laser diode. Indeed, the real beam is not gaussian and the irradiance is then lower that the theoretical one. Then, the theoretical value is expected to be overestimated with this laser.

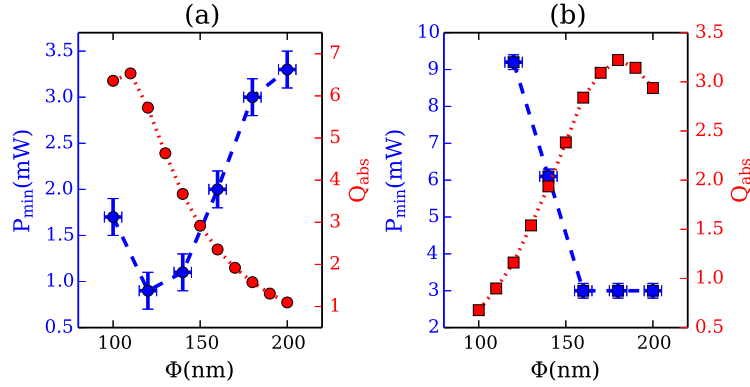


Figure 5: Minimum laser power to move the beads over a long range distance with a 633 (a) and a 785 nm (b) wavelength.

Plasmonic trapping

When illumination at 785 nm trapping could be observed. The laser power was set to 1 mW and then 2 mW to be in the trapping regime. The stiffness of the trap ($\kappa_i \in x, y$) was then characterized. The subscript i can be x or y corresponding to the direction along the x or the y axis respectively. The fitting parameter $\omega_i \in x, y$ (eq. 1) was then measured for the different NC diameter in the direction tangential to the substrate. Each time, a careful attention was paid to trap only one bead.

$\omega_i \in x, y$ with regards to the diameter of the cylinder is plot on figure 6. The case $\Phi = 0$ corresponds to measurement above the glass substrate, without any nanoparticles.

At $P=1$ mW, $\omega_i, i \in x, y$ showed a monotone increase with the NC diameter. There are 3 fold higher than without plasmon for the largest diameters. This trend is consistent with the position of the laser line with regards to the extinction bands of the NC. The better the matching, the larger $\omega_i, i \in x, y$ is. It is consistent with the numerical modelling, while the latter does not take into account the hydrodynamic forces induced by the local heating.

At $P=2$ mW, the fitting parameter is about two times larger than at 1 mW. The trend of its change with regards to the NC diameter is similar to the previous case.

Then, the optical trap stiffness $\kappa_i, i \in x, y$ was calculated from the fitting parameter val-

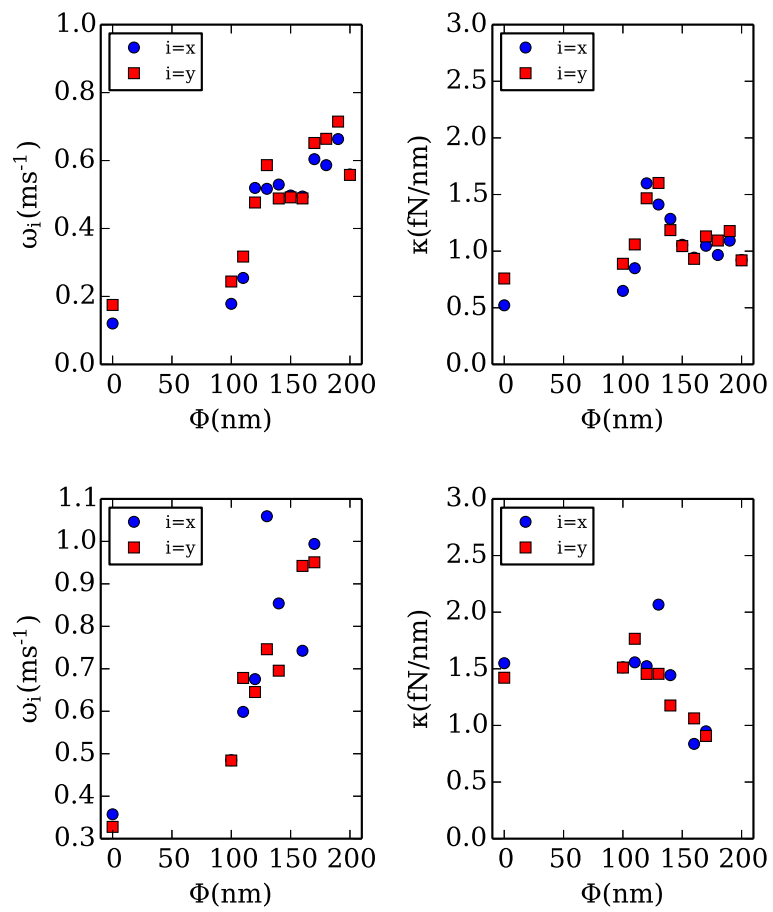


Figure 6: Fitting parameter of the autocorrelation function ($\Gamma(x, y)$) and the stiffness (κ) for an incident power of 1 mW (top) and 2 mW (bottom).

ues and equation 1. The thermoplasmonic effect was taken into account *via* the viscosity coefficient. At $P=1$ mW, the stiffness did not show a monotone increase. For small diameters, the stiffness increased. For NC of diameter larger than 130 nm, $\kappa_i, i \in x, y$ remained constant. In this range, the increase of $\omega_i, i \in x, y$ can then be attributed to thermoplasmonic. Indeed, above this diameter, the temperature increase ranged between 25 and 60 K (Figure 2). At $P=2$ mW, the stiffness started decreasing for NC of diameter above 120 nm. Once again, this reduction of the trapping force can be attributed to thermoplasmonic effects.

Conclusion

In this work, we demonstrated that the trapping capabilities of gold NC of diameter less than 200 nm depends drastically of the thermoplasmonic effects. Indeed, theoretical study showed that, in the dipole approximation, tuning the surface plasmon resonance could enhanced the gradient force by a 5 fold increase. However, a careful attention had to be paid to heat transfer practically. Indeed, the NC absorb light that is converted into heat. The temperature increase yields to water advection flow or bubble generation. The drag force that then applies to the beads is of the order of a fN and can manipulate the beads over few μ m. Thermal effect can then contribute to stabilize or destabilize the optical trap. In our case, we demonstrated that thermal effect yield to a reduction the trapping stiffness.

References

- (1) Ashkin, A. *PNAS* **1997**, *94*, 4853–4860.
- (2) Dholakia, K.; Čižmár, T. *Nature Photonics* **2011**, *5*, 335–342.
- (3) Padgett, M.; Bowman, R. *Nature Photonics* **2011**, *5*, 343–348.

- (4) Maragò, O. M.; Jones, P. H.; Gucciardi, P. G.; Volpe, G.; Ferrari, A. C. *Nature nanotechnology* **2013**, *8*, 807–819.
- (5) Jones, P.; Maragò, O.; Volpe, G. *Optical Tweezers: Principles and Applications*; Cambridge University Press, 2016.
- (6) Volpe, G.; Quidant, R.; Badenes, G.; Petrov, D. *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 238101.
- (7) Garcés-Chávez, V.; Quidant, R.; Reece, P. J.; Badenes, G.; Torner, L.; Dholakia, K. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 085417.
- (8) Righini, M.; Ghenuche, P.; Cherukulappurath, S.; Myroshnychenko, V.; de Abajo, F. J. G.; Quidant, R. *Nano Letters* **2009**, *9*, 3387–3391, PMID: 19159322.
- (9) Zhang, W.; Huang, L.; Santschi, C.; Martin, O. J. F. *Nano Letters* **2010**, *10*, 1006–1011, PMID: 20151698.
- (10) Roxworthy, B. J.; Bhuiya, A. M.; Vanka, S. P.; Toussaint, K. C. *Nature Communication* **2014**, *5*.
- (11) Wang, K.; Schonbrun, E.; Steinvurzel, P.; Crozier, K. B. *Nature communication* **2011**, *2*.
- (12) Grand, J.; Kostcheev, S.; Bijeon, J.-L.; de la Chapelle, M.; Adam, P.-M.; Rumyantseva, A.; Léronnel, G.; Royer, P. *Synthetic Metals* **2003**, *139*, 621–624.
- (13) Draine, B. T.; Flatau, P. J. *Journal of the Optical Society of America A* **2008**, *25*, 2593–2703.
- (14) Draine, B. T.; Flatau, P. J. *Optics Express* **2012**, *20*, 1247–1252.
- (15) Johnson, P. B.; Christy, R. W. *Physical Review B* **1972**, *6*, 4370–4379.
- (16) Pôle Calcul Intensif pour la Mer. <http://www.ifremer.fr/pcim>.

- (17) Barchiesi, D.; Kessentini, S.; Guillot, N.; de la Chapelle, M. L.; Grosjes, T. *Optics Express* **2013**, *21*, 2245–2262.
- (18) Baffou, G.; Quidant, R.; de Abajo, F. J. G. *ACS Nano* **2010**, *4*, 709–716.
- (19) Baffou, G.; Berto, P.; na, E. B. U.; Quidant, R.; Monneret, S.; Polleux, J.; Rigneault, H. *ACS Nano* **2013**, *7*, 6478–6488.
- (20) Donner, J. S.; Baffou, G.; McCloskey, D.; Quidant, R. *ACS Nano* **2011**, *5*, 5457–5462.
- (21) Fang, Z.; Zhen, Y.-R.; Neumann, O.; Polman, A.; de Abajo, F. J. G.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *Nano Letters* **2013**, *13*, 1736–1742, PMID: 23517407.
- (22) Baffou, G.; Polleux, J.; Rigneault, H.; Monneret, S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 4890–4898.

3.6 Conclusion

La plasmonique induit *via* l'absorption des phénomènes thermiques complexes. Du point de vue d'un capteur SERS, il est nécessaire de limiter l'élévation de température pour ne pas dégrader l'échantillon. L'approche la plus simple est de limiter la puissance lumineuse incidente. Une seconde approche consiste à favoriser la dissipation thermique des échantillons comme décrit dans la littérature [80, 94]. Toutefois, il est également possible de tirer pleinement parti de ces effets pour les applications opto-fluidiques. L'approche qui a été mise en jeu lors de l'expérience de piégeage optique permet, grâce à la combinaison de la thermo-plasmonique et des pinces optiques, de concentrer des objets de taille sub-micrométrique à la surface d'un substrat. Ainsi, les micro-objets présents dans un échantillon et soumis à un mouvement brownien se retrouvent comme aspirer par le faisceau puis piégés. Il n'y a plus qu'à les analyser.

Conclusion

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les propriétés champ proche de NC d'or et d'aluminium, d'une part, et leurs propriétés thermoplasmoniques, d'autre part. Ces deux phénomènes sont intimement liés. En effet, la résonance des plasmons de surface induit des pertes par effet Joule et donc un échauffement du métal. Celui-ci est directement relié au champ électrique dans la NP.

Dans un premier temps, nous avons essentiellement travaillé à l'optimisation de capteur moléculaire SERS, dans un régime de fonctionnement à faible puissance incidente et donc peu soumis aux effets thermoplasmoniques. Des matrices de NC ont fait l'objet de ce travail. Trois paramètres ont été étudiés : leur arrangement, le matériau ainsi que la nature de la couche d'accroche. En conclusion, la période du réseau permet d'ajuster de manière significative la largeur à mi-hauteur du mode plasmon. Celle-ci est minimale lorsque des modes hybrides photonique/plasmonique apparaissent. Il s'ensuit une exaltation du champ proche augmentée. Toutefois, celle-ci a lieu sur des bandes spectrales très étroites. L'exaltation de la longueur d'onde d'excitation concomitante à celle de la longueur d'onde Raman ne peut être réalisée que pour des décalages Raman faibles. La comparaison des différents régimes plasmonique et hybride photonique/plasmonique montre que le premier est plus favorable que le second lorsqu'il s'agit de réaliser des capteurs large bande, ce qui est le cas de l'analyse d'échantillons environnementaux. C'est donc la configuration que nous avons retenue : des matrices de nanocylindres dont la distance interparticule est fixée à 200 nm, la hauteur et le diamètre sont ajustés de manière à ce que leur bande d'extinction couvre le domaine visible. Il est toutefois à noter que les bandes d'extinction très fines sont à étudier pour le développement de capteurs LSPR.

Nous avons abordé le travail de l'optimisation des capteurs SERS à travers une comparaison rigoureuse des propriétés champ proche/champ lointain. Différents travaux ont montré que l'optimum d'exaltation SERS était obtenu lorsque la bande d'extinction était à mi-chemin entre les longueurs d'onde du laser et de la bande Raman [11,12]. Toutefois, Guillot et collaborateurs [13] ont montré que cette règle n'était plus vraie lorsque l'extinction se rapprochait du proche IR. Alors, l'optimum est une bande d'extinction décalée vers les plus petites longueurs d'onde. Nous avons alors examiné l'hypothèse d'un décalage spectral entre le champ proche et le champ lointain. Celui-ci existe bien mais il reste faible (inférieur à 20 nm). Notre explication repose sur l'intensité des bandes plasmons qui est maximale vers 700 nm, qui correspond au minimum d'absorption de l'or.

Par la suite, nous avons abordé l'effet de la couche d'accroche sur l'exaltation SERS. Nous avons comparé six matériaux : Cr, Ti, TiO₂, Cr₂O₃, ITO et MPTMS. Notre étude nous a permis de conclure que la couche d'accroche doit être la moins absorbante et avoir l'indice de réfraction le plus proche du substrat.

Pour finir, devant l'intérêt croissant vis-à-vis de l'aluminium pour la plasmonique, nous avons comparé ce matériau à l'or. Des substrats SERS en aluminium, dont les hauteurs et diamètres ont été adaptés pour résonner sur le domaine visible ont été étudiés. Leurs propriétés en champ proche et champ lointain ont été calculées. Sur le domaine 650-900 nm, l'exaltation du champ électrique est au moins un ordre de grandeur inférieure à celle obtenue dans le cas de l'or du fait des propriétés intrinsèques du matériau présentant des transitions inter-bande dans ce domaine spectral. En conclusion, l'aluminium ne permet pas d'atteindre une exaltation

SERS aussi élevée que l'or sur la bande spectrale 650-900 nm.

En conclusion, la géométrie optimale est une matrice de nanocylindres d'or résonant vers 700 nm de diamètre, déposés sur une couche d'ITO ou de MPTMS. Cette configuration est toutefois sensible aux effets dit thermoplasmoniques qui requièrent une attention particulière. Les nanocylindres exaltent le champ électrique mais absorbent également la puissance lumineuse incidente. Le premier phénomène est directement relié au champ électrique autour de la NP tandis que le second à celui dans la NP. Se pose alors naturellement la question suivante : une NP qui exalte le plus est-elle alors la plus soumise aux effets thermiques ? Pour répondre à cette question, nous avons comparé le cas de l'or et de l'aluminium. L'or exalte le plus le champ électrique mais absorbe moins. A éclairage égal, l'augmentation de température des NC d'aluminium est deux fois plus grande que celle de l'or tandis que l'exaltation est un ordre de grandeur inférieur.

Pour finir, nous avons étudié les effets thermiques lorsque les transferts de chaleur ne sont plus régis que par diffusion mais également par advection. Dans ce cas, il est possible de déplacer des objets sur des distances de plusieurs micromètres. Ces effets ont été mis à profit dans des expériences de piégeage optique. Le contrôle de cet effet s'avère complémentaire des pinces optiques qui ne permettent de manipuler des objets que lorsque que le faisceau lumineux les éclaire directement. Il est donc possible de combiner thermoplasmonique et piégeage optique pour la manipulation d'objets. Nous avons également pu montrer que dans une telle situation, les micro-objets dilués dans le volume se trouvaient concentrés à la surface du substrat. En perspective de ce travail ce procédé sera mis en œuvre pour la détection de microplastiques.

Annexe

L'annexe suivante est une publication scientifique dont une partie des résultats provient de ce travail de thèse. Elle concerne une étude de réaction chimique initiée par plasmonique. Des calculs de température autour des NC ont été menés en vue d'analyser l'hypothèse d'une modification de la cinétique réactionnelle *via* des effets thermiques.



Nanoscale

PAPER

[View Article Online](#)
[View Journal](#) | [View Issue](#)

 CrossMark
 click for updates

 Cite this: *Nanoscale*, 2016, **8**, 7105

Nanoplasmonics tuned “click chemistry”†

 I. Tijunelyte,^a E. Guenin,^a N. Lidgi-Guigui,^a F. Colas,^b J. Ibrahim,^c T. Toury^c and M. Lamy de la Chapelle^{*a}

Nanoplasmonics is a growing field of optical condensed matter science dedicated to optical phenomena at the nanoscale level in metal systems. Extensive research on noble metallic nanoparticles (NPs) has emerged within the last two decades due to their ability to keep the optical energy concentrated in the vicinity of NPs, in particular, the ability to create optical near-field enhancement followed by heat generation. We have exploited these properties in order to induce a localised “click” reaction in the vicinity of gold nanostructures under unfavourable experimental conditions. We demonstrate that this reaction can be controlled by the plasmonic properties of the nanostructures and we propose two physical mechanisms to interpret the observed plasmonic tuning of the “click” chemistry.

 Received 18th December 2015,
 Accepted 26th February 2016

DOI: 10.1039/c5nr09018k

www.rsc.org/nanoscale

Introduction

Nanoplasmonic effects are governed by coherent oscillations of the free electron gas of metal nanoparticles (NPs) at the incident electric field frequency.¹ The excitation of these modes, called localized surface plasmons (LSP),^{2,3} can be further enhanced if the frequency of the incoming light matches the LSP resonance (LSPR) frequency.⁴ The unique optical properties of the metal NPs induced by LSP excitation are of great interest in the fields of physics^{5,6} and biology.^{7,8} It may also be exploited in chemistry.⁹ This field can significantly benefit from the application of nanoplasmonics as an efficient source of electrons, light and heat. The control of chemical reactions at metallic surfaces is a crucial parameter for many applications. For instance, a two-photon photopolymerization of a thin photo-resist layer SU8 has been achieved locally inside the nanogaps between lithographic gold nanostructures due to the near-field enhancement induced by LSP excitation.¹⁰ Galloway *et al.* have also demonstrated light assisted protein immobilization in the nanogap between two gold nanoantennae within a nanometric accuracy.¹¹ In their study, the authors exploited the cleavage of disulfide bridges

in the proteins resulting in their subsequent attachment to the gold nanoantennae in the regions of the highest near-field enhancement. Another important parameter to control the speed and yield of chemical reactions is the temperature generated by LSP. Thermoplasmonics is a recent field of research, which has proved to be highly applicable for many chemical approaches. Cao *et al.* have used the local heat generated by metallic NPs through laser illumination to control the position and growth direction of a single semiconductor nanowire.¹²

In this paper, we demonstrate that the plasmonic properties of metallic NPs can be exploited to induce “click” chemistry reactions. Introduced less than two decades ago, this set of reactions is described as simple, widely scoped, modular, generating high yields, and producing only harmless byproducts that can be isolated by non-chromatographic methods.¹³ In particular, a copper-catalysed azide/alkyne click reaction has received considerable attention in organic and polymer chemistry¹⁴ but also in nanosurface chemistry.¹⁵ Another reaction: thiol–ene coupling, fulfills the click chemistry concept as well. This reaction known for over 100 years¹⁶ and recently rediscovered,¹³ consists in grafting thiol-bearing molecules to a carbon double bond. The applications of this reaction have had a significant impact in polymer synthesis and materials science^{17,18} and has attracted growing interest in surface functionalisation and modifications.^{19,20} Generally, this reaction is performed through UV light or thermal activation, with the presence of a radical initiator.

In this contribution, we demonstrate that the thiol–ene coupling can be simply initiated in the visible range using nanoplasmonic effects. The kinetics of this reaction was monitored *in situ* by Surface Enhanced Raman Scattering (SERS). By investigating the reaction rates on different diameters of gold

^aUniversité Paris13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire CSPBAT, CNRS, (UMR7244), 74 rue Marcel Cachin, 93017 Bobigny, France.

E-mail: marc.lamydelachapelle@univ-paris13.fr

^bIFREMER, Centre de Brest, Interfaces and Sensors and Group, BP 70, 29280 Plouzané, France

^cUniversité de Technologie de Troyes, Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Institut Charles Delaunay, FRE 2848, 12 rue Marie Curie, 10004 Troyes, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: NMR study on reaction initiation, SERS spectra and temperature calculations. See DOI: 10.1039/c5nr09018k

nanocylinders (NCs) made by electron-beam lithography (EBL) we claim that this reaction can be tuned by controlling the NC plasmonic properties.

Experimental

Materials

2,2'-Azobis(2-methylpropionamide)dihydrochloride (AAPH, 97%), 2-mercaptoethanol (BME, 99%), ethanol (99.8%), 4-pentenoyl chloride (98%), 4-nitroaniline (99%), 1,4-butanedithiol (97%) and thiophenol (thiophenol, 99%) were purchased from Sigma-Aldrich (France) and allyl mercaptane (2-propene-1-thiol, 70%) was obtained from Acros Organic (France). All reagents were used without further purification. Deionized water with a resistance of 18.2 M Ω cm was used in all the described experiments as the reaction medium.

SERS active substrates

Gold nano-cylinder (NCs) arrays on glass produced by electron beam lithography and lift-off techniques^{34,35} were used for this study. The substrates were designed to contain variable diameters of NCs: 110 nm, 140 nm and 200 nm. The height of the NCs was set at 60 nm and the gold was evaporated on 3 nm of chromium for better gold adhesion on glass. The gap between two NCs was kept constant at 200 nm to avoid any effect of near-field coupling.

General procedure for chemical reactions on gold surface

Prior to each experiment, gold NCs were cleaned as follows: substrates were immersed in ethanol for 10 min, dried using nitrogen and treated by ozone under intense 185 nm and 254 nm ultraviolet light (PSD Standard UV-Ozone Cleaner, Novascan), ensuring the removal of organic contaminants. Substrates were then once again immersed in ethanol for 10 min, dried and investigated by Extinction and Surface Enhanced Raman Spectroscopy under aqueous conditions using the microscopy slide with a mould (Carl Roth).

Thiophenol grafting by thiol-ene click chemistry

The substrate was incubated in an allyl mercaptan solution of 0.08 M in ethanol for 12 hours ensuring a self-assembled monolayer (SAM) like coating to block the gold surface. The as-prepared gold NC based substrate was then ready to be introduced into a reaction mixture containing thiophenol (0.25 mM) and AAPH (0.25 mM) dissolved in deionized water. The sample was placed on a microscopy slide where the mould was filled with 100 μ L of the reaction mixture. The thiol-ene click reaction was then monitored by SERS.

Experiment C1: thiophenol interaction with allyl mercaptan functionalized gold NCs

The substrate was functionalized with allyl mercaptan and then placed on a microscopy slide containing 100 μ L of aqueous thiophenol solution (0.25 mM). Contrary to the experiment above, the radical initiator was not included here.

Thiophenol interaction with the double bond decorated surface was then monitored by SERS.

Experiment C2: thiophenol interaction with mercaptoethanol functionalized gold NCs

The substrate was incubated in mercaptoethanol solution of 0.1 M in ethanol for 12 hours to block the free gold surface. The functionalized substrate was then orientated onto a microscopy slide with a mould filled with 100 μ L of the aqueous solution containing thiophenol (0.25 mM) and AAPH (0.25 mM). Thiophenol interaction with mercaptoethanol was then monitored by SERS.

Experiment C3: thiophenol interaction with non-functionalized gold NCs

The cleaned substrate with gold NC arrays was directly placed on a microscopy slide with the mould filled with 100 μ L of solution containing thiophenol (0.25 mM) and AAPH (0.25 mM) in deionized water. Thiophenol interaction with the non-functionalized gold surface was then monitored by SERS.

Pentenoyl-nitroaniline interaction with butanedithiol functionalized gold NCs

The substrate was first functionalized using butanedithiol (10 mM in ethanol) by incubating it in solution for 12 h. The substrate was then washed with ethanol and placed on a microscopy slide containing 100 μ L of an aqueous solution with dissolved pentenoyl-nitroaniline (0.2 mM) and AAPH (0.2 mM). Pentenoyl-nitroaniline was chemically synthesized from 4-pentenoyl chloride and 4-nitroaniline, using a nucleophilic addition reaction. As in the experiments above, molecular grafting by thiol-ene reaction was then monitored by SERS.

Raman spectroscopy measurements

SERS and extinction measurements were recorded using an Xplora ONE (Horiba scientific) spectrometer. For SERS, a laser of 660 nm excitation wavelength with the power of 0.45 mW was focused on the sample with $\times 60$ objective (N.A. 0.70). The integration time for signal collection was set at 15 s. Each spectrum was the average of two repetitive measurements. The grating used has 600 grooves per mm to ensure a spectral resolution of 3 cm^{-1} .

Nuclear magnetic resonance (NMR) measurements

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) measurements were performed in deuterium oxide using a Bruker Avance III 400 MHz instrument.

Results and discussion

Thiol-ene "click" reaction involves the addition of a thiol to an alkene group *via* a free-radical mechanism²¹ (Fig. 1).

Briefly, in the initiation step the thiol group is converted to a thiyl radical thanks to the interaction with a photo or

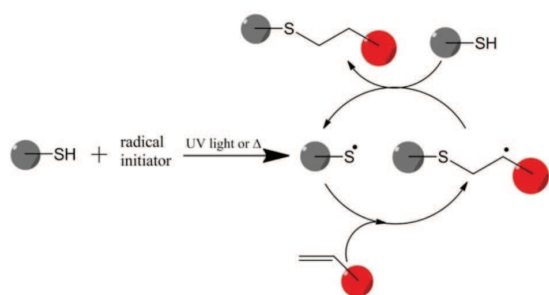


Fig. 1 Schematic illustration of the free-radical thiol-ene coupling mechanism.

thermal radical initiator exposed to UV light^{22,23} or to a specific temperature,²⁴ respectively. This thiyl radical can then react with the C=C bond to form a carbon centred radical. From this step the initiation is turned to a propagation step resulting in the formation of a thio ether as a reaction product and a new thiyl radical subsequently involved in the reaction chain.

In our case, the click reaction was performed using 2,2'-azobis(2-methylpropionamide)dihydrochloride (AAPH) as the radical initiator, allyl mercaptan as the double bond substrate and thiophenol as the reactant. AAPH is known to be decomposed into cationic radicals under UV light (365 nm) or at a temperature above 60 °C (see the ESI†). The reaction was initiated at the surface of the gold NCs (Fig. 2a) in an aqueous environment using a 660 nm laser beam (Fig. 2b). The allyl mercaptan was grafted onto the NC surface through the S-Au bond whereas the AAPH and the thiophenol were free in solution (Fig. 2c).

Since EBL allows the fine control of the size and shape of the nanostructures at the nanometer scale, the substrates benefit from the reproducibility of both LSPR position and SERS signal.^{25,26} Arrays of NCs (Fig. 2d) with different diameters of 110, 140 and 200 nm were fabricated to investigate whether the thiol-ene click reaction can occur due to plasmonic effects.

As shown in the extinction spectra of the NCs in aqueous environment (Fig. 2e), the 110 nm diameter NCs were found to have a LSPR position close to 660 nm (excitation laser wavelength) whereas 140 nm NCs had a LSPR position red-shifted compared to 660 nm. For the 200 nm NCs, the excitation wavelength was nearly out of resonance, resulting in a lot less intense electromagnetic near-field.

The reaction kinetics were evaluated for the three NCs with different diameters in order to observe the changes in reaction performances depending on the mismatch between the LSPR position and the laser wavelength.

In situ thiol-ene click reaction

To initiate the reaction, a solution of AAPH and thiophenol was deposited on a microscopy slide with a cavity and the substrate with NCs decorated with grafted allyl mercaptan was

then placed above the slide with the NCs inside the solution. Local reaction at the microscale level was implemented using the excitation laser focused with a 60× objective (N.A. 0.70) through the NC substrate. The reaction kinetics were then monitored by SERS in real time using the same laser wavelength. SERS spectra were first recorded for the 110 nm NCs: one spectrum each minute for a total duration of 30 min. The process was then reproduced for the NCs of 140 nm and finally on the NCs of 200 nm (Fig. 2f).

The peaks observed in the SERS spectra correspond to the thiophenol vibrations. Due to method limitations (including placing the substrate in liquid and laser focusing procedures) the NCs were exposed to the solution for about 4 min before the first SERS measurement was made. For this reason the SERS signal of thiophenol was not strictly equal to zero on the first SERS spectrum indicating a spontaneous thiophenol interaction with non-blocked gold areas. To follow the reaction kinetics, the intensity of the peak at 1572 cm⁻¹ assigned to an aromatic C=C vibration was plotted *versus* reaction time (Fig. 3a) for all NCs with different diameters. The observed SERS intensity of the thiophenol increases and reaches a plateau, when the gold surface is saturated. Reaction times of less than 10 min were observed for the 110 nm and the 140 nm diameters whereas for the 200 nm, saturation was not achieved even after 40 min of reaction. 10 min is very quick for this thiol-ene reaction since it has been estimated to be of several hours under normal conditions (*i.e.* without NCs and with UV excitation).²⁷ To determine precisely the reaction time, the experimental data were fitted with a first order Langmuir isotherm assuming that during the reaction a single layer of thiophenol was formed:

$$\theta = \theta_{\text{sat}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (1)$$

where θ is the surface coverage, θ_{sat} is the coverage saturation, t is the time and τ is the reaction time constant. Fig. 3b shows the reaction time constant, τ , that corresponds to the time required to reach 63% of SERS signal saturation *versus* the shift between the LSPR position of NCs and the laser excitation wavelength, $\Delta\lambda = \lambda_{\text{LSPR}} - \lambda_{\text{exc}}$.

It is clearly visible, that the reaction time is strongly dependent on the LSPR position. A twenty times faster reaction was observed on highly resonant 110 nm NCs compared to 200 nm NCs. Unexpectedly, 140 nm NCs with a 54 nm difference between the LSPR position and the excitation wavelength reveals a slightly lower reaction efficiency compared to the one measured on 110 nm NCs.

In order to demonstrate that our experiments actually correspond to the thiol-ene “click” chemistry, the experimental conditions were modified to perform negative controls, since the grafting of thiophenol on the NCs can be attributed to two other mechanisms: spontaneous grafting or competitive replacement. On the one hand, it is known that short molecules with the thiol group – like allyl mercaptan – form non-homogeneous self-assembled monolayers (SAM) due to the lack of intermolecular interactions.²⁸ This leaves non-blocked

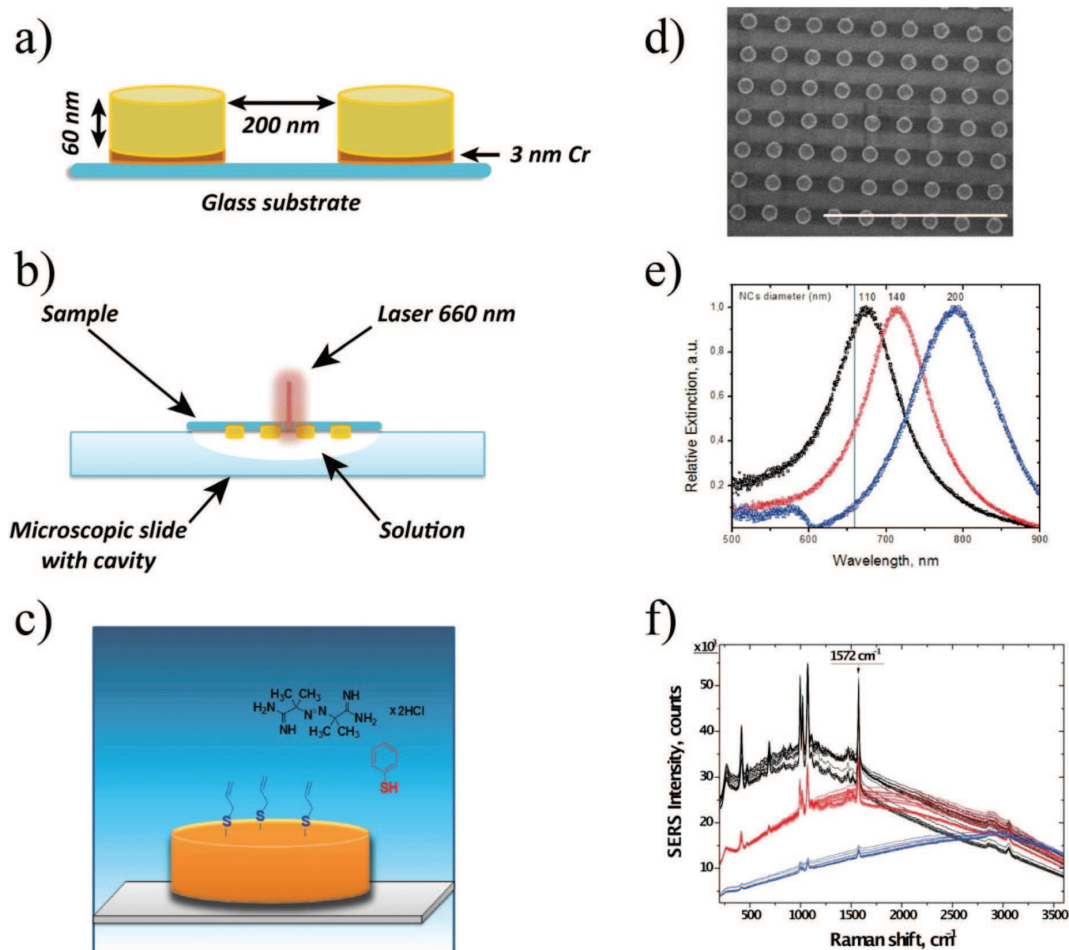


Fig. 2 (a) Schema of the nanocylinders (NCs) used in the experiments. (b) Schema of the experimental configuration. (c) Schema of the thiol-ene reaction configuration. (d) Scanning electron microscopy image of an array of NCs with a diameter of 200 nm. (e) Extinction spectroscopy measurements on 110 nm (black curve), 140 nm (red curve) and 200 nm (blue curve) NC arrays. The grey line indicates the laser wavelength used for thiol-ene reaction initiation and SERS investigation. (f) SERS spectra of grafted thiophenol onto gold NCs of 110 nm (black spectra), 140 nm (red spectra) and 200 nm (blue spectra) diameter.

active gold sites for spontaneous thiophenol grafting. On the other hand, competitive molecular displacement could occur directly on the gold surface, inducing the replacement of allyl mercaptan by thiophenol.²⁹ Thus, the SERS signal measured in the thiol-ene experiments could then also include contributions from these two thiophenol-gold interactions. Because of this, three negative controls (experiments C1 to C3) were designed to analyze the thiophenol grafting rate *via* side reactions (Fig. 4). The first negative control (experiment C1) was designed to duplicate the thiol-ene reaction without a radical initiator. The second negative control (experiment C2) was dedicated to observe the competitive thiophenol adsorption by replacing the molecules grafted onto the gold surface. Herein, mercaptoethanol was used instead of allyl mercaptan to avoid any reaction between thio-

phenol and the allyl group. The last negative control was devoted to the monitoring of the spontaneous adsorption of thiophenol on non-functionalized NCs (experiment C3). All these experiments were performed in the same manner as previously described for the thiol-ene reaction. The reaction kinetics of the three negative controls recorded for the 110 nm NCs are shown in Fig. 4 and are compared with the kinetics of the thiol-ene reaction.

The SERS signal for the experiments C1 and C2 are nearly constant with time. This suggests that under the latter experimental conditions, thiophenol was interacting spontaneously by replacing the short thiols previously deposited on the surface. Since this mechanism is a competitive one, equilibrium was reached very rapidly (less than a few minutes) resulting in a constant SERS signal.

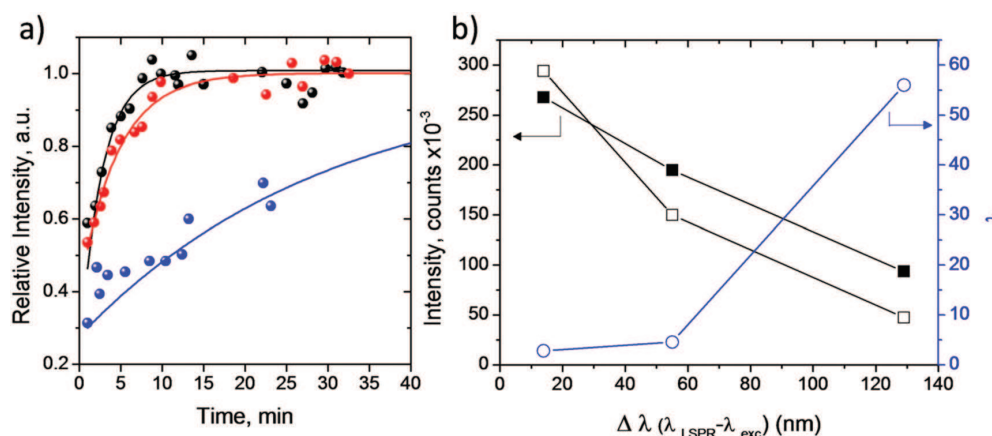


Fig. 3 (a) Relative SERS intensities of the integrated peak at 1572 cm^{-1} versus reaction time for the 110 nm (black dot), 140 nm (red dot) and 200 nm (blue dot) NCs. Solid lines correspond to the fitting of the experimental points using the eqn (1) (110 nm: black line, 140 nm: red line and 200 nm: blue line). (b) Absolute SERS intensity at saturation and reaction time plotted versus the mismatch between the LSPR position of NCs and the laser excitation wavelength. Hollow dot: reaction time for the 110 nm, 140 nm and 200 nm NCs. Hollow square: absolute SERS intensities of the thiophenol measured on the 110 nm, 140 nm and 200 nm NCs for the thiol-ene reaction after surface saturation. Plain square: absolute SERS intensities of the thiophenol measured on the 110 nm, 140 nm and 200 nm NCs for the experiment C3 and after surface saturation.

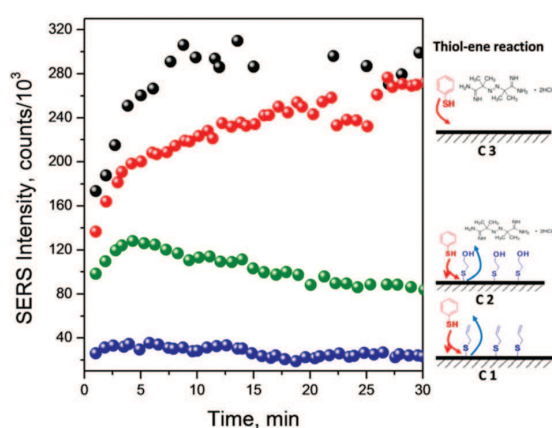


Fig. 4 SERS intensities of the integrated peak at 1572 cm^{-1} for the thiol-ene reaction and for all three negative controls recorded on 110 nm NCs (black dot: thiol-ene reaction, blue dots: C1 negative control, green dots: C2 negative control, red dots: C3 negative control). The schemas of the different reactions are given on the right of each curve.

However, the measured signal is significantly lower than the one recorded during the thiol-ene reaction, meaning that the high level of the thiophenol signal observed with the thiol-ene reaction cannot be explained by a simple competitive mechanism. In fact, the non-zero SERS signal observed prior to the starting of the thiol-ene reaction (Fig. 3a and 4 black circles) might be assigned to the competitive replacement mechanism. The fast increase in the SERS signal was then induced by the initiated thiol-ene reaction. Furthermore, comparison of the thiol-ene reaction signal to the one achieved

during experiment C1 suggests that AAPH is essential to initiate the thiol-ene reaction.

The SERS signal recorded in experiment C3 is relevant to the kinetics of thiophenol SAM formation. Two main observations can be made from the comparison between the experiment C3 and the thiol-ene reaction. Firstly, thiol-ene kinetics is faster than the spontaneous grafting of thiophenol suggesting the strong contribution of the “click” chemistry process. Secondly, the signal at saturation in experiment C3 is comparable to the one observed in the thiol-ene reaction. This means that the same NC coverage has been achieved using either the thiol-ene or the simple thiol reaction.

By comparing the different reaction kinetics associated with each negative control experiment (C1 to C3), it is evident that thiophenol grafting onto NCs under conditions demonstrated in Fig. 3 is favored by the thiol-ene “click” reaction acting as a dominant mechanism.

The contribution of plasmon to the thiol-ene reaction can then be elaborated. To provide evidence, we compared the SERS intensities obtained after surface saturation for the thiol-ene reaction and for experiment C3 on the three NCs with different diameters (Fig. 3b). During experiment C3, the grafting of thiophenol should not be dependent on the plasmonic properties of the NCs since the thiol reaction with gold is not thermally or optically activated. The SERS signal ratio between the NCs with different diameters observed in this experiment is thus only due to the effect of the LSPR position compared to the excitation wavelength³⁰ and does not reflect the modification in the coverage rate of the thiophenol on the NCs with different diameters. As expected for experiment C3, the ratio between the SERS signal on the 110 nm NCs is 2.5 times larger than the one measured on the 200 nm NCs due to plasmonic effects on the SERS signal.

In the case of the thiol-ene reaction, this ratio is much higher, close to 6. Such a large ratio can only be explained by the higher efficiency of the thiol-ene reaction in thiophenol grafting. Thus, when the LSPR is shifted relative to the excitation wavelength, the thiol-ene reaction is less efficient whereas it is enhanced when the LSPR is close to the excitation wavelength. This is clear evidence that a radical reaction is induced and can be tuned by the plasmonic properties of the NCs.

Plasmonic mechanisms

Thanks to NMR experiments (see the ESI†), we have demonstrated that the thiol-ene reaction monitored herein on the plasmonic substrates cannot be initiated at 660 nm wavelength without the plasmonic substrates. In a conventional thiol-ene experiment either a UV or a thermal activation is necessary to initiate the reaction, even if this latter effect seems to be less efficient (see the ESI†). Thus, we propose two processes related to the plasmonic properties of the NCs to interpret our results.

The first one, which we call the photonic process, is related to the optical excitation of the radical initiator. It is known that when a molecule is in the close vicinity of a metallic surface its electronic levels are broadened as illustrated in Fig. 5a.^{31,32} Electronic transitions can then occur at wavelengths outside the UV range whereas they are forbidden for the same molecules in solution and without a metal. Through this process, the radical can be formed under initiation with a 660 nm wavelength. As the electromagnetic near-field is enhanced when the LSPR is close to the excitation wavelength, the formation of the radical should be favored as well. As a consequence, the reaction rate is highly improved on resonant NCs.

The second contributing mechanism is related to a thermal process. Discrete Dipole Approximation (DDA) calculations were performed to determine the near-field at the vicinity of the NC surface (see the ESI†) and the increase in temperature around the NCs was then derived (Fig. 5b).³³ Though an increase in temperature was obtained for all diameters it was found to be strongly dependent on the LSPR shift relative to the excitation wavelength. Nearly the same increase in temperature was calculated for 110 nm and 140 nm NCs, close to 50–55 °C, whereas it was close to 15 °C for the 200 nm NCs. The attained temperatures were then high enough to induce the formation of the radical (70–75 °C for the 110 and 140 nm NCs and 35 °C for the 200 nm NCs).

The LSPR dependency on the kinetics (Fig. 3b) can be explained by such LSPR dependency on the temperature. Comparing the plots in Fig. 3b and 5b, one can notice that the slope of the temperature curve is in the opposite direction to the one of the reaction time constant, τ . More precisely, the temperature increase induced around the 110 and 140 nm NCs accelerates the speed of the thiol-ene coupling reaction, while a lower temperature increase found in the 200 nm NCs results in a rather slow reaction rate.

We assume that both processes, thermal and photonic, are taking place since they are directly related to the plasmonic properties of the NCs. Both processes contribute simultaneously to the enhancement of the thiol-ene reaction efficiency.

To confirm this conclusion and to further improve thiol-ene reaction localisation, we set up one last experiment. To do this we performed an experiment contrary to the one carried out previously (Fig. 2c). In this case, the thiol groups

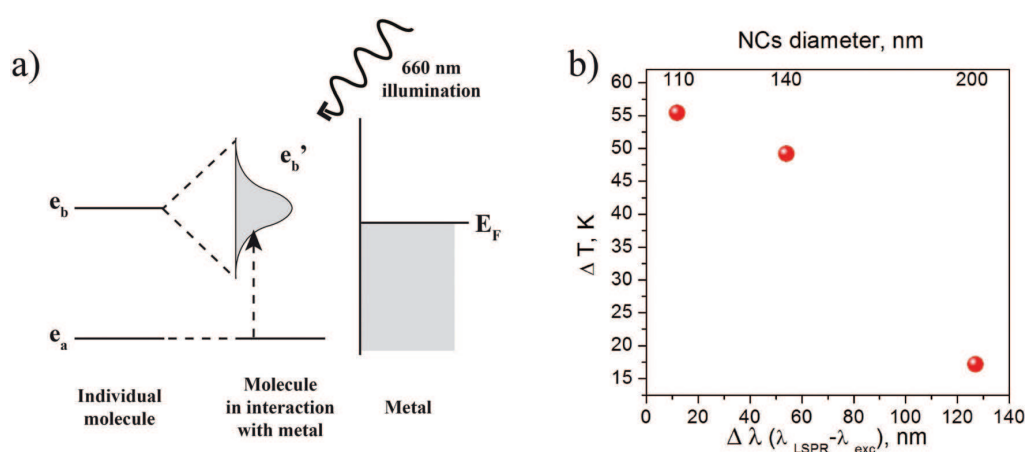


Fig. 5 (a) Schema of the photonic mechanism. On the left, the electronic configuration of an individual molecule with two levels (e_a and e_b) is represented. On the right, the same molecule is shown but in interaction with a metallic surface. The upper electronic level of the molecule is then broadened (e_b' in the middle schema) due to the interaction with the metallic electronic states (right schema with E_F the Fermi level). The dotted arrow in the middle schema represents the excitation of the molecule through the 660 nm illumination. (b) Temperature increases plotted versus the mismatch between LSPR position of NCs and the laser excitation wavelength on the 110 nm, 140 nm and 200 nm NCs. The temperature increases were calculated using Discrete Dipole Approximation method.

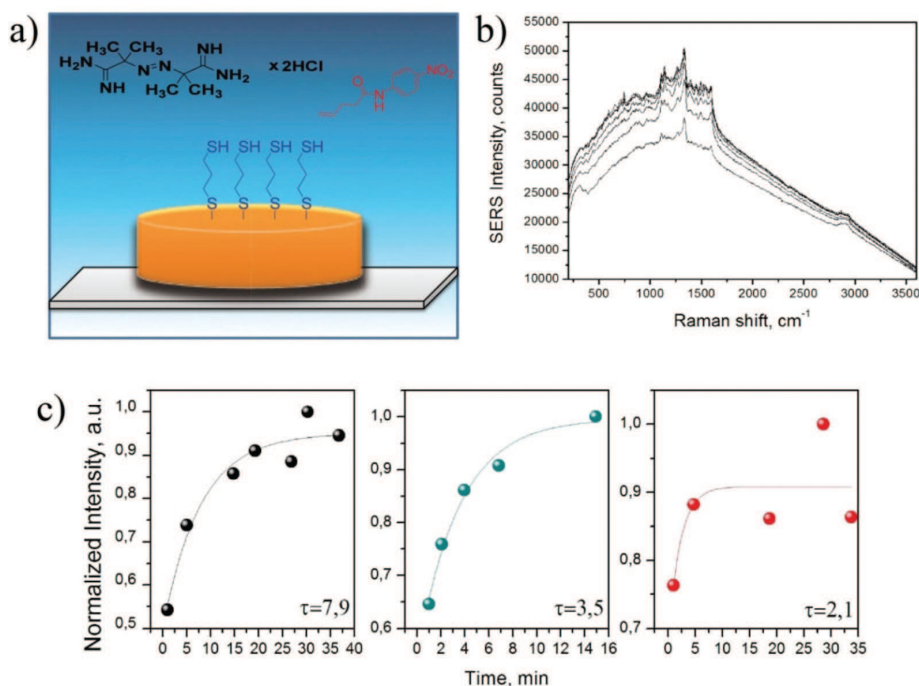


Fig. 6 (a) Schema of the thiol–ene reaction configuration. (b) SERS spectra of grafted pentenyl-nitroaniline to 110 nm NCs. (c) Relative SERS intensities of the integrated peak at 1332 cm^{-1} versus reaction time for three different points on the SERS substrate. The solid lines correspond to the fitting of the experimental points using eqn (1). The reaction time constant, τ , in minutes is given in insert for each point.

(butanedithiol) were grafted onto the 110 nm NC surface whereas the molecules consisting of alkene function (pentenyl-nitroaniline) and AAPH were dispersed in solution (Fig. 6a). As demonstrated in Fig. 6c, the reaction measured at three different points was working for a few minutes (τ measured from 2.1 to 7.9 minutes). Similar behaviour was observed for all recorded spots and the reaction was reproducible from one point to another. These results confirm that in this configuration the radical formed on the thiol group is only present at the focal point. In previous experiments (allyl mercaptan grafted on the surface), the radicals were formed on the thiophenol in the solution and then the initiation of the thiol–ene reaction outside the laser spot could not be excluded. In the present experiment, the thiol–ene reaction could only occur locally inside the laser spot where the thiol groups were grafted. Accordingly, the reaction was limited to the laser spot and thus was highly localised. This paves the way to a quick and easy method to localise surface functionalisation *via* the “click” process at the nanometer scale through plasmonic effects.

Conclusions

We have demonstrated that the thiol–ene reaction can be induced at the surface of gold NCs even if the experimental conditions are not favourable, through the exploitation of the

plasmonic properties of the nanostructures. These experiments demonstrate that the thiol–ene reaction can be performed in a few minutes and that by tuning the LSPR position we are able to control the kinetics of the reaction as well as the reaction localisation. This is interpreted as the combination of both photonic and thermal effects and can be used to enhance and control chemical reactions at the nanoscale level. To investigate the reaction mechanism and to have a better understanding on the nanoplasmonic effects, further experiments can be done involving different thiol and alkene compounds as well as different radical initiators. Moreover, the careful selection of nanoparticles pursuing different plasmonic properties could also be meaningful to determine which process, thermal or photonic, is the dominant effect causing the initiation of thiol–ene reaction.

Acknowledgements

The authors want to acknowledge the REMANTAS ANR project (ANR-11-ECOT-0010) for financial support.

References

- 1 M. I. Stockman, *Opt. Express*, 2011, **19**, 22029–22106.
- 2 D. Bohm and D. Pines, *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 625–634.

- 3 R. H. Ritchie, *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 874–881.
- 4 E. Petryayeva and U. J. Krull, *Anal. Chim. Acta*, 2011, **706**, 8–24.
- 5 M. Pelton, J. Aizpurua and G. Bryant, *Laser Photonics Rev.*, 2008, **2**, 136–159.
- 6 G. Volpe, M. Noack, S. S. Ćimović, C. Reinhardt and R. Quidant, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 4864–4868.
- 7 A. S. Urban, T. Pfeiffer, M. Fedoruk, A. A. Lutich and J. Feldmann, *ACS Nano*, 2011, **5**, 3585–3590.
- 8 M. P. Raphael, J. A. Christodoulides, S. P. Mulvaney, M. M. Miller, J. P. Long and J. M. Byers, *Anal. Chem.*, 2011, **84**, 1367–1373.
- 9 G. Baffou and R. Quidant, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 3898–3907.
- 10 K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki and H. Misawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6928–6929.
- 11 C. M. Galloway, M. P. Kreuzer, S. S. Ćimović, G. Volpe, M. Correia, S. B. Petersen, M. T. Neves-Petersen and R. Quidant, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 4299–4304.
- 12 L. Cao, D. N. Barsic, A. R. Guichard and M. L. Brongersma, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 3523–3527.
- 13 H. C. Kolb, M. G. Finn and K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 2004–2021.
- 14 M. Meldal and C. W. Tornøe, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2952–3015.
- 15 N. Li and W. H. Binder, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 16717–16734.
- 16 T. Posner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1905, **38**, 646–657.
- 17 A. B. Lowe, *Polym. Chem.*, 2010, **1**, 17–36.
- 18 A. B. Lowe, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 4820–4870.
- 19 X. Han, C. Wu and S. Sun, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **258**, 5153–5156.
- 20 E. Lallana, A. Sousa-Herves, F. Fernandez-Trillo, R. Riguera and E. Fernandez-Megia, *Pharm. Res.*, 2012, **29**, 1–34.
- 21 K. Griesbaum, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1970, **9**, 273–287.
- 22 V. S. Khire, A. M. Kloxin, C. L. Couch, K. S. Anseth and C. N. Bowman, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2008, **46**, 6896–6906.
- 23 P. Jonkheijm, D. Weinrich, M. Köhn, H. Engelkamp, P. C. M. Christianen, J. Kuhlmann, J. C. Maan, D. Nüsse, H. Schroeder, R. Wacker, R. Breinbauer, C. M. Niemeyer and H. Waldmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 4421–4424.
- 24 D. Dupin, A. Schmid, J. A. Balmer and S. P. Armes, *Langmuir*, 2007, **23**, 11812–11818.
- 25 N. Guillot and M. Lamy de la Chapelle, *J. Nanophotonics*, 2012, **6**, 064506.
- 26 J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao and R. P. Van Duyne, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 442–453.
- 27 B. H. Northrop and R. N. Coffey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 13804–13817.
- 28 Q. Chi, J. Zhang and J. Ulstrup, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 1102–1106.
- 29 T. Kakiuchi, K. Sato, M. Iida, D. Hobara, S.-i. Imabayashi and K. Niki, *Langmuir*, 2000, **16**, 7238–7244.
- 30 N. Guillot and M. L. de la Chapelle, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2012, **113**, 2321–2333.
- 31 T. E. Furtak and J. Reyes, *Surf. Sci.*, 1980, **93**, 351–382.
- 32 J. I. Gersten, R. L. Birke and J. R. Lombardi, *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **43**, 147–150.
- 33 G. Baffou, P. Berto, E. Bermúdez Ureña, R. Quidant, S. Monneret, J. Polleux and H. Rigneault, *ACS Nano*, 2013, **7**, 6478–6488.
- 34 J. Grand, S. Kostcheev, J. L. Bijeon, M. L. de la Chapelle, P. M. Adam, A. Romyantseva, G. Léronnel and P. Royer, *Synth. Met.*, 2003, **139**, 621–624.
- 35 J. Grand, M. L. de la Chapelle, J. L. Bijeon, P. M. Adam, A. Vial and P. Royer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2005, **72**, 033407.

Supplementary Information

Nanoplasmonics tuned “click chemistry”

Inga Tijunelyte¹, Erwann Guenin¹, Nathalie Lidgi-Guigui¹, Florent Colas², Joyce Ibrahim³, Timothée Toury³, Marc Lamy de la Chapelle¹

¹*Université Paris13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire CSPBAT, CNRS, (UMR7244), 74 rue Marcel Cachin, 93017 Bobigny, France*

²*IFREMER, Centre de Brest, Interfaces and Sensors and Group, BP 70, 29280 Plouzané, France*

³*Université de Technologie de Troyes, Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Institut Charles Delaunay, FRE 2848, 12 rue Marie Curie, 10004 Troyes, France*

Keywords: Thiol-ene click chemistry, SERS, nanoplasmonics

Corresponding author: marc.lamydelachapelle@univ-paris13.fr

1. Investigation on thiol-ene reaction initiation conditions

In the article described results demonstrate successful thiol-ene reaction initiation thanks to physical effects provided by highly resonant NCs. For this reaction 2,2'-Azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride (AAPH) was used as a radical initiator.

In order to test this radical initiator performance in bulk conditions we have performed the thiol-ene reaction under several experimental conditions. The aqueous reaction mixture was first prepared by dissolving one equivalent of both: thiophenol (3.5 μL , 7 mmol.L^{-1}) and pentenoic acid (3.5 μg , 7 mmol.L^{-1}). This acid has been used to mimic the allyl mercaptan since the latter one has a thiol group that could directly react with the double bond of another allyl mercaptan molecule. In such conditions, it will not be able to determine the actual efficiency of the thiol-ene reaction between the thiophenol and the mercaptan. Thus we have used the pentenoic acid that have no thiol group but still have a double bond for thiol-ene reaction. Since this acid and the allyl mercaptan have similar structure, we assume that the reaction rate is also similar for both molecules. The mixture was investigated by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) in deuterium oxide (D_2O) using Bruker Avance III 400 MHz instrument prior to the initiation of thiol-ene reaction. The figure S1 shows the ^1H NMR spectrum of the region of interest. Multiple peaks presented in ^1H NMR spectrum at 4.81-5.07 (m, 2H) and 5.78-5.9 (m, H) are assigned to the vinyl protons whereas the group of peaks at 7.11-7.34 (m, 5H) belongs to the aromatic protons.

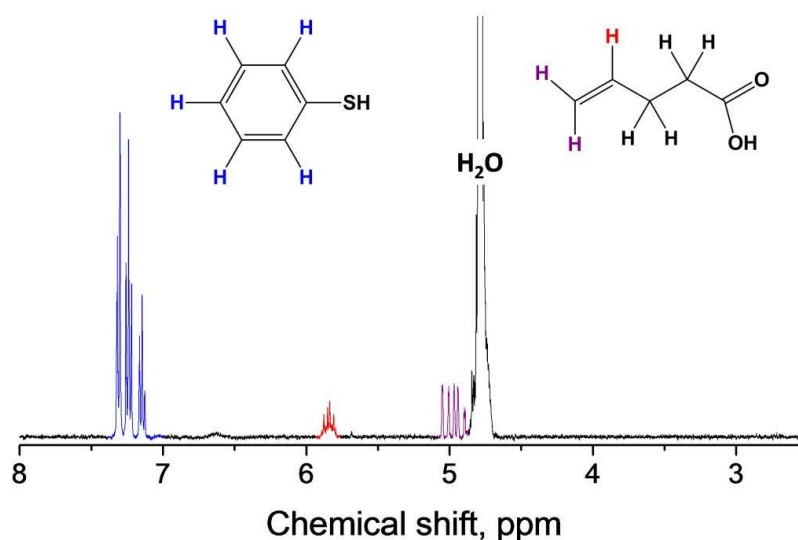


Figure S1 Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectrum of thiophenol and pentenoic acid mixture

After introducing the AAPH (9.5 mg, 7 mmol.L⁻¹) in solution, four different initiation conditions were performed (Figure S2.):

- 1) illumination of the solution with 660 nm laser light with a power of 0.45 mW (these conditions correspond to the exact ones used with the NCs)
- 2) illumination of the solution with 660 nm laser light with a power of 4.5 mW
- 3) heating of the solution at 60 °C
- 4) illumination of the solution with UV excitation wavelength of 365 nm

For all experiments, the exposure time (illumination or heating) was set to 30 min. The thiol-ene reaction in bulk was monitored by ¹H NMR thanks to the observation of multiple peaks at 7.48 ppm and 2.71 ppm (a and b labels on the figure S2, respectively). The first peaks correspond to a shift of protons from the aromatic ring whereas the peaks at 2.71 ppm are assigned to the protons of the carbon bound to sulfur¹. No spectral changes were observed on the NMR spectra after irradiating the mixture using identical parameters as the ones described in article (laser of 660 nm with the power of 0.45 mW) and even after increasing the laser power by one order of magnitude (power of 4.5 mW). The reaction starts at very low level after incubating solution at 60°C (observation of peaks with very low intensity at 2.71 and 7.48 ppm). This observation is not surprising. In the literature, the use of AAPH for radical reaction demands heating to 60°C for 24h². The highest reaction efficiency was observed by irradiating sample under UV light since after 30 minutes of illumination intense bands are observable.

These results indicate clearly that the thiol-ene reaction cannot be initiated using the 660 nm excitation wavelength even if the laser power density is high without any plasmonic structures. Moreover, the reaction is slow using the increase of the temperature or the UV light. It means that the plasmonic effect enhance the chemical process and accelerate the thiol-ene reaction at the nanostructure surface.

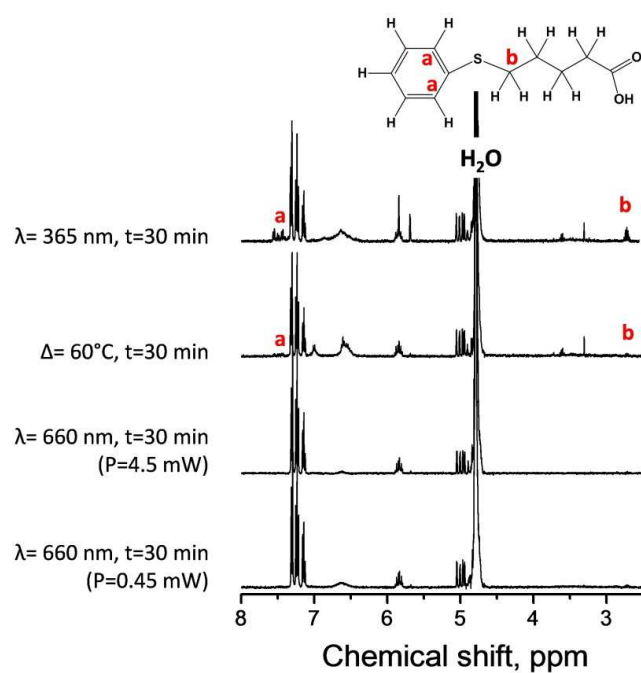


Figure S2 Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra recorder after exposing mixture for thiol-ene reaction to a various initiation conditions.

2. SERS spectra recorded for the different experiments

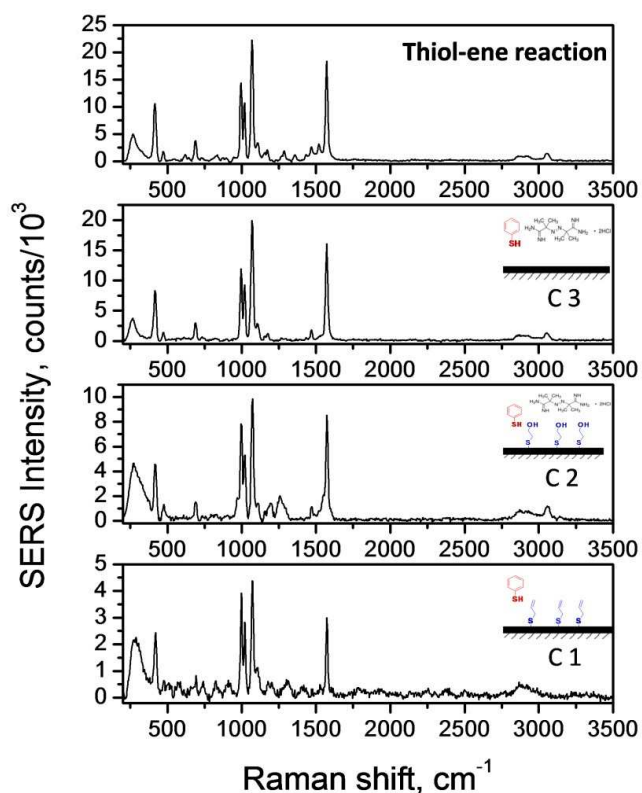


Figure S3 SERS spectra of thiophenol grafted to gold NCs *via* competitive replacement (experiments C1 and C2), spontaneous adsorption (experiment C3) or thiol-ene chemistry.

The comparison of the SERS spectra obtained after thiophenol grafting by thiol-ene reaction or by spontaneous or competitive interactions is presented on Figure S3. Except the first negative control (C1) all other SERS substrates were initially pre-functionalized by either allyl mercaptan or mercaptoethanol. After the thiophenol immobilization, all SERS spectra exhibit very similar spectral features that can be assigned to the main fingerprints of thiophenol. This means that the grafting of the thiophenol did not change its structure or its orientation on the gold surface. Moreover, the contribution of the allyl mercaptan or mercaptoethanol is actually limited to the SERS spectra which are dominated by the thiophenol contribution.

3. Temperature calculation

When light is absorbed by a nanoparticle (NP), part of the incoming energy is turned into heat, leading to an increase of the NP temperature (ΔT_0) and as a consequence inducing a local heat of the surrounding media. ΔT_0 is directly related to the absorption cross-section (σ_{abs}) as³:

$$\Delta T_0 = \frac{\sigma_{abs} I_{inc}}{4\pi R_{eff} \beta \kappa_{surr}} \quad \text{Eq. 1}$$

with I_{inc} the irradiance of the incoming beam in the plane of the NP, R_{eff} the effective radius of the NP (defined as the radius of a sphere of a volume equals to that of the NP), β a constant depending on the aspect ratio of the NC and κ_{surr} the thermal capacity of the surrounding medium. In our case, κ_{surr} is considered as the mean of the thermal capacity of water and glass ($\kappa_{surr} \approx 1 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

In the case of an assembly of NPs, the heating transfer from one NP to the others contributes to the temperature increase. Considering a Gaussian beam of waist (w_0) shining an array of NPs, the collective temperature increase is proportional to the absorption cross-section of the individual NP and a geometrical parameter as⁴:

$$\Delta T_{coll} = \frac{\sigma_{abs} I_{inc}}{\kappa_{surr}} \sqrt{\frac{\ln 2}{4\pi w_0 A}} \left(1 - \frac{4\sqrt{A \ln 2}}{\pi w_0} \right) \quad \text{Eq. 2}$$

where A is the area of the lattice. In the case of a square lattice of side length D , $A=D^2$.

The absorption cross-sections of the NC assembly in a square lattice arrangement were calculated by Discrete Dipole Approximation (DDA) using DDSCAT 7.3⁵. Their diameters varied from 100 to 200 nm while their height was kept constant to 50 nm. The interparticle distance was 200 nm. A chromium adhesion layer of 2 nm thickness was added underneath each NC. The relative permittivity of gold was taken from⁶ and that of the chromium from Sopra database. The interdipole distance was set to 2 nm as a balance between mesh resolution and memory requirements. The calculations were performed with the HPC facilities of Pôle de Calcul Intensif pour la Mer⁷.

The surrounding medium was modeled by an effective medium with relative permittivity ϵ_{eff} ⁸⁻¹⁰ equal to the mean of that of the glass substrate and that of water (Eq. 1).

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_{glass} + \epsilon_{water} \quad \text{Eq. 1}$$

The absorption cross-sections calculated by DDA are shown on figure S4. The position of the

absorption band is red-shifted as the diameter of the NC increases. Unless for the two smallest diameters the value of the maximum is almost constant over the range of diameter considered. The best match between the laser wavelength of 660 nm and the resonance of NCs is reached for diameters of about 120-130 nm.

The temperature increases ($\Delta T = \Delta T_0 + \Delta T_{\text{coll}}$) were calculated from equations 1 and 2 for the different diameters when the NCs are illuminated by a Gaussian beam at a wavelength of 660 nm with a waist equal to the diffraction limit of the beam (1 μm) and with a power of 0.45 mW. The illumination conditions reproduce the experimental ones in order to determine the exact temperature reached above the NCs during the different chemical reaction (thiol-ene reaction and experiments from C1 to C3). The ΔT are plotted on figure S5. For small diameter NCs, the temperature increase rises with the diameter to reach 60 K with 120 nm NCs. ΔT then decreases with the diameter as the mismatch between the resonance and laser line gets larger.

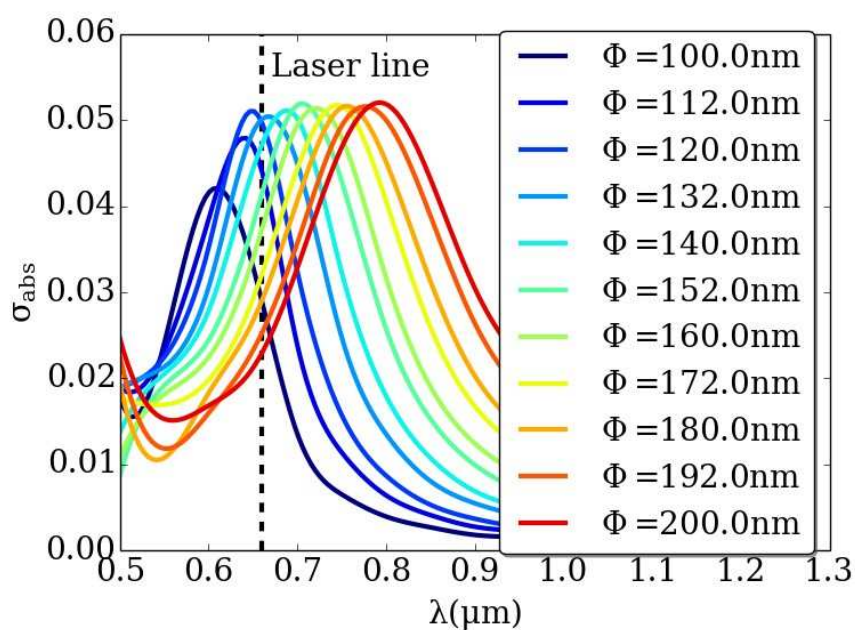


Figure S4: Absorption cross section calculated by DDA for the NC with diameter from 100 up to 200 nm. The dotted vertical line corresponds to the laser wavelength.

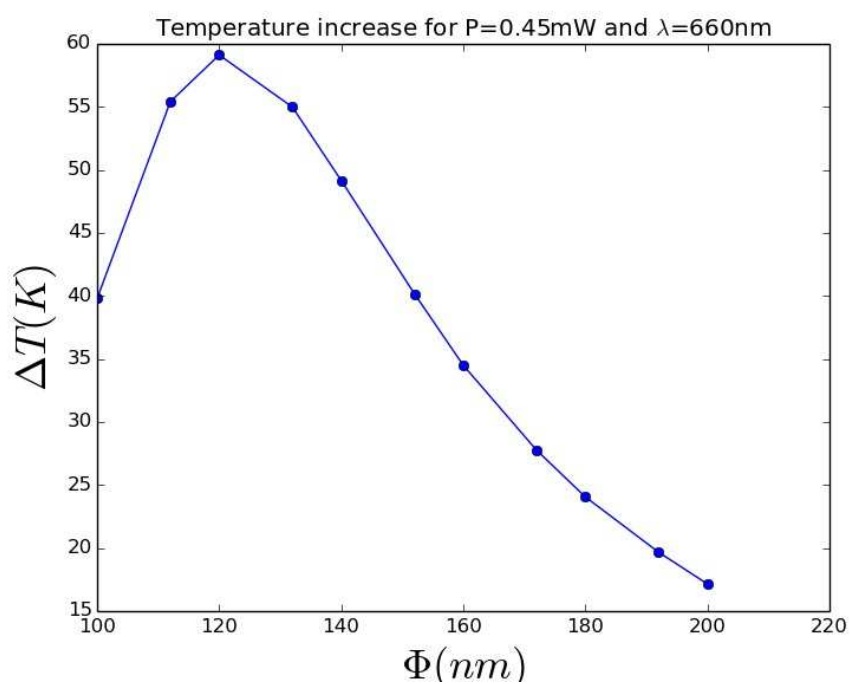


Figure S5: Temperature increase calculated around the NCs versus the NC diameter for an excitation wavelength of 660 nm and a power of 0.45 mW.

Bibliographie

- [1] M. Fleischmann, P.J. Hendra, and A.J. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26(2) :163 – 166, 1974.
- [2] Shuming Nie and Steven R. Emory. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering. *Science*, 275(5303) :1102–1106, 1997.
- [3] M. Lahmani, C. Dupas, and P. Houdy. *Les nanosciences : nanotechnologies et nanophysique*. Collection Échelles. Belin, 2009.
- [4] Maximilien Cottat, Cristiano D’Andrea, Ryohei Yasukuni, Natalia Malashikhina, Ruta Grinyte, Nathalie Lidgi-Guigui, Barbara Fazio, Angela Sutton, Olivier Oudar, Nathalie Charnaux, Valery Pavlov, Andrea Toma, Enzo Di Fabrizio, Pietro G. Gucciardi, and Marc Lamy de la Chapelle. High sensitivity, high selectivity sers detection of mnsod using optical nanoantennas functionalized with aptamers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(27) :15532–15540, 2015.
- [5] Olivier Péron, Emmanuel Rinnert, Florent Colas, Michel Lehaitre, and Chantal Compère. First steps of in situ surface-enhanced raman scattering during shipboard experiments. *Applied Spectroscopy*, 64(10) :1086–1093, 2010. PMID : 20925977.
- [6] LinLin Zhao, K. Lance Kelly, and George C. Schatz. The extinction spectra of silver nanoparticle arrays : influence of array structure on plasmon resonance wavelength and width. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(30) :7343–7350, 2003.
- [7] Shengli Zou, Nicolas Janel, and George C. Schatz. Silver nanoparticle array structures that produce remarkably narrow plasmon lineshapes. *The Journal of Chemical Physics*, 120(23) :10871–10875, 2004.
- [8] Anatoliy O Pinchuk and George C Schatz. Nanoparticle optical properties : Far-and near-field electrodynamic coupling in a chain of silver spherical nanoparticles. *Materials Science and Engineering : B*, 149(3) :251–258, 2008.
- [9] N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, M. Salerno, G. Schider, B. Lamprecht, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for surface-enhanced raman scattering. *Phys. Rev. B*, 65 :075419, Feb 2002.
- [10] N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, G. Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. Enhanced substrate-induced coupling in two-dimensional gold nanoparticle arrays. *Phys. Rev. B*, 66 :245407, Dec 2002.
- [11] N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, A. Hohenau, G. Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. Optimized surface-enhanced raman scattering on gold nanoparticle arrays. *Applied Physics Letters*, 82(18), 2003.
- [12] Adam D. McFarland, Matthew A. Young, Jon A. Dieringer, and Richard P. Van Duyne. Wavelength-scanned surface-enhanced raman excitation spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(22) :11279–11285, 2005. PMID : 16852377.
- [13] N. Guillot, H. Shen, B. Frémaux, O. Péron, E. Rinnert, T. Toury, and M. Lamy de la Chapelle. Surface enhanced raman scattering optimization of gold nanocylinder arrays : Influence of the localized surface plasmon resonance and excitation wavelength. *Applied Physics Letters*, 97(2), 2010.

- [14] Van de Hulst. *Light scattering by small particles*. Dover Publication, Inc., 1981.
- [15] H.C. Van de Hulst. On the attenuation of plane waves by obstacles of arbitrary size and form. *Physica*, 15 :740–746, 1949.
- [16] E. Le Ru and P. Etchegoin. *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects*. Elsevier, 2009.
- [17] De-Yin Wu, Sai Duan, Bin Ren, and Zhong-Qun Tian. Density functional theory study of surface-enhanced raman scattering spectra of pyridine adsorbed on noble and transition metal surfaces. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(6-7) :533–540, 2005.
- [18] Alan Champion and Patanjali Kambhampati. Surface-enhanced raman scattering. *Chemical Society Review*, 27 :241–250, 1998.
- [19] Y. Xie, D.Y. Wu, G.K. Liu, Z.F. Huang, B. Ren, J.W. Yan, Z.L. Yang, and Z.Q. Tian. Adsorption and photon-driven charge transfer of pyridine on a cobalt electrode analyzed by surface enhanced raman spectroscopy and relevant theories. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 554–555 :417 – 425, 2003.
- [20] Bhavya Sharma, Renee R. Frontiera, Anne Isabelle Henry, Emilie Ringe, and Richard P. Van Duyne. Sers : Materials, applications, and the future. *Materials Today*, 15(1-2) :16–25, 1 2012.
- [21] M. Kerker, D.-S. Wang, and H. Chew. Surface enhanced raman scattering (sers) by molecules adsorbed at spherical particles. *Applied Optics*, 19(19) :3373–3388, 1980.
- [22] Christy L. Haynes and Richard P. Van Duyne. Plasmon-sampled surface-enhanced raman excitation spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(30) :7426–7433, 2003.
- [23] Katrin Kneipp, Yang Wang, Harald Kneipp, Lev T. Perelman, Irving Itzkan, Ramachandra R. Dasari, and Michael S. Feld. Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (sers). *Phys. Rev. Lett.*, 78 :1667–1670, Mar 1997.
- [24] Hongxing Xu, Javier Aizpurua, Mikael Käll, and Peter Apell. Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced raman scattering. *Physical Review E*, 62 :4318–4324, Sep 2000.
- [25] Jorge Zuloaga, Emil Prodan, and Peter Nordlander.
- [26] Wenqi Zhu and Kenneth B Crozier. Quantum mechanical limit to plasmonic enhancement as observed by surface-enhanced raman scattering. *Nature Communications*, 5 :5228.
- [27] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 7 edition, 1999.
- [28] M. A. Ordal, Robert J. Bell, R. W. Alexander, L. L. Long, and M. R. Querry. Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared : Al, co, cu, au, fe, pb, mo, ni, pd, pt, ag, ti, v, and w. *Applied Optics*, 24(24) :4493–4499, Dec 1985.
- [29] A. Vial, A.-S. Grimault, D. Macías, D. Barchiesi, and M. Lamy de la Chapelle. Improved analytical fit of gold dispersion : Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method. *Physical Review B*, 71 :085416, 2005.
- [30] P.B. Johnson and R.W. Christies. Optical constant of noble metals. *Physical Review B*, 6(12) :4370–4379, 1972.
- [31] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, and M. Meyer. An analytic model for the optical properties of gold. *The Journal of Chemical Physics*, 125(16), 2006.
- [32] G. Wiedemann and R. Franz. Über die wärme-leitungsfähigkeit der metalle. *Annalen der Physik und Chemie*, 139(8), 1853.
- [33] A. Otto. Eine neue methode der anregung nichtstrahlender oberflächenplasmaschwingungen. *physica status solidi (b)*, 26(2) :K99–K101, 1968.
- [34] E. Kretschmann and H. Reather. Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light. *Z. NaturforSch.*, 23(a) :2135–2136, 1968.

- [35] G. S. Agarwal. New method in the theory of surface polaritons. *Phys. Rev. B*, 8 :4768–4779, 1973.
- [36] Dominique Barchiesi. *Numerical Optimization of Plasmonic Biosensors*. Intech, 2011.
- [37] Jiri Homola and Marek Piliarik. *Surface Plasmon Resonance (SPR) Sensors*, pages 45–67. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [38] Linda S. Jung, Charles T. Campbell, Timothy M. Chinowsky, Mimi N. Mar, and Sinclair S. Yee. Quantitative interpretation of the response of surface plasmon resonance sensors to adsorbed films. *Langmuir*, 14(19) :5636–5648, 1998.
- [39] Emmanuel Maillart. Développement d’un système optique d’imagerie en résonance de plasmons de surface pour l’analyse simultanée de multiples interactions biomoléculaires en temps réel.
- [40] Lukas Novotny and Albert Hecht. *Principles of nano-optics*. Cambridge University press, 2006.
- [41] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. *Absorption and Scattering by a Sphere*, pages 82–129. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007.
- [42] J. Zuloaga and P. Nordlander. On the energy shift between near-field and far-field peak intensities in localized plasmon systems. *Nanoletters*, 11 :1280–1283, 2011.
- [43] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. *Rayleigh-Gans Theory*, pages 158–165. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007.
- [44] A. Wokaun, J. P. Gordon, and P. F. Liao. Radiation damping in surface-enhanced raman scattering. *Physical Review Letters*, 48 :957–960, 1982.
- [45] John D. Jackson. *Classical electrodynamics*. John Wiley & Sons, Inc., 3rd edition, 1998.
- [46] M. Meier and A. Wokaun. Enhanced fields on large metal particles : dynamic depolarization. *Optics Letters*, 8(11) :581–583, 1983.
- [47] Stratton. *Electromagnetic theory*. McGraw-Hill Book Company, 1 edition, 1949.
- [48] Edward Purcell and Carlton Pennypacker. Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains. *The astrophysical journal*, 186 :705–714, 1973.
- [49] Bruce T. Draine. The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. *The astrophysical journal*, 333 :848–872, 1988.
- [50] J. J. Goodman, P. J. Flatau, and B. T. Draine. Application of fast-fourier-transform techniques to the discrete-dipole approximation. *Optics Letters*, 16(15) :1198–1200, 1991.
- [51] G. H. Goedecke and S. G. O’Brien. Scattering by irregular inhomogeneous particles via the digitized green’s function algorithm. *Applied optics*, 27 :2431–2438, 1988.
- [52] Magdy F. Iskander, H. Y. Chen, and J. E. Penner. Optical scattering and absorption by branched chains of aerosols. *Applied Optics*, 28(15) :3083–3091, 1989.
- [53] J.I. Hage and J.M. Greenberg. A model for the optical properties of porous grains. *The Astrophysical Journal*, 361 :251–259, 1990.
- [54] Clifton E. Dungey and Craig F. Bohren. Light scattering by nonspherical particles : a refinement to the coupled-dipole method. *Journal of the Optical Society of America A*, 8(1) :81–87, 1991.
- [55] B. T. Draine and J. Goodman. Beyond clausius-mossotti - wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation. *The astrophysical journal*, 405 :685–697, 1993.
- [56] D. Gutkiewicz-Krusin and B.T. Draine. Propagation of electromagnetic waves on a rectangular lattice of polarizable points. *ArXiv Astrophysics e-prints*, 2004.
- [57] Bruce T. Draine and Piotr J. Flatau. Discrete-dipole approximation for periodic targets : theory and tests. *Journal of the Optical Society of America A*, 25(11) :2693–2703, 2008.

- [58] Bruce T. Draine and Piotr J. Flatau. Fast near field calculations in the discrete dipole approximation for regular rectilinear grids. *Optics Express*, 20(2) :1247–1252, 2012.
- [59] Maxim A. Yurkin, Michiel Min, and Alfons G. Hoekstra. Application of the discrete dipole approximation to very large refractive indices : Filtered coupled dipoles revived. *Physical Review E*, 82 :036703, 2010.
- [60] Bruce T. Draine and Piotr J. Flatau. *User guide for the discrete dipole approximation code DDSCAT 7.3*, 2013.
- [61] Gerard L. G. Sleijpen and Henk A. van der Vorst. Reliable updated residuals in hybrid Bi-CG methods. *Computing*, 56(2) :141–163, 1996.
- [62] Igor Zorić, Michael Zäch, Bengt Kasemo, and Christoph Langhammer.
- [63] H. Shen, N. Guillot, J. Rouxel, M. Lamy de la Chapelle, and T. Toury. Optimized plasmonic nanostructures for improved sensing activities. *Optics Express*, 20 :21278, September 2012.
- [64] Feng Wang and Y. Ron Shen. General properties of local plasmons in metal nanostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :206806, Nov 2006.
- [65] Christy L. Haynes, Adam D. McFarland, LinLin Zhao, Richard P. Van Duyne, George C. Schatz, Linda Gunnarsson, Juris Prikulis, Bengt Kasemo, and Mikael Käll. Nanoparticle optics : the importance of radiative dipole coupling in two-dimensional nanoparticle arrays. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(30) :7337–7342, 2003.
- [66] Erin M Hicks, Shengli Zou, George C Schatz, Kenneth G Spears, Richard P Van Duyne, Linda Gunnarsson, Tomas Rindzevicius, Bengt Kasemo, and Mikael Käll. Controlling plasmon line shapes through diffractive coupling in linear arrays of cylindrical nanoparticles fabricated by electron beam lithography. *Nano letters*, 5(6) :1065–1070, 2005.
- [67] Benjamin D. Thackray, Vasyl G. Kravets, Fred Schedin, Gregory Auton, Philip A. Thomas, and Alexander N. Grigorenko. Narrow collective plasmon resonances in nanostructure arrays observed at normal light incidence for simplified sensing in asymmetric air and water environments. *ACS Photonics*, 1(11) :1116–1126, 2014.
- [68] VA Markel. Coupled-dipole approach to scattering of light from a one-dimensional periodic dipole structure. *Journal of Modern Optics*, 40(11) :2281–2291, 1993.
- [69] Logan K. Ausman, Shuzhou Li, and George C. Schatz.
- [70] J. Grand, M. Lamy de la Chapelle, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, A. Vial, and P. Royer. Role of localized surface plasmons in surface-enhanced raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays. *Phys. Rev. B*, 72 :033407, Jul 2005.
- [71] Ronen Adato, Ahmet Ali Yanik, Chih-Hui Wu, Gennady Shvets, and Hatice Altug. Radiative engineering of plasmon lifetimes in embedded nanoantenna arrays. *Opt. Express*, 18(5) :4526–4537, Mar 2010.
- [72] Christoph Langhammer, Markus Schwind, Bengt Kasemo, and Igor Zorić. Localized surface plasmon resonances in aluminum nanodisks. *Nano Letters*, 8(5) :1461–1471, 2008. PMID : 18393471.
- [73] Benjamin Cerjan, Xiao Yang, Peter Nordlander, and Naomi J. Halas. Asymmetric aluminum antennas for self-calibrating surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. *ACS Photonics*, 3(3) :354–360, 2016.
- [74] Mark W. Knight, Nicholas S. King, Lifei Liu, Henry O. Everitt, Peter Nordlander, and Naomi J. Halas. Aluminum for plasmonics. *ACS Nano*, 8(1) :834–840, 2014.
- [75] Marie-Vanessa Coulet, Benoit Rufino, Pierre-Henry Esposito, Thomas Neisius, Olivier Isnard, and Renaud Denoyel.
- [76] D. A. G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. i. dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen. *Annalen der Physik*, 416(7) :636–664, 1935.

- [77] Edward D Palik and Edward J Prucha. *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press, Boston, MA, 1997.
- [78] Guillaume Baffou and Romain Quidant. Thermo-plasmonics : using metallic nanostructures as nano-sources of heat. *Laser Photonics Reviews*, 7(2) :171–187, 2013.
- [79] L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas, and J. L. West. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(23) :13549–13554, 2003.
- [80] Brian J. Roxworthy, Adbul M. Bhuiya, Surya P. Vanka, and Kimani C. Toussaint. Understanding and controlling plasmon-induced convection. *Nature Communication*, 5(3173), January 2014.
- [81] Chun-Hsien Chou and Fang-Chung Chen. Plasmonic nanostructures for light trapping in organic photovoltaic devices. *Nanoscale*, 6 :8444–8458, 2014.
- [82] Guillaume Baffou, Romain Quidant, and F. Javier García de Abajo. Nanoscale control of optical heating in complex plasmonic systems. *ACS Nano*, 4(2) :709–716, 2010.
- [83] Alexander O Govorov, Wei Zhang, Timur Skeini, Hugh Richardson, Jaebeom Lee, and Nicholas A Kotov. Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators : melting and collective plasmon resonances. *Nanoscale Research Letters*, 1(1) :84–90, 2006.
- [84] Hugh H. Richardson, Michael T. Carlson, Peter J. Tandler, Pedro Hernandez, and Alexander O. Govorov. Experimental and theoretical studies of light-to-heat conversion and collective heating effects in metal nanoparticle solutions. *Nano Letters*, 9(3) :1139–1146, 2009.
- [85] Guillaume Baffou, Pascal Berto, Esteban Bermúdez Ureña, Romain Quidant, Serge Monneret, Julien Polleux, and Hervé Rigneault. Photoinduced heating of nanoparticle arrays. *ACS Nano*, 7(8) :6478–6488, 2013.
- [86] Jon S. Donner, Guillaume Baffou, David McCloskey, and Romain Quidant. Plasmon-assisted optofluidics. *ACS Nano*, 5(7) :5457–5462, 2011.
- [87] Carlos D. S. Brites, Patricia P. Lima, Nuno J. O. Silva, Angel Millan, Vitor S. Amaral, Fernando Palacio, and Luis D. Carlos. Thermometry at the nanoscale. *Nanoscale*, 4 :4799–4829, 2012.
- [88] David Boyer, Philippe Tamarat, Abdelhamid Maali, Brahim Lounis, and Michel Orrit. Photothermal imaging of nanometer-sized metal particles among scatterers. *Science*, 297(5584) :1160–1163, 2002.
- [89] Pascal Berto, Esteban Bermúdez Ureña, Pierre Bon, Romain Quidant, Hervé Rigneault, and Guillaume Baffou. Quantitative absorption spectroscopy of nano-objects. *Physical Review B*, 86 :165417, 2012.
- [90] Zheyu Fang, Yu-Rong Zhen, Oara Neumann, Albert Polman, F. Javier García de Abajo, Peter Nordlander, and Naomi J. Halas. Evolution of light-induced vapor generation at a liquid-immersed metallic nanoparticle. *Nano Letters*, 13(4) :1736–1742, 2013. PMID : 23517407.
- [91] Guillaume Baffou, Julien Polleux, Hervé Rigneault, and Serge Monneret. Super-heating and micro-bubble generation around plasmonic nanoparticles under cw illumination. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(9) :4890–4898, 2014.
- [92] V. Garcés-Chávez, R. Quidant, P. J. Reece, G. Badenes, L. Torner, and K. Dholakia. Extended organization of colloidal microparticles by surface plasmon polariton excitation. *Phys. Rev. B*, 73 :085417, Feb 2006.
- [93] Justus C Ndukaife, Alexander V Kildishev, Agbai George Agwu Nnanna, Vladimir M. Shalaev, Steven T Wereley, and Alexandra Boltasseva. Long-range and rapid transport of individual nano-objects by a hybrid electrothermoplasmonic nanotweezer. *Nature nanotechnology*, 11 :1748–3387, 2016.

- [94] Kai Wang, Ethan Schonbrun, Paul Steinvurzel, and Kenneth B. Crozier. Trapping and rotating nanoparticles using a plasmonic nano-tweezer with an integrated heat sink. *Nature communication*, 2(469), 2011.

Table des figures

1.1	Illustration du phénomène de diffusion.	6
1.2	Diagrammes de Jablonski des processus d'absorption IR (a), de diffusions Rayleigh avec émission d'un photon à la pulsation $\omega_{Ra} = \omega_L$ (b), Raman Stokes (c) et anti-Stokes (d). L'état initial a pour niveau énergétique E_0	9
1.3	Processus d'exaltation SERS en deux étapes : le champ électrique incident à la pulsation d'excitation (ω_L) est exalté (a) ainsi que le champ réémis à la pulsation Raman (ω_R).	11
1.4	Parties réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) des permittivités relatives de l'argent, l'or, le cuivre et l'aluminium.	15
1.5	Epaisseur de peau de l'argent, l'or, le cuivre et l'aluminium.	16
1.6	Longueur de propagation (gauche), profondeur de pénétration dans le diélectrique (milieu) et volume du PS (droite) dans les cas de l'argent, l'or, le cuivre et l'aluminium.	18
1.7	Configurations d'Otto (a) et Kretschmann (b).	19
1.8	Conditions d'excitation des PS. Les courbes en trait plein représentent l'indice effectif du mode PS (n_{eff}) pour les quatre métaux (Ag, Au, Cu et Al) tandis que celles en pointillées $n_p \sin(\theta)$ pour des valeurs de θ variant de 50° à 58° . Les points d'intersection des courbes correspondent aux conditions de couplage du photon avec le PS.	20
1.9	Réflectance (en haut) et facteur d'exaltation locale en intensité du champ électrique (en bas) en fonction de l'angle d'incidence	21
1.10	Réflectance pour une solution d'indice de réfraction variant de $n=1,32$ à $1,34$ (en haut) et position du minimum de réflectance en fonction de n (en bas).	22
1.11	Réflectance dans le cas d'une couche de molécules biologiques d'indice 1,46 d'épaisseur variable e_{mol} (en haut) et position du minimum de réflectance en fonction de e_{mol} (en bas).	22
1.12	Transducteurs SPR à interrogation angulaire (a), spectrale (b) et en intensité (c)	22
1.13	Dipôle dans le système de coordonnées sphériques	24
1.14	Décroissances radiale de la composante radiale (sur la gauche) et transverse (sur la droite) du champ électrique. Les courbes correspondent aux modules des termes entre parenthèses dans l'expression de E_θ et E_r	25
1.15	Sections efficaces d'extinction de nanoparticule d'or de diamètre 10, 15, 20, 25, et 30 nm dans une solution aqueuse. La permittivité relative de l'or vient de [30].	26
1.16	Particules de type oblate (gauche) et prolata (droite) dont le rapport d'aspect est de 0,4.	27
1.17	Notations	27
1.18	L_j pour des oblates et des prolates de rayons suivant le petit axe (a_z) 5 nm et le grand axe (a_x) variant de 5 à 50 nm.	27
1.19	Conditions de résonance de sphéroïdes dans l'eau. La permittivité de l'or est en pointillés noir (à gauche) et l'expression $(1 - 1/L)\epsilon_{eau}$ en couleur pour des valeurs de L variant de 0,05 à 0,4 (à droite)	29

1.20	Positions des bandes d'extinction d'oblates et de prolates d'or dans l'eau tels que $10 \leq a_x \leq 60$ et $a_z = 10\text{nm}$ excités suivant leur grands axes	29
1.21	Sections efficaces d'extinction de particules d'or de type oblate dont le rayon suivant le petit axe (a_z) est égal à 10 nm et le rayon suivant le grand axe (a_x) varie de 10 nm à 30 nm.	29
1.22	Sections efficaces d'extinction de particules d'or de type prolates dont le rayon suivant le petit axe (a_z) est égal à 10 nm et le rayon suivant le grand axe (a_x) varie de 10 nm à 30 nm.	29
1.23	Facteur d'exaltation à la surface d'une oblate d'or dans l'eau. Le rayon du grand axe est de 30 nm et celui du petit axe 10 nm. La nanoparticule est excitée suivant son grand axe à la longueur d'onde de résonance de 580 nm.	31
1.24	Facteur d'exaltation à la surface d'une prolates d'or dans l'eau. Le rayon du grand axe est de 30 nm et celui du petit axe 10 nm. La nanoparticule est excitée suivant son grand axe à la longueur d'onde de résonance de 670 nm.	31
1.25	Exaltations locales (en haut) et moyennées (en bas) de nanoparticules d'or de type oblate (à gauche) et prolates (à droite) dans l'eau.	32
1.26	Section efficace d'extinction (en bleu) et facteur d'exaltation $\langle \xi \rangle$ d'une particule d'or de type oblate dans l'eau. ($a_x=10\text{ nm}$ et $a_z=5\text{ nm}$).	33
1.27	Positions des bandes plasmon et d'extinction pour des oblats dans l'eau dont les rayons suivant les grands axes a_x et a_y varient de 5 à 30 nm et le petit axe a_z est égal à 5 nm.	33
1.28	Représentation paramétrique de $Im(\alpha)$ et $ \alpha $ sur un domaine spectral s'étendant de 400 nm à 1000 nm pour L variant de 0,2 à 0,8 (à gauche) et de 0,05 à 0,2 (à droite). λ augmente dans le sens trigonométrique.	33
1.29	Sections efficaces d'extinction d'un prolates de rayons 28 nm et 5 nm suivant le grand et le petit axe respectivement et leurs position en fonction l'indice de réfraction du milieu environnant.	34
1.30	Sensibilité du mode LSPR à l'indice de réfraction (S)	34
1.31	Sections efficaces d'extinction d'un prolates de rayons 28 nm et 5 nm suivant le grand et le petit axe respectivement et leur position en fonction de l'épaisseur de molécules s'adsorbant à leur surface. ($n_{mol}=1,46$)	35
1.32	Parties réelles de la susceptibilité électrique de nanosphères d'or dont le rayon a varie de 10 à 120 nm	38
1.33	Efficacités d'extinctions (traits pleins, axe de gauche) et rapports des efficacités d'absorption et d'extinction (traits pointillés, axe de droite) pour des sphères dont le rayon a varie de 10 à 120 nm. Figure inspirée de [16]	39
1.34	Champ électrique à la surface d'une nanosphère d'or de 10 nm de rayon à trois longueurs d'onde : 470 (a), 550 (b) et 800 nm (c) ainsi que l'efficacité d'extinction et l'exaltation du champ aux points A, B, C et C' puis moyennée sur la surface (d). Les lignes verticales pointillées de la figure (d) représentent les longueurs d'onde des cartes de champ des figures (a) à (c) respectivement. Figure inspirée de [16]	39
1.35	Champ électrique à la surface d'une nanosphère d'or de 100 nm de rayon à cinq longueurs d'onde : 521 (a), 563 (b), 640 (c), 825 (d) et 975 nm (e) ainsi que l'efficacité d'extinction et l'exaltation du champ aux points A, B, C et C' puis moyennée sur la surface (f). Les lignes verticales pointillées de la figure (f) représentent les longueurs d'onde des cartes de champ des figures (a) à (e) respectivement.	40
1.36	Sensibilité à l'indice de réfraction pour des nanosphères d'or dont le rayon varie de 10 nm à 120 nm.	41

1.37	Exaltations SERS moyennées de prolates dans l'eau en fonction de la position de la bande d'extinction pour quatre longueurs d'onde d'excitation (λ_L) : 633 nm (a), 660 nm (b), 691 nm (c) et 785 nm (d).	42
1.38	Exaltations SERS moyennées d'oblates et de prolates dans l'air en fonction de la position de la bande d'extinction.	43
1.39	Exaltations SERS moyennées d'oblates et prolates dans l'eau en fonction de la position de la bande d'extinction.	43
1.40	Critère de maillage	47
1.41	Efficacité d'extinction pour d variant de 0,5 à 2 nm	48
1.42	Champ proche pour d variant de 0,5 à 2 nm	49
2.1	Schéma d'un NC isolé sur substrat diélectrique.	52
2.2	Schéma d'un NC isolé plongé dans un milieu effectif.	52
2.3	Volume dans lequel est calculé le champ proche.	52
2.4	Sections efficaces d'extinction	53
2.5	Sections efficaces d'absorption	53
2.6	Position (a) et largeur à mi-hauteur (b) des bandes d'extinction. Facteur de qualité des NC en fonction de la longueur d'onde d'extinction (c).	53
2.7	$\langle E^2/E_0^2 \rangle$ en fonction du facteur de qualité des NC.	53
2.8	Efficacités d'extinction (axe de gauche en bleu) et champ proche autour des NC (axe de droite en rouge).	54
2.9	Positionnement de la bande plasmon par rapport au laser et à la longueur d'onde Raman.	56
2.10	Décalage spectral entre la raie laser et un mode de vibration décalé de 2000 cm^{-1}	56
2.11	Facteur F_Q optimal	56
2.12	Géométrie modélisée. Les deux paramètres variables sont la période du réseau (P) et le diamètre (ϕ) des NC.	57
2.13	Efficacités d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour différents diamètres de NC et périodes de réseau	58
2.14	Position de la bande d'extinction, LMH et facteur de qualité (F_Q) des réseaux de NC. Pour les périodes supérieures à 400 nm, la seconde bande d'extinction est considérée.	58
2.15	Efficacités d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différents diamètres de NC et périodes de réseau	59
2.16	Bandes d'extinction et bandes plasmon des NC de périodes 300 et 400, nm	61
2.17	Bandes d'extinction et bandes plasmon des NC de périodes 500 et 600 nm	62
2.18	Exaltations moyennes des NC en fonction de leur diamètre pour quatre longueurs d'onde d'excitation (633, 660, 691 et 785 nm) et quatre périodes 260, 300, 400 et 500 nm	64
2.19	Sections efficaces d'extinction des NC l'aluminium	91
2.20	Sections efficaces d'absorption des NC d'aluminium	91
2.21	Position des bandes d'extinction, largeur à mi-hauteur et facteur de qualité.	92
2.22	Approche cœur-coquille : sections efficaces d'extinction des NC d'aluminium, au fur et à mesure que la couche extérieure s'oxyde.	93
2.23	Approche cœur-coquille : Position du maximum de la bande d'extinction des NC d'aluminium, au fur et à mesure que la couche extérieure s'oxyde.	94
2.24	Approche de l'indice effectif : sections efficaces d'extinction des NC d'aluminium, au fur et à mesure que la couche extérieure s'oxyde.	95
2.25	Approche de l'indice effectif : position du maximum de la bande d'extinction des NC d'aluminium, au fur et à mesure que la couche extérieure s'oxyde.	96
2.26	Efficacités d'extinction et d'absorption superposées à l'exaltation moyenne des NC d'aluminium.	96

3.1	Facteur géométrique dans le cas d'une illumination circulaire	113
3.2	Facteur géométrique dans le cas d'une illumination gaussienne	113
3.3	Partie imaginaire de la permittivité relative de l'or et de l'aluminium	114
3.4	Sections efficaces d'absorption des NC d'or en fonction de la longueur d'onde	115
3.5	Élévation de température en fonction du diamètre des NC d'aluminium pour quatre longueurs d'onde d'excitation (λ_L).	115
3.6	Sections efficaces d'absorption des NC d'aluminium en fonction de la longueur d'onde.	116
3.7	Élévations de température en fonction du diamètre des NC d'aluminium pour quatre longueurs d'onde d'excitation (λ_L).	116
3.8	Température de formation de bulles en fonction de leur diamètre.	127

Liste des tableaux

1.1	Paramètres du modèle de Drude pour l'argent, l'aluminium, l'or et le cuivre .	14
1.2	Paramètres du modèle de Drude-Lorentz pour l'or [29]	16
1.3	Résumé des paramètres utilisés pour DDSCAT	48
2.1	Conditions d'accord de phase entre les NP	60

Propriétés optiques et thermoplasmoniques de réseaux de nanocylindres : Applications à la détection de molécules et de micro-objets

Résumé

La spectroscopie Raman est une technique non-invasive, non-destructrice, permettant l'identification des molécules contenues dans un échantillon solide, liquide ou gazeux. Toutefois elle souffre d'un inconvénient majeur : une faible sensibilité. Cette limite est maintenant sur le point d'être repoussée grâce à l'essor du SERS (Surface Enhanced Raman Scattering, acronyme anglais de diffusion Raman exaltée de surface). Ce phénomène a été déjà mis en œuvre avec succès dans diverses applications : biomédicale, biologie, chimie analytique, science environnementale... Toutefois, malgré un nombre croissant de travaux scientifiques, certains aspects des capteurs SERS restent à étudier. Ce travail s'est focalisé sur l'étude des propriétés optiques en champs proche et lointain de réseaux de nanocylindres pour la détection de composés organiques. Les paramètres étudiés sont la période du réseau, le diamètre des cylindres, mais également le matériau constituant la nanoparticule tout comme la couche d'accroche. L'étude des propriétés optiques nous a naturellement amené à investiguer le phénomène d'absorption. L'énergie lumineuse incidente est convertie en chaleur. Les nanocylindres se comportent alors comme des nanosources de chaleur. Ainsi, une partie de ce travail a porté sur les effets dits de thermoplasmoniques. Une des applications que nous avons démontrée est la capacité à manipuler des micro-objets, grâce au contrôle des phénomènes d'advections.

Mots-clefs : plasmon de surface, diffusion raman exaltée de surface, champ proche, champ lointain, nanocylindres, thermoplasmonique, pinces optiques.

Optical and thermoplasmonic properties of arrays of nanocylinders : Applications to the detection of molecules and micron-sized objects

Abstract

Raman spectroscopy is a technique that is non-invasive, non-destructive, allowing the identification of the molecules contained in a solid, liquid or gaseous sample. However it suffers from one major drawback : low sensitivity. This limit is now about to be pushed through the fast growth of SERS (Surface Enhanced Raman Scattering). This phenomenon has been already implemented successfully in various applications : biomedical, biology, analytical chemistry, environmental science... However, despite a growing number of scientific works, some aspects of the SERS sensors still need to be studied. This work focused on the study of the near-field and the far-field properties of arrays of nanocylinders for the detection of organic compounds. The studied parameters are the period of the array, the diameter of the cylinders, but also the material constituting the nanoparticle as the adhesion layer. The study of optical properties naturally led us to investigate the phenomenon of absorption. The incident light energy is converted into heat. The nanocylinders then behave like nanosources of heat. Thus, part of this work focused on the effects of thermoplasmonics. One of the applications that we demonstrated is the ability to manipulate the micro-objects, thanks to the control of the phenomena of advections.

Keywords : Surface plasmon, near-field, far-field, nanocylinder, thermoplasmonic, surface enhanced raman scattering, optical tweezers.