



**HAL**  
open science

# Nanoparticules métalliques en matrices vitreuses pour l'amplification Raman

Éric Nardou

► **To cite this version:**

Éric Nardou. Nanoparticules métalliques en matrices vitreuses pour l'amplification Raman. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10207 . tel-00740971

**HAL Id: tel-00740971**

**<https://theses.hal.science/tel-00740971>**

Submitted on 11 Oct 2012

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

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

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE MATERIAUX LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

M Nardou Eric

**Nanoparticules métalliques en matrices vitreuses pour  
l'amplification Raman**

Directrices de thèse :

Mme Dominique Vouagner

Mme Anne-Marie Jurdyc

JURY : M Pierre-Michel Adam (Rapporteur)

M Mohamed Bouazaoui (Rapporteur)

Mme Laurence Bois

Mme Ekaterina Burov

Mme Corinne Chanéac

M Youcef Ouerdane



# Remerciements

---

Ce travail de thèse s'est déroulé à l'Université Lyon 1, au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents dirigé par Marie-France Joubert au sein de l'équipe Verres, Nanostructures et Géomatériaux (renommé Soprano) dirigée par Bernard Champagnon puis Gérard Panczer. Je les remercie pour leur accueil.

Merci à mes directrices de thèse : Dominique Vouagner et Anne-Marie Jurdyc, qui m'ont permis d'effectuer cette thèse dans les meilleures conditions. Je les remercie particulièrement pour avoir été présentes, avec des méthodes très différentes (et très complémentaires) dans les moments difficiles de ma thèse.

Je remercie également les autres personnes qui ont participé de très près à l'avancement de cette étude : Bernard Champagnon, qui a été disponible tout au long de ma thèse pour répondre à mes questions et me faire partager son expérience, et Alice Berthelot qui a apporté ses connaissances théoriques à ce projet, ce qui m'a bien aidé notamment pour l'écriture du premier chapitre de cette thèse. Je remercie également Jérémie Margueritat qui est arrivé à la toute fin de ma thèse et qui a beaucoup contribué à la réussite de ma soutenance.

J'exprime ma reconnaissance à Mohamed Bouazaoui et Pierre-Michel Adam qui ont accepté de rapporter ce manuscrit et qui ont apporté leurs remarques intéressantes et enrichissantes à cette étude. Je tiens également à remercier Youcef Ouerdane, Laurence Bois, Ekaterina Burov et Corinne Chanéac pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens ensuite à remercier toutes les personnes qui ont enrichi cette thèse de leur expérience et de leurs compétences. Je remercie donc toutes les personnes de l'ANR Fenoptic, les membres de Draka et du laboratoire de la Chimie de la Matière condensée de Paris qui m'ont apporté une grande partie des échantillons étudiés au cours de ma thèse et ceux de l'institut Carnot-Bourgogne, qui ont apporté leur expertise me permettant de caractériser au mieux ces échantillons. Merci également à Laurent Bigot et Mohamed Bouazaoui qui m'ont permis d'étudier leur fibre optique dopée en nanoparticules d'or ainsi qu'à Laurence Bois qui m'a fourni des échantillons vitreux contenant des nanoparticules d'argent allongées. Merci également à François Bessueille, qui a caractérisé la surface de plusieurs de mes échantillons.

Je tiens également à remercier Didier Léonard qui a cherché des traces de nanoparticules d'or dans des fibres optiques par ToF-SIMS et Nazario Morgado, qui a tout tenté pour obtenir des couches minces de silice pouvant être étudiées en SERS.

J'ai reçu beaucoup d'aide au sein du LPCML. Je remercie donc Sergey Sirotkin qui a fait de nombreuses mesures de Raman basse fréquence pour m'aider à caractériser mes échantillons, Arnaud Céreyon, qui m'a expliqué le principe de la diffusion Raman à mon arrivée, Romain Peretti, qui m'a montré le fonctionnement du cut-back, Gérald Breton qui est venu à plusieurs reprises résoudre les problèmes techniques des appareils permettant le cut-back, Anne Pillonnet qui m'a formé sur l'élaboration et le dépôt de couches minces, Virginie Sablonière avec qui j'ai élaboré et étudié ces couches minces sur la Klarite, Yann Guillin, qui a fabriqué plusieurs pièces me permettant de travailler sur des échantillons de formes variées, à Hervé Huguenev, qui a été là pour résoudre mes problèmes informatiques... Il y en aurait tant d'autres à remercier. Je remercie tous les membres du laboratoire (chercheurs, techniciens, doctorants, secrétaires) qui ont été disponible pour moi et notamment toute l'équipe Verres, Nanostructures et Géomatériaux pour avoir régulièrement suivi et commenté mon travail pour me permettre d'avancer. Ceci m'a grandement facilité la tâche.

Merci donc à l'ensemble des membres du laboratoire pour leur aide dans mon travail, mais également pour leurs qualités humaines. Je remercie tous ceux qui ont su dépasser le cadre du travail pour m'aider ou me soutenir dans les moments les plus difficiles mais également ceux avec qui j'ai passé de bons moments, que ce soit grâce à d'intéressantes discussions ou de petites blagues quotidiennes. Je remercie tout d'abord Arnaud et Thierry qui m'ont accueilli dans leur bureau à mon arrivée, je ne pouvais rêver de meilleurs colocataires. Thierry, merci pour ta simplicité, ta sympathie

et pour tout ce qu'on a partagé au travers de notre passion commune même longtemps après la fin de ta thèse. Merci au petit (mais costaud) russe Sergey sur qui j'ai pu (et pourrai toujours) compter à tout moment, on a partagé des moments formidables à travers le sport (jorkyball, football, ultimate (!!)) et les sorties sur Lyon comme en dehors et d'autres voyages sont encore prévus. Merci à Françoise (ou « la freufreuse »), rassurante et réconfortante, qui a toujours été présente (sauf à ma soutenance !!!) pour m'écouter, me soutenir, m'encourager, me conseiller, me relancer...Merci à Théo pour ton humour bien décalé et pour ce que tu nous as fait découvrir pendant les pauses, à Bernard, le stéphanois, et sa constante bonne humeur, à Juju (ou lapin), à Rihab, aux techniciens Yann, Laurent, Gérald, Bernard, Max, pour leur convivialité et leurs petites blagues quotidiennes. Merci à tous les autres personnes avec qui j'ai passé de bons moments, Assia, Boris, les Camille, Clément, les Dominique, Gérard, Laure, Valérie, Virginie, Xiaochun.

Je tiens également à remercier ma famille et tous mes amis qui m'ont soutenu ou diverti pendant ces 3 ans et particulièrement à ceux qui étaient présents le jour de ma soutenance ou qui en avaient la volonté.

MERCI !!!



# Introduction

---



Dans le domaine des télécommunications, l'optique est devenue très importante depuis l'utilisation des fibres optiques qui permettent le transfert d'information à plus grand débit. Avec l'augmentation du trafic IP, la capacité des réseaux de communications optiques doit augmenter [Desurvire (2006)]. Pendant sa propagation dans les fibres optiques, le signal est atténué à cause de la présence d'impuretés et de l'existence de phénomènes de diffusion, d'absorption... Pour compenser ces pertes, plusieurs techniques ont été développées et notamment les amplificateurs à fibres dopées et principalement l'amplification à fibre dopée erbium (Erbium Doped Fiber Amplifier - EDFA) et l'amplification Raman.

L'EDFA, dans laquelle le cœur est dopé avec des ions erbium trivalents ( $\text{Er}^{3+}$ ), utilise l'émission stimulée de ces ions terres rares pour augmenter les signaux dans une fibre spécifique dopée. Les amplificateurs Raman sont utilisés dans le cadre d'amplification sur toute la longueur de la fibre de ligne (amplification distribuée). Prisés pour leur faible rapport signal sur bruit et leur potentiel amplificateur sur de larges bandes spectrales, les amplificateurs Raman nécessitent néanmoins beaucoup d'énergie de pompe. Les avancées technologiques en matière de source laser ayant rendu moins coûteuses les pompes de haute puissance, l'utilisation d'un amplificateur optique basé sur la diffusion Raman stimulée dans une longueur limitée de fibre apparaît comme une alternative aux EDFAs. L'optimisation de cet amplificateur « discret » passe principalement par l'optimisation de la section efficace de diffusion Raman du matériau.

A l'échelle nanométrique, l'interface métal/diélectrique peut générer sous l'effet de la lumière, des modes plasmons localisés susceptibles d'influencer de manière spectaculaire les réponses optiques des matériaux situés dans l'environnement local de ces nanostructures. Ces phénomènes, déjà largement exploités pour le diagnostic biologique ou la détection chimique, sont identifiés comme solutions alternatives dans de nombreux domaines, suite à l'introduction du concept de nanoantennes optiques.

Le projet ANR Fenoptic, réunissant l'entreprise Draka, le Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne de Dijon, le Laboratoire de la Chimie de la matière condensée de Paris et le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de Lyon, propose d'associer les effets connus liés à la résonance de plasmon de surface de nanoparticules métalliques incluses dans un milieu diélectrique à la technologie des fibres optiques destinées aux télécommunications. Ce projet, ayant pour principal objectif d'améliorer l'efficacité des méthodes d'amplification des signaux comme l'EDFA ou l'amplification Raman, ne ferme pas la porte à d'autres applications comme les capteurs optiques.

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier les conditions permettant d'améliorer l'amplification Raman en insérant des nanoparticules métalliques dans les fibres optiques. Pour cela, la Diffusion Raman Exaltée de Surface (Surface Enhanced Raman Scattering - SERS) semble être une méthode prometteuse. En effet, elle utilise les propriétés optiques des nanoparticules de métaux nobles pour augmenter le signal Raman des molécules situées au voisinage de la surface de ces nanoparticules. Dans le cadre de cette étude, l'objectif est donc d'insérer des nanoparticules métalliques (or, argent, ...) dans des fibres optiques et d'étudier les conditions permettant d'amplifier le signal Raman de la matrice qui est principalement en silice.

L'exposé de ce travail de recherche commence par une présentation des phénomènes physiques impliqués lors de cette étude. Les propriétés optiques des nanoparticules métalliques, et principalement des métaux nobles, sont détaillées et notamment la résonance de plasmon de surface. La théorie de diffusion Raman est également présentée dans cette première partie : tout d'abord, la diffusion Raman spontanée et ensuite les cas particuliers comme la diffusion Raman stimulée, la diffusion Raman résonante et le SERS. La deuxième partie concerne l'élaboration et la description des différents échantillons avec ou sans nanoparticules métalliques ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées lors de ce travail de thèse. L'objectif de la troisième partie est de caractériser les échantillons et plus particulièrement les tailles, formes et organisations

des nanoparticules métalliques incluses dans ces échantillons. Cette caractérisation nous permettra, dans un objectif à plus long terme, d'apporter une interprétation plus précise de l'effet d'amplification du signal de diffusion Raman de la matrice de silice par les nanoparticules métalliques. La quatrième partie est consacrée à l'étude de l'effet SERS. L'objectif principal de cette étude sur l'effet SERS est de démontrer l'existence d'un phénomène d'exaltation du signal Raman d'une matrice vitreuse (et non de molécules en solution) par un substrat métallique nanostructuré organisé. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de tester cette faisabilité sur du TiO<sub>2</sub> amorphe déposé sur un réseau de nanostructures d'or.

|   |           |
|---|-----------|
| <b>REMERCIEMENTS</b> .....  | <b>3</b>  |
| <b>INTRODUCTION</b> .....   | <b>7</b>  |
| <b>CHAPITRE 1 : NANOPARTICULES METALLIQUES ET DIFFUSION RAMAN</b> .....   | <b>13</b> |
| I.    LES NANOPARTICULES METALLIQUES .....  | 14        |
| A. <i>Résonance plasma/plasmon</i> .....  | 14        |
| 1.    Modèle de Drude.....  | 14        |
| 2.    Métaux nobles.....  | 16        |
| a.    Structure des bandes.....   | 16        |
| b.    Susceptibilité dans les métaux nobles.....  | 19        |
| 3.    Ensemble de nanoparticules sphériques dans un milieu diélectrique.....  | 20        |
| a.    Evolution de la constante diélectrique avec la taille des particules.....                                     | 21        |
| b.    Résonance de plasmon de surface dans les nanoparticules sphériques.....                                       | 21        |
| c.    Calcul de l'indice effectif d'un système de particules métalliques sphériques dans une matrice diélectrique   | 23        |
| d.    Coefficient d'absorption.....   | 23        |
| 4.    Ensemble de nanoparticules sphéroïdales dans un milieu diélectrique.....                                      | 25        |
| a.    Effet de forme sur la position de la résonance de plasmon de surface.....                                     | 25        |
| b.    Calcul de l'indice effectif d'un système de particules métalliques sphéroïdales dans une matrice diélectrique | 26        |
| c.    Coefficient d'absorption.....   | 27        |
| B. <i>Luminescence des métaux nobles, du massif à la nanoparticule</i> .....  | 28        |
| 1.    Cas d'un métal massif.....  | 29        |
| 2.    Cas des nanoparticules d'or.....  | 29        |
| C. <i>Vibration des nanoparticules sphériques</i> .....   | 30        |
| 1.    Notion de base de la théorie de l'élasticité.....   | 30        |
| 2.    Equation de Navier.....   | 31        |
| 3.    Expression de la fréquence de vibration.....  | 33        |
| II.    THEORIE DE LA DIFFUSION INELASTIQUE.....   | 34        |
| A. <i>Diffusions inélastiques spontanées</i> .....  | 34        |
| 1.    Diffusions Raman et Brillouin.....  | 34        |
| a.    Diffusion Raman.....  | 34        |
| b.    Diffusion Brillouin.....  | 36        |
| 2.    Polarisabilité.....   | 37        |
| 3.    Intensité.....  | 38        |
| B. <i>Diffusion Raman stimulée et amplification Raman</i> .....   | 39        |
| 1.    Diffusion Raman stimulée.....   | 39        |
| 2.    Les amplificateurs optiques à effet Raman.....  | 40        |
| a.    Fibre optique.....  | 40        |
| b.    L'Amplificateur Raman.....  | 41        |
| C. <i>Diffusion Raman résonante</i> .....   | 42        |
| D. <i>Diffusion Raman exaltée de surface (SERS)</i> .....   | 43        |
| 1.    Deux types d'exaltation.....  | 44        |
| a.    Exaltation électromagnétique.....   | 44        |
| b.    Exaltation du tenseur de polarisabilité.....  | 45        |
| 2.    Règles de sélection.....  | 46        |
| III.    CONCLUSION.....   | 48        |
| <b>CHAPITRE 2 : ECHANTILLONS ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</b> .....   | <b>49</b> |
| I.    ECHANTILLONS.....   | 50        |
| A. <i>Nanoparticules d'or en suspension</i> .....   | 50        |
| 1.    Nanoparticules en suspension du LCMCP.....  | 50        |
| 2.    Nanoparticules en suspension de Nano-H.....   | 51        |

|   |   |           |
|---|---|-----------|
| B.  | <i>Verre contenant des nanosphères ou des nanosphéroïdes d'argent</i> .....                           | 51        |
| C.  | <i>Amorphe sur un substrat SERS</i> .....   | 52        |
| D.  | <i>Monolithes contenant des nanoparticules métalliques</i> .....                                      | 52        |
| E.  | <i>Fibres optiques</i> .....  | 53        |
| 1.  | Fibres optiques élaborées par MCVD .....  | 53        |
| a.  | Fabrication des préformes.....  | 53        |
| b.  | Etirage des préformes .....   | 55        |
| 2.  | Fibres optiques élaborées par voie sol-gel .....  | 55        |
| II.   | TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION .....  | 57        |
| A.  | <i>Absorption</i> .....   | 57        |
| 1.  | Spectromètre d'absorption .....   | 57        |
| 2.  | Absorption polarisée .....  | 58        |
| 3.  | Mesure d'absorption par « cut-back ».....   | 58        |
| B.  | <i>Spectrométries Raman et Brillouin</i> .....  | 60        |
| 1.  | Spectromètre Renishaw RM1000 .....  | 60        |
| 2.  | Spectromètre LabRam Aramis HR.....  | 61        |
| 3.  | Spectromètre Thermo Fisher .....  | 61        |
| 4.  | Spectromètre Tandem Fabry-Pérot .....   | 62        |
| C.  | <i>Autres techniques</i> .....  | 63        |
| 1.  | Microscopie électronique en transmission.....   | 63        |
| 2.  | Microscope à force atomique.....  | 63        |
| <b>CHAPITRE 3 : CARACTERISATION OPTIQUE DE NANOPARTICULES METALLIQUES .....</b> |   | <b>65</b> |
| I.  | FILMS DOPES EN NANOPARTICULES D'ARGENT.....   | 66        |
| A.  | <i>Absorption polarisée et rapport d'aspect</i> .....   | 67        |
| B.  | <i>Raman basse fréquence et taille</i> .....  | 72        |
| C.  | <i>Image TEM</i> .....  | 75        |
| D.  | <i>Discret Dipole Approximation (DDA)</i> .....   | 76        |
| E.  | <i>Conclusion</i> .....   | 77        |
| II.   | MONOLITHES DOPES EN NANOPARTICULES D'OR .....   | 78        |
| A.  | <i>Caractérisation de la matrice</i> .....  | 78        |
| 1.  | Diffusion Raman .....   | 78        |
| 2.  | Diffusion Brillouin .....   | 79        |
| 3.  | Spectroscopie Infrarouge.....   | 80        |
| B.  | <i>Caractérisation des nanoparticules</i> .....   | 81        |
| 1.  | Absorption .....  | 81        |
| 2.  | Diffusion Raman basse fréquence .....   | 82        |
| III.  | NANOPARTICULES D'OR DANS LES FIBRES OPTIQUES.....   | 83        |
| A.  | <i>Absorption des dilutions de la solution Nano-H</i> .....   | 84        |
| B.  | <i>Contrôle de l'intégration des nanoparticules d'or dans une préforme élaborée par MCVD</i> ..       | 86        |
| 1.  | Absorption des préformes .....  | 86        |
| 2.  | Absorption des fibres optiques.....   | 88        |
| a.  | Absorption dans le visible (500-800nm) .....  | 88        |
| b.  | Absorption dans l'infrarouge (650-950nm) .....  | 90        |
| c.  | Discussion .....  | 91        |
| C.  | <i>Contrôle de l'intégration des nanoparticules d'or dans un capillaire élaboré par sol-gel</i> ..... | 91        |
| 1.  | Absorption .....  | 91        |
| a.  | Capillaire .....  | 91        |
| b.  | Fibre.....  | 95        |
| 2.  | Image TEM.....  | 96        |
| a.  | Capillaire .....  | 96        |
| b.  | Fibre.....  | 97        |
| c.  | Discussion .....  | 98        |

|  |            |
|--|------------|
| d. Conclusion .....  | 98         |
| IV. CONCLUSION .....   | 99         |
| <b>CHAPITRE 4 : SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN EN PRESENCE DE NANOSTRUCTURES</b> |            |
| <b>METALLIQUES .....</b>   | <b>101</b> |
| I. DESCRIPTION DU SUBSTRAT SERS .....  | 102        |
| II. SERS DE TiO <sub>2</sub> AMORPHE.....  | 104        |
| A. <i>Dépôt d'une couche de TiO<sub>2</sub></i> .....                              | 104        |
| 1. Optimisation de la structure du film : choix de la température de recuit .....  | 104        |
| 2. Excitation à 780nm .....  | 106        |
| 3. Excitation à 633nm .....  | 107        |
| 4. Discussion .....  | 107        |
| 5. Conclusion .....  | 109        |
| B. <i>Dépôt de plusieurs couches de TiO<sub>2</sub></i> .....                      | 109        |
| III. SERS DE SiO <sub>2</sub> AMORPHE .....  | 111        |
| IV. CONCLUSION .....   | 112        |
| <b>CONCLUSION .....</b>  | <b>113</b> |
| <b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>   | <b>117</b> |
| <b>ANNEXE .....</b>  | <b>123</b> |
| <b>PUBLICATIONS .....</b>  | <b>125</b> |

# Chapitre 1 : Nanoparticules métalliques et diffusion Raman

---

Ce chapitre présente les bases théoriques des phénomènes physiques qui sont mis en jeu dans ce travail. La première partie de ce mémoire sera consacrée à l'étude des propriétés optiques des métaux, plasmon de surface, luminescence et vibration d'abord dans le cas de matériaux massifs puis dans le cas de particules de tailles nanométriques. La seconde partie de ce chapitre concerne la spectroscopie de diffusion inélastique Raman et Brillouin : diffusion inélastique spontanée, diffusion Raman stimulée, résonante et exaltée de surface (SERS).

## I. Les nanoparticules métalliques

Dans cette partie, nous présentons les propriétés optiques et mécaniques de nanoparticules métalliques liées à leur taille nanométrique.

### A. Résonance plasma/plasmon

Sous excitation électromagnétique, les électrons de la bande de conduction des métaux présentent une fréquence propre d'oscillation, la fréquence plasma ou plasmon de volume. A l'interface d'un milieu conducteur et d'un milieu diélectrique, cette oscillation collective des électrons peut interagir fortement avec l'onde électromagnétique se propageant le long de l'interface du côté diélectrique. Il apparaît alors à l'interface, une onde appelée plasmon de surface ou plasmon-polariton [Zayats (2005)]. Cette onde est purement électromagnétique du côté diélectrique et est essentiellement une oscillation électronique du côté métallique. Pour les nanoparticules métalliques, cette onde est également présente à l'interface avec un diélectrique, mais le confinement nanométrique des électrons va conférer à ce plasmon de surface localisé (PSL) des propriétés propres aux nanoparticules. Ce PSL sera caractéristique de la taille, de la forme et de l'environnement de la nanoparticule.

Pour étudier ce phénomène, nous nous intéresserons au phénomène de plasmon de volume d'abord pour un système métallique massif puis pour une nanoparticule et nous expliquerons ensuite comment la forme de ces nanoparticules modifie ce plasmon.

#### 1. Modèle de Drude

Nous allons considérer l'interaction d'une onde électromagnétique avec un métal suivant le modèle de Drude ([Drude A (1900)], [Drude B (1900)]). Les métaux se démarquent des autres matériaux par leur structure électronique. En effet, leur dernière bande, la bande  $s$ , appelée bande de conduction, est partiellement occupée et les électrons de cette bande peuvent être considérés comme des électrons « libres ». Le métal est alors modélisé par un réseau ionique dans un nuage électronique composé des électrons de conduction de ce métal.

Lorsqu'un métal est soumis à un champ électromagnétique, le nuage électronique se déplace de  $\mathbf{u}$  dans la direction du champ électrique. Appliquons l'équation du mouvement aux électrons libres, de masse  $m_e$  et de charge  $-e$  soumis à un champ électrique extérieur  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$  :

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \gamma_0 \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\frac{e}{m_e} \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$$

Équation 1

$\gamma_0$  caractérise l'amortissement du mouvement collectif des électrons de conduction. Il est inversement proportionnel au libre parcours moyen  $l$  de l'électron dans le métal :

$$\gamma_0 = \frac{v_F}{l}$$

Équation 2

Où,  $v_F$  est la vitesse de Fermi

La solution complexe de cette équation différentielle nous donne une expression du déplacement  $\mathbf{u}$  en fonction des autres paramètres :

$$\mathbf{u} = \frac{e}{m_e} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$$

Équation 3

La polarisation  $\mathbf{P}$  induite par le champ  $\mathbf{E}$  dépend de la charge par unité de volume et du déplacement, elle s'écrit:

$$\mathbf{P} = -Ne\mathbf{u}$$

Équation 4

Avec  $N$ , le nombre d'électrons par unité de volume.

Le déplacement électrique  $\mathbf{D}$  est défini par le champ  $\mathbf{E}$  et la polarisation  $\mathbf{P}$  :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

Équation 5

Avec  $\epsilon_0$ , la permittivité du vide

En tenant compte de l'expression de  $\mathbf{P}$ , donnée par le modèle de Drude (Équation 4), on a donc :

$$\mathbf{D} = \left[ \epsilon_0 - \frac{e^2 N}{m_e} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} \right] \mathbf{E}$$

Équation 6

Or nous pouvons aussi écrire :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \mathbf{E}$$



Équation 7

Ainsi le modèle de Drude nous permet de donner une expression de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  du métal, déduite à partir de l'Équation 6 et de l'Équation 7 :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega}$$

Équation 8

Avec  $\omega_p$ , la pulsation plasma :

$$\omega_p = \left( \frac{e^2 N}{m_e \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Équation 9

Le plasma est une phase de la matière constituée de particules chargées (ions et électrons). La pulsation plasma  $\omega_p$  correspond à la pulsation d'oscillation des électrons dans un plasma lorsque leur équilibre est perturbé : c'est leur pulsation propre. L'énergie associée à la fréquence plasma est le produit  $\hbar\omega_p$  ( $\hbar\omega_p(\text{or})=9,01\text{eV}$  dans le cas de l'or et  $\hbar\omega_p(\text{Ag})=8,98\text{eV}$  dans le cas de l'argent).

En considérant que pour les pulsations utilisées en optique  $\omega \gg \gamma_0$ , l'Équation 8 permet d'exprimer les parties réelle  $\epsilon'(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon''(\omega)$  de la fonction diélectrique du métal :

$$\epsilon'(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{et} \quad \epsilon''(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma_0$$

Équation 10

## 2. Métaux nobles

### a. Structure des bandes

Dans les matériaux semi-conducteurs et isolants, une bande interdite (« gap ») sépare la dernière bande occupée (bande de valence) et la première non occupée (bande de conduction). Ce gap est très fort pour les isolants (de l'ordre de 10eV) et plus faible pour les semi-conducteurs (quelques eV). De fait de leur bande de conduction partiellement remplie, les métaux ont des propriétés optiques particulières. Ces propriétés sont différentes dans les métaux massifs et dans les nanoparticules métalliques.

Historiquement, les métaux nobles ont été définis comme des métaux résistants à la corrosion ou à l'oxydation. Cependant, une définition physique plus précise retient que ces métaux ont une bande de valence d complètement remplie. Il s'agit de l'or, l'argent et le cuivre. Ces métaux ont une configuration électronique externe en  $d^{10} s^1$ .

Dans un solide, lorsque le nombre d'atomes augmente, les niveaux d'énergie électroniques se superposent pour créer des bandes d'énergie. Ainsi, alors que pour un atome isolé, l'énergie des électrons ne peut prendre que certaines valeurs bien précises, dans le cas d'un solide, ces niveaux deviennent des bandes disponibles sur des plus grandes gammes énergétiques. La Figure 1 représente l'évolution des niveaux d'énergie en bandes d'énergie en fonction de l'augmentation de la taille du métal. Les parties coloriées représentent les niveaux remplis par les électrons. Pour des métaux nobles suffisamment grands, les bandes s et p se superposent pour créer une bande hybride sp.

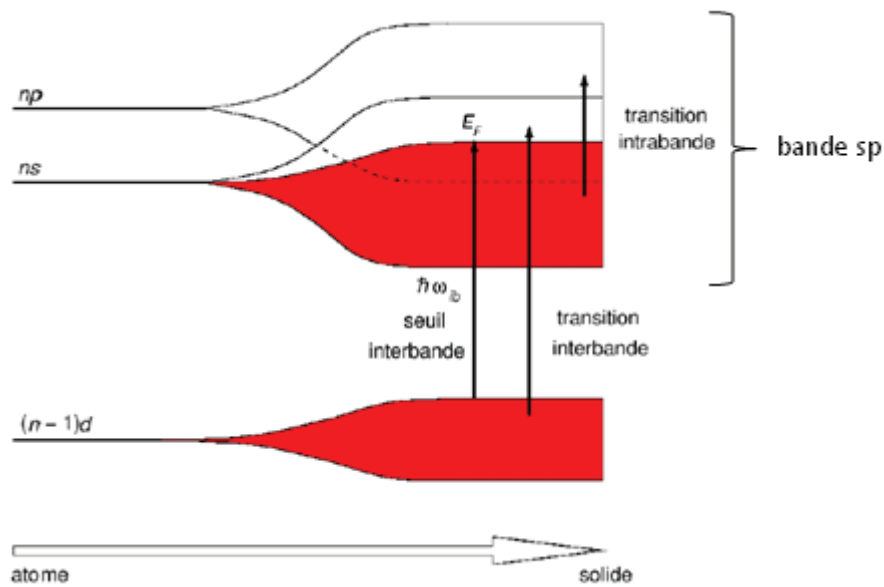


Figure 1 : Schéma illustrant l'évolution des bandes d'énergie de conduction et de valence des métaux nobles de l'atome vers l'état massif.  $\hbar\omega_{ib}$  désigne l'énergie du seuil des transitions interbandes d'après [Portales (2001)]. Pour l'or,  $n=6$  et  $E_F=5,51$  eV et pour l'argent,  $n=5$  et  $E_F=5,48$  eV (valeur de  $E_F$  à température ambiante) [Kittel (1972)]

Dans le cas des métaux nobles, la bande de valence correspond à la bande d et la bande de conduction correspond à la bande hybride sp. Les spectres d'absorption interbande des métaux sont déterminés par leurs structures de bandes complexes. Leur bande sp peut être modélisée par les états d'électrons libres avec une dispersion donnée par l'expression de son énergie E en fonction du vecteur d'onde k :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$

Équation 11

Cette bande aura donc une forme proche d'une parabole dans un diagramme d'énergie en fonction du vecteur d'onde. Il s'agit donc d'une large bande couvrant une large gamme d'énergies. Au contraire, les électrons de la bande d sont fortement liés et n'ont pas une grande dispersion en

énergie, occupant donc seulement une bande étroite. La bande d étroite, du point de vue énergétique, contient 10 électrons et par conséquent la densité d'états électronique est plus importante. La large bande sp ne contient qu'un électron, la densité d'état est donc beaucoup plus faible.

Etudions le cas de l'or dont la structure des bandes est présentée à la Figure 5. La bande d, de grande densité d'états électroniques, s'étend sur une faible gamme d'énergie alors que la bande sp, de plus faible densité d'états électroniques, est beaucoup plus large. La bande sp a bien une forme qui s'apparente à une parabole. Nous pouvons également constater qu'il n'y a pas de gap entre ces deux bandes. Le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande sp et au dessus de la bande d.

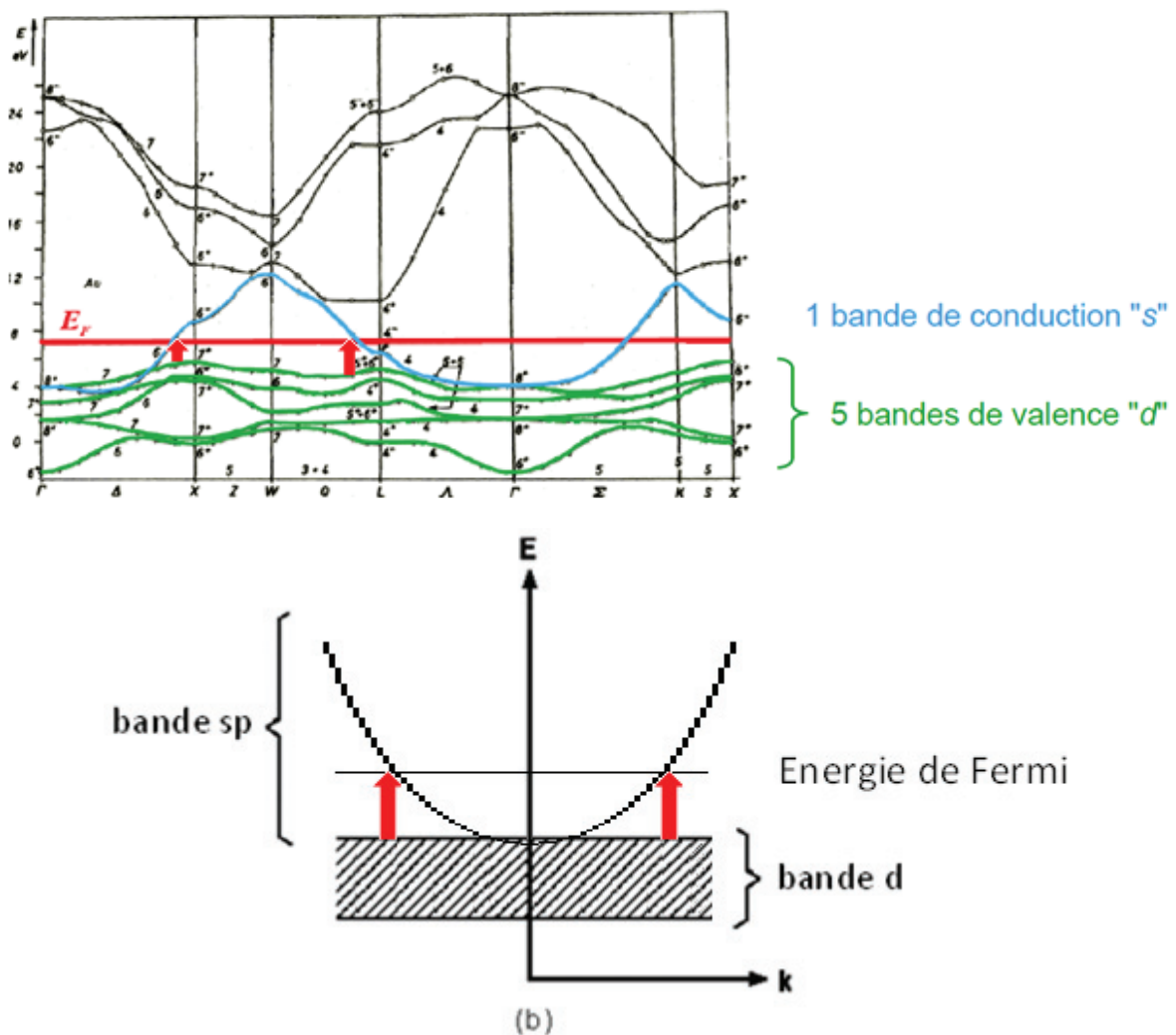


Figure 2 : (a) Schéma représentant la structure complexe des bandes d et sp de l'or (D'après [Christensen (1971)]). (b) Schéma représentant les bandes des métaux nobles de manière simplifiée. Les flèches rouges représentent les transitions possibles entre les deux bandes

Les autres métaux nobles (l'argent et le cuivre) ont des structures similaires et donc des propriétés optiques similaires.

## b. Susceptibilité dans les métaux nobles

La théorie de Drude n'est pas capable de décrire précisément les caractéristiques optiques des métaux nobles, car cette théorie est fondée uniquement sur les électrons de conduction (électrons libres) alors que les propriétés optiques des métaux nobles doivent prendre en compte les électrons de cœur. En effet, dans le cas de ces métaux, la bande de valence est assez proche de la bande de conduction. De plus, l'augmentation de la taille du solide entraîne le chevauchement des bandes s et p pour former la bande hybride sp.

Soit  $\chi_s$  et  $\chi_d$ , respectivement les contributions des électrons de conduction et des électrons de cœur à la susceptibilité diélectrique. Nous pouvons écrire la fonction diélectrique du métal de la manière suivante :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_s(\omega) + \chi_d(\omega)$$

Équation 12

Les parties réelles  $\varepsilon'(\omega)$  et imaginaires  $\varepsilon''(\omega)$  des fonctions diélectriques expérimentales  $\varepsilon(\omega)$  dans les cas de l'or et de l'argent sont représentées sur la Figure 3.

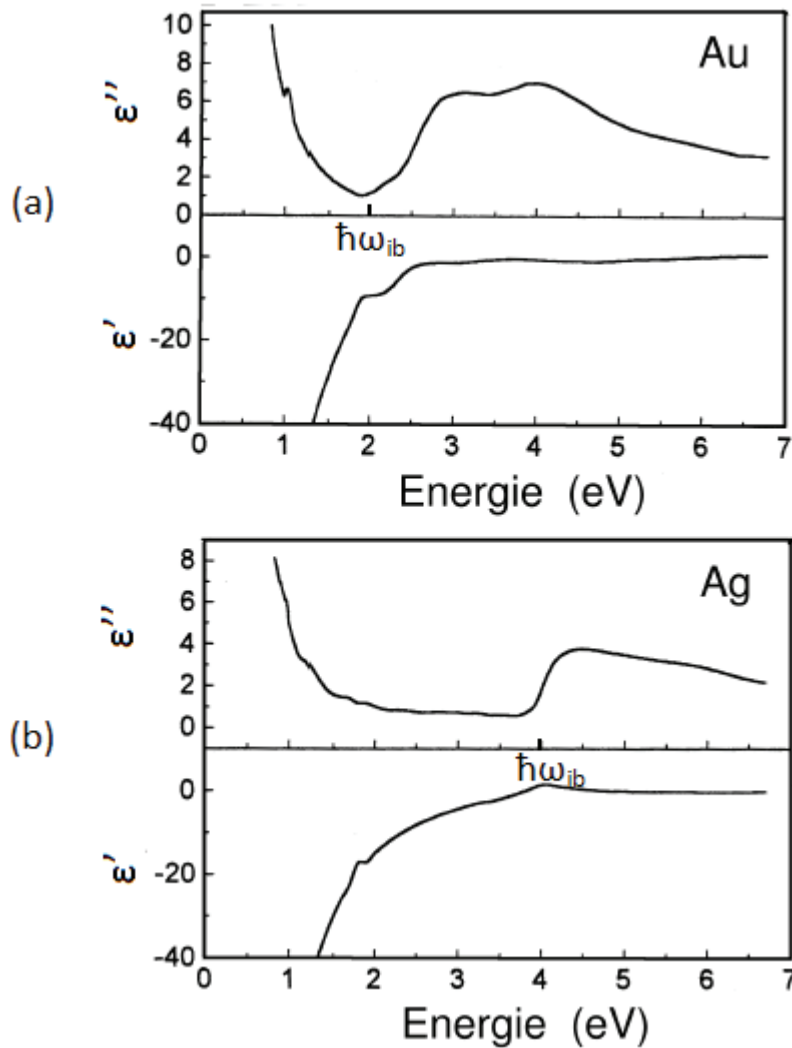


Figure 3 : Parties réelles  $\epsilon'(\omega)$  et imaginaires  $\epsilon''(\omega)$  des fonctions diélectriques expérimentales de l'or (a) et de l'argent (b) (d'après [Palik(1991)])

Selon l'Équation 10, donnant les expressions des parties réelle  $\epsilon'(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon''(\omega)$  de la fonction diélectrique du métal (modèle de Drude), les fonctions de ces deux grandeurs en fonction de l'énergie sont de la forme  $y = 1 - \frac{a^2}{x^2}$  et  $y = \frac{a^2}{x^3}$  respectivement.  $\epsilon'(\omega)$  doit donc être croissante en fonction de l'énergie et  $\epsilon''(\omega)$  décroissante. Sur la Figure 3, les courbes correspondent à ces fonctions seulement pour les faibles énergies. A plus haute énergie, les remontées des courbes des parties imaginaires à 1,84 eV (675nm) pour l'or et à 3,9eV (318nm) pour l'argent représentent le début des transitions interbandes.

### 3. Ensemble de nanoparticules sphériques dans un milieu diélectrique

Les propriétés optiques dans les métaux sous forme de nanoparticules sont très différentes de celle des métaux massifs du fait du confinement diélectrique.

### a. Evolution de la constante diélectrique avec la taille des particules

Dans le cas d'un système fini, comme une nanoparticule métallique dont les dimensions caractéristiques sont de l'ordre de quelques nanomètres, les effets de taille ont une forte influence sur les propriétés optiques du matériau. Non seulement les niveaux énergétiques de la bande de conduction se discrétisent, mais il y a aussi des collisions entre les électrons et la surface de la nanoparticule. Ces deux processus ont un fort impact sur la susceptibilité électronique et ainsi sur la fonction diélectrique.

Nous avons vu précédemment que la fonction diélectrique peut être exprimée comme la somme des contributions intrabande et interbande. En réduisant la taille d'un système, la contribution interbande est presque indépendante de la taille pour des diamètres supérieurs à 1nm [Kreibig (1994)] [Bohren (1998)], alors que la contribution intrabande dépend de la taille. Dans des systèmes finis, le modèle de Drude n'est plus valide pour calculer la contribution intrabande,  $\epsilon_s(\omega)$ , mais il est toujours possible d'obtenir une expression similaire à l'Équation 8 dans laquelle la dépendance en taille de la constante diélectrique est prise en compte en introduisant un terme additionnel à la constante d'amortissement ( $\gamma_0$ ) qui dépend du diamètre D de la nanoparticule. Ainsi, la contribution intrabande est donné par :

$$\epsilon_s(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma(\omega, D)}$$

Avec

$$\gamma(\omega, D) = \gamma_0 + g_s(\omega) \frac{2v_F}{D}$$

Où  $v_F$  est la vitesse de Fermi (constante suivant le métal) et  $g_s(\omega) \approx 1$ , coefficient variant légèrement avec  $\omega$  [Jepsen (1981)].  $\gamma_0$  tient compte de l'amortissement dans un métal massif du aux collisions électron-électron, électron-phonon ou électron-défaut) alors que le terme  $2g_s(\omega) v_F/D$  tient compte de l'amortissement du à la réduction de la taille (collision avec la surface). A noter que par opposition à  $\epsilon_s(\omega)$ , la contribution des électrons d à la fonction diélectrique est notée  $\epsilon_d(\omega)$ .

### b. Résonance de plasmon de surface dans les nanoparticules sphériques

Appliquons un champ électromagnétique  $\mathbf{E}$  à un ensemble de nanoparticules métalliques sphériques de fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  dans une matrice diélectrique transparente de fonction diélectrique  $\epsilon_m(\omega)$  (donc de partie imaginaire nulle). Nous allons considérer ces particules compatibles avec l'approximation quasi-statique, c'est-à-dire suffisamment petites par rapport aux longueurs d'onde utilisées ; le champ est alors uniforme dans tout le volume de particule.

Soumis à un champ électrique extérieur  $\mathbf{E}$ , une sphère de rayon R est polarisée et le dipôle induit résultant est [Jackson (2001)]:

$$\mathbf{p} = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} 4\pi R^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m \mathbf{E}_l$$

Équation 13

Où  $\mathbf{E}_l$  est le champ local régnant au voisinage de la sphère. Il tient compte des contributions du champ électrique appliqué  $\mathbf{E}$  et du champ produit par les autres sphères. La relation de Lorentz nous donne son expression :

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0 \varepsilon_m}$$

Équation 14

En considérant la polarisation  $\mathbf{P}$ , créée par l'ensemble des autres sphères polarisées de volume  $V$ , et relié à la polarisation d'une sphère par la relation  $\mathbf{P} = \frac{q}{V} \mathbf{p}$ , avec  $q$ , la fraction volumique de métal dans le milieu considéré. En utilisant l'Équation 13, l'expression de la polarisation créée par l'ensemble des sphères est donc :

$$\mathbf{P} = 3q\varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_l$$

Équation 15

Cette expression de la polarisation montre que celle-ci est très intense lorsque  $|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)|$  est minimum. Cette condition nous permet d'obtenir une expression de la pulsation de résonance  $\omega_{ps}$  appelée résonance de plasmon de surface. Ce calcul est détaillé en annexe (annexe 1).

$$\omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon'_d(\omega_{ps}) + 2\varepsilon_m}}$$

Équation 16

Le Tableau 1 donne quelques valeurs des énergies et des longueurs d'onde de résonance de plasmon de surface pour des sphères d'or et d'argent dans différents milieux. Ces valeurs ont été calculées à l'aide de l'expression de  $\omega_{ps}$  donnée dans l'Équation 16.

|                        | Ag           |                      | Au           |                      |
|------------------------|--------------|----------------------|--------------|----------------------|
| Matrice (indice)       | Energie (eV) | Longueur d'onde (nm) | Energie (eV) | Longueur d'onde (nm) |
| Vide (1,0)             | 3,13         | 396                  | 2,33         | 533                  |
| Eau (1,3)              | 3.22         | 385                  | 2.36         | 525                  |
| SiO <sub>2</sub> (1,4) | 3.15         | 394                  | 2.33         | 532                  |
| TiO <sub>2</sub> (2,7) | 2.07         | 599                  | 1.78         | 696                  |

Tableau 1 : Quelques valeurs des énergies et des longueurs d'onde de résonance de plasmon de surface pour des sphères d'or et d'argent dans différents milieux.

### c. Calcul de l'indice effectif d'un système de particules métalliques sphériques dans une matrice diélectrique

Afin de caractériser un échantillon dopé par des nanoparticules métalliques, il est nécessaire de calculer son coefficient d'extinction. Pour cela, nous utiliseront le calcul d'un indice effectif.

Le modèle de Maxwell-Garnett nous permet de connaître l'indice effectif d'un tel système. Considérons les sphères métalliques (de fonction diélectrique  $\epsilon$ ) dans un milieu diélectrique (de fonction diélectrique  $\epsilon_m$ ). Ce système est assimilé à un milieu composite homogène (de fonction diélectrique  $\epsilon_{eff}$ ) ayant les mêmes propriétés optiques. L'indice effectif est donné par la formule de Maxwell-Garnett ([Bohren (1998)], [Kreibig (1994)]):

$$\frac{\epsilon_{eff}(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_{eff}(\omega) + 2\epsilon_m} = q \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}$$

Équation 17

Dans nos travaux, nous allons étudier des échantillons contenant des faibles teneurs en particules métalliques (de l'ordre de la partie par million), nous pouvons donc considérer que la fraction volumique du métal  $q$  est très faible dans le milieu composite ( $q \ll 1$ ) et nous pouvons écrire la fonction diélectrique effective au moyen d'une approximation au premier ordre en  $q$  :

$$\epsilon_{eff}(\omega) \approx \epsilon_m + 3q\epsilon_m \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}$$

Équation 18

Cette expression de la fonction diélectrique du milieu composite nous servira pour calculer le coefficient d'absorption du système matrice-métal.

### d. Coefficient d'absorption

Nous allons à présent calculer le coefficient d'extinction du matériau composite. Pour cela, nous allons introduire son indice de réfraction  $n_{eff}$ . Il possède une partie réelle  $n_{eff}'$  correspondant au



ralentissement de la lumière dans le milieu et une partie complexe  $n_{\text{eff}}''$  traduisant l'extinction de l'onde électromagnétique au cours de sa propagation :

$$n = n_{\text{eff}}' + in_{\text{eff}}'' = \sqrt{\varepsilon}$$

Équation 19

Lorsque qu'une onde électromagnétique  $E$ , de vecteur d'onde  $k$  et de pulsation  $\omega$  pénètre dans le métal selon l'axe  $z$ , l'amplitude du champ électrique décroît exponentiellement en  $\exp(\omega n'' z/c)$ . L'intensité d'une onde est proportionnelle au carré de l'amplitude du champ électrique, donc, pour une profondeur de pénétration  $z$ , l'intensité de l'onde électromagnétique est proportionnelle à  $\exp(-2\omega n'' z/c)$ . Le métal a donc pour coefficient d'extinction :

$$\alpha_{\text{ext}} = \frac{2\omega n''(\omega)}{c}$$

Équation 20

En mettant l'Équation 19 au carré et en prenant la partie imaginaire, nous pouvons en déduire l'expression de la partie imaginaire de l'indice du milieu composite:

$$n_{\text{eff}}''(\omega) = \frac{\text{Im}(\varepsilon_{\text{eff}}(\omega))}{2n_{\text{eff}}'}$$

Équation 21

Le coefficient d'extinction peut donc s'écrire :

$$\alpha_{\text{ext}} = \frac{\omega}{n_{\text{eff}}' c} \text{Im}(\varepsilon_{\text{eff}}(\omega))$$

Équation 22

L'extinction (Équation 22) comprend les termes d'absorption et de diffusion. Dans le cas de particules petites par rapport à la longueur d'onde, la diffusion est négligeable, nous pouvons donc assimiler le coefficient d'absorption au coefficient d'extinction:

$$\alpha_{\text{ext}} = \alpha_{\text{abs}} = \frac{\omega}{n_{\text{eff}}' c} \text{Im}(\varepsilon_{\text{eff}}(\omega))$$

Équation 23

Pour un faible dopage en nanoparticules, nous allons considérer  $n_{\text{eff}}' \approx n_{\text{eff}} \approx n_m = \sqrt{\varepsilon_m}$ , c'est-à-dire que l'indice effectif de l'ensemble matrice-particules est approximativement équivalent à l'indice de la matrice et en remplaçant l'expression de la fonction diélectrique effective (Équation 18) par l'approximation, nous avons pour une faible proportion de métal :

$$\alpha_{\text{abs}} = \frac{9q\omega n_m^3}{c} \frac{\varepsilon''(\omega)}{(\varepsilon'(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon''^2(\omega)}$$

Équation 24

Cette formule démontre que ce coefficient a la même condition de résonance que la polarisation P (Équation 15). Nous aurons un maximum d'absorption de ce milieu à la résonance de plasmon de surface, qui correspondra à l'énergie de résonance de l'oscillation des électrons. Cette formule montre bien que l'absorption va dépendre de la nature du métal ainsi que de son milieu environnant.

La Figure 4 représente le spectre d'absorption d'un verre Saint-Louis composé majoritairement de silice et contenant des nanoparticules d'or sphérique. La présence des nanoparticules d'or est caractérisée par la bande plasmon située à 530nm.

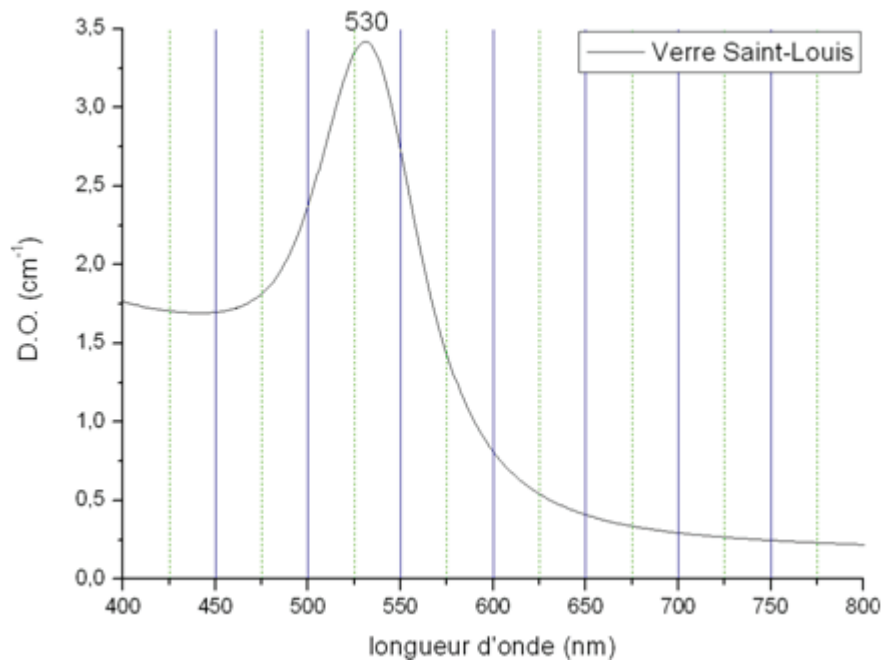


Figure 4 : Spectre d'absorption d'un verre Saint-Louis contenant des nanoparticules d'or

## 4. Ensemble de nanoparticules sphéroïdales dans un milieu diélectrique

### a. Effet de forme sur la position de la résonance de plasmon de surface

Nous avons vu précédemment la formule d'un dipôle induit par un ensemble de sphères (Équation 15). Selon [Berthier (1988)], dans le cas d'un ensemble de sphéroïdes de demi-axes a, b, c (cf. Figure 5), l'expression est différente car elle va dépendre de la direction considérée:

$$\mathbf{P} = 3q\varepsilon_0\varepsilon_m(\omega) \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{3[\varepsilon_m + (\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)L_i]} \mathbf{E}_i \quad (i = x, y, z)$$

Équation 25

Avec  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$  les facteurs de dépolariation tels que (en utilisant l'orientation de l'ellipse représentée Figure 5) :

$$L_x = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+a^2)R_s}, \quad L_y = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+b^2)R_s}, \quad L_z = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+c^2)R_s}$$

En posant  $R_s = \sqrt{(s+a^2)(s+b^2)(s+c^2)}$

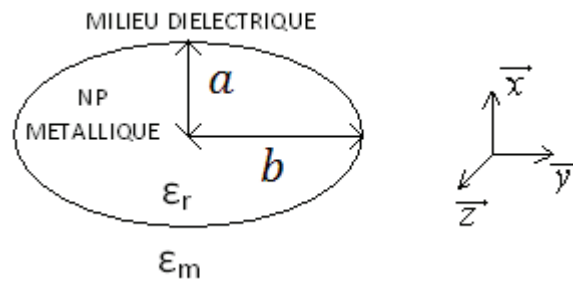


Figure 5 : Schéma représentant une nanoparticule (NP) métallique sphéroïdale représentée en 2D, l'axe  $c$  étant suivant  $z$ . Ce sphéroïde est représenté avec l'axe  $b$  plus long que  $a$  et  $c$  (exemple d'une forme prolata)

L'expression de la polarisation, que nous venons de voir (Équation 25), montre qu'elle est très intense lorsque  $|\varepsilon_m + (\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)L_i|$  est minimum. Cette condition nous permet d'obtenir une expression de la pulsation de résonance pour un sphéroïde :

$$\omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon'_d(\omega_{ps}) + \frac{1-L_i}{L_i}\varepsilon_m}}$$

Équation 26

Cette expression montre bien que dans le cas d'un ensemble de particules non sphériques, plusieurs pulsations de résonance existent.

### b. Calcul de l'indice effectif d'un système de particules métalliques sphéroïdales dans une matrice diélectrique

Par analogie à la méthode de Maxwell-Garnett (Équation 17), nous pouvons obtenir, comme pour le cas des particules sphériques, un indice effectif pour ce milieu d'indice contenant des sphéroïdes tel que, pour  $i=x,y,z$  :

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}}(\omega) - \varepsilon_m}{3[\varepsilon_m(\omega) + (\varepsilon_{\text{eff}}(\omega) - \varepsilon_m)L_i]} = q \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{3[\varepsilon_m + (\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m(\omega))L_i]}$$

Équation 27

Dans le cas de faibles teneurs en métal ( $q \ll 1$ ), nous pouvons écrire la fonction diélectrique effective au moyen d'une approximation au premier ordre en  $q$  :

$$\varepsilon_{\text{eff}}(\omega) \approx \varepsilon_m + 3q\varepsilon_m \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m(\omega)}{3[\varepsilon_m + (\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m(\omega))L_i]}$$

Équation 28

### c. Coefficient d'absorption

Nous pouvons alors déduire de la formule de la fonction diélectrique effective donnée par l'Équation 28, le coefficient d'absorption dans une matrice diélectrique contenant des particules sphéroïdes :

$$\alpha_{\text{abs}} = \frac{9q\omega n_m^3}{c} \frac{\varepsilon''(\omega)}{[3L_i\varepsilon'(\omega) + (3 - 3L_i\varepsilon_m)]^2 + (3L_i\varepsilon''(\omega))^2}$$

Équation 29

Cette expression montre non seulement que l'absorption dépend de la nature du métal et de son milieu environnant, mais aussi de la forme de la nanoparticule. De manière similaire au cas d'un ensemble de sphères, il y a plusieurs maxima d'absorption correspondant aux différentes pulsations de résonance de plasmon de surface. En pratique, lors de l'analyse d'une matrice diélectrique contenant des particules sphéroïdales par spectroscopie d'absorption, deux bandes apparaissent suite à une excitation avec une lumière dépolarisée. Si les nanoparticules sont toutes orientées dans la même direction, il est possible de n'obtenir qu'une seule des deux bandes en polarisant la lumière suivant la direction des petits ou grands axes des nanoparticules. La Figure 6 met en évidence l'effet de la déformation d'un ensemble de sphères d'or sur un spectre d'absorption. Ce graphique montre le déplacement de deux bandes plasmon (longitudinal et transverse) en fonction du rapport d'aspect des nanoparticules. Le rapport d'aspect d'un sphéroïde se définit par le rapport entre les distances de ses grand et petit côtés.

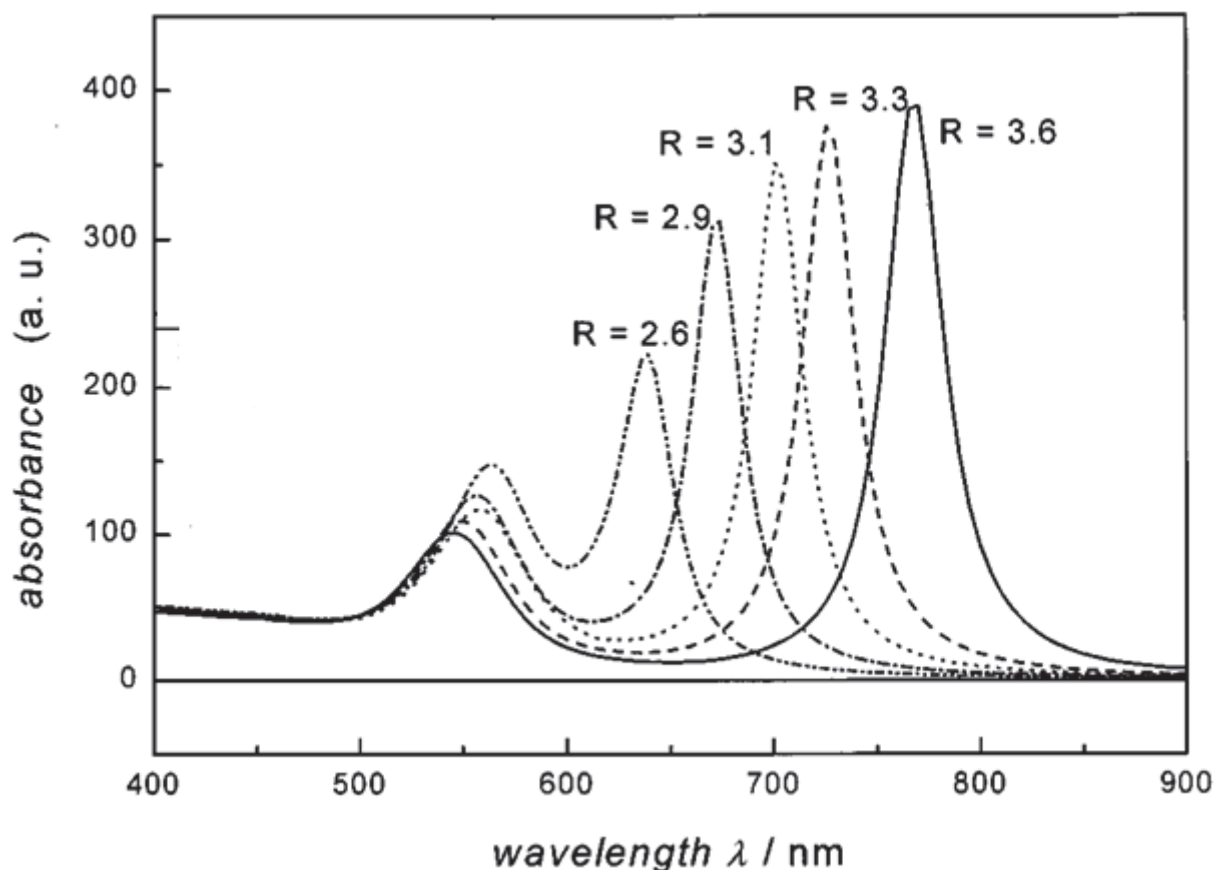


Figure 6 : Graphique mettant en évidence l'influence du rapport d'aspect (b/a) sur la position des bandes d'absorption des nanoparticules métalliques. Il s'agit ici de nanoparticules d'or (d'après [Link (1999)])

En résumé, la fonction diélectrique d'un métal noble (or, argent ou cuivre) a été définie, selon le modèle de Drude, considérant que les électrons de la bande de conduction sont libres, auquel a été ajoutée une contribution provenant de l'interaction avec les électrons de valence. La connaissance de cette fonction diélectrique est essentielle pour déterminer la pulsation de résonance de plasmon de surface, phénomène provenant de l'oscillation collective des électrons de conduction. Elle permet l'étude de nanoparticules métalliques dans une matrice vitreuse, et la détermination du coefficient d'absorption de cette matrice contenant un ensemble de nanoparticules sous forme sphérique ou sphéroïdale. L'absorption d'un tel système est constituée de l'absorption due au plasmon de surface et aux transitions interbandes qui peuvent être responsables de phénomènes de luminescence.

## B. Luminescence des métaux nobles, du massif à la nanoparticule

Du fait de leur bande de conduction partiellement remplie, les métaux ont des propriétés de luminescence particulières. Elles sont différentes dans l'or massif et dans les nanoparticules d'or. A l'aide de la présentation de la structure de bande des métaux nobles faite précédemment, nous allons chercher à comprendre comment fonctionnent les mécanismes de luminescence, d'abord dans un massif puis dans le cas d'une nanoparticule.

## 1. Cas d'un métal massif

Une absorption se produit lorsque l'énergie d'un photon est absorbée par un électron qui est promu vers un niveau supérieur dont la différence d'énergie avec le niveau initial de cet électron correspond à l'énergie absorbée. Suite à une absorption, une émission de photon (luminescence) peut se produire lors de la désexcitation de cet électron vers un niveau inférieur. Les photons ayant des moments très faibles, l'électron ne change pas de manière significative son vecteur d'onde  $k$ . Ceci explique que nous ayons une flèche verticale sur le diagramme E-k des bandes d'énergie des solides (Figure 2).

Les transitions interbandes peuvent avoir lieu dans les métaux nobles : elles sont possibles de la bande d vers les niveaux inoccupés de la bande s, au dessus du niveau de Fermi. La plus faible énergie de transition dans le cas de l'or est indiquée sur la Figure 2 et vaut environ 2eV.

La Figure 7 montre un exemple de la luminescence de l'or massif à deux températures différentes, 10K et 300K, pour une excitation à 488nm. Les émissions se produisent respectivement à 500nm (environ 2,5eV) et à 525nm (environ 2,4eV). Nous pouvons remarquer qu'à 10K, le pic s'affine et se déplace vers les hautes énergies. Dans cet exemple, le rendement quantique est estimé à  $10^{-10}$  [Mooradian (1969)], le rendement quantique étant le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Les études de la luminescence des métaux nobles massifs n'ont jamais montré de luminescence de forte intensité.

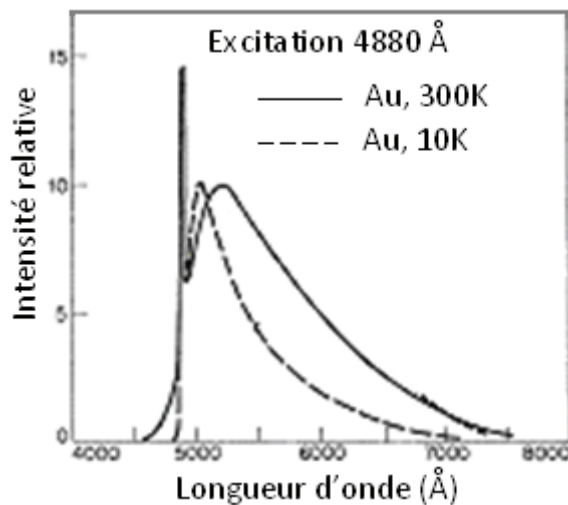


Figure 7 : Spectre de luminescence de l'or massif à 10K et à 300K en réponse à une excitation à 480nm. D'après [Mooradian (1969)]

## 2. Cas des nanoparticules d'or

La discrétisation des bandes d et sp, provenant de la petite taille des nanoparticules, est à l'origine d'émissions, impossibles dans le cas d'un massif. En effet, différents niveaux apparaissent et des transitions deviennent possibles au sein de la bande sp à partir du niveau HOMO et au dessus du niveau LUMO (Figure 8). Wilcoxon et al. ont observé une plus forte émission de nanoparticules d'or dans le visible (440nm) uniquement pour des tailles inférieures à 5nm. Le rendement quantique est estimé à  $10^{-4}$ - $10^{-5}$ . L'émission est attribuée à une recombinaison radiative des électrons du niveau de Fermi vers des trous de la bande sp ou d [Wilcoxon (1998)].

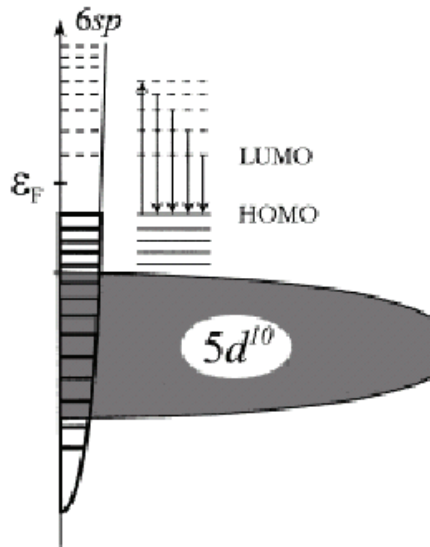


Figure 8 : Diagramme schématique des niveaux d'énergie pour l'excitation et les émissions intrabandes dans le cas de petites nanoparticules d'or (inférieures à 2nm). [Biglioni (2000)]

Cette discrétisation entraîne de nombreuses possibilités d'émission à de plus faibles énergies que dans le cas des métaux nobles massifs. La Figure 8 schématise le diagramme des niveaux d'énergie pour une excitation et des émissions au sein de la bande sp dans le cas de nanoparticules de très petites tailles (inférieurs à 2 nm).

### C. Vibration des nanoparticules sphériques

Notre étude nécessite la caractérisation structurale des nanoparticules métalliques. Or, par des mesures optiques, nous pouvons remonter aux modes de vibrations de ces nanoparticules qui sont caractéristiques de leur structure. C'est pourquoi nous allons détailler dans cette section le comportement vibrationnel de ces particules.

Dans cette partie, nous considérerons des nanoparticules métalliques sphériques en faisant les hypothèses que chaque sphère représente un milieu continu et isotrope dans lequel les grandeurs caractéristiques (contraintes, déformations, déplacements, ...) sont reliées par des relations linéaires. Dans ces conditions, nous étudierons ces vibrations dans l'approximation du corps élastique homogène, en ne considérant que ces particules sphériques et en utilisant la théorie de l'élasticité [Landau (1990)], [Portales (2001)], [Stephanidis (2008)], [Sirotkin (2010)].

#### 1. Notion de base de la théorie de l'élasticité

Les nanoparticules subiront uniquement de faibles déformations et nous exprimerons les composantes des différents vecteurs et tenseurs dans un repère cartésien de vecteur de base ( $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3$ ). Il est important de rappeler que lors d'une déformation, les points du solide se déplacent les uns par rapport aux autres.

$\mathbf{u}$  représente le vecteur de déformation et se définit comme la différence de position du solide considéré entre l'état final et l'état initial :

$$\mathbf{u} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$$

Équation 30

Avec  $\mathbf{r}$  de composantes  $(x_1, x_2, x_3)$  et  $\mathbf{r}'$  de composantes  $(x'_1, x'_2, x'_3)$ , les rayons vecteurs du solide représentant les positions d'un point du solide respectivement avant et après déformation.

Définissons le tenseur de déformation par :

$$e_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right)$$

Équation 31

Appliquons la loi de Hooke pour définir les composantes du tenseur de contrainte  $(\sigma_{ik})$ , représentant la force exercée par unité de surface dans la direction du vecteur de base  $x_i$  sur une surface dont la normale est orientée suivant  $x_k$  :

$$\sigma_{ik} = \lambda \delta_{ik} \sum_l e_{ll} + 2\mu e_{ik}$$

Équation 32

Avec les coefficients  $\lambda$  et  $\mu$  appelés « constantes de Lamé »

Selon la théorie de l'élasticité, la résultante des contraintes exercées par les parties d'un corps sur le volume qu'elles entourent est la somme des forces appliquées sur chaque élément de la surface fermée délimitant ce volume. Il en résulte une expression de  $f_i$  la force par unité de volume exercée dans la direction  $x_i$  :

$$f_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}$$

Équation 33

En appliquant le principe fondamental de la dynamique à une unité de volume sur laquelle est exercée la force  $f_i$ , avec  $\rho$ , la masse volumique du milieu, nous obtenons :

$$\rho \ddot{u}_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}$$

Équation 34

## 2. Equation de Navier

En remplaçant la contrainte par son expression (Équation 31), nous obtenons l'équation de Navier:

$$\rho \ddot{\mathbf{u}}_i = (\lambda + 2\mu) \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) - \mu \nabla \times (\nabla \times \mathbf{u})$$

Équation 35



En introduisant les coefficients  $v_l$  et  $v_t$  en fonction des constantes de Lamé qui correspondent respectivement aux vitesses longitudinale et transversale, nous obtenons une autre expression de l'équation de Navier:

$$\ddot{\mathbf{u}} = v_l^2 \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) - v_t^2 \nabla \times (\nabla \times \mathbf{u})$$

Équation 36

$$\text{Avec } v_l = \sqrt{\frac{\lambda+2\mu}{\rho}} \text{ et } v_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$$

La résolution de cette équation a été effectuée par A.C. Eringen et E.S. Suhubi [Eringen (1975)], en tenant compte des conditions aux limites dans le cas d'une sphère, de rayon R pour le vecteur de déformation et la force appliquée. Ceci nous permet de déterminer les fréquences des modes propres de vibration dans le cas d'une sphère élastique. Ces fréquences sont déterminées pour une sphère de rayon R et pour  $l=0$ , à partir des solutions de l'équation suivante:

$$\frac{\tan(qR)}{qR} = \frac{1}{1 - \frac{1}{4} \left(\frac{v_l}{v_t}\right)^2 (qR)^2}$$

Équation 37

Pour  $l \geq 1$ , les fréquences se déterminent à partir des deux équations suivantes :

$$-\frac{Q^2 R^2}{2} \left( 2l^2 - 1 - 1 - \frac{Q^2 R^2}{2} \right) j_l(qR) j_l(QR) + (l^3 + 2l^2 - 1 - 2 - (QR)^2) qR \times j_{l+1}(QR) + \left( l^3 + l^2 - 2l - \frac{(QR)^2}{2} \right) QR j_l(qR) j_{l+1}(QR) + (2 - l^2 - 1) qR QR j_{l+1}(QR) = 0$$

Équation 38

et

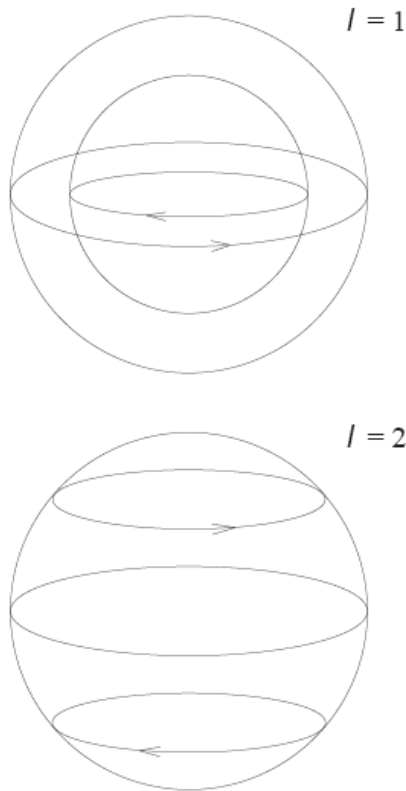
$$(l - 1) j_l(qR) - QR j_{l+1}(QR) = 0$$

Équation 39

Avec les coefficients  $q$  et  $Q$  tels que :  $q = \frac{\omega}{v_l}$  et  $Q = \frac{\omega}{v_t}$

Les modes correspondant à  $l = 0$  sont des modes radiaux qui impliquent seulement des mouvements de dilatation et de contraction à l'intérieur de la sphère. Dans les modes correspondant à  $l \geq 1$ , il y a les fréquences de vibration provenant de la résolution de l'Équation 38, correspondant à des mouvements simultanés de dilatation et de torsion et les fréquences de vibrations des modes torsionnels provenant de la résolution de l'Équation 39, correspondant à des torsions à l'intérieur de la sphère. La Figure 9 est une représentation des modes vibrationnels sphériques (pour  $l=0$  et  $l=2$ ) et torsionnels (pour  $l=1$  et  $l=2$ ).

### Modes torsionnels



### Modes sphéroïdaux

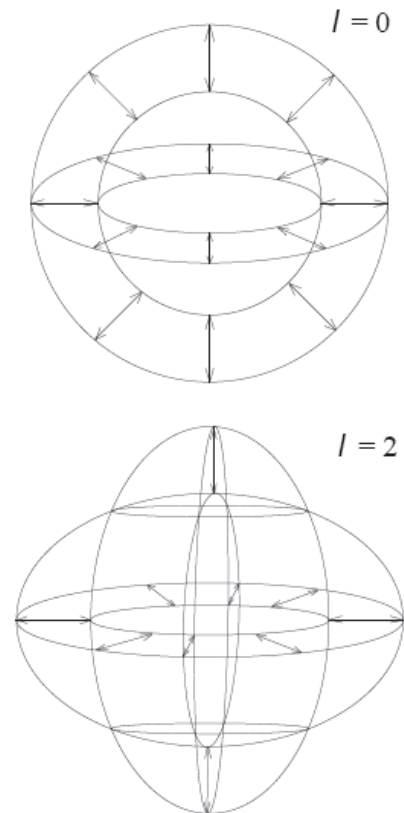


Figure 9 : Représentation des modes vibrationnels sphéroïdaux et torsionnels d'une sphère élastique pour différentes valeurs de  $l$  [Portales 2001]

### 3. Expression de la fréquence de vibration

Une nomenclature permet de différencier les fréquences propres associées à chaque mode de vibration. Chaque fréquence a un nombre de nœuds  $n$  représentant les harmoniques sphériques pour une valeur de  $l$  donnée. Par exemple, la fréquence  $\omega_{l,n}$  représente la fréquence du mode fondamental ( $l, n$ ) alors que les harmoniques correspondent aux modes de fréquences  $\omega_{l,n \geq 2}$ . Il est important de noter que chaque mode ( $l, n$ ) de vibration d'une sphère a un degré de dégénérescence  $2l+1$ .

Il est possible d'exprimer la pulsation  $\omega_{l,n}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ), d'un mode de vibration caractérisé par les nombres  $l$  et  $n$  dans une sphère homogène de rayon  $R$  :

$$\omega_{l,n} = S_{l,n} \frac{v_l}{2Rc}$$

Équation 40

Avec  $S_{l,n}$ , un coefficient dépendant de  $l, n$  et du rapport  $v_l/v_t$ .

L'existence de ces modes propres de vibrations de sphères ne peut pas être mise en évidence directement. Cependant, ils peuvent interagir avec une onde électromagnétique et donner lieu alors à un phénomène de diffusion inélastique. Cette diffusion inélastique est tout à fait analogue à la diffusion Raman classique que nous allons d'abord décrire.

## II. Théorie de la diffusion inélastique

### A. Diffusions inélastiques spontanées

#### 1. Diffusions Raman et Brillouin

##### a. Diffusion Raman

Le principe de la diffusion Raman a été découvert par C. V. Râman et K. S. Krishnan en 1928. La spectroscopie Raman, basée sur des échanges d'énergie entre la lumière incidente et les modes de vibration d'un matériau, est aujourd'hui très utilisée pour l'étude structurale de la matière.

Lors de l'interaction avec une molécule, un photon  $(\mathbf{k}_0, \omega_0)$  peut être diffusé soit selon un processus de diffusion élastique (diffusion Rayleigh) soit selon un processus inélastique. Les processus inélastiques correspondent à une création ou à une annihilation de phonon  $(\mathbf{q}_j, \omega_j)$  de la molécule. La Figure 10 représente les cas de diffusions inélastiques. En considérant un photon diffusé  $(\mathbf{k}_d, \omega_d)$ , les processus inélastiques imposent les conditions suivantes :

- Conservation du vecteur d'onde :  $\hbar\mathbf{k}_0 = \hbar\mathbf{k}_d \pm \hbar\mathbf{q}_j$
- Conservation de l'énergie :  $\hbar\omega_0 = \hbar\omega_d \pm \hbar\omega_j$

Dans le premier cas (a), le photon cède une partie de son énergie à la molécule rencontrée qui va dissiper cette énergie sous forme de vibration (phonon). Il s'agit alors du processus Stokes. Dans le second cas (b), la molécule, déjà excitée, cède son énergie de vibration au photon. Il s'agit alors du processus anti-Stokes.

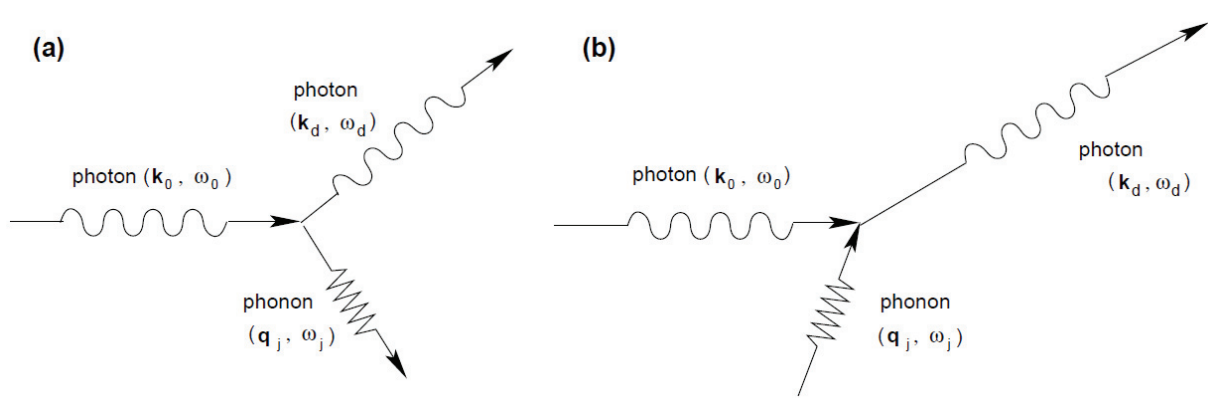


Figure 10 : Diagramme représentant les conservations du vecteur d'onde et de l'énergie dans le cas d'un processus de diffusion inélastique d'un photon incident  $(\mathbf{k}_0, \omega_0)$  et d'une molécule. Il met en évidence la création (a) ou l'annihilation (b) d'un phonon, en considérant un photon diffusé  $(\mathbf{k}_d, \omega_d)$ . [Portalès (2001)]

La Figure 10 représente les transitions des processus élastiques et inélastiques d'un point de vue énergétique, les niveaux 0 et 1 correspondant respectivement à l'état fondamental et à un des états vibrationnels de la molécule considérée.

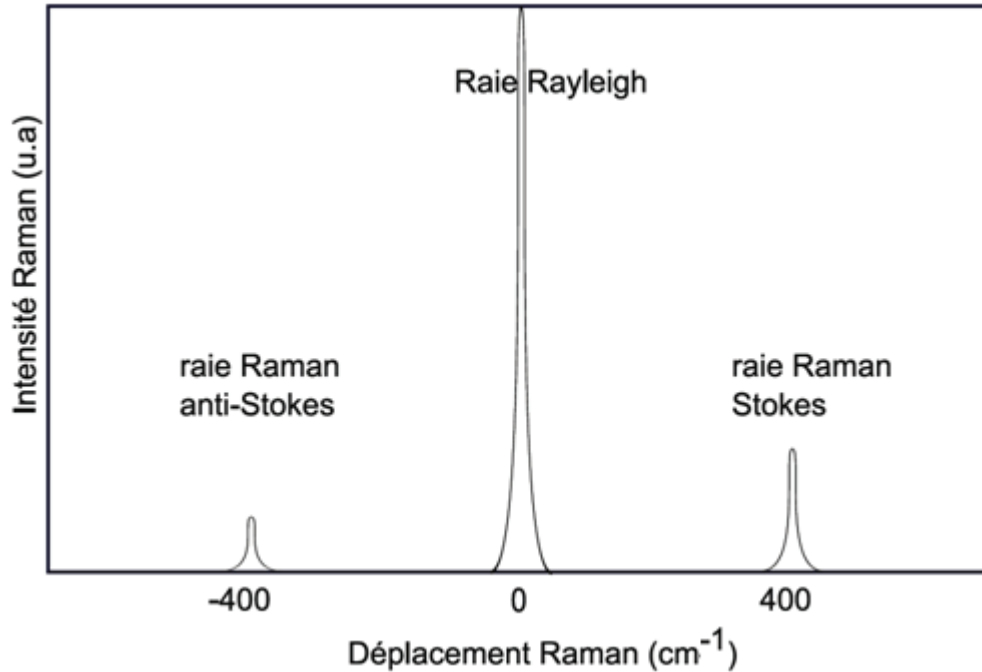


Figure 11 : Spectre de diffusion Rayleigh et Raman (Stokes et anti-Stokes).

Ces processus de diffusion inélastique font intervenir les transitions vibrationnelles du matériau étudié. En étudiant les énergies des photons diffusés, la spectroscopie Raman nous permet donc d'obtenir des renseignements précis sur l'état structural de l'échantillon.

La Figure 11 représente un exemple de spectre de diffusion Rayleigh et de diffusions Raman Stokes et anti-Stokes. La diffusion Raman Stokes est caractéristique d'une énergie de vibration correspondant à  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Sur cet exemple, nous pouvons remarquer que la raie Stokes est plus intense que la raie anti-Stokes. Le processus de diffusion Stokes correspond au transfert d'un phonon du photon vers la molécule alors que le processus de diffusion anti-Stokes correspond au processus contraire, c'est-à-dire transfert du phonon de la molécule vers le photon. Pour ce dernier processus, il faut donc que la molécule soit déjà dans un état vibrationnel excité. Or, la probabilité pour qu'une molécule soit initialement dans son état fondamental ou dans un état excité vibrationnel obéit à la loi de Maxwell-Boltzmann. Ainsi le rapport d'intensité des diffusions Stokes et anti-Stokes est proportionnel à la fonction de Maxwell-Boltzmann,  $e^{-\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)}$ . Le processus Stokes est donc toujours plus élevé que le processus anti-Stokes.

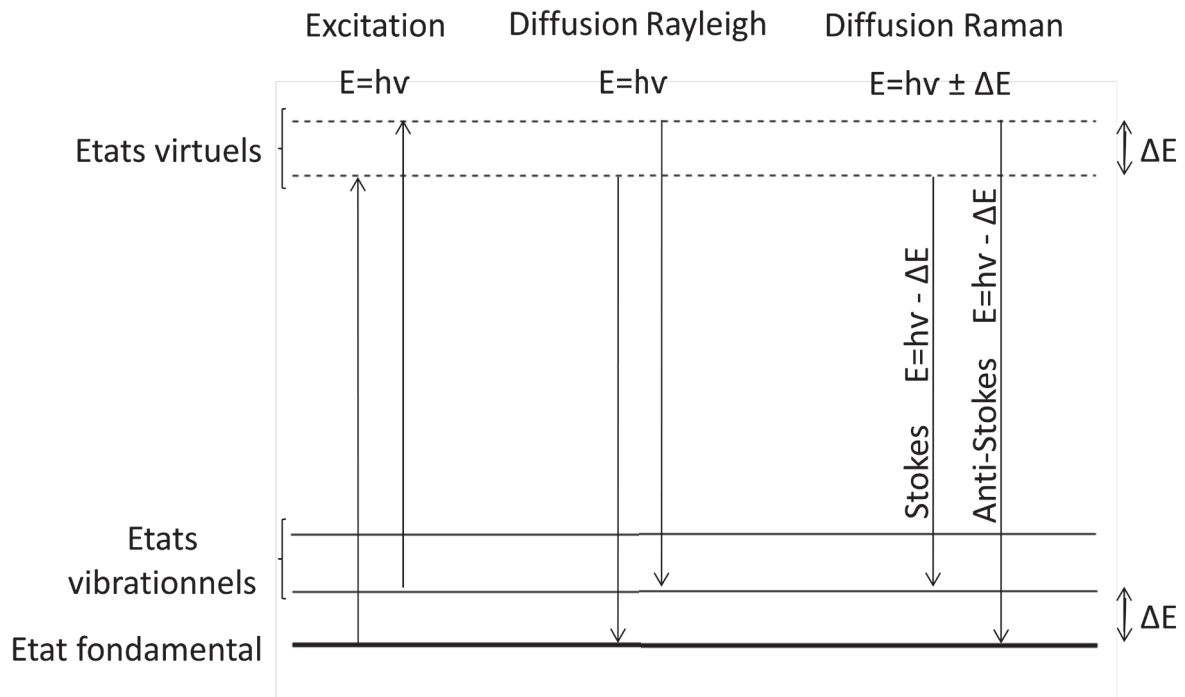


Figure 12 : Représentation des processus Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes pour une transition entre un niveau 0 (état fondamental) et le niveau 1 (un état vibrationnel du matériau étudié).

Les spectres Raman sont généralement représentés en fonction du déplacement Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et non pas en fonction de la longueur d'onde (nm). Le déplacement Raman correspond à la valeur du nombre d'onde associé à la différence d'énergie entre l'excitation et la diffusion. Ce déplacement Raman est donc proportionnel à l'énergie du phonon émis (diffusion Raman Stokes) ou absorbé (diffusion Raman anti-Stokes). La Figure 12 illustre ce phénomène quelle que soit l'excitation (d'énergie  $E$ ). La valeur  $\Delta E$  dépend uniquement des caractéristiques intrinsèques aux matériaux, à savoir la différence des niveaux d'énergies vibrationnels entre les niveaux 0 et 1. Cette représentation fait intervenir des états virtuels qui, en diffusion Raman non résonante, ne correspondent pas à des niveaux caractéristiques de la molécule étudiée.

L'expression ci-dessous permet de calculer le déplacement Raman en fonction de la longueur d'onde et inversement :

$$\sigma_s \text{ (en } \text{cm}^{-1}\text{)} = \frac{10^7}{\lambda_s \text{ (en nm)}} - \frac{10^7}{\lambda_0 \text{ (en nm)}}$$

Avec  $\sigma_s$ , le déplacement Raman de la raie Stokes en  $\text{cm}^{-1}$  et  $\lambda_s$ ,  $\lambda_0$  les longueurs d'onde respectives de la raie Stokes et de la raie laser (en nm).

## b. Diffusion Brillouin

La diffusion Brillouin correspond à la diffusion de la lumière par des ondes acoustiques qui se propagent dans un milieu donné. Comme la diffusion Raman, il s'agit d'une diffusion inélastique de la lumière qui est donc composée de raies Stokes (création d'un phonon acoustique) et anti-Stokes (annihilation d'un phonon acoustique). Les fréquences Brillouin sont inférieures aux fréquences Raman. Les déplacements Brillouin par rapport à la fréquence de la radiation incidente sont de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2. Polarisabilité

Les vibrations des nanoparticules métalliques peuvent être détectées par spectroscopie Raman, mais tous les modes propres de vibrations ne donnent pas de signal Raman. E. Duval [Duval (1992)] a établi des règles de sélection dans le cas d'une sphère. Saviot et Murray ont déterminés les modes de vibration pour des nanoparticules anisotropes [Saviot (2009)].

La polarisation est la réponse du nuage électronique d'une molécule à un champ électrique externe. Le moment total induit  $\mathbf{p}$  permet de quantifier cette interaction et se développe en une série de moments  $\mathbf{p}^{(i)}$  dépendant du champ électrique  $\mathbf{E}$  :

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}^{(1)} + \mathbf{p}^{(2)} + \mathbf{p}^{(3)} + \dots$$

Équation 41

Avec  $\mathbf{p}^{(1)}$ ,  $\mathbf{p}^{(2)}$ ,  $\mathbf{p}^{(3)}$  tels que :

$$\mathbf{p}^{(1)} \gg \mathbf{p}^{(2)} \gg \mathbf{p}^{(3)}$$

$$\mathbf{p}^{(1)} = \alpha \mathbf{E}$$

$$\mathbf{p}^{(2)} = \frac{1}{2} \beta \mathbf{E} \mathbf{E}$$

$$\mathbf{p}^{(3)} = \frac{1}{6} \gamma \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E}$$

Tous ces moments dépendent du champ  $\mathbf{E}$ , de façon linéaire ( $\mathbf{p}^{(1)}$ ) ou non-linéaire ( $\mathbf{p}^{(i)}$ ,  $i > 1$ ). On appelle  $\alpha$ , le tenseur de polarisabilité de la molécule,  $\beta$ , le tenseur d'hyperpolarisabilité (de rang 3) et  $\gamma$ , le second tenseur d'hyperpolarisabilité (de rang 4). Le développement des tenseurs d'hyperpolarisabilité est donné par D. A. Long [Long (2002)].

La lumière polarisée induit alors un moment dipolaire  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  en tout point  $\mathbf{r}$  de la molécule étudiée:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \alpha(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$$

Équation 42

Le tenseur de polarisabilité  $\alpha(\mathbf{r}, t)$  représente la tendance du nuage électronique de la molécule à se déformer. Si  $\alpha(\mathbf{r}, t)$  reste constant dans toute la molécule et au cours du temps, la lumière diffusée reste à la même longueur d'onde que la lumière incidente (diffusion Rayleigh). Si  $\alpha(\mathbf{r}, t)$  varie, cela entraîne un changement de longueur d'onde de la lumière diffusée par rapport à la lumière incidente (diffusion Raman). Nous allons donc séparer le tenseur de polarisabilité en deux parties, une partie constante et une partie variable :

$$\alpha(\mathbf{r}, t) = \alpha_0 + \delta\alpha(\mathbf{r}, t)$$

Équation 43

En considérant des petits déplacements  $dq$  dus à la fréquence de vibration  $\nu_v$  de la molécule et en faisant un développement de Taylor à l'ordre 1, la polarisabilité  $\alpha_v$  s'écrit :

$$\alpha_v \approx \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dq_v} \right)_0 q_v^0 \cos(2\pi\nu_v t)$$

Équation 44

En utilisant l'Équation 42, on obtient alors un moment dipolaire :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \alpha_0 \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \left( \frac{d\alpha}{dq_v} \right)_0 q_v^0 \cos(2\pi\nu_v t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$$

Équation 45

Caractérisons à présent, le champ électrique  $\mathbf{E}$ , par sa fréquence  $\nu_i$  et son amplitude  $E_0$ . Le moment dipolaire s'écrit donc :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \alpha_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_i t) + \left( \frac{d\alpha}{dq_v} \right)_0 q_v^0 \cdot \cos(2\pi\nu_v t) \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_i t)$$

Équation 46

Soit :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \alpha_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_i t) + \left( \frac{d\alpha}{dq_v} \right)_0 \frac{q_v^0 \cdot \mathbf{E}_0}{2} \cdot [\cos(2\pi t(\nu_i - \nu_v)) + \cos(2\pi t(\nu_i + \nu_v))]$$

Équation 47

Le premier terme de l'expression du moment induit (Équation 47) correspond à une diffusion à la fréquence  $\nu_i$  (fréquence incidente) et donc une diffusion élastique (Rayleigh). Le second terme correspond aux diffusions inélastiques de fréquence  $\nu_i - \nu_v$  (Raman anti-Stokes) et  $\nu_i + \nu_v$  (Raman Stokes).

### 3. Intensité

En considérant deux niveaux vibrationnels  $m$  et  $n$ , l'intensité de la diffusion Raman spontanée  $I_{nm}$  entre les niveaux  $m$  et  $n$  est proportionnelle au carré du moment total induit  $\mathbf{P}_{nm}$  de la zone étudiée et à la différence entre la fréquence de la lumière incidente  $\nu_i$  et la fréquence de vibration de la molécule étudiée  $\nu_v$  à la puissance 4 :

$$I_{nm} = A(\nu_i \pm \nu_v)^4 (\mathbf{P}_{nm})^2$$

Équation 48

Avec  $A$ , constante liée aux règles de sélection, aux populations des états  $m$  et  $n$  ainsi qu'aux dégénérescences associées.

La technique de spectroscopie Raman spontanée est une technique non-destructive renseignant sur les caractéristiques structurales de l'échantillon. Néanmoins, son faible rendement quantique est un inconvénient majeur. En effet, à titre de comparaison, la section efficace moyenne de la diffusion Raman est de l'ordre de  $10^{-30} \text{ cm}^2$  contre, par exemple,  $10^{-18} \text{ cm}^2$  en spectroscopie de fluorescence.

## B. Diffusion Raman stimulée et amplification Raman

### 1. Diffusion Raman stimulée

La diffusion Raman stimulée est un processus optique non-linéaire qui convertit la lumière d'une fréquence incidente  $\omega_i$  en une lumière de fréquence Stokes  $\omega_s$ , fréquence inférieure à la fréquence incidente tel que  $\omega_i = \omega_s + \Omega$ , où  $\Omega$  est une fréquence correspondant à un mode de vibration du matériau.

Dans le cas d'une forte interaction, la diffusion Stokes atteint une intensité suffisante pour provoquer comme dans un laser l'émission induite de photons de même fréquence. Cette intensité Stokes élevée résulte de l'action de pompage due à la radiation incidente  $\omega_i$ . Une onde lumineuse de fréquence  $\omega_s$  arrive sur un matériau simultanément avec une lumière de fréquence  $\omega_i$ . Le faisceau lumineux perd l'énergie  $\hbar\omega_i$ , un phonon d'énergie  $\hbar\Omega$  est créé et un photon  $\hbar\omega_s$  est ajoutée au signal (Figure 13). L'émission stimulée correspond donc à l'émission d'un photon avec la même énergie, émis dans la même direction et cohérent avec le photon incident.

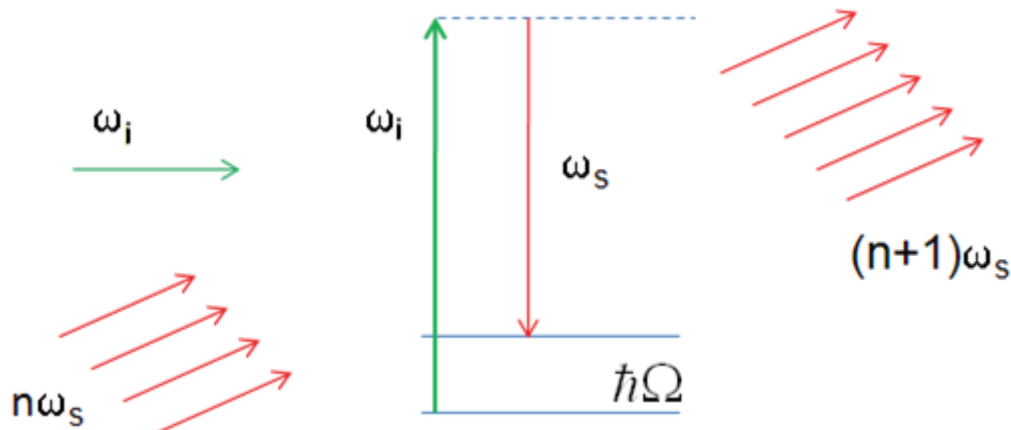


Figure 13 : Représentation du phénomène de diffusion Raman stimulée à l'aide d'un diagramme énergie (d'après [Schrader (1995)])

Peu après la découverte expérimentale de la diffusion Raman stimulée, Bloembergen en a présenté une description théorique [Bloembergen (1963)]. Lorsque la relation  $\omega_i = \omega_s + \Omega$  est établie, la partie imaginaire de la susceptibilité non-linéaire de troisième ordre devient négative, ce qui conduit à un coefficient d'absorption négatif ou à un gain exponentiel de la fréquence Stokes  $\omega_s$  proportionnel à l'intensité incidente  $\omega_i$ . Il a été montré que le facteur de gain  $g$  qui décrit la croissance exponentielle dépend de la section efficace de diffusion Raman spontanée du matériau  $d\sigma/d\Omega$  et de la largeur spectrale  $\Gamma$  de la transition moléculaire ( $\Omega$ ) tel que :



$$g(\omega_s) \propto \frac{\Gamma}{(\omega_i - \omega_s - \Omega) + \Gamma^2}$$

Équation 49

Le gain optimal sera obtenu lorsque  $\omega_i = \omega_s - \Omega$ .

## 2. Les amplificateurs optiques à effet Raman

### a. Fibre optique

La fibre optique est un fil en verre très fin pouvant conduire la lumière. Elle est utilisée pour différentes applications comme les capteurs optiques ou les fibroscopes et dans de nombreux domaines comme l'éclairage ou l'informatique. Mais sa principale utilisation reste la transmission d'information. Elle peut, en effet, grâce à de multiples réflexions totales internes, confiner dans son cœur un signal lumineux, capable de transmettre une grande quantité d'informations jusqu'à des milliers de kilomètres. Cette propriété vient directement de sa structure puisqu'elle est composée d'une gaine optique entourant un cœur d'indice légèrement plus élevé que celui de la gaine. Le tout est entouré d'une enveloppe protectrice en polymère. La connaissance des indices du cœur et de la gaine permettent de calculer son ouverture numérique, correspondant à l'angle  $\theta_{on}$  d'entrée maximale du faisceau dans le cœur de la fibre sans engendrer de pertes par réfraction dans la gaine.

Il existe tout de même des pertes au sein des fibres optiques. Celles-ci sont principalement dues à l'absorption du matériau constitutif de la fibre optique. La silice est le constituant principal des cœurs et gaines. Un dopage vient ensuite différentier leur indice : du fluor ou trioxyde de bore pour diminuer l'indice et du dioxyde de germanium ou pentoxyde de phosphore pour l'augmenter. La courbe d'atténuation de la silice est présentée Figure 14. En télécommunication, les signaux utilisés sont choisis à 1550nm afin de limiter les pertes dues au matériau (seulement 0,2 dB/km d'atténuation du signal à 1550nm). En plus de l'absorption, les impuretés, les diffusions et les courbures de la fibre peuvent également atténuer le signal.

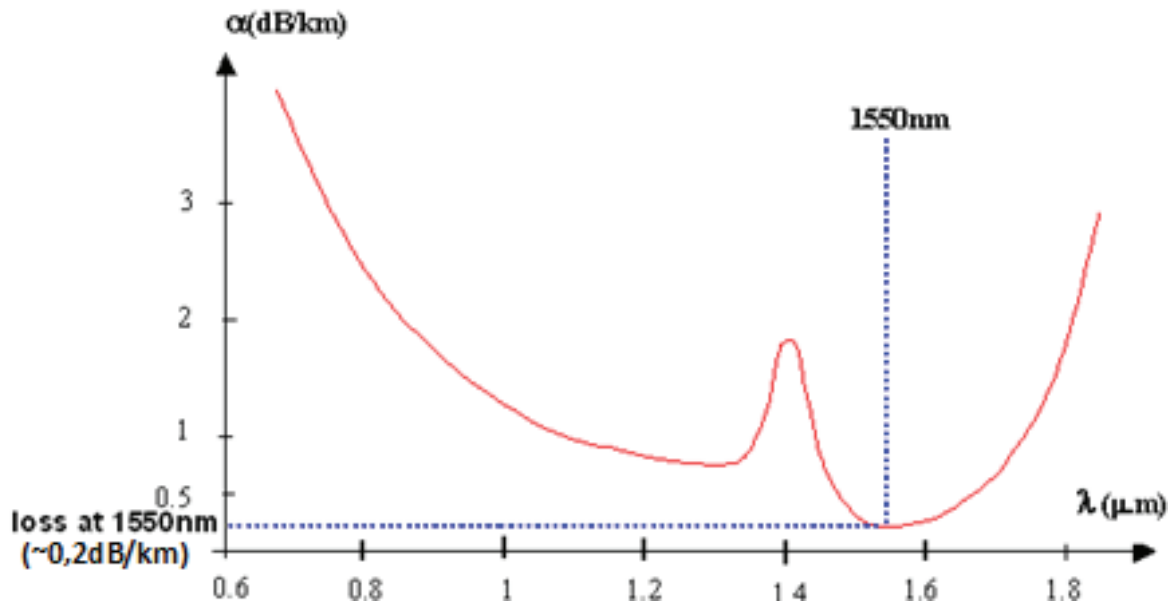


Figure 14 : Courbe d'atténuation de la silice en fonction de la longueur d'onde

Sur les longues distances telles que les distances intercontinentales, les pertes deviennent problématiques. Afin de compenser ces pertes, différents types d'amplificateurs optiques ont été développés. A côté de l'amplification par luminescence, l'Amplification Raman est une des techniques les plus utilisées actuellement.

### b. L'Amplificateur Raman

L'Amplification Raman est basée sur des échanges énergétiques par diffusion Raman entre un laser pompe et la silice constitutive de la fibre optique. Comme nous l'avons déjà vu, la diffusion Raman ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation. L'Amplification Raman peut donc être utilisée à toutes les longueurs d'onde. La Figure 15 présente le schéma de principe de l'Amplification Raman pour un laser pompe à 1450nm.

Le spectre (a) représente la réponse d'une fibre suite à une excitation d'un laser pompe à 1450nm. Il s'agit de la réponse en diffusion Raman spontanée de la silice. La longueur d'onde de la pompe égale à 1450nm a été choisie afin que le maximum de la bande de silice soit obtenu à une longueur d'onde de 1550nm, correspondant au minimum d'absorption de la silice.

Le spectre (b) représente la réponse d'une fibre, parcourue par des signaux lumineux, suite à une excitation d'un laser pompe à 1450nm. Il s'agit de la réponse en diffusion Raman stimulée de la silice. Selon le principe de la diffusion Raman stimulée, le spectre de diffusion spontanée de la silice est modifié par les photons signaux puisqu'ils stimulent la diffusion de photons Raman à la même longueur d'onde.

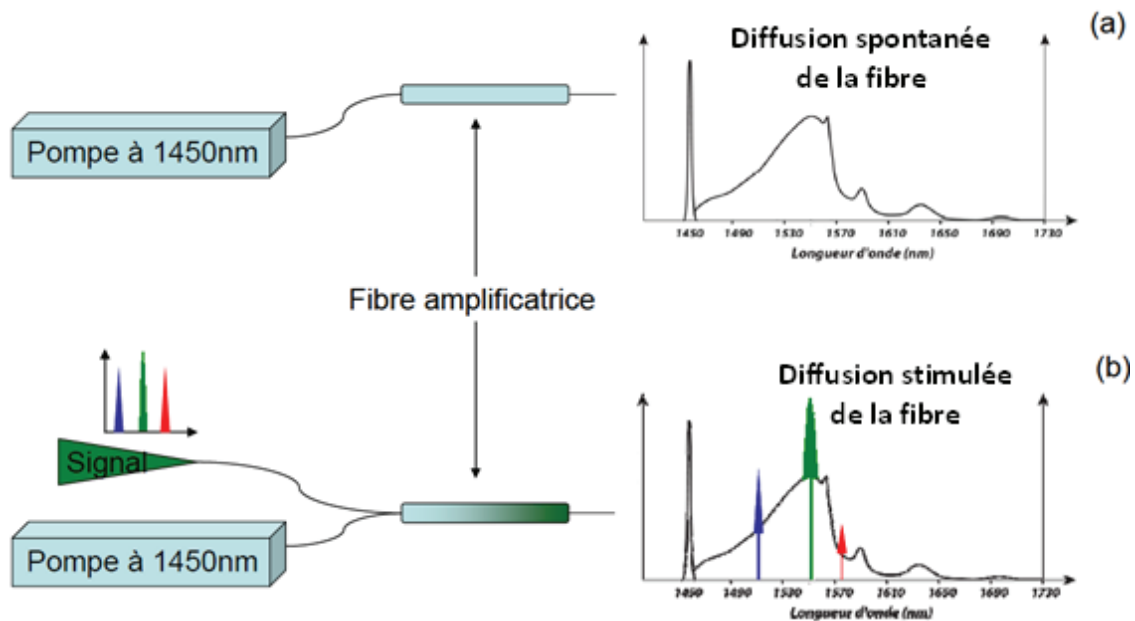


Figure 15 : Principe de diffusion Raman spontanée (a) et stimulée (b) dans une fibre de silice

Usuellement, pour estimer l'efficacité d'un amplificateur d'une fibre optique, le gain on/off  $G_{on/off}$  est utilisé. Il s'agit du rapport de l'intensité du signal optique en sortie de fibre mesurée avec la pompe allumée et celle mesurée avec la pompe éteinte. Pour l'amplification Raman, le gain on/off dépend de la puissance de la pompe  $P$ , des pertes dues à la longueur de la fibre  $\alpha_p$  et de l'efficacité Raman de la fibre ( $C_R$ ) à la longueur d'onde du signal  $\lambda$ :

$$G_{on/off} \propto \frac{PC_R(\lambda)}{\alpha_p}$$

Équation 50

Notons que l'efficacité Raman de la fibre dépend de sa structure par l'intermédiaire de la surface effective  $A_{eff}$  et de la nature du constituant de la fibre par le coefficient du gain Raman du matériau  $g_R$  :

$$C_R(\lambda) = \frac{g_R(\lambda)}{A_{eff}(\lambda)}$$

Équation 51

### C. Diffusion Raman résonante

Les transitions de la diffusion Raman spontanée sont représentées par des transitions sur des niveaux virtuels (Figure 12). Dans certains matériaux et pour certaines longueurs d'onde d'excitation, ces niveaux virtuels peuvent coïncider avec des niveaux électroniques (« réels ») du matériau. L'effet Raman correspondant est donc qualifié de résonant.

La Figure 16 montre les niveaux d'énergie  $m$  et  $n$  et la bande  $e$  d'un matériau non excité (a) et excité (b) à une longueur d'onde correspondant à la différence d'énergie entre les niveaux  $e1$  et  $m$ , en considérant  $e1$ , un des niveaux énergétiques de la bande  $e$ .

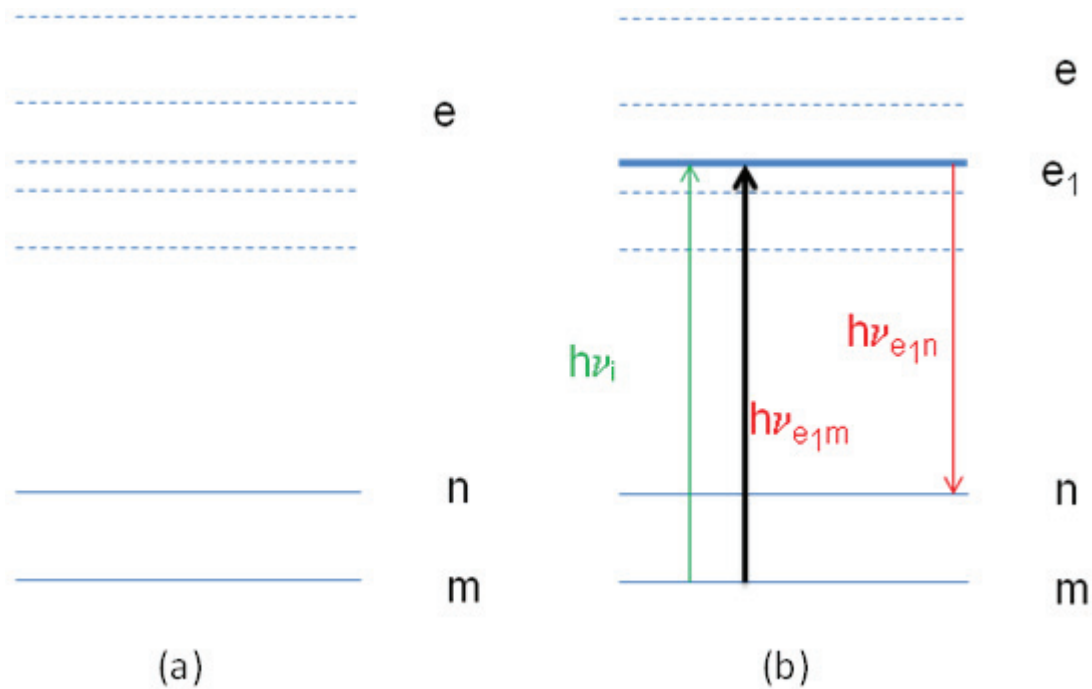


Figure 16 : Diagrammes représentant les niveaux d'énergie d'un matériau sans excitation (a) puis soumis à une excitation qui coïncide avec un de ses niveaux énergétiques (b)

Considérons un matériau ayant les niveaux vibrationnels  $m$ ,  $n$  et  $e_1$  comme représentés sur la Figure 16. Le tenseur de polarisabilité Raman entre les niveaux  $e$  et  $m$   $(\alpha_{ij})_{mn}$  s'écrit :

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \frac{1}{\hbar} \sum_e \left( \frac{M_{me}M_{en}}{\nu_{em} - \nu_i - i\Gamma_e} + \frac{M_{me}M_{en}}{\nu_{en} + \nu_i + i\Gamma_e} \right)$$

Équation 52

Avec  $M_{me}$  et  $M_{en}$  les moments dipolaires associés aux transitions  $e$ - $m$  et  $e$ - $n$  et  $\Gamma_e$  le facteur d'amortissement associé au temps de vie et à la largeur du niveau  $e$ .

Lorsque  $h\nu_i$  devient proche de (ou coïncide avec) la bande d'absorption  $h\nu_{e1m}$ , le premier terme de l'Équation 52 domine la somme. L'augmentation du tenseur de polarisabilité implique l'augmentation du moment dipolaire  $\mathbf{P}_{nm}$  (Équation 47). L'intensité, qui est proportionnelle au carré de ce moment dipolaire (Équation 48), peut alors augmenter jusqu'à un facteur de  $10^5$  par rapport à la diffusion Raman non résonante.

## D. Diffusion Raman exaltée de surface (SERS)

En 1974, lors d'une étude des processus d'adsorption de monocouches de pyridine sur des électrodes d'argent rugueuses, M. Fleischmann a observé pour la première fois une forte intensité du signal Raman de la pyridine [Fleischmann (1974)]. Le fort rendement fût initialement attribué à l'augmentation de la surface de l'électrode à cause de sa rugosité et permettant ainsi l'adsorption d'un plus grand nombre de molécules de pyridine. Ce n'est que trois ans plus tard que cette exaltation fût attribuée à un effet « nouveau » rendant le processus Raman plus efficace [Jeanmaire

(1977), Albrecht (1977)], nommé effet SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy), permettant une exaltation du signal Raman jusqu'à un facteur de  $10^6$  par rapport à la spectroscopie Raman normale.

## 1. Deux types d'exaltation

Aujourd'hui, l'effet SERS est bien connu et est régulièrement utilisé dans le but d'augmenter le signal Raman. Il résulte de l'interaction entre la molécule étudiée et une surface métallique. L'effet SERS a été démontré sur des électrodes métalliques rugueuses ou plus généralement par dépôt d'une goutte sur des substrats dont la surface est composée de métaux rugueux mais aussi par ajout de nanoparticules métalliques dans la solution étudiée. Ceci s'explique par le fait que l'effet SERS utilise le plasmon de surface des métaux nobles, les métaux les plus souvent utilisés étant l'or, l'argent et le cuivre. Nous avons montré précédemment que le moment dipolaire  $\mathbf{P}$  était proportionnel au champ incident  $\mathbf{E}$  et au tenseur de polarisabilité  $\alpha$  (Équation 42) et que l'intensité Raman dépendait directement du moment dipolaire  $\mathbf{P}$  (Équation 48). Pour augmenter le signal Raman, il suffit donc d'augmenter soit  $\mathbf{E}$  soit  $\alpha$ . L'origine de ce phénomène est encore discutée. Deux processus semblent être à l'origine de l'effet SERS. D'une part, le phénomène d'exaltation électromagnétique ([Kneipp (2007)], [Hossain (2009)]), provenant de l'interaction entre la molécule et la résonance de plasmon de surface des nanoparticules métalliques ou d'une surface métallique rugueuse et d'autre part, l'exaltation du tenseur de polarisabilité ([Michaels (1999)], [Etchegoin (2002)] et [Otto (1992)]) par création d'une liaison chimique à l'interface entre la molécule et la nanoparticule métallique ou la surface métallique rugueuse.

### a. Exaltation électromagnétique

Comme nous l'avons vu précédemment, l'interaction entre une onde électromagnétique et une nanoparticule peut induire un champ local autour de la nanoparticule si la fréquence de cette onde correspond à la fréquence de résonance de plasmon de surface de cette nanoparticule.

Cette amplification locale a pour effet de renforcer l'onde incidente à proximité de la nanoparticule. Dans le cas d'une expérience SERS, où des molécules sont en contact avec une surface ou une particule métallique, l'onde incidente est renforcée et la diffusion Raman des molécules adsorbées est plus intense. Plus la fréquence de l'onde incidente est proche de la fréquence de résonance de plasmon de surface, plus l'exaltation est forte. De même, cette diffusion Raman renforcée a une fréquence proche de la fréquence de résonance de plasmon de surface et ce signal Raman est augmenté. Il se produit donc une seconde exaltation. Comme pour l'onde incidente, plus la fréquence du signal Raman de la molécule est proche de la résonance de plasmon de surface, plus cette seconde exaltation est intense. Pour optimiser cette double exaltation, il faut que la fréquence de plasmon de surface soit comprise entre la fréquence de l'onde incidente ( $\lambda_{exc}$ ) et la fréquence du signal Raman ( $\lambda_{vib}$ ) de la molécule étudiée. G.C. Schatz explique que l'efficacité est maximale lorsque la longueur d'onde du maximum de la bande plasmon est égal à  $(\lambda_{exc} + \lambda_{vib})/2$  [Schatz (2006)].

Cette exaltation dépend de plusieurs paramètres tels que la taille et la forme de la nanoparticule ou encore la distance entre la nanoparticule et la molécule à exalter.

Dans le cas d'une nanosphère métallique de rayon  $R$  et de constante diélectrique  $\epsilon$  placée dans un champ électrique  $E_0$  que l'on peut considérer initialement uniforme par l'approximation

quasistatique, de fonction diélectrique  $\epsilon_m$ , les champs électriques induits à l'intérieur  $E_{int}$  et à l'extérieur  $E_{ext}$  de la sphère en fonction de la composante radiale  $r$  sont de la forme [Jackson (2001)] :

$$E_{int}(r) = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0$$

$$E_{ext}(r) = E_0 + \frac{R^3}{r^3} \left( \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right) E_0$$

Équation 53

Le deuxième terme de l'équation du champ extérieur (Équation 53) décroît en  $1/r^3$  et montre une rapide diminution du champ lorsque la distance  $r$  augmente. L'intensité est proportionnelle au carré du champ électrique. En SERS, l'intensité Raman dépend du produit de deux exaltations et est donc décroissante en  $1/r^{12}$ . Pour être exaltée, une molécule doit donc être proche de la nanoparticule considérée.

Lors d'une interaction entre une onde électromagnétique et une nanoparticule métallique, les électrons de la nanoparticule se déplacent à sa surface. Étant donné que les charges électriques s'accumulent préférentiellement dans les zones où le rayon de courbure est très faible, comme dans le cas de nanoparticules sphéroïdales, le champ électrique est plus intense dans ces zones. Ces zones, appelées « hot spots » permettent une exaltation significative. On parle également de « hot spots » pour des zones proches de plusieurs nanostructures où les champs électromagnétiques créés par ces nanostructures s'ajoutent et créent un champ total très intense.

## **b. Exaltation du tenseur de polarisabilité**

En plus du processus d'exaltation électromagnétique, le processus d'exaltation du tenseur de polarisabilité peut se produire simultanément. Ce processus vient de l'interaction entre la molécule et la surface métallique. À cette interface des transferts de charges sont possibles entre les deux matériaux. Deux types de transferts de charges sont envisagés : le transfert d'un électron de la molécule vers les niveaux vides du métal ou le transfert d'un électron du métal vers la molécule (Figure 17). Ceci peut provoquer une forte augmentation de la polarisabilité et donc de la diffusion Raman. Ce processus chimique a un rendement très faible par rapport à l'exaltation électromagnétique, puisqu'il peut créer une amélioration d'un facteur 10 à un facteur 1000 alors que le processus électromagnétique seul peut exalter d'un facteur  $10^6$  à un facteur  $10^8$ . Ce transfert de charge peut aussi avoir pour incidence de modifier la polarisabilité de la molécule et donc de décaler en fréquence ses raies Raman, induisant une modification de la réponse Raman par rapport au spectre de la même molécule en diffusion Raman spontanée [Hossain (2009)].

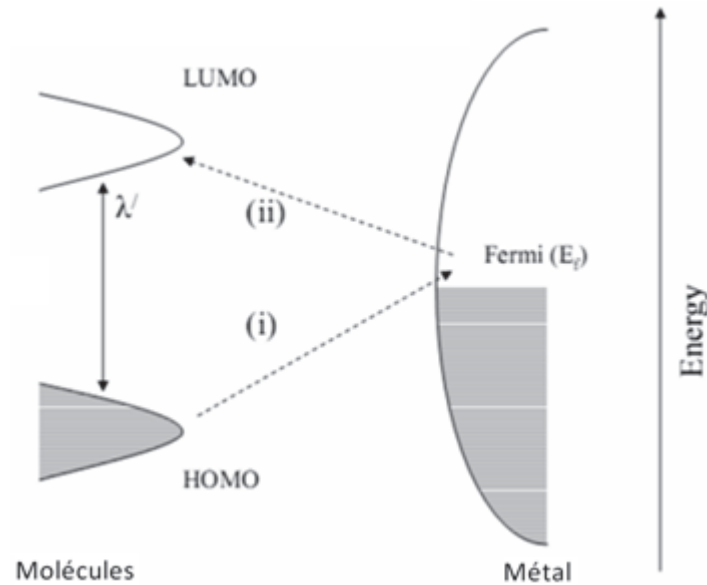


Figure 17 : Diagrammes des bandes énergétiques du système molécule-métal. Les transferts de charges possibles sont désignés par les flèches en pointillés (i) et (ii). D'après [Hossain (2009)]

## 2. Règles de sélection

Les règles de sélection sont différentes en SERS et en diffusion Raman puisqu'en SERS le champ électrique créé par la nanoparticule métallique est plus grand suivant la normale à la surface que celui tangentiel à la surface [Moskovits (1984)]. Les règles de sélection dans le cas de surfaces métalliques viennent du fait que les champs électriques incident et réfléchi à l'interface interfèrent de telle manière que la composante tangentielle à la surface est diminuée et la composante normale est augmentée [Moskovits (1982)].

Pour une nanoparticule sphérique de constante diélectrique  $\epsilon$  incluse dans une matrice de constante diélectrique  $\epsilon_m$  et exposée à un champ incident  $\mathbf{E} = E_0 \mathbf{u}_z$  polarisé dans la direction  $z$ , les composantes tangentielle ( $E_t$ ) et normale ( $E_n$ ) du champ électrique se définissent ainsi [Moskovits (1984)]:

$$E_t^2 \propto 2E_0^2 |1 - g|^2 \quad \text{et} \quad E_n^2 \propto E_0^2 |1 + 2g|^2$$

Équation 54

$$\text{Avec } g = \frac{(\epsilon - \epsilon_m)}{(\epsilon + 2\epsilon_m)}$$

La différence entre les composantes tangentielle et normale crée une anisotropie du facteur d'exaltation. Le facteur d'exaltation SERS se calcule à partir du produit des intensités du champ généré par la nanoparticule puis incident sur la molécule  $\mathbf{E}$ , et celui diffusé par la molécule puis généré par la nanoparticule  $\mathbf{E}'$ . L'anisotropie du facteur d'exaltation implique trois types de modes de vibrations :

Pour la composante  $\alpha_{zz}$  de la polarisabilité de la molécule, on a :

$$E_n^2 E_n'^2 \propto E_0^2 E_0'^2 |1 + 2g|^2 |1 + 2g'|^2$$

Équation 55

Pour les composantes  $\alpha_{xz}$  et  $\alpha_{yz}$  de la polarisabilité de la molécule, on a :

$$\frac{1}{2} [E_n^2 E_t'^2 + E_t^2 E_n'^2] \propto E_0^2 E_0'^2 [|1 + 2g|^2 |1 - g'|^2] + [|1 - g|^2 |1 + 2g'|^2]$$

Équation 56

Pour les composantes  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  et  $\alpha_{xy}$  de la polarisabilité de la molécule, on a :

$$E_t^2 E_t'^2 \propto E_0^2 E_0'^2 |1 - g|^2 |1 - g'|^2$$

La Figure 18 représente, pour une nanosphère d'argent dans un milieu diélectrique ( $\epsilon_m=1,77$ ), les variations des composantes de la polarisabilité en fonction de la longueur d'onde en faisant l'approximation que les fréquences des champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{E}'$  sont égales. Sur cet exemple, le mode le plus exalté est successivement le mode normal (représenté par C) et le mode tangential (représenté par A). Ceci nous permet de conclure que le mode le plus exalté en SERS dépend de la longueur d'onde.

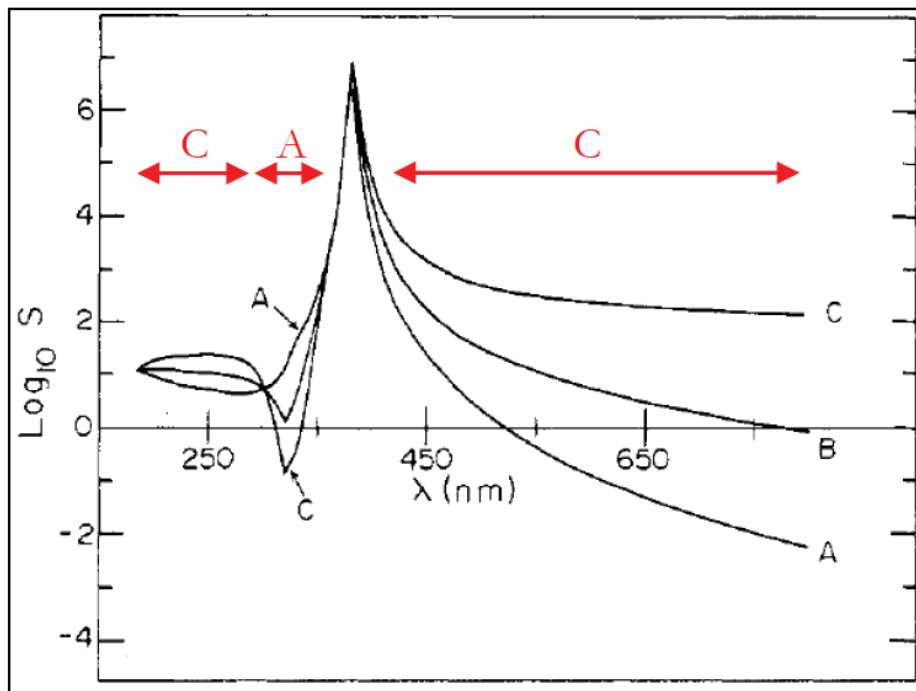


Figure 18 : A  $(E_t^2)^2$ , B  $E_n^2 E_t^2$  et C  $(E_n^2)^2$  en fonction de la longueur d'onde dans le cas d'une nanosphère d'argent dans un milieu diélectrique ( $\epsilon_m=1,77$ ). Les modes les plus exaltés à chaque longueur d'onde sont indiqués au dessus (flèches rouges). [Moskovits (1984)]

L'effet SERS est un moyen d'intensifier les bandes Raman des molécules placées à proximité de nanoparticules métalliques que ce soit par exaltation électromagnétique ou par exaltation du tenseur de polarisabilité. A cause des règles de sélection, les bandes Raman d'une molécule n'apparaissent pas forcément toutes visibles en SERS.



### III. Conclusion

L'expression de la constante diélectrique des métaux nobles a été définie à partir du modèle de Drude pour les métaux et des transitions interbandes présentes dans les métaux nobles. Cette expression est indispensable pour définir la résonance de plasmon de surface, phénomène représentant l'oscillation des électrons suite à une interaction de la lumière avec une nanoparticule métallique. Cette résonance se traduit par une forte absorption dans le visible qui dépend des caractéristiques de la nanoparticule considérée (nature, forme, taille et environnement). Dans le cas des nanoparticules sphéroïdales, deux bandes d'absorption apparaissent, représentant les deux dimensions caractéristiques de la nanoparticule. La luminescence des métaux nobles a ensuite été étudiée dans le cas d'un matériau massif puis sous forme de nanoparticules. Dans le cas de l'or, le rendement de la luminescence du métal massif est très faible (de l'ordre de  $10^{-10}$ ) alors que celui de la luminescence des nanoparticules est supérieur tout en restant faible (de l'ordre de  $10^{-4}$ - $10^{-5}$ ). Un travail sur l'élasticité des particules sphériques a ensuite été effectué afin d'étudier les différents modes de vibrations des sphères métalliques.

La théorie des diffusions Raman et Brillouin, diffusions inélastiques de la lumière, a été présentée. La diffusion Raman a été particulièrement développée par l'intermédiaire de différents types de diffusion Raman. La diffusion Raman spontanée représente le cas général : un photon de la lumière incidente est diffusé sur le matériau étudié en perdant une partie de son énergie et en créant un phonon dans ce matériau dans le cas de la diffusion Stokes. Au contraire, dans le processus de diffusion anti-Stokes, le photon gagne de l'énergie en annihilant un phonon du matériau. Lorsque deux sources lumineuses arrivent sur un matériau et que leur différence d'énergie correspond à l'énergie d'un phonon de ce matériau, les photons de la source ayant l'énergie la plus grande peuvent diffuser en des photons de la source ayant l'énergie la plus faible : il s'agit de la diffusion Raman stimulée, phénomène responsable de l'amplification Raman. La diffusion Raman résonante correspond au cas où l'énergie de la lumière incidente est égale à une transition électronique du matériau. Dans ce cas, l'intensité du signal diffusé devient beaucoup plus importante que dans le cas de la diffusion Raman spontanée. La diffusion Raman exaltée de surface (SERS) est possible en présence de nanoparticules métalliques à la surface du matériau qui permettent d'exalter localement la diffusion Raman. Deux phénomènes peuvent être à l'origine de cette exaltation : l'augmentation de la polarisabilité des nanoparticules par transfert de charge entre la molécule et la nanoparticule, ou l'exaltation du champ local au voisinage de la particule métallique.

# Chapitre 2 : Echantillons et dispositifs expérimentaux

---

L'objectif de ce chapitre est de présenter les échantillons et les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse. Ce travail se base principalement sur l'étude de nanoparticules métalliques (or ou argent) en suspension ou contenues dans des échantillons vitreux, sous différentes formes (monolithes, couches minces, préformes, fibres optiques). Cette partie présentera l'élaboration de ces échantillons ainsi que les principales méthodes de caractérisation qui ont été utilisées. Les mesures essentielles de cette étude ont été effectuées en utilisant les appareillages Raman du Centre Commun de Microspectrométrie Optique (CECOMO) et d'absorption du laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents.

## **I. Echantillons**

### **A. Nanoparticules d'or en suspension**

#### **1. Nanoparticules en suspension du LCMCP**

Des nanoparticules ont été élaborées par Laure Bertry au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) en utilisant la méthode de Liz-Marzan [Liz-Marzan (1996)]. Tout d'abord, des nanoparticules d'or sont formées selon la méthode « one-pot » de Türkevich [Türkevich (1953)], basée sur la réduction de sels d'or en présence de citrate de sodium. Ces nanoparticules sont ensuite fonctionnalisées par du (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane (MPS) puis enrobées de SiO<sub>2</sub> par ajout d'acide silicique (Si(OH)<sub>4</sub>) (Figure 19). Le MPS est utilisé à la place du (3-aminopropyl)triméthoxysilane (APS) car les thiol -SH ont une meilleure affinité avec l'or que les amines. Des nanoparticules d'or de 20nm environ avec une couche de silice de 1-2nm sont ainsi créées.

Après un transfert dans un mélange eau-éthanol, H<sub>2</sub>O:EtOH (1:4), elles peuvent être enrobées de tetraéthoxysilane (TEOS) selon le procédé Stöber [Stöber (1968)]. La croissance d'une couronne de silice est alors observée. Les nanoparticules en suspension obtenues sont des nanoparticules cœur-coquille avec un cœur d'or de 20nm et une coquille de silice de 25nm.

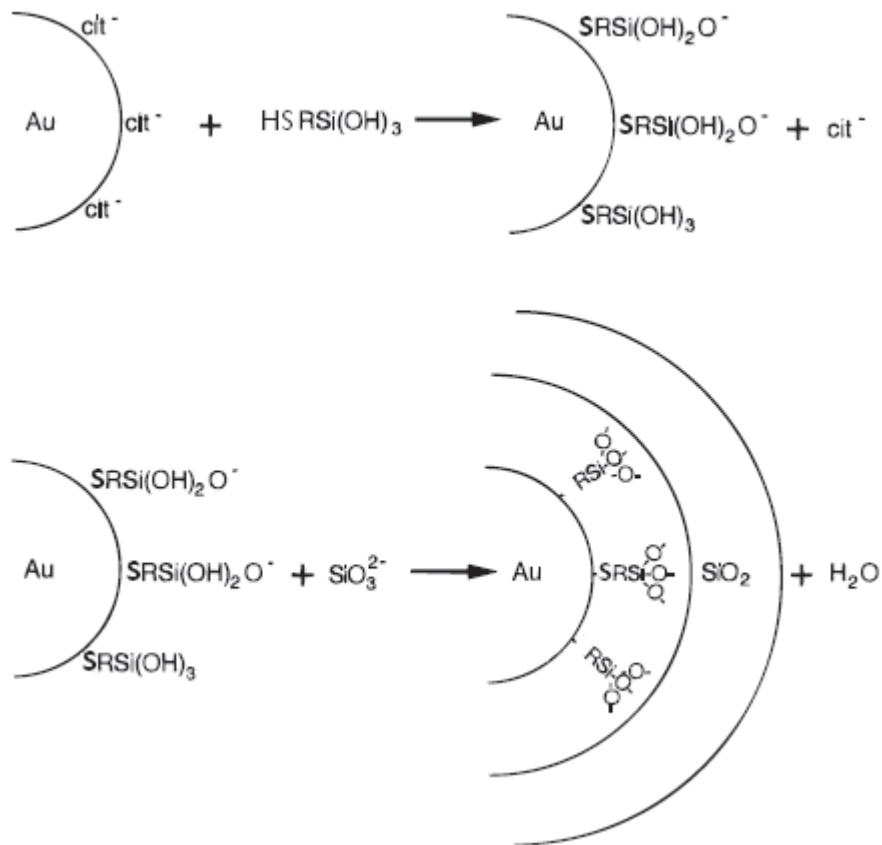


Figure 19 : Méthode de fabrication des nanoparticules d'or enrobées de silice en suspension (d'après [Liz-Marzan (1996)])

## 2. Nanoparticules en suspension de Nano-H

Des nanoparticules en suspension de 5 et 10nm de diamètre ont été élaborées par Nano-H (<http://www.nano-h.com/>). Ces nanoparticules ont un enrobage composé de fonctions organiques thiol à l'intérieur et une fonction stabilisante contenant des acides carboxyliques à l'extérieur. Ces suspensions sont composées de 200ppm (partie par million) volumique d'or dans un solvant à base de soude (pH=12). Une ppm volumique correspond à un millionième du volume total. Il est très important de garder un pH élevé afin d'éviter que les nanoparticules ne s'agrègent.

Dans le but d'étudier les propriétés optiques de ces solutions, celles-ci ont été diluées. Pour garder un pH supérieur ou égal à 12, les dilutions ont été effectuées avec de la soude 0,1M. Ainsi, des suspensions identiques de concentration à 80, 40, 20, 2, 0,4 et 0,2ppm volumique ont été élaborées.

### B. Verre contenant des nanosphères ou des nanosphéroïdes d'argent

Laurence Bois (Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) de Lyon) a élaboré par voie sol-gel des verres contenant des nanosphères et des nanosphéroïdes. Le sol-gel est préparé à partir de l'hydrolyse de tetraoxysilane  $\text{SiO}_2(\text{Et})_4$  et de  $(\text{PEO})_{105}-(\text{PPO})_{70}-(\text{PEO})_{105}$  triblocs (F127) dissout dans l'éthanol. PEO et PPO représentent respectivement l'oxyde de polyéthylène et l'oxyde de polypropylène. Le sel d'argent  $\text{AgNO}_3$  est ensuite ajouté (10 ou 20%). Le sol est ensuite déposé sur les

deux côtés d'une lame de microscope par un processus de « dip coating » avec une vitesse de tirage de 20mm/min. La condensation par hydrolyse et la formation des micelles de copolymères se terminent pendant l'évaporation du solvant menant aux films de silice mésostructurés. Les films contenant des sphères ont été obtenus par réduction thermique d'Ag<sup>+</sup> à 200°C. Les particules non sphériques, nanoparticules sphéroïdales, ont été formées par diffusion et coalescence des nanosphères pendant un recuit prolongé à 200°C induisant un changement remarquable de coloration des films en bleu. L'épaisseur des films est d'approximativement 200nm. La description complète du processus est donnée en référence [Bois (2009)].

### C. Amorphe sur un substrat SERS

Pour cette étude, un substrat SERS, appelé Klarite<sup>®</sup>, a été utilisé. La description de la Klarite<sup>®</sup> est détaillée dans le chapitre 4. Ce substrat a été recouvert par dip-coating par un dépôt de TiO<sub>2</sub>. Un sol a été élaboré en mélangeant de l'isopropoxyde de titane [Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], de l'isopropanol [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH] et de l'acide acétique [(AcOH)] à température ambiante sous une forte agitation. L'acide acétique, avec un rapport molaire AcOH/Ti = 5,84, agit comme stabilisant en complexant l'alcoxyde de titane. La solution a ensuite été diluée avec du méthanol. Cette dilution permet l'ajustement de la viscosité qui contrôle l'épaisseur de la couche déposée. La solution transparente est stable pendant deux mois.

Les films ont été élaborés par un processus de dip-coating à température ambiante dans une boîte à gants. Les substrats SERS ont été plongés et sortis de la solution en utilisant un tirage à une vitesse constante de 4 cm.min<sup>-1</sup>. Les films de TiO<sub>2</sub> ont été tout d'abord séchés à 70°C pendant 15min puis traités thermiquement dans un four. Le traitement thermique a été effectué à 200°C pendant 30min. L'épaisseur de la couche de TiO<sub>2</sub> est approximativement 60nm. Cette valeur a été déduite à partir de l'épaisseur de multicouches de guides optiques mesurée par spectroscopie m-lines ([Ulrich(1973)], [LeBihan (2008)]).

La préparation du sol-gel TiO<sub>2</sub> et la formation des films par la technique de dip-coating ont été effectuées avec l'aide d'Anne Pillonnet (LPCML). Des détails complémentaires concernant ces deux techniques sont décrits dans la littérature ([LeBihan (2008)], [Bahtat (1996)]).

### D. Monolithes contenant des nanoparticules métalliques

Les monolithes ont été élaborés au laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP). L'utilisation d'un précurseur contenant une fonction non polymérisable, le MTEOS (méthyl triéthoxysilane), a été mise en œuvre à côté du précurseur usuel (TEOS). Le MTEOS conduit à des réseaux de SiO<sub>2</sub> plus flexibles car moins denses (3 fonctions polymérisables au lieu de 4 pour le TEOS). Les structures des précurseurs MTEOS et TEOS sont présentées sur la Figure 20. Le précurseur MTEOS permet donc de réaliser une matrice sol-gel suffisamment flexible pour éviter le risque de cassure lors de la densification du monolithe. La polymérisation du MTEOS et du TEOS est réalisée selon le même processus. Les précurseurs sont initialement mélangés à une solution d'acide chlorhydrique (pH ≈ 2), puis dans un mélange eau/éthanol. Cette étape permet de former des liaisons Si-OH (hydrolyse). Ensuite, un séchage de plusieurs jours à 40°C permet, par condensation, de créer un réseau tridimensionnel de Si-O-Si. Enfin, un traitement thermique est effectué sur ces



sur toute la longueur du tube (Figure 21). Ceci permet le dépôt des couches vitrifiées sous forme d'oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , ...) sur les parois internes du tube. Cette couche est constituée principalement de silice. Les autres oxydes permettent la variation d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine et permettent de contrôler la viscosité du verre. Ainsi, la variation contrôlée du dopage permet par la maîtrise de la variation d'indice entre cœur et gaine. Un tube de silice, dont l'intérieur est composé de silice poreuse, est obtenu.

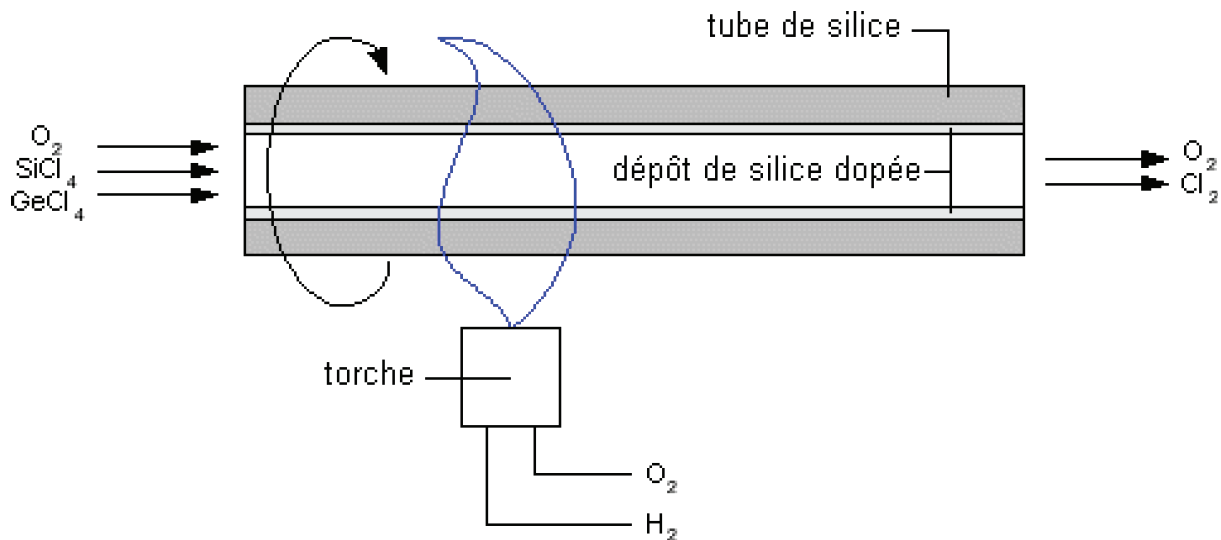


Figure 21 : Représentation schématique de la formation d'une préforme (Martinez 2004)

Afin d'obtenir des fibres optiques dopées avec des nanoparticules d'or, il a été décidé d'inclure directement les nanoparticules en suspension. Pour cela, la méthode choisie est d'imprégner le tube recouvert de silice encore poreuse, appelé « poreux », par une solution de nanoparticules métalliques en suspension. L'objectif de cette étape est d'obtenir un tube avec des nanoparticules d'or adsorbées dans les pores de la paroi interne du tube.

Cette technique permet également le contrôle de la concentration en ions  $\text{OH}^-$  et des autres impuretés, ce qui est très important pour limiter les pertes par absorption dans le domaine de l'infrarouge. Le tube est rétreint par chauffage : une préforme est obtenue. Les couches successives qui ont été déposées forment alors le cœur et la gaine de la préforme.

Plusieurs tentatives de dopages de préformes ont été effectuées :

- Le poreux de la préforme T-1 a été imprégné par une solution de nanoparticules d'or de 5nm de diamètre élaborée par NanoH.
- Le poreux de la préforme T-2 a été imprégné par une solution élaborée par le LCMCP. Il s'agit d'une suspension stable de 100ml contenant des nanoparticules d'or de 20nm environ avec une couche tampon de silice de 1-2nm afin de faciliter l'incorporation des nanoparticules dans le poreux. La concentration en or est de l'ordre de 10ppm volumique.
- Le poreux de la préforme T-3 a été imprégné par une solution de  $\text{HAuCl}_4$  à 20ppm vol. d'or élaborée par le LCMCP. Après séchage, plusieurs passages de Noxal 4 (gaz non explosif contenant de l'hydrogène) ont été effectués à des températures comprises entre 450°C et 500°C afin de réduire l'or sous forme de nanoparticules.

- Le poreux de la préforme T-4 n'a pas subi l'étape d'imprégnation.

A l'exception de tous les éléments pouvant provenir de l'étape du dopage, toutes ces préformes ont des compositions de cœur et de gaine identiques.

### b. Etirage des préformes

L'opération de fibrage consiste à transformer la préforme, cylindre de quelques centimètres de diamètre, en une fibre de 125µm de diamètre par étirage. Pour cela, une tour de fibrage de près de 10m de hauteur est utilisée.

La préforme descend tout d'abord dans un four graphite à une température proche de 2000°C et est tirée à l'aide d'un cabestan. Pendant cet étirage laminaire, la vitesse et la température de fibrage déterminent le diamètre de la fibre optique ainsi créée qui a déjà sa forme finale à la sortie du four. Après un contrôle de son diamètre en sortie de four, elle traverse une filière pour se recouvrir d'une première couche de résine silicone qui sera polymérisée par irradiation ultraviolet. L'intérêt de cette couche est d'empêcher l'introduction de contraintes dans la fibre et de la protéger des agressions chimiques. Ensuite, une deuxième couche est déposée sur la première afin d'améliorer sa résistance mécanique. Enfin, après un dernier contrôle visant à s'assurer de la bonne résistance à la traction, la fibre est enroulée.

## 2. Fibres optiques élaborées par voie sol-gel

La fabrication de fibres optiques par voie sol-gel étudiées ici, a été effectuée au PhLAM de Lille. La première étape de fabrication consiste en la synthèse par voie sol-gel d'un barreau de silice dopée par des nanoparticules d'or. Ce monolithe est élaboré à partir de TEOS selon la méthode décrite dans la référence [El Hamzaoui (2010)]. Un travail spécifique sur la porosité a été effectué sur ce monolithe afin d'obtenir une porosité nanométrique qui permet d'incorporer, par imprégnation, le dopant de tétrachloroaurate d'hydrogène (HAuCl<sub>4</sub>). Ensuite, plusieurs traitements thermiques sous atmosphère contrôlée ont été effectués afin de déshydrater et de densifier ce monolithe. Un capillaire centimétrique de silice dopé avec des nanoparticules d'or de couleur rose est ainsi obtenu. Deux capillaires dopés ont été élaborés : les capillaires T-A et T-B. La concentration en précurseur d'or de la solution utilisée pour doper le monolithe est différente pour les deux capillaires (5.10<sup>-4</sup> M pour le T-A et 3.10<sup>-4</sup> M pour le T-B). Il s'agit de cylindres de 1,2mm de diamètre et 21,7mm de longueur pour l'un (T-B) et de 1,6mm de diamètre et 30mm de longueur pour l'autre (T-A).

D'autres barreaux de silice non dopés ont également été élaborés. La fibre optique est formée à partir de l'assemblage de ces barreaux (avec le barreau dopé au centre) et de l'étirage de cet assemblage à haute température (Figure 22). Une fibre a été étirée à partir du capillaire T-A.



Figure 22 : Les différentes étapes de la formation d'une fibre optique créée par voie sol-gel à partir d'un monolithe de silice poreux.



Le Tableau 2 rassemble les renseignements dont nous disposons sur l'ensemble de nos échantillons. Les caractéristiques des nanoparticules métalliques sont particulièrement détaillées (environnement, nature, taille, forme, concentration).

| Nom de l'échantillon      | Environnement des nanoparticules (solution, matrice vitreuse,...)                   | métal | Taille des nanoparticules           | Forme des nanoparticules   | Concentration en nanoparticule            |
|---------------------------|---|-------|-------------------------------------|----------------------------|---|
| Suspensions Nano-H        | soude   | Au    | 5 et 10nm                           | Sphérique                  | De 0,2 à 200 ppm volumique                |
| Film dopé en NPs d'argent | Matrice (PEO) <sub>105</sub> <sup>-</sup> (PPO) <sub>70</sub> -(PEO) <sub>105</sub> | Ag    | A déterminer                        | Sphérique ou Sphéroïdale   |   |
| Klarite® + couche amorphe | Oxyde de titane amorphe   | Au    | A déterminer                        | A déterminer               |   |
| Monolithe dopé            | Silice amorphe  | Au    | Or(20nm)/silice(25nm)               | Sphériques (cœur-coquille) | 10 ppm volumique                          |
| Monolithes de références  | Silice amorphe  |       |                                     |                            |   |
| Préforme T-1              | Silice amorphe  | Au    | 5nm (à vérifier)                    | Sphérique (à vérifier)     | A déterminer                              |
| Préforme T-2              | Silice amorphe  | Au    | Au(20nm)/silice(1-2nm) (à vérifier) | Sphérique (à vérifier)     | A déterminer                              |
| Préforme T-3              | Silice amorphe  | Au    | A déterminer                        | A déterminer               | A déterminer                              |
| Préforme T-4              | Silice amorphe  |       |                                     |                            |   |
| Fibre T-1                 | Silice amorphe  | Au    | 5nm (à vérifier)                    | Sphérique (à vérifier)     | A déterminer                              |
| Fibre T-4                 | Silice amorphe  |       |                                     |                            |   |
| Capillaire T-A            | Silice amorphe  | Au    | A déterminer                        | A déterminer               | 5.10 <sup>-4</sup> M (en précurseur d'or) |
| Capillaire T-B            | Silice amorphe  | Au    | A déterminer                        | A déterminer               | 3.10 <sup>-4</sup> M (en précurseur d'or) |
| Fibre T-A                 | Silice amorphe  | Au    | A déterminer                        | A déterminer               | A déterminer                              |

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des échantillons étudiés

## II. Techniques expérimentales de caractérisation

### A. Absorption

#### 1. Spectromètre d'absorption

A l'aide du spectromètre double faisceau Perkin Elmer Lambda 900 en place au laboratoire, nous pouvons mesurer l'absorbance de nos échantillons sur une gamme spectrale allant de l'infrarouge à l'ultraviolet (de 175 à 3300nm). Cet appareil contient deux lampes permettant de couvrir tout cet intervalle. Une lampe au deutérium est utilisée pour l'ultraviolet et une lampe halogène couvre le visible et l'infrarouge. Le changement automatique des lampes occasionne des discontinuités dans les spectres obtenus.

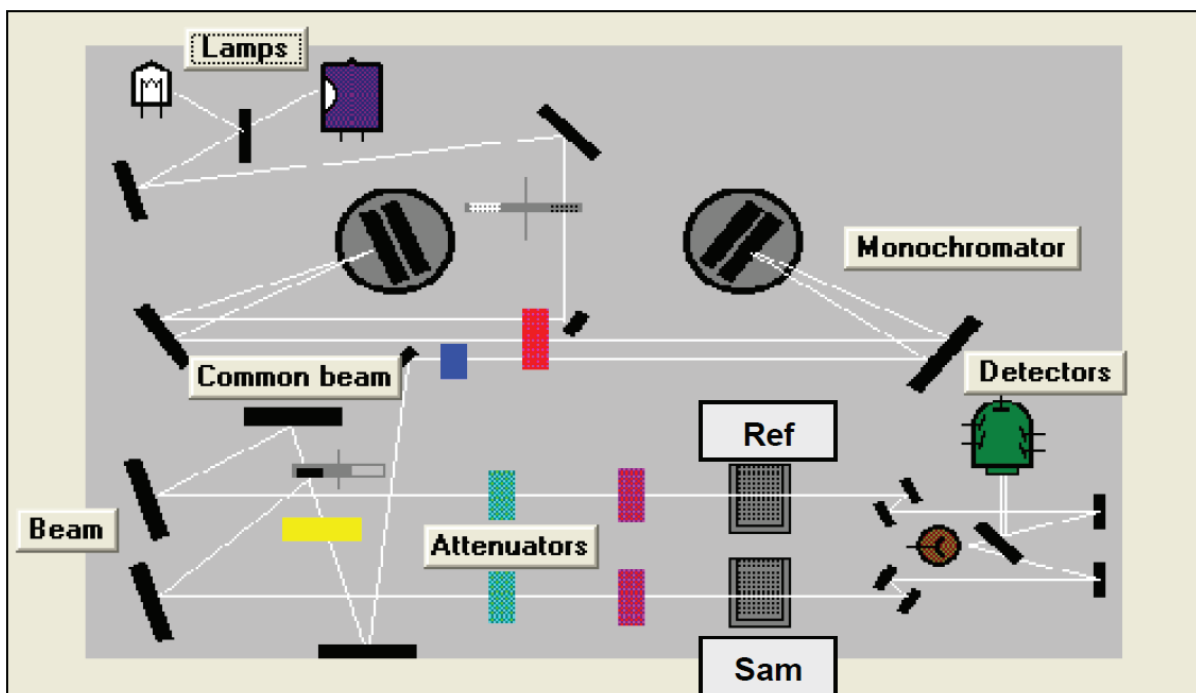


Figure 23 : Schéma du spectromètre double faisceau Perkin Elmer Lambda 900

L'intensité  $I$  de l'absorption est fonction de l'épaisseur  $L$  de l'échantillon. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance ou densité optique  $A$  à une longueur d'onde  $\lambda$  est définie par l'équation :

$$A = \log (I/I_0) = \alpha \cdot L$$

où  $L$  est l'épaisseur du matériau traversé (en cm). Les intensités  $I$  et  $I_0$  correspondent respectivement à l'intensité lumineuse du faisceau ayant traversé l'échantillon (SAM) (Figure 23) et à l'intensité lumineuse de la référence (Ref).

Ce spectromètre permet d'obtenir les spectres d'absorption des échantillons de dimension de l'ordre du centimètre, le diamètre du faisceau au niveau de l'échantillon pouvant être diaphragmé au détriment du rapport signal/bruit. Des diaphragmes de diamètre 1 mm ont été utilisés pour isoler le cœur des préformes. Il est également possible d'étudier l'absorption de solutions.

## 2. Absorption polarisée

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la fréquence de résonance de plasmon de surface dépend des caractéristiques des nanoparticules étudiées (nature du métal, taille, forme, matrice environnante). Pour un échantillon contenant des nanoparticules non sphériques, on observe un « splitting » des deux modes de la bande plasmon, les modes transverses et longitudinaux, provenant de l'oscillation des électrons suivant le petit et le grand axe des nanoparticules respectivement. En absorption non polarisée, les deux modes sont excités, deux bandes, de positions souvent proches en longueur d'onde, se recouvrent sur le spectre d'absorption. En absorption polarisée, un polariseur P placé devant l'échantillon permet de n'exciter qu'un seul mode et donc de ne voir apparaître qu'une seule bande sur le spectre d'absorption. La Figure 24 représente l'orientation du champ électrique dans le dispositif de mesure de l'absorption polarisée utilisé pour l'analyse des films nanostructurés dans les cas où le polariseur fait un angle de  $0^\circ$  (figure du haut) et de  $90^\circ$  (figure du bas) avec la verticale.

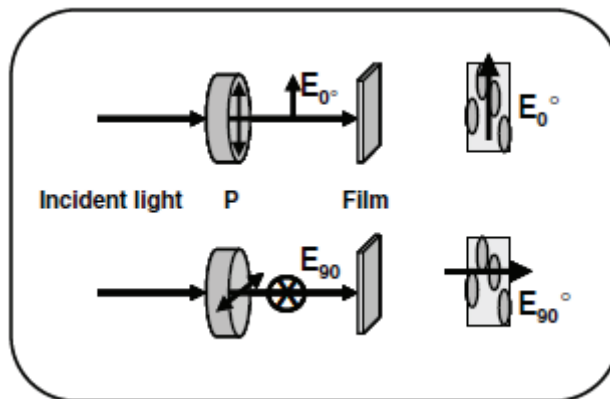


Figure 24 : Schéma représentant l'orientation du champ électrique dans le dispositif de mesure de l'absorption polarisée. Polariseur à  $0^\circ$  (figure du haut) et à  $90^\circ$  (figure du bas) (P = polariseur)

Cette configuration permet de tracer des courbes polaires représentant l'absorption en fonction de l'angle du polariseur avec la verticale (chapitre 3).

## 3. Mesure d'absorption par « cut-back »

Les pertes par injection dans les fibres optiques sont aléatoires et très difficiles à reproduire. Afin de nous affranchir des pertes par injection, nous avons utilisé la méthode de « cut-back » (Figure 25).

La lumière blanche utilisée pour cette méthode provient d'une ampoule halogène de 50W. Cette lumière, passe par un « chopper » (Stanford) et est focalisée grâce à deux lentilles vers un monochromateur Jobin-Yvon H25 équipé soit d'un réseau 1200 traits/mm blazé à 500nm (spectres visibles) soit d'un réseau 600 traits/mm blazé à  $1\mu\text{m}$  (spectre infrarouge). Afin d'éviter les seconds ordres, un filtre passe-haut ( $\lambda = 400\text{nm}$  ou  $700\text{nm}$ ) est placé à la sortie du monochromateur. Ensuite, la lumière est acheminée vers une fibre optique F1 à l'aide d'un objectif X20. Cette fibre F1, de plusieurs mètres est légèrement courbée au milieu afin de ne garder qu'un seul mode. On obtient donc une source blanche fibrée. La fibre à étudiée (fibre F2) est soudée sur la fibre F1. La fibre F2 conduira la lumière jusqu'à un photomultiplicateur (P.M.), Hamamatsu R3310-02, refroidi par effet

Peltier et utilisable jusqu'à 1040nm, sur lequel on applique une tension maximale de 2,2kV ; Le P.M. est relié à une détection synchrone (D.S.) numérique qui mesure une puissance P. Enfin, un ordinateur gère le déplacement automatique du monochromateur et lit la détection synchrone (Figure 25).

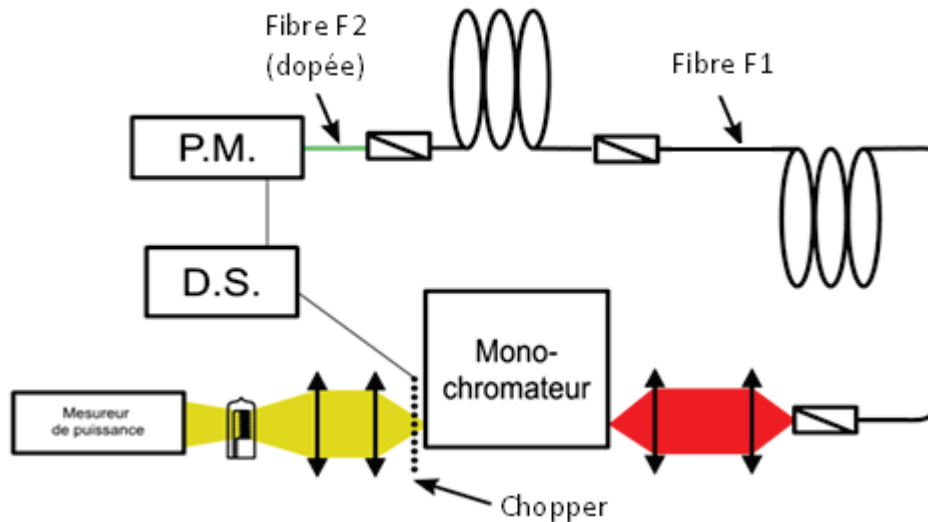


Figure 25 : Schéma du montage utilisé en absorption par cut-back

Pour effectuer cette manipulation (Figure 26), il faut tout d'abord souder la fibre à étudier F2 (d'une grande longueur  $L_1$ ) sur la fibre F1, déjà en place sur le montage, puis la placer devant le P.M. qui reçoit le signal transmis  $P(L_1, \lambda)$ . Ensuite, la fibre F2 est coupée de manière à ne laisser qu'une petite longueur  $L_0$  de la fibre F2 soudée à la fibre F1. L'autre extrémité de la fibre F2 est placée devant le P.M. qui reçoit le signal transmis  $P(L_0, \lambda)$ . En effectuant deux mesures par échantillon, ceci permet de s'affranchir des pertes par injection au niveau de la soudure.

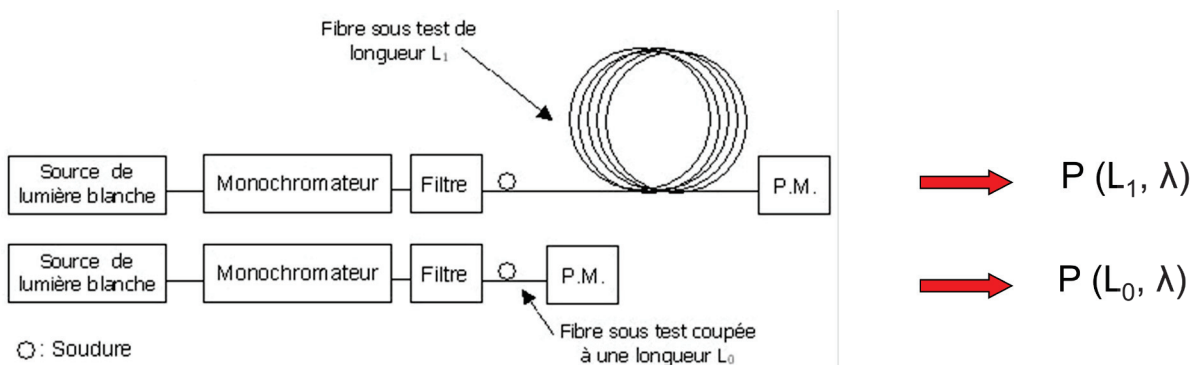


Figure 26 : Principe de la méthode de cut-back

Le rapport entre  $P(L_0, \lambda)$  et  $P(L_1, \lambda)$  nous permet de définir l'absorption de la fibre F2 exprimée en dB:

$$\alpha_{dB} = \frac{10}{L_1 - L_0} \cdot \log \left( \frac{P(L_0, \lambda)}{P(L_1, \lambda)} \right)$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est obtenu en divisant  $\alpha_{dB}$  par  $10/\ln(10)$  soit 4,343 :

$$\alpha_{dB} = 4,343 \alpha$$

## B. Spectrométries Raman et Brillouin

Différents spectromètres Raman ont été utilisés pour la partie expérimentale de cette étude. Ces spectromètres sont associés à un microscope et permettent la caractérisation d'échantillons de l'ordre du millimètre. Le choix de ces spectromètres a été basé sur leurs différentes caractéristiques intrinsèques et surtout leurs sources lasers associées. Un spectromètre Brillouin a également été utilisé.

### 1. Spectromètre Renishaw RM1000

Le spectromètre Renishaw RM1000 (Figure 27) permet d'étudier la diffusion Raman des échantillons à deux longueurs d'onde très proches: 514,5nm (Argon ionisé) ou 532 nm (YAG : Nd<sup>3+</sup> doublé). Un filtre « notch » permet de protéger le détecteur CCD des réflexions parasites et de la raie élastique contenue dans le faisceau diffusé. Il s'agit d'un filtre de type coupe-bande avec une très forte dynamique qui coupe le faisceau diffusé entre  $-50\text{cm}^{-1}$  et  $100\text{cm}^{-1}$ . Le faisceau diffusé passe ensuite par une fente de largeur réglable, puis est dispersé par un réseau monté sur une platine tournante ; il est enfin collecté par le détecteur CCD (Charge Coupled Device) refroidi par effet Peltier.

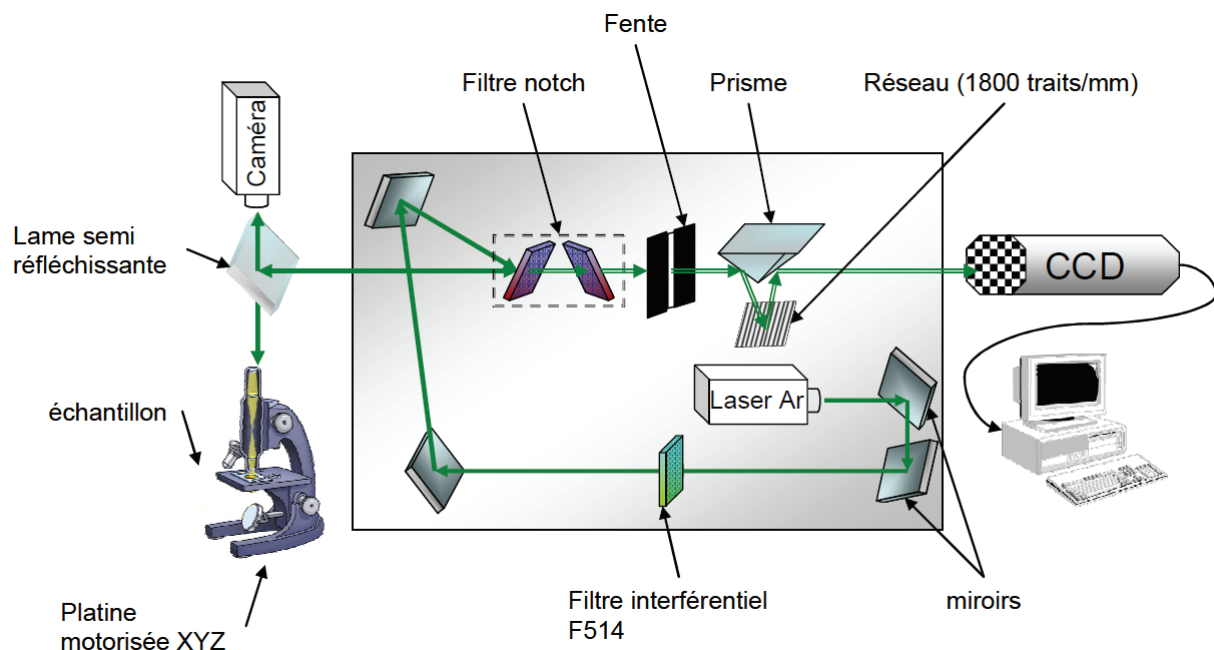


Figure 27 : Représentation schématique du spectromètre Renishaw RM1000 [Cereyon 2008]

Une des particularités intéressantes de ce système est que le réseau peut tourner pendant l'acquisition ce qui permet dans le mode « extended scan » d'enregistrer des spectres Raman sur une grande plage de fréquences ou des spectres de luminescence sur une large plage de longueurs d'onde. Par contre les spectres obtenus ne sont pas corrigés par la réponse de la chaîne de mesure (réseau, miroirs, détecteur).

## 2. Spectromètre LabRam Aramis HR

Le spectromètre LabRam Aramis HR est couplé à deux lasers (He-Cd 325nm et He-Ne 633nm). Il possède 3 réseaux (600, 1800 et 2400 traits/mm), un filtre diélectrique (Edge) dans l'UV et un filtre Notch dans le visible afin d'éliminer la raie laser. Contrairement au filtre « notch », le filtre « edge » est un filtre de type passe-haut (en longueur d'onde). Il permet d'étudier la diffusion Raman Stokes mais pas la diffusion Raman anti-Stokes. Les deux longueurs d'onde d'excitation proposées peuvent permettre, suivant l'échantillon étudié, d'éviter les problèmes liés à la luminescence et susceptibles de masquer le signal Raman. Le spectre Raman ne dépend pas de la longueur d'onde utilisée contrairement à la luminescence. Cette possibilité de travailler à une excitation de 633nm s'avère très utile pour l'utilisation du substrat de Klarite® puisque c'est une longueur d'onde conseillée par le fournisseur pour éviter une trop forte absorption par la bande plasmon.

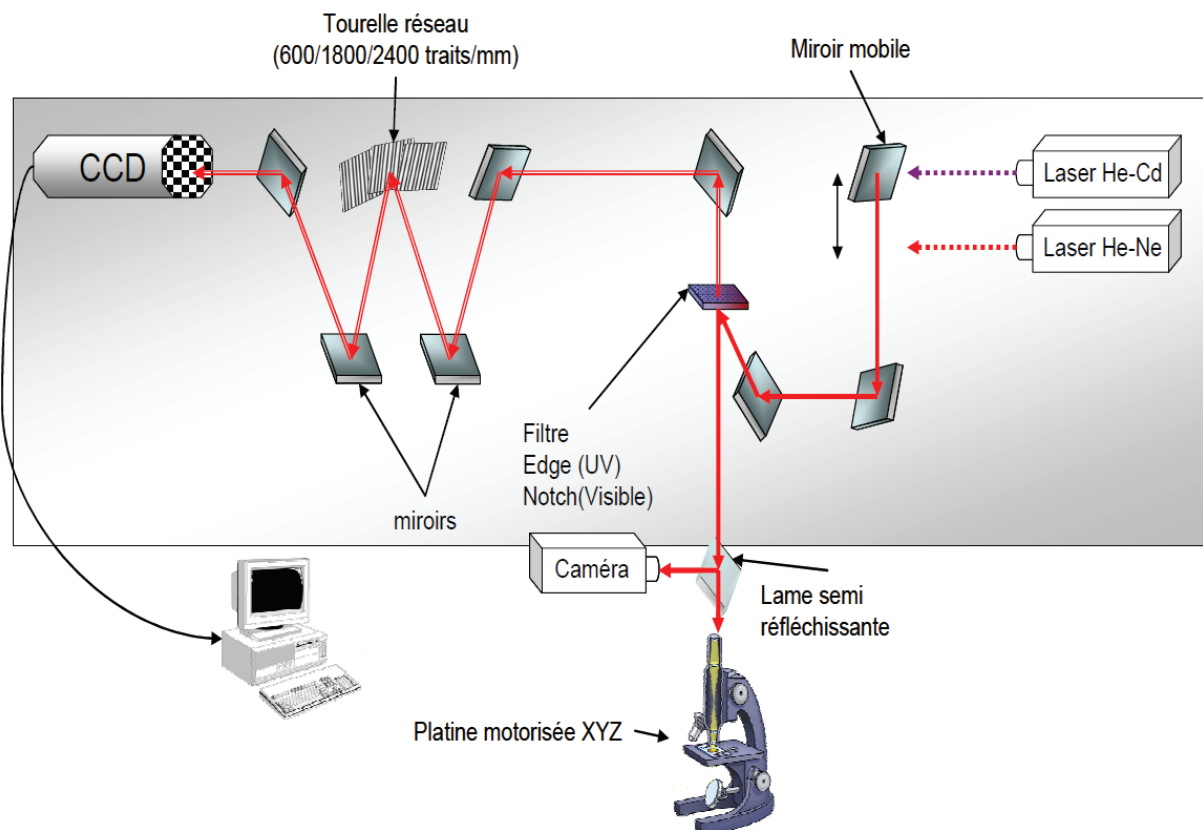


Figure 28 : Représentation schématique du spectromètre Raman Aramis LabRam HR [Cereyon 2008]

## 3. Spectromètre Thermo Fisher

Le fonctionnement du spectromètre Thermo Fisher micro-Raman est proche de celui du spectromètre Raman Aramis LabRam HR. Le détecteur CCD est également refroidi par effet Peltier ; il utilise un filtre « edge » pour couper la raie laser (diffusion Rayleigh). Ce spectromètre permet de travailler à deux longueurs d'onde d'excitation : laser à 532nm (Diode-Pumped, Solid State (DPSS)) et diode laser à 780nm (frequency-stabilised single mode diode). Comme pour l'excitation à 633nm du

LabRam Aramis HR, la longueur d'onde à 780nm permet également l'étude dans de bonnes conditions du substrat de Klarite®. Ce dispositif ne comporte pas de partie mobile pendant l'acquisition ; les lasers, filtres et spectrographes sont changés manuellement, le choix de la gamme de fréquence utilisée étant limité à 50-1800  $\text{cm}^{-1}$  (haute résolution) ou 50-3500  $\text{cm}^{-1}$  (seulement jusqu'à 3300 $\text{cm}^{-1}$  pour l'excitation laser à 780nm). Un système d'alignement automatique permet l'alignement optimal du dispositif à chaque changement de configuration.

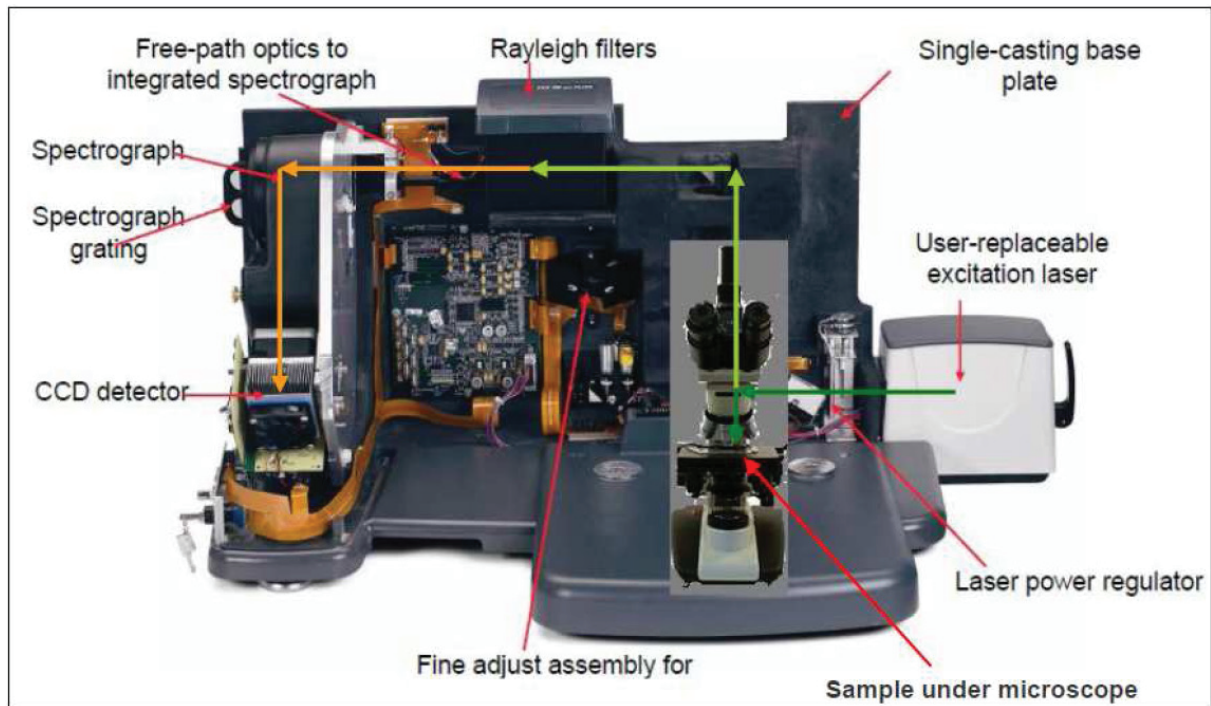


Figure 29 : Photographie du spectromètre Thermo Fisher micro-Raman. Le trajet du faisceau est représenté par des flèches vertes foncées (faisceau laser), vertes claires (faisceau diffusé) et oranges (faisceau diffusé filtré)

#### 4. Spectromètre Tandem Fabry-Pérot

De fait de l'utilisation de filtres « notch » ou « edge », les spectromètres Renishaw RM1000, LabRam Aramis HR et Thermo Fisher ne permettent pas d'obtenir des spectres de diffusion Raman basse fréquence (inférieure à 50 ou 100 $\text{cm}^{-1}$  suivant le système et les filtres utilisés). Pour obtenir des spectres à des fréquences inférieures, il faut faire appel à un spectromètre disposant d'un autre type de dispersion.

Le spectromètre tandem Fabry-Pérot Sandercock (Figure 30) est utilisé avec un laser YAG :  $\text{Nd}^{3+}$  de longueur d'onde 532nm, continu et polarisé verticalement. Dans cette manipulation, le faisceau est envoyé sur un prisme qui envoie le faisceau vers l'échantillon légèrement incliné dans le but de limiter la diffusion de la raie Rayleigh vers le détecteur. Le faisceau rétrodiffusé est collecté par un objectif et dirigé vers un polariseur permettant la collection des données dans le cas d'une polarisation horizontale-verticale (HV) ou verticale-verticale (VV). Le faisceau laser est ensuite focalisé par une lentille vers la fente d'entrée du spectromètre. A l'intérieur du spectromètre, basé sur le principe d'un interféromètre de Fabry-Pérot, la longueur d'onde est sélectionnée par résonance entre deux miroirs montés sur des matériaux piézoélectriques qui permettent de faire

varier cette longueur d'onde par modification de la longueur de la cavité résonante. Le faisceau effectue trois passages dans deux interféromètres montés en tandem. Une description plus détaillée de cette expérience est donnée dans la littérature [Mock (1987)]. Ce spectromètre permet d'étudier la diffusion Raman à basse fréquence mais aussi la diffusion Brillouin. Dans nos expériences, la gamme de fréquences analysées varie de -450 GHz à 450 GHz ( $30 \text{ GHz} = 1 \text{ cm}^{-1}$ ).

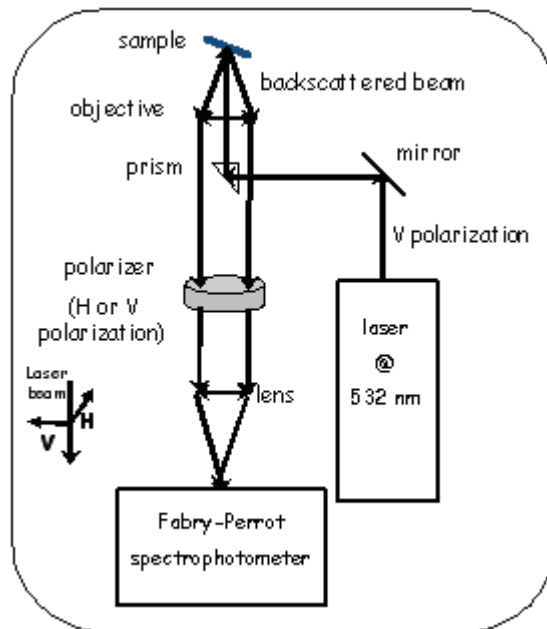


Figure 30 : Schéma simplifié du spectromètre Sandercock utilisé pour les mesures de Raman basse fréquence

## C. Autres techniques

### 1. Microscopie électronique en transmission

Les images de microscopie électronique en transmission (TEM pour Transmission Electron Microscopy) insérées dans ce mémoire ont été effectuées à l'aide d'un TOPCON EM002B opérant à 200kV. A cette tension, la résolution point à point peut atteindre 0,18nm. Les échantillons étaient supportés par une grille de cuivre recouvert de carbone. Ces images ont été réalisées à Lyon par Fernand Chassagneux (LMI).

### 2. Microscope à force atomique

Les images de microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscope) ont été obtenues à l'aide de la plate-forme développée par F. Bessueille au Laboratoire des Sciences Analytiques (UMR 5180 – LSA) de Lyon.

La microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscope) est une méthode d'analyse qui utilise une pointe montée sur un levier pour mesurer la hauteur de chaque partie de la



surface. En balayant la pointe sur toute la surface à analyser, cette technique permet d'en obtenir la topographie. Il y a trois différents modes d'utilisation :

- Le mode contact consiste à appuyer la pointe sur la surface. La pointe est repoussée par les forces de répulsion à la surface.
- Le mode de contact intermittent (ou « tapping ») fait vibrer le levier à sa fréquence de résonance. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît à cause de la perte d'énergie due aux chocs par transmission d'énergie.
- Le mode non-contact utilise les forces attractives de Van der Waals. L'appareil repère la surface en fonction de l'attraction de la pointe par la surface. Ce mode est difficile à mettre en place car il nécessite un environnement sans bruit et notamment un vide poussé.

La résolution dépend du rayon de courbure de la pointe. L'avantage du contact intermittent est qu'il use moins la pointe que le mode contact mais en revanche le mode contact a une meilleure résolution. La résolution latérale est de l'ordre de quelques nanomètres alors que la résolution verticale est de l'ordre de l'angström pour la méthode de tapping et du dixième d'angström pour la méthode de contact. En fonction de la céramique piézoélectrique utilisée, la surface visualisable va de la centaine de nanomètres à 150 micromètres.

Nos mesures ont été effectuées en mode de contact intermittent par François Bessueille au Laboratoire des Sciences Analytiques (LSA) de Lyon.

Ce chapitre décrit les échantillons et les techniques utilisés au cours de ce travail. Les échantillons ont diverses formes (suspension dans un liquide, matrice vitreuse, matrice polymère, couche mince) et contiennent pour la plupart des nanoparticules métalliques avec des caractéristiques différentes (nature, taille, forme, matrice environnante). Ces différentes caractéristiques sont très importantes afin de déterminer le meilleur moyen d'obtenir un effet d'amplification à l'aide des nanoparticules métalliques. Pour connaître plus précisément les caractéristiques de ces nanoparticules, les techniques expérimentales présentées lors de ce chapitre (spectroscopie d'absorption, spectroscopie Raman, TEM, AFM) seront utilisées.

# Chapitre 3 : Caractérisation optique de nanoparticules métalliques

---

Dans ce chapitre, à l'aide de méthodes expérimentales adaptées, nous présentons la caractérisation de différents types de nanoparticules métalliques (nature, taille, forme, orientation) contenues dans des matrices vitreuses conditionnées différemment (films, monolithes, fibres optiques).

La caractérisation de nanoparticules est indispensable afin de confirmer leur présence à l'intérieur de structures complexes telles que les fibres optiques. En effet, la complexité du processus de fabrication de ces fibres et notamment l'emploi de hautes températures et l'effet d'étirement ne permettent pas de prédire précisément l'état final des nanoparticules.

L'étude de l'orientation des nanoparticules s'effectue en utilisant la spectroscopie d'absorption polarisée, qui est une méthode très sensible pour mettre en évidence l'alignement de nanoparticules grâce à la séparation des modes transverse et longitudinal de la bande plasmon. L'étude des vibrations de ces nanoparticules par diffusion Raman basse fréquence permet également de renseigner sur la structure des nanoparticules et particulièrement leur taille. Enfin, des images de nanoparticules réalisées par TEM permettront d'apporter un complément d'informations.

Nous commencerons par étudier le cas de nanoparticules d'argent allongées dans un film de silice, puis de nanoparticules d'or incluses dans des capillaires élaborés en vue de la création de fibres optiques et enfin, nous analyserons une préforme de fibre optique dans laquelle des nanoparticules d'or ont été introduites.

## **I. Films dopés en nanoparticules d'argent**

Une nouvelle classe de matériaux avec des propriétés optiques anisotropes peut être obtenue par allongement de nanoparticules de métaux nobles au sein d'une matrice ([Van der Zande (1999)], [Gonzalez (2008)]). En particulier, l'alignement de ces nanostructures d'argent connaît un intérêt particulier pour des applications SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) ([Zhao (2006)], [Chaney (2006)]). Des films sol-gel de silice mésostructurée avec des copolymères triblocs (F127) peuvent être utilisés pour contrôler la croissance de nanoparticules d'argent grâce à leur organisation spatiale [Bois (2009)]. Les nanoparticules d'argent allongées avec une orientation commune peuvent se former par coalescence de nanoparticules menant à des applications potentielles de ces films en optique et optoélectronique. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, de tels matériaux peuvent avoir plusieurs fréquences de résonance de plasmon de surface.

Cette étude nous servira de modèle car dans le processus de fabrication des fibres optiques, la phase d'étirage pouvant engendrer des déformations des nanoparticules et éventuellement transformer une nanosphère en nanosphéroïde. La séparation des modes transverses et longitudinaux de la bande plasmon due à la déformation des nanosphères métalliques permet d'obtenir un mode longitudinal proche de l'infrarouge, d'où l'intérêt de pouvoir utiliser ces nanoparticules déformées pour les applications dans le domaine des télécommunications qui nécessitent des longueurs d'onde IR (1,5 $\mu$ m).

Il a été montré que le décalage de la bande longitudinale d'une nanoparticule d'argent est plus important que celle de l'or dans des conditions identiques [Yang (2010)]. Pour cette raison, le

choix de l'utilisation de nanoparticules d'argent pour des applications en télécommunication n'est absolument pas exclu.

Deux types de films, élaborés par Laurence Bois (LMI, Lyon), sont analysés dans cette partie : des films contenant des nanoparticules d'argent sphériques et des films contenant des nanoparticules d'argent déformées (cf chapitre 2) [Vouagner (2011)]. Un précédent travail a démontré que la mésostructure sol-gel de ces films à base de silice permettait la croissance de nanoparticules non sphériques par un effet de diffusion thermique et de coalescence dans une direction privilégiée [Bois (2009)].

### **A. Absorption polarisée et rapport d'aspect**

Afin de caractériser l'anisotropie créée par les nanosphéroïdes, des mesures d'absorption polarisée ont été effectuées. Les spectres d'absorption ont été enregistrés en plaçant les films contenant les nanosphéroïdes parallèlement au champ électrique de l'onde lumineuse (suivant le grand axe des nanoparticules, dans le sens du tirage du film) et en tournant le polariseur par pas de  $10^\circ$  à partir de la direction  $0^\circ$ . Des mesures similaires ont été effectuées avec des films contenant des nanosphères (avec un pas de  $20^\circ$ ). Ces essais ont permis de tracer des représentations polaires des maxima de densité optique en fonction de l'angle de rotation du polariseur.

Les spectres d'absorption d'un film contenant des nanoparticules sphériques d'argent sont présentés Figure 31 (a). Tous les spectres de ce graphique montrent une unique bande d'absorption de même intensité et avec un maximum à 426nm semblable pour toutes les courbes en accord avec le caractère isotrope des nanoparticules. La représentation polaire correspondante au maximum de densité optique en fonction de l'angle de rotation du polariseur tracée à 426nm est donc un cercle (Figure 31 (b)).

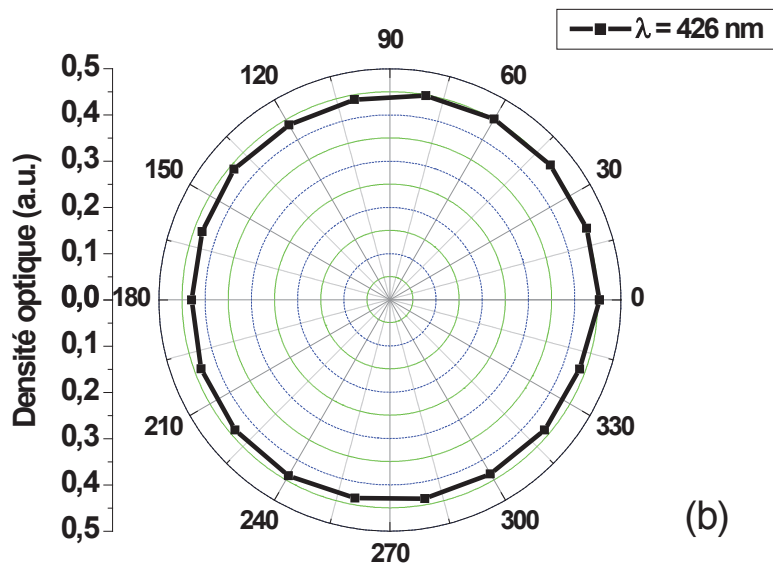
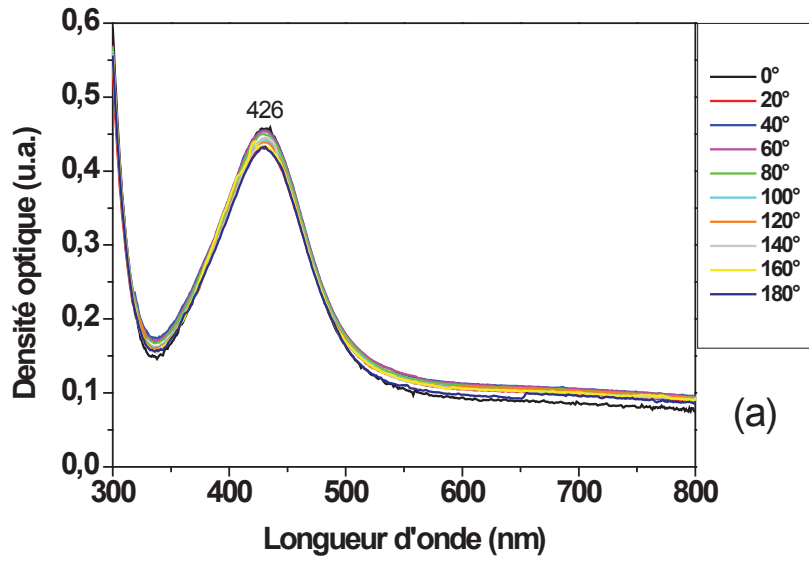


Figure 31 : (a) Spectres d'absorption d'un film contenant des nanosphères d'argent en fonction de l'orientation du polariseur ; (b) Représentation polaire du maximum de densité optique en fonction de l'angle de rotation du polariseur à  $\lambda=426\text{nm}$

Les spectres d'absorption d'un film contenant des nanosphéroïdes sont présentés Figure 32 (a). Pour une orientation du polariseur à  $0^\circ$ , c'est-à-dire lorsque la lumière est polarisée suivant le grand axe des nanosphéroïdes, une large bande apparaît à  $653\text{nm}$  avec un épaulement à  $487\text{nm}$ . Pour une orientation du polariseur à  $90^\circ$ , c'est-à-dire lorsque la lumière est polarisée suivant le petit axe des nanosphéroïdes, une large bande apparaît à  $487\text{nm}$ .

La Figure 32 (b) correspond aux représentations polaires du maximum des bandes d'absorption à  $487\text{nm}$  et à  $653\text{nm}$ . Ces maxima d'absorption évoluent du mode longitudinal vers le mode transverse avec la rotation du polariseur (orientation du champ électrique incident). La forme elliptique des courbes confirme le caractère anisotrope des nanoparticules. Les ellipses sont

orientées perpendiculairement avec des maxima d'absorption selon le mode longitudinal à  $0^\circ$  et le mode transverse à  $90^\circ$  indiquant une orientation commune de la majorité des nanosphéroïdes.

Le point d'intersection de toutes les courbes de la Figure 32 (a) est appelé le point isobestique. A cette longueur d'onde (550nm), la densité optique est donc constante quelle que soit l'orientation du polariseur et correspond à la somme des deux modes est constante.

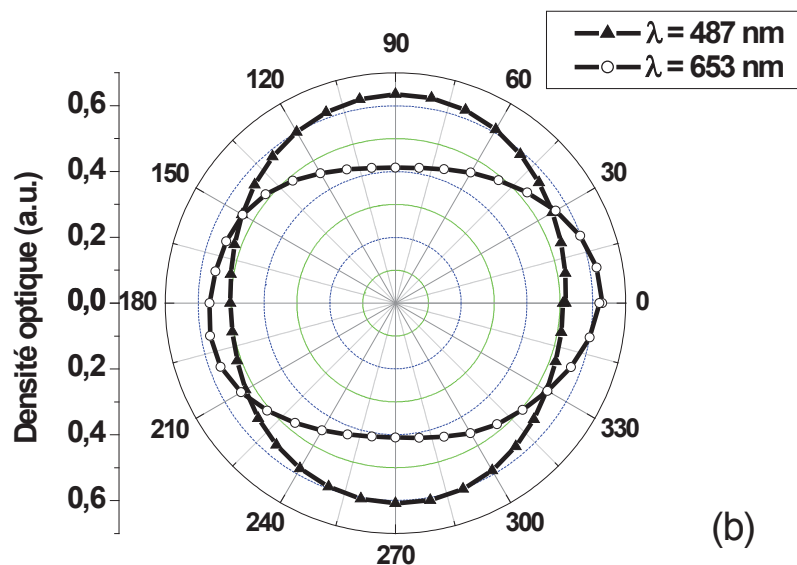
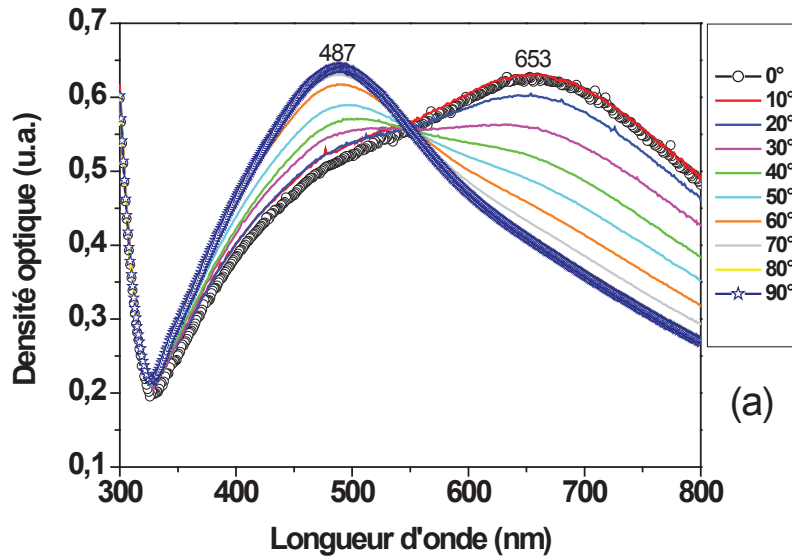


Figure 32 : (a) Spectres d'absorption d'un film contenant des nanosphéroïdes d'argent en fonction de l'orientation du polariseur ; (b) Représentations polaires du maximum de densité optique en fonction de l'angle de rotation du polariseur à  $\lambda=487\text{nm}$  et à  $\lambda=653\text{nm}$

Les bandes d'absorption observées sur les spectres des films contenant des nanosphères ou des nanosphéroïdes correspondent aux différents modes de plasmon de surface (Figure 31 (a), Figure 32 (a)). Les deux bandes d'absorption dans les films contenant des nanoparticules allongées

s'expliquent par une séparation des modes transverse (à 487nm) et longitudinal (à 653nm) de la bande plasmon (Figure 32 (a)). L'épaule à 487nm sur le spectre du film contenant les nanosphéroïdes, toujours visible même avec une polarisation égale à 0°, peut s'expliquer par l'existence d'une petite proportion de nanoparticules sphériques restant après le processus thermique de diffusion et de coalescence. De même, du fait de ce processus, les bandes sont assez larges, la population en nanoparticules étant probablement moins monodisperse que dans le cas des nanosphères. En comparaison, la bande plasmon localisée à 426nm est plus étroite (particules monodisperses et de forme sphérique) et on n'observe aucune splitting de cette bande avec la polarisation de la lumière incidente, le tracé polaire correspondant ayant la forme sphérique attendue en raison de la présence des nanosphères dans ce film.

Ces mesures d'absorption polarisée nous permettent donc de confirmer la forme sphéroïdale de ces nanoparticules et leur orientation commune.

Dans cette deuxième partie, nous allons vérifier si le rapport d'aspect de ces nanoparticules peut être estimé à partir des spectres d'absorption (Figure 32). Pour cela, nous allons considérer que toutes les nanoparticules sont identiques en taille et en forme à une nanoparticule moyenne. Soient  $a$ ,  $b$  et  $c$ , respectivement les tailles du grand et des petits axes de cette nanoparticule moyenne,  $R$ , son rapport d'aspect, défini par le rapport  $R = a/b$  et  $e$ , l'ellipticité, définie par  $e = \sqrt{1 - \frac{1}{R^2}}$ .

On peut définir  $L_L$  et  $L_T$ , les facteurs de dépolarisation des axes longitudinal et transversal respectivement à l'aide de l'ellipticité  $e$  [Link (1999)]:

$$\text{Si } e \neq 0 \left\{ \begin{array}{l} L_L = \frac{(1 - e^2)}{e^2} \left( -1 + \frac{1}{2e} \ln \left( \frac{1 + e}{1 - e} \right) \right) \\ L_T = \frac{(1 - L_L)}{2} \end{array} \right.$$

$$\text{Si } e = 0, L_L = L_T = \frac{1}{3}$$

Équation 57

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les dipôles induits longitudinal et transversal  $\mathbf{p}_L$  et  $\mathbf{p}_T$  d'un ellipsoïde s'écrivent (dans le cas de l'argent) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{p}_L = \frac{4\pi abc(\epsilon_{Ag}(\omega) - \epsilon_m)}{3\epsilon_m + 3L_L(\epsilon_{Ag}(\omega) - \epsilon_m)} \epsilon_0 \epsilon_m \mathbf{E}_I \\ \mathbf{p}_T = \frac{4\pi abc(\epsilon_{Ag}(\omega) - \epsilon_m)}{3\epsilon_m + 3L_T(\epsilon_{Ag}(\omega) - \epsilon_m)} \epsilon_0 \epsilon_m \mathbf{E}_I \end{array} \right.$$

Équation 58

Il est également possible d'exprimer les dipôles induits longitudinal et transversal en fonction des polarisabilités longitudinale et transversale  $\alpha_L$  et  $\alpha_T$ :

$$\begin{cases} \mathbf{p}_L = \alpha_L \epsilon_0 \epsilon_m \mathbf{E}_1 \\ \mathbf{p}_T = \alpha_T \epsilon_0 \epsilon_m \mathbf{E}_1 \end{cases}$$

Équation 59

Les polarisabilités longitudinale et transversale s'écrivent donc :

$$\begin{cases} \alpha_L = \frac{4\pi abc(\epsilon_{Ag}(\omega) - \epsilon_m)}{3\epsilon_m + 3L_L(\epsilon_{Ag}(\omega) - \epsilon_m)} \\ \alpha_T = \frac{4\pi abc(\epsilon_{Ag}(\omega) - \epsilon_m)}{3\epsilon_m + 3L_T(\epsilon_{Ag}(\omega) - \epsilon_m)} \end{cases}$$

Équation 60

$\alpha_L$  est maximale à 653 nm et  $\alpha_T$  est maximale à 487 nm.

$$\begin{cases} \alpha_L = \frac{4\pi abc(\epsilon_{Ag(653nm)} - \epsilon_m)}{3\epsilon_m + 3L_L(\epsilon_{Ag(653nm)} - \epsilon_m)} \\ \alpha_T = \frac{4\pi abc(\epsilon_{Ag(487nm)} - \epsilon_m)}{3\epsilon_m + 3L_T(\epsilon_{Ag(487nm)} - \epsilon_m)} \end{cases}$$

Équation 61

Il faut donc déterminer les valeurs de la fonction diélectrique de l'argent  $\epsilon_{Ag}$  à ces deux longueurs d'onde. Pour cela, on utilise la courbe de la partie réelle de la fonction diélectrique donnée Figure 33. Nous obtenons :

- A  $\lambda = 653$  nm ( $E = 1,90$  eV),  $\epsilon_{Ag(653nm)} \approx -17,5$
- A  $\lambda = 487$  nm ( $E = 2,55$  eV),  $\epsilon_{Ag(487nm)} \approx -9,0$

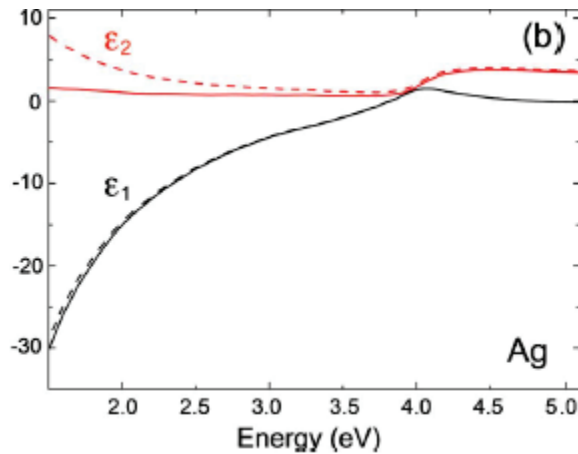


Figure 33 : Composantes réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l'argent [Portalès (2010)]



La valeur de l'indice  $n$  est de l'ordre de 1,35 [Sedev (2002)] pour des films de silice mésostructurés et contenant le copolymère tribloc F127 donc :  $\epsilon_m = n^2 = 2,25$

Les polarisabilités  $\alpha_L$  et  $\alpha_T$  de l'ellipsoïde sont directement liées à l'extinction de la lumière. Le rapport  $\alpha_L/\alpha_T$  est donc égal au rapport des densités optiques maximales selon l'axe transversal et l'axe longitudinal. A partir des représentations polaires tracées à 653nm et 487nm (Figure 32(b)), on obtient le rapport  $\alpha_L/\alpha_T$  moyen égal à 1,33.

On peut déterminer les facteurs de dépolarisation  $L_T$  et  $L_L$  à partir du rapport  $\alpha_T/\alpha_L$  en utilisant l'Équation 61. Il faut résoudre le système suivant à 2 équations et 2 inconnues :

$$\begin{cases} \frac{\alpha_L}{\alpha_T} = \frac{(\epsilon_{Ag(653nm)} - \epsilon_m) \times (\epsilon_m + L_T(\epsilon_{Ag(487nm)} - \epsilon_m))}{(\epsilon_{Ag(487nm)} - \epsilon_m) \times (\epsilon_m + L_L(\epsilon_{Ag(653nm)} - \epsilon_m))} = 1,33 \\ L_T = \frac{(1 - L_L)}{2} \end{cases}$$

En utilisant les valeurs du système étudié données précédemment, nous obtenons :

$$\begin{cases} \frac{\alpha_L}{\alpha_T} = \frac{-19,75 \times (2,25 - 11,25L_T)}{-11,25 \times (2,25 - 19,75 * L_L)} = 1,33 \\ L_T = \frac{(1 - L_L)}{2} \end{cases}$$

Soit 
$$\begin{cases} L_L = 0,248 \\ L_T = 0,377 \end{cases}$$

En utilisant l'Équation 57, cette solution nous donne une ellipticité  $e = 0,71$ . Le rapport d'aspect  $R$  se calcule facilement à partir d'une valeur de l'ellipticité  $e$  par la formule :  $e = \sqrt{1 - \frac{1}{R^2}}$ . Ceci nous permet d'obtenir :  $R = 1,4$

La valeur du rapport d'aspect  $R$  est donc très proche du rapport des polarisabilités  $\alpha_L/\alpha_T$  mesurées à partir des représentations polaires elliptiques d'absorption polarisée.

Les spectres d'absorption des échantillons contenant les nanoparticules allongées nous ont permis d'obtenir une approximation du rapport d'aspect moyen de ces nanoparticules ( $R = 1,4$ ).

## B. Raman basse fréquence et taille

La diffusion Raman basse fréquence est une technique de mesures originales pour la détermination de la taille des nanoparticules. Ces mesures ont été effectuées sur le spectromètre Tandem Fabry-Perrot. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 1, il existe une relation entre la

fréquence de vibration d'une nanoparticule et sa taille. Les mesures ont été effectuées sur les films précédents en utilisant le spectromètre Tandem Fabry Perrot.

La Figure 34 montre les spectres de diffusion Raman basse fréquence Stokes et anti-Stokes enregistrés en polarisation VV (vertical-vertical) et VH (vertical-horizontal) d'un film contenant des nanosphères d'argent. Pour les deux polarisations, le spectre présente un maximum situé à 125 GHz ( $4,2 \text{ cm}^{-1}$ ).

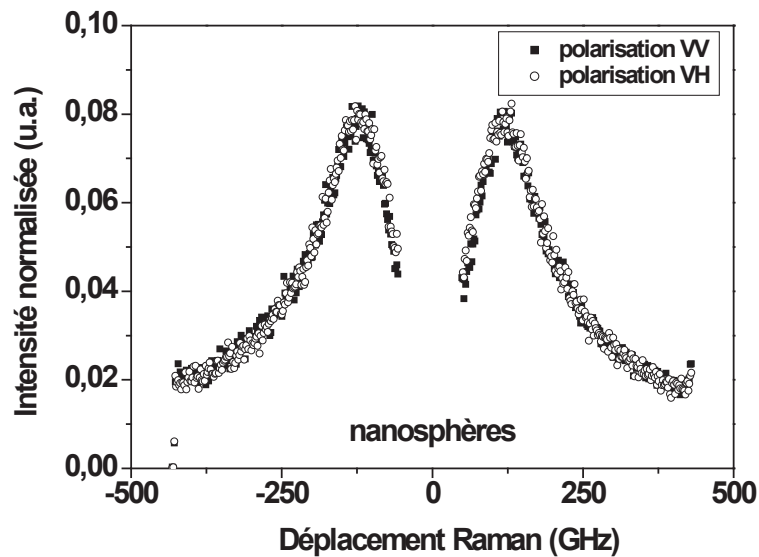


Figure 34 : Spectres de diffusion Raman basse fréquence enregistrés en polarisation VV (vertical-vertical) et VH (vertical-horizontal) d'un film contenant des nanosphères d'argent

Sur la Figure 35, sont présentés les spectres de diffusion Raman basse fréquence Stokes et anti-Stokes enregistrés en polarisation VV (vertical-vertical) et VH (vertical-horizontal) d'un film contenant des nanosphéroïdes d'argent. Pour les deux polarisations, le spectre présente un maximum situé à 50 GHz ( $1,7 \text{ cm}^{-1}$ ).

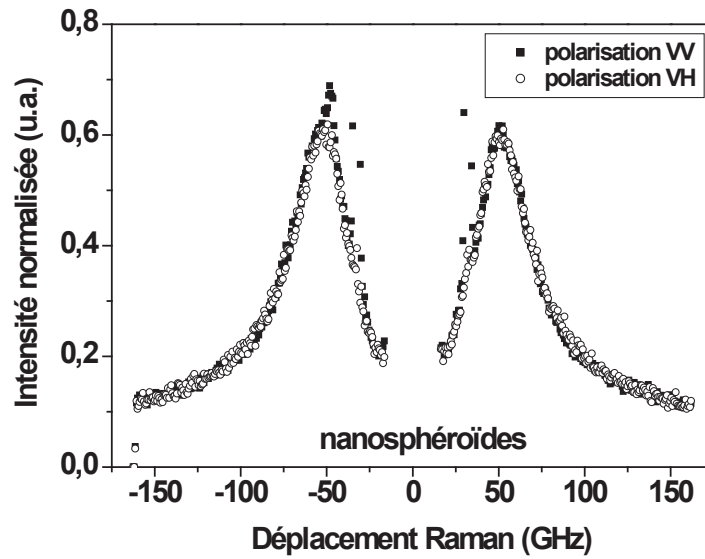


Figure 35 : Spectres de diffusion Raman basse fréquence enregistrés en polarisation VV (vertical-vertical) et VH (vertical-horizontal) d'un film contenant des nanosphéroïdes d'argent

La Figure 36 est la superposition des spectres du film contenant des nanosphères d'argent et de celui contenant des nanosphéroïdes d'argent enregistrés sous polarisation VH. La comparaison des deux signaux Raman montre qu'en plus du décalage en fréquence entre les vibrations des nanosphères et des nanosphéroïdes, l'intensité du spectre du film contenant des nanosphéroïdes est beaucoup plus grande que celle du film contenant des nanosphères.

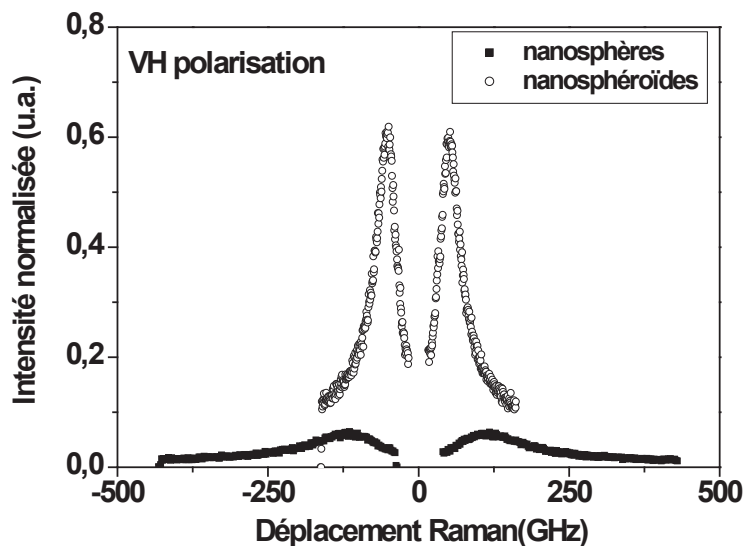


Figure 36 : Spectres de diffusion Raman basse fréquence enregistrés en polarisation VH (vertical-horizontal) d'un film contenant des nanosphères d'argent et d'un autre contenant des nanosphéroïdes d'argent

Pour les deux films, les bandes Raman symétriques Stokes et anti-Stokes sont détectées en configuration VV et VH ; ceci est la signature du mode de vibration dépolarisé quadrupolaire des nanoparticules [Adichtchev (2009)].

La taille moyenne d'une nanoparticule sphérique peut être déduite à partir des spectres de diffusion Raman basse fréquence en utilisant la relation entre une nanoparticule sphérique de diamètre  $D$  et la fréquence du maximum de la bande Raman  $\nu$ . Dans le cas du mode de vibration quadrupolaire de nanoparticules sphériques d'argent, la relation s'écrit [Palpant (1999)]:

$$D = 0.85 \frac{v_s(Ag)}{\nu}$$

Équation 62

Avec  $v_s(Ag)$  la vitesse transverse du son dans l'argent ( $v_{sAg} = 1660 \text{m.s}^{-1}$ ).

Cette formule a été utilisée pour estimer la taille des nanoparticules dans les films contenant les nanosphères et appliquée aux films contenant des nanosphéroïdes en tant que première approximation étant donné que la plupart des nanoparticules ont une forme de sphère allongée. Les calculs donnent un diamètre  $D \approx 12 \text{nm} \pm 0,8 \text{nm}$  pour les nanosphères et un diamètre  $D \approx 28 \text{nm} \pm 0,4 \text{nm}$  pour les films contenant les nanosphéroïdes. La taille supérieure des nanosphéroïdes est un résultat cohérent avec leur méthode d'élaboration puisque ceux-ci ont été formés par coalescence des nanosphères. L'intensité de diffusion Raman plus élevée relative aux films contenant des nanosphéroïdes par rapport à ceux contenant des nanosphères peut être expliquée par un effet de résonance à 532nm avec les bandes de plasmon des nanoparticules allongées [Margueritat (2006)]. Dans le cas des particules allongées (de forme non sphérique), la dégénérescence du mode quadrupolaire est levée, l'étude des règles de sélection pour ces modes conduit à attribuer la fréquence observée au mode de vibration correspondant à la grande longueur du bâtonnet [Margueritat (2006)].

### C. Image TEM

La majorité des nanoparticules allongées (sphéroïdes) observées par TEM a une forme et une dimension similaire à celle montrée sur la Figure 37. On peut estimer d'après cette figure des dimensions moyennes de  $21 \text{nm} \pm 0,5 \text{nm}$  et  $16 \text{nm} \pm 0,5 \text{nm}$ .

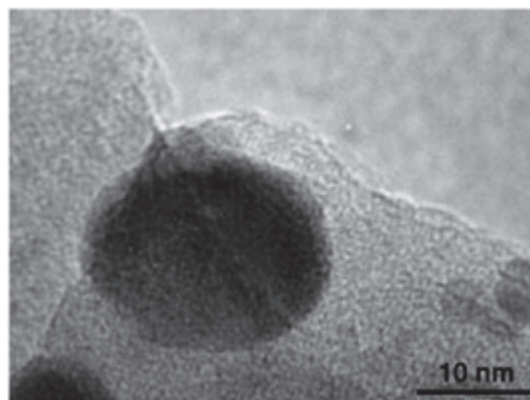


Figure 37 : Image TEM d'un film contenant des nanosphéroïdes d'argent

Le rapport d'aspect de cette nanoparticule est d'environ 1,3. Ceci paraît cohérent avec les calculs effectués à partir des mesures d'absorption polarisée dont les calculs ont conduit à l'estimation d'un rapport d'aspect moyen des nanosphéroïdes dans le film d'environ 1,4.

De même, les dimensions de ces nanoparticules allongées calculées à partir des spectres Raman basse fréquence (28nm) sont en accord avec ces images TEM (21nm pour le grand axe). Cette valeur de 28nm pourrait par conséquent correspondre à la mesure du grand axe des nanoparticules allongées.

En diffusion Raman basse fréquence, nous ne voyons qu'une seule bande pour les nanosphéroïdes. Ceci peut s'expliquer par la proximité des tailles des petit et grand axes de ces particules. La bande correspondant au petit axe pourrait être confondue avec celle du grand axe.

## D. Discret Dipole Approximation (DDA)

Le programme de simulation « Discrete Dipole Approximation » (DDA) ([Jensen (1999)], [Draine (1994)]) permet de déterminer l'absorption et la diffusion de nanoparticules. Le principe de cette technique est de diviser la (ou les) particule(s) à étudier en un nombre  $N$  d'éléments polarisables. Pour chaque élément  $i$ , nous obtenons  $\alpha_i$  et  $r_i$ , qui sont respectivement la polarisabilité et la position du centre du dipôle considéré. Ceci permet d'obtenir, pour chaque élément  $i$ , la polarisation  $P_i$  provenant de son interaction avec un champ électrique local  $E_{loc}$ . Le champ local créé dans chaque particule sera la somme des contributions du champ incident et des champs de chacune des autres particules. A partir de cela, il est possible de calculer la polarisation totale  $P$ , de l'ensemble considéré. Enfin, la polarisation  $P$  va permettre de calculer l'absorption et la diffusion.

Des simulations par DDA ont été effectuées par Lucien Saviot (Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne), Hervé Portalès (Laboratoire des Matériaux Mésoscopiques et Nanométriques (LM2N), Paris) et Peng Yang (LM2N) en considérant des nanoparticules d'argent de forme et de taille semblables à celles déterminées par les mesures d'absorption polarisée et de diffusion Raman basse fréquence et pour une matrice amorphe environnante d'indice identique. Ces simulations confirment la position en longueur d'onde du maximum d'absorption pour des nanoparticules sphériques de  $12,0 \pm 0,8$ nm.

La Figure 38 montre un spectre d'absorption de nanoparticules d'argent sphériques de 10nm simulé par DDA. Une bande plasmon est présente vers 420nm. Cette bande est très proche de la bande à 426nm obtenue pour des nanosphères d'argent de 12nm dans une matrice de silice d'indice 1,35 contenant le copolymère tribloc F127 (Figure 31(a)).

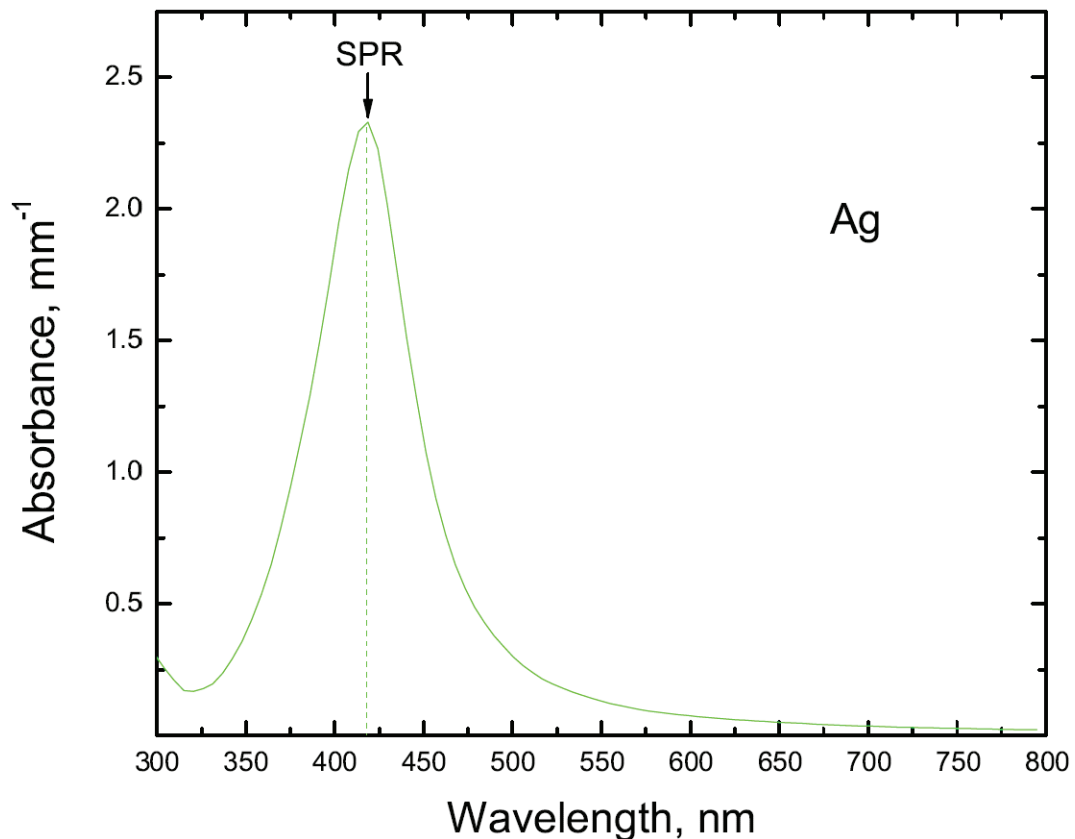


Figure 38 : Spectre d'absorption de nanoparticules d'argent sphériques de 10nm dans une matrice vitreuse d'indice 1,5 simulé à partir de la méthode DDA par P. Yang et H. Portalès [Sirotkin(2010)]

La méthode DDA ne nous a pas permis de reproduire facilement les résultats d'absorption obtenus avec les nanosphéroïdes.

## E. Conclusion

La forme et les dimensions moyennes des nanoparticules allongées incluses dans une matrice vitreuse de silice contenant le copolymère tribloc F127 ont été estimées par le biais d'analyses en absorption polarisée et en diffusion Raman basse fréquence. Une orientation commune des nanoparticules d'argent en forme de sphéroïdes a été clairement mise en évidence par les résultats obtenus en absorption polarisée. Les expériences de diffusion Raman basse fréquence ont démontré la possibilité de caractériser les modes de vibration de particules sphériques et non sphériques. La diffusion Raman basse fréquence est cohérente avec le tracé des courbes polaires d'absorption et l'observation des nanoparticules par microscopie électronique. Ces résultats sont cohérents avec les simulations DDA. L'étude de la diffusion Brillouin de ces films permettrait de connaître plus de détail sur la matrice de ces films.

## II. Monolithes dopés en nanoparticules d'or

### A. Caractérisation de la matrice

Afin de mieux contrôler la présence et l'aspect (forme, taille) des nanoparticules d'or dans la silice pour optimiser l'exaltation du signal Raman de la matrice, des monolithes de silice ont été élaborés par voie sol-gel. Nous étudierons, dans cette partie, un monolithe contenant des nanoparticules d'or (LB3); un monolithe non dopé (LB1) élaboré selon le même protocole expérimental servira d'échantillon de référence. Un monolithe LB2, non dopé et fabriqué selon un autre protocole sera également étudié. Ces échantillons ont été réalisés par le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP). Leur mode de préparation a été présenté au chapitre 2.

#### 1. Diffusion Raman

Sur la Figure 39 sont présentés les spectres de diffusion Raman de LB1, LB2 et d'un verre de silice suite à une excitation à 325nm. Ces mesures ont été effectuées sur le spectromètre Aramis. Les principales bandes de la silice vers 440, 600 et 800  $\text{cm}^{-1}$  sont également présentes sur les spectres des monolithes LB1 et LB2. Cependant, la bande principale de la silice vers 440 $\text{cm}^{-1}$  se situe, sur le spectre des monolithes, vers 480 $\text{cm}^{-1}$ . De plus, ces trois bandes de diffusion Raman des monolithes sont plus intenses et plus étroites comparées à celles de la silice amorphe. Des bandes plus intenses et plus étroites sont habituellement la signature d'une cristallisation. Il faut également noter que certaines bandes apparaissent sur le spectre des monolithes LB1 et LB2 à des fréquences élevées n'apparaissent pas sur le spectre de la silice.

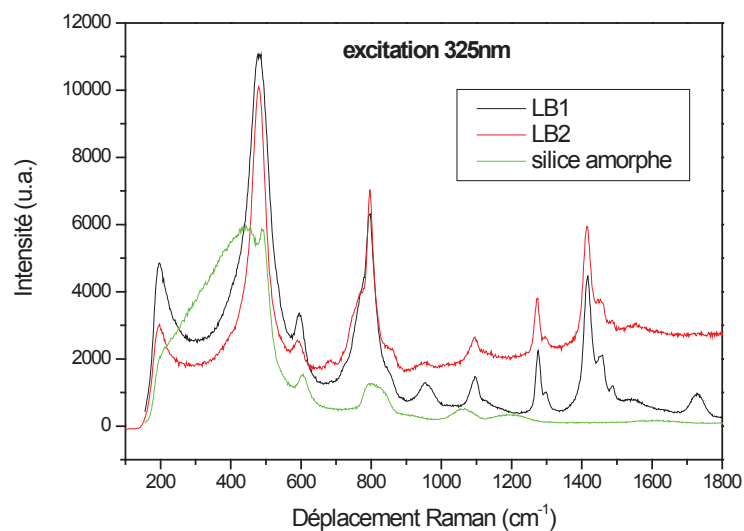


Figure 39 : Spectres de diffusion Raman des monolithes LB1, LB2 et d'une silice pure sous excitation à 325nm

Sur la Figure 40 sont présentés les spectres de diffusion Raman de LB1, LB2 et d'un échantillon de quartz suite à une excitation à 532nm. Ces mesures ont été effectuées sur le spectromètre Renishaw. Les bandes des monolithes sont toujours visibles malgré une faible luminescence et ont les mêmes positions que sur la Figure 39. La bande principale de diffusion Raman du quartz situé à 465 $\text{cm}^{-1}$  est aussi décalée par rapport à la bande à 480 $\text{cm}^{-1}$  de chacun des

monolithes. Ce décalage n'est pas aussi important avec celle de la silice amorphe. On peut noter de plus que les bandes du quartz sont encore plus intenses et étroites que celles des monolithes.

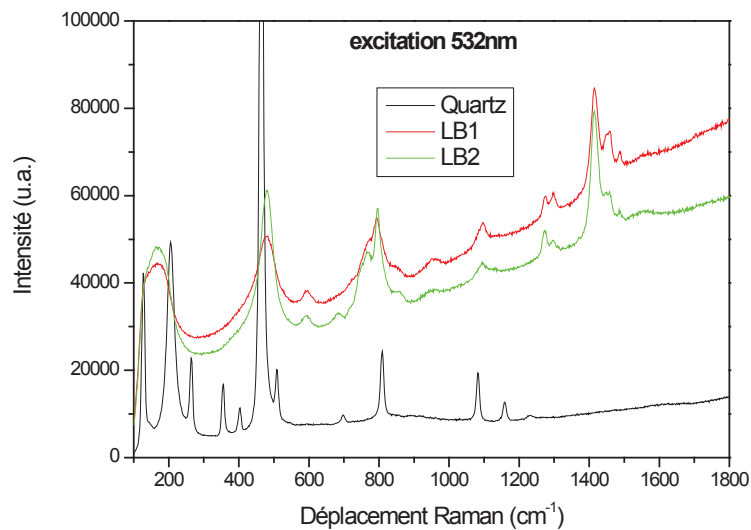


Figure 40 : Spectres de diffusion Raman des monolithes LB1, LB2 et d'un échantillon de quartz sous excitation à 532 nm

Les bandes de diffusion Raman de ces monolithes LB1 et LB2 sont proches de celles de la silice. En revanche, il est difficile d'affirmer qu'il s'agisse de silice pure et amorphe au vu de ces spectres. La comparaison avec le quartz ne montre pas non plus que les différences observées sont la preuve d'une cristallinité. Les nombreux pics présents et ne correspondant pas à ceux de la silice pourraient provenir de résidus organiques.

## 2. Diffusion Brillouin

Les premiers tests sur ces échantillons permettent de caractériser la qualité de la silice de ces monolithes obtenus par voie sol-gel. Pour cela, nous analysons leur diffusion Brillouin à l'aide du spectromètre Fabry-Pérot et nous comparons cette diffusion à celle d'une silice d'un tube de préforme de fibre optique (silice amorphe pure). La Figure 41 présente les diffusions Brillouin d'une silice amorphe pure et du monolithe LB3 après et avant traitement thermique. Les pics observés sont positionnés vers 10 GHz pour le monolithe LB3 avant recuit, 8,6 GHz pour ce même monolithe après recuit et 32,6GHz pour la silice pure.



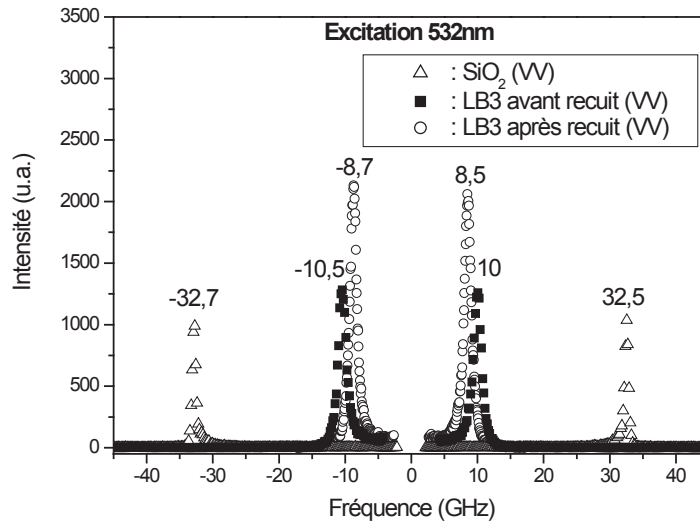


Figure 41 : Spectres de diffusion Brillouin du monolithe LB3, avant et après recuit et d'un échantillon de silice pure

La fréquence de la raie Brillouin  $\nu$  est directement liée à la vitesse du son  $v_s$  dans ce matériau, par la relation :

$$\nu = \frac{2nv_s}{\lambda}$$

Équation 63

Avec  $n$ , l'indice du matériau et  $\lambda$ , la longueur d'onde d'excitation.

En comparant les fréquences Brillouin de la silice et du monolithe, nous pouvons déduire que la vitesse du son dans la silice est beaucoup plus élevée que dans le monolithe LB3. Le monolithe est donc beaucoup moins dense que la silice amorphe pure.

L'intérêt du traitement thermique, dernière étape de fabrication des monolithes, est d'éliminer des groupements OH contenus dans les pores des monolithes. La Figure 41 montre que la fréquence Brillouin du monolithe LB3 diminue avec le traitement thermique et donc s'éloigne de la fréquence de la silice. Or, il est important de remarquer que la vitesse du son dans l'eau ( $v_s(\text{eau})=1435\text{m/s}$ ) est plus grande que dans l'air ( $v_s(\text{air})=341\text{m/s}$ ). Ces résultats montrent donc que l'eau s'évapore mais également que ce traitement thermique ne permet pas de densifier la silice et que des pores sont encore présents dans le monolithe à son état final.

### 3. Spectroscopie Infrarouge

La Figure 42 présente les spectres de spectroscopie Infrarouge de l'échantillon LB3 avant et après traitement thermique. L'intensité de la bande à  $3357\text{cm}^{-1}$  diminue fortement après le traitement thermique. Cette bande correspond aux vibrations de la liaison OH que l'on retrouve dans l'eau. La diminution de cette bande confirme la perte d'eau par traitement thermique.

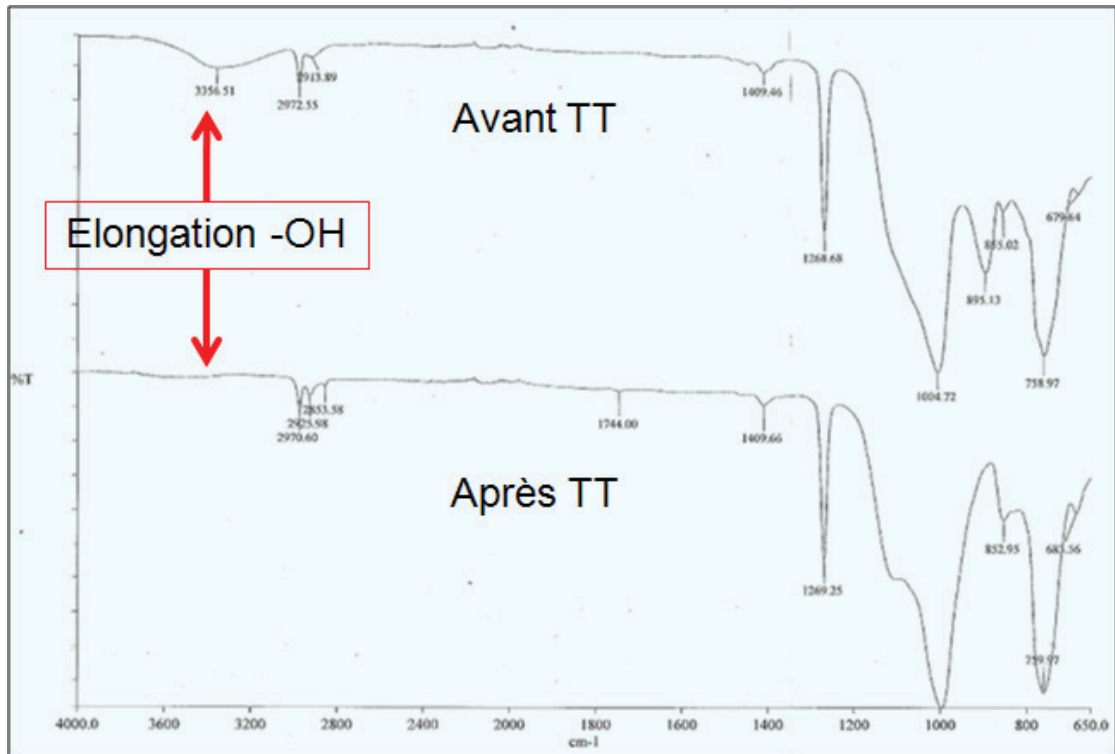


Figure 42 : Spectres de spectroscopie Infrarouge du monolithe LB3 avant et après traitement thermique (TT). Mesure effectuée au CMCP par Laure Bertry

## B. Caractérisation des nanoparticules

### 1. Absorption

La Figure 43 représente les spectres d'absorption des monolithes LB1, LB2 et LB3 et de la silice amorphe pure. Cette figure montre une forte bande d'absorption du monolithe LB3, dopé par des nanoparticules d'or, vers 539 nm alors que cette bande n'apparaît pas dans les spectres d'absorption des monolithes LB1 et LB2 non dopés. La position de cette bande correspond à celle d'une bande plasmon de surface caractéristique de nanoparticules d'or sphériques de 25nm de diamètre dans une matrice de silice. Par conséquent cette bande est très probablement la signature de la présence des nanoparticules d'or dans le monolithes LB3. Nous pouvons également remarquer que le fond continu est différent pour ces échantillons. Notons que la forme des monolithes ne permettait pas de mesurer précisément l'épaisseur de ces échantillons. Néanmoins, leur épaisseur était très proche. Les monolithes LB1 et LB3 ont été élaborés en utilisant des protocoles identiques, mais LB3 a ensuite été dopé par des nanoparticules d'or. Cette différence de fond continu provient très probablement du dopage du monolithe LB3, le niveau de densité optique pouvant être du à un phénomène de diffusion par les nanoparticules.

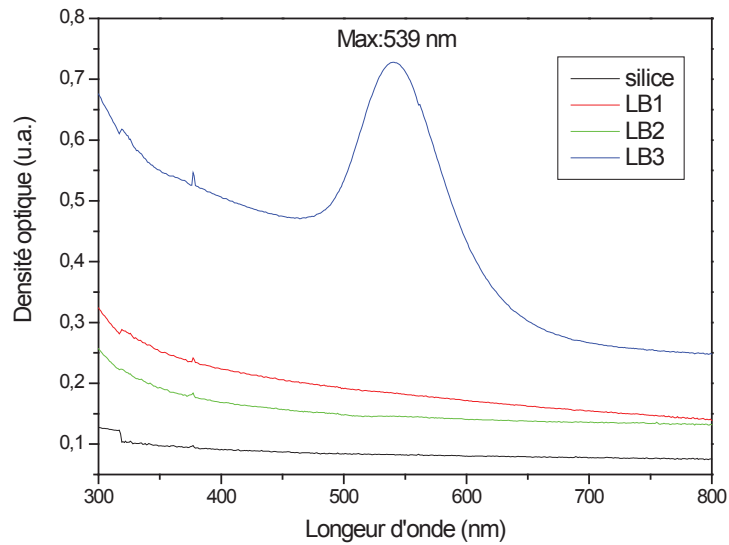


Figure 43 : Spectres d'absorption des monolithes LB1, LB2 et LB3 et d'un échantillon de silice

## 2. Diffusion Raman basse fréquence

La Figure 44 représente le spectre de diffusion Raman basse fréquence du monolithe LB3 sous excitation laser à 532nm sous polarisation VH en configuration de rétrodiffusion. Deux bandes apparaissent sur ce spectre à 18,5 GHz et 27,5GHz. Ces deux bandes apparaissent également sur le spectre de diffusion Raman basse fréquence du monolithe LB3 sous excitation laser à 532nm en polarisation VV. Notons que la remontée du signal observable vers 10GHz correspond à la diffusion Brillouin de la matrice.

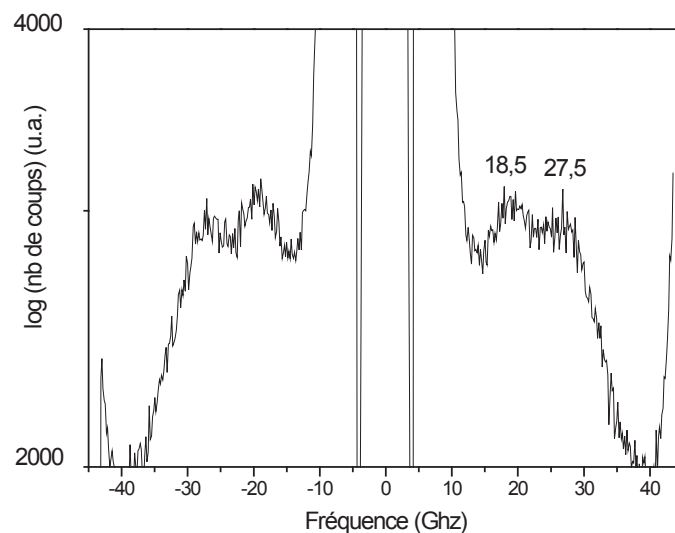


Figure 44 : Spectre de diffusion Raman basse fréquence du monolithe LB3 sous excitation laser à 532nm et sous polarisation VH

Les deux bandes de diffusion Raman obtenues pour l'échantillon LB3 (Figure 44) proviennent des vibrations des nanoparticules d'or. Ces bandes apparaissent sous polarisation VV et VH, ce qui

signifie qu'il s'agit d'un mode quadrupolaire. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer la présence de deux pics.

Dans un échantillon contenant deux populations en taille bien distinctes de nanoparticules, deux bandes sont attendues. Les fréquences 18,5 GHz et 27,5 GHz correspondent respectivement à des diamètres de nanoparticules de 56,5 nm et 38 nm. Dans notre cas, d'après le mode d'élaboration rien ne laisse penser que deux populations distinctes sont présentes. De plus, les mesures d'absorption auraient du révéler cette double population.

Le mode  $l=3$  n'étant pas observable en diffusion Raman, la présence de cette double bande ne peut pas être expliquée par les modes plus élevés du système cœur-coquille or-silice.

Il faut noter que le splitting de deux modes ( $E_g$  et  $T_{2g}$ ) d'une bande de diffusion Raman a déjà été observé dans le cas d'un facettage [Stephanidis (2007)].

L'ensemble de ces mesures effectuées sur les monolithes de silice, LB1, LB2 et LB3 (dopé en nanoparticules d'or) a permis de caractériser la matrice et les nanostructures incluses dans ces échantillons. Les spectres de diffusion Raman de ces monolithes ne présentent pas exactement les mêmes bandes que celles de la silice amorphe ou du quartz. Les mesures de diffusion Brillouin ont montré que ces monolithes étaient peu denses par rapport à une silice pure. Par contre, les mesures de spectroscopie Infrarouge ont révélé que la majorité du pourcentage d'eau contenu dans les monolithes avait été éliminée au cours du recuit, dernière étape de l'élaboration. La faible densité de ces monolithes peut donc s'expliquer par la présence de pores. En revanche, les mesures d'absorption et de diffusion Raman basse fréquence ont permis d'étudier l'insertion de nanoparticules d'or dans ces structures. La bande d'absorption à 539nm observée sur le spectre de l'échantillon LB3 correspond à la bande de plasmon de surface de nanoparticules d'or sphériques de diamètre 25nm dans la silice. Ces mesures confirment donc que les nanoparticules introduites ont gardé leur forme initiale à travers les différentes étapes de formation du monolithe. Les mesures de diffusion Raman basse fréquence sur le monolithe LB3 ont montré une bande caractéristique de vibration de nanoparticules métalliques, mettant donc en évidence la présence des nanoparticules d'or dans ce monolithe. Il s'agit en fait d'une double bande difficile à interpréter.

### **III. Nanoparticules d'or dans les fibres optiques**

Des tentatives de dopage en nanoparticules d'or de préformes de fibres optiques ont été effectuées par différentes méthodes. D'autres métaux nobles auraient pu être utilisés à la place de l'or. Le projet Fenoptic étudie également la possibilité d'introduire des nanoparticules d'argent dans les fibres optiques. En effet, les nanoparticules d'argent présentent l'avantage d'avoir une bande plasmon (bande longitudinale) qui se décale plus rapidement vers les hautes longueurs d'onde lorsqu'elles sont déformées, ce qui peut être très utile pour des applications dans l'infrarouge pour les télécommunications. En revanche, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les étapes de formation des fibres optiques utilisent des températures très élevées et les nanoparticules d'argent sont beaucoup moins résistantes à la température que celles en or. De plus, les particules d'argent s'oxydent facilement au contact de l'air. Il était donc plus simple de commencer par étudier l'introduction des nanoparticules d'or.

Dans cette partie, nous essayerons de vérifier la présence de ces nanoparticules dans ces structures, d'estimer la quantité de nanoparticules d'or introduite et d'étudier l'impact des différentes étapes d'élaboration de ces structures sur la forme finale des nanoparticules d'or.

## A. Absorption des dilutions de la solution Nano-H

Afin d'estimer la quantité de nanoparticules d'or introduite, une étude sur l'absorption d'une solution contenant des nanoparticules d'or de 5nm de diamètre à différentes concentrations a été effectuée.

Les spectres d'absorption des solutions diluées à partir de la solution Nano-H sont présentés Figure 45. Le spectromètre saturé lorsque la densité optique est supérieure à 4. La bande plasmon de la solution concentrée à 80ppm volumique ne peut pas être repérée parce que l'absorption est trop forte pour le spectromètre à la longueur d'onde de la bande plasmon. Les bandes plasmon des solutions moins concentrées sont clairement identifiées avec des maxima vers 520nm.

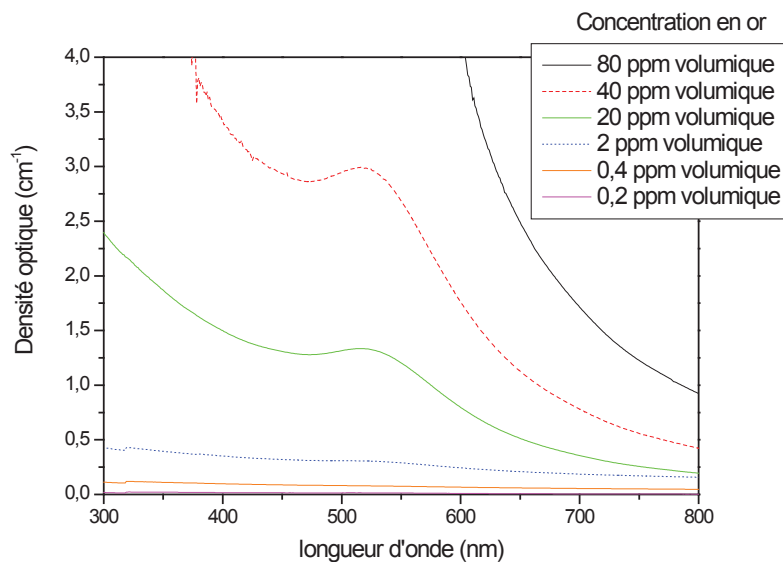


Figure 45 : Spectres d'absorption des solutions diluées à partir de la solution Nano-H

Selon De Boni et Al., [De Boni (2008)], il est possible de modéliser les spectres d'absorption des nanoparticules d'or en la somme d'une lorentzienne, représentant la bande de plasmon de surface et d'une exponentielle, représentant la remontée interbande. Appliquons cette modélisation aux spectres des solutions diluées.

La Figure 46 représente les spectres absorption de la solution Nano-H diluée à 20ppm. La courbe noire représente la courbe expérimentale et les courbes bleue, verte et rouge représentent les courbes modélisées respectivement de la remontée interbande, de la bande de plasmon et de la somme des deux. Pour des concentrations élevées telles que 20 ppm, la modélisation semble très bien permettre l'ajustement de la courbe. L'équation de la courbe modélisée est la somme des équations d'une exponentielle et d'une lorentzienne telle que :

$$y = A * \exp\left(\frac{-x}{B}\right) + \frac{C}{D + (x - \lambda)^2}$$

Avec  $\lambda$ , la longueur d'onde du maximum de la fonction lorentzienne (plasmon). A, B, C et D dépendent des caractéristiques des solutions.

Pour la solution concentrée à 20ppm, nous avons :  $\lambda=532,5\text{nm}$ ,  $A=11,88$ ,  $B=184$ ,  $C=3130$ ,  $D=4850$

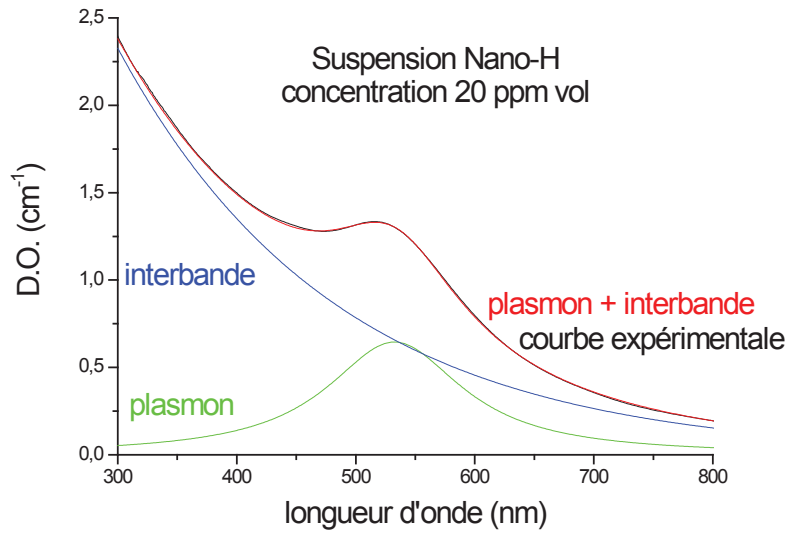


Figure 46 : Spectres d'absorption de la solution Nano-H diluée à 20ppm (courbes expérimentale et modélisées)

La Figure 47 représente l'évolution de l'intensité de la bande plasmon modélisée pour les solutions concentrées à 40ppm, 20ppm, 2ppm, 0,4ppm et 0,2ppm en fonction de la concentration en or. Cette évolution est linéaire et la droite obtenue est de la forme :

$$DO = 0.034c - 0.015$$

Équation 64

Avec DO, la densité optique de la bande plasmon et c la concentration en or

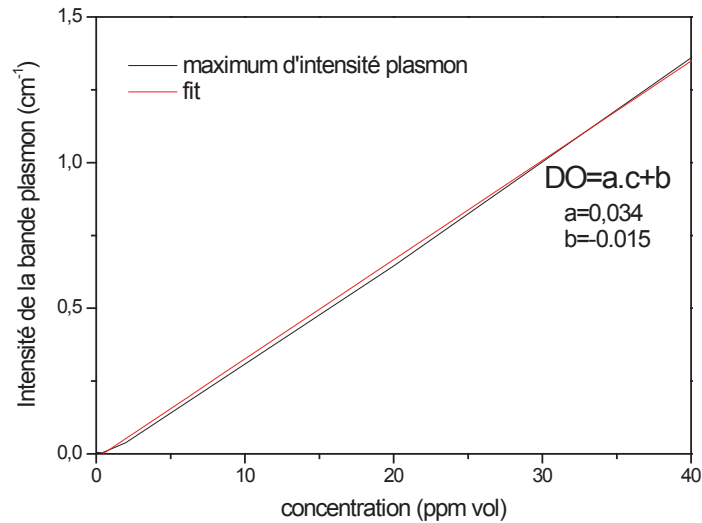


Figure 47 : Evolution de l'intensité de la bande plasmon en fonction de la concentration en or

Cette étude sur ces solutions diluées nous a permis d'obtenir une équation de l'évolution de l'intensité de la bande plasmon en fonction de la concentration en or. En comparant les bandes d'absorption obtenues dans les préformes et fibres optiques, nous pourrions essayer d'évaluer la quantité d'or introduite dans ces structures. Cette courbe permet également d'observer un seuil limite de détection de l'appareil. En effet, les mesures deviennent délicates pour des concentrations inférieures à 1ppm vol.

## B. Contrôle de l'intégration des nanoparticules d'or dans une préforme élaborée par MCVD

### 1. Absorption des préformes

La Figure 48 représente les spectres d'absorption des préformes T-1, T-4, T-2 et T-3 élaborées par Draka. Le poreux de la préforme T-1 a été imprégné par une solution de nanoparticules d'or de 5nm de diamètre élaborée par NanoH, celui de la préforme T-2 a été imprégné par une solution de nanoparticules d'or de 20nm environ avec une couche tampon de silice de 1-2nm, celui de la préforme T-3 a été imprégné par une solution de HAuCl<sub>4</sub> à 20ppm vol alors que la préforme T-4 n'a subi aucune imprégnation. Sur tous les spectres, deux bandes apparaissent vers 480nm et 530nm et une remontée vers les UV apparaît également.

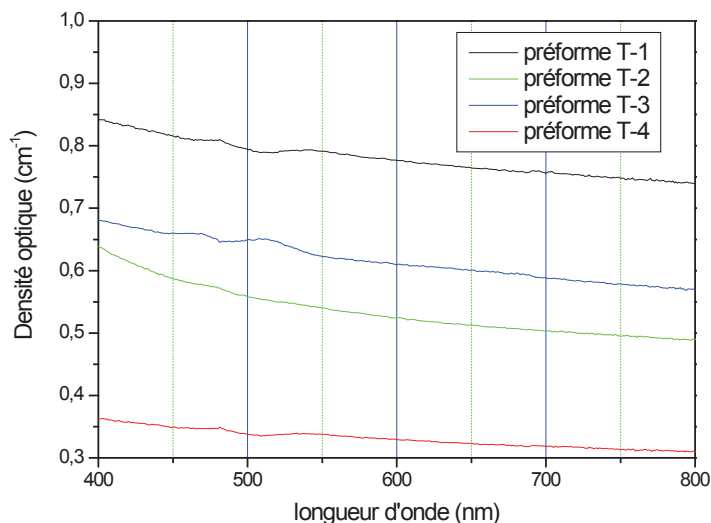


Figure 48 : Spectres d'absorption des préformes T-1, T-4 et T-2 dans le visible

Les deux bandes présentes sur les spectres des préformes dopées ne peuvent pas être attribuées à la résonance de plasmon de surface de nanoparticules d'or puisque ces deux bandes sont également présentes dans le spectre de la préforme non dopée. L'absorption plus élevée de la préforme T-1 peut provenir d'une diffusion plus élevée due soit à un plus mauvais état de surface soit à des composants provenant des solutions dans lesquelles les préformes ont été imprégnées.

Nous avons vu qu'il était possible d'estimer la concentration en nanoparticules d'or dans les préformes à l'aide de l'équation de l'évolution de l'intensité de la bande plasmon en fonction de la concentration en or ; cette équation a été établie en étudiant les dilutions de la solution Nano-H (Équation 64). Cependant, dans ce cas précis, nous n'observons aucune bande de plasmon de surface ; il est donc impossible d'effectuer cette estimation. En revanche, nous pouvons estimer une concentration maximale en or introduite dans les préformes en analysant le bruit de fond de ces spectres.

La Figure 49 représente les spectres d'absorption des préformes T-1 et T-4 après soustraction d'une ligne de base. Le signal retiré devait provenir en majeure partie de la diffusion.



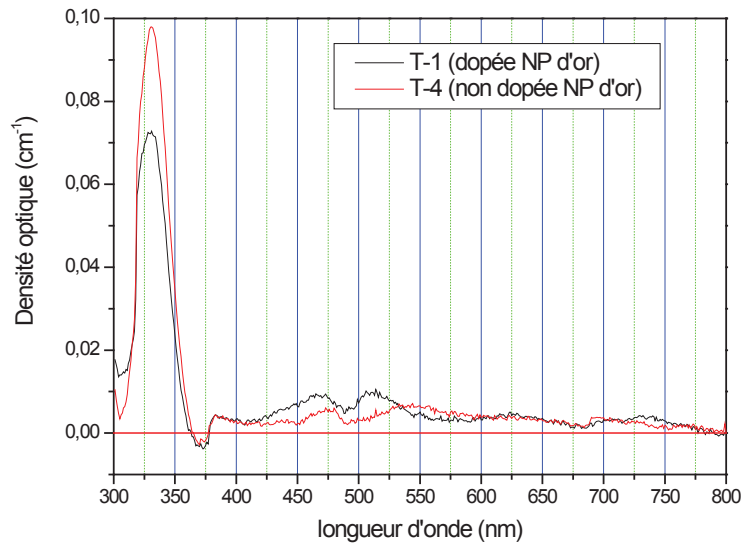


Figure 49 : Spectres d'absorption des préformes T-1 et T-4 après soustraction de leur ligne de base

Le bruit de fond des spectres de la Figure 49 est inférieur à  $0,005\text{cm}^{-1}$ . En utilisant l'Équation 64, nous pouvons estimer que si des nanoparticules d'or ont été introduites dans la préforme T-1, leur concentration est inférieure à  $0,059\text{ppm vol}$ .

## 2. Absorption des fibres optiques

Des mesures d'absorption de la fibre T-1 ont pu être effectuées à l'aide de la méthode de cut-back. L'avantage de cette méthode par rapport au spectromètre d'absorption utilisée pour les préformes est que, pour faire la référence, on injecte la lumière incidente dans la fibre étudiée. Nous n'avons donc pas d'influence des paramètres d'injection.

### a. Absorption dans le visible (500-800nm)

La Figure 50 présente le spectre d'absorption de la fibre T-1 dans le visible (de 350nm à 800nm). Ce spectre montre une forte absorption aux longueurs d'onde inférieures à 500nm. Nous observons deux petites bandes à 541nm et 720nm. Une forte absorption apparaît également à partir de 700nm.

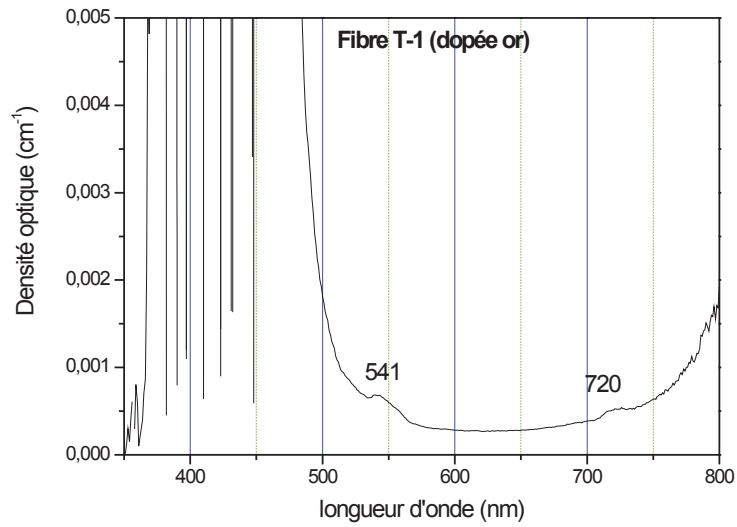


Figure 50 : Spectre d'absorption de la fibre T-1 dans le visible

La Figure 51 montre le spectre d'absorption de la fibre T-4 dans le visible (de 350nm à 800nm). Ce spectre est caractérisé par une forte absorption aux longueurs d'onde inférieures à 500nm. Nous observons deux petites bandes à 550nm et 683nm. Contrairement à la fibre T-1, il n'y a pas d'absorption à partir de 700nm.

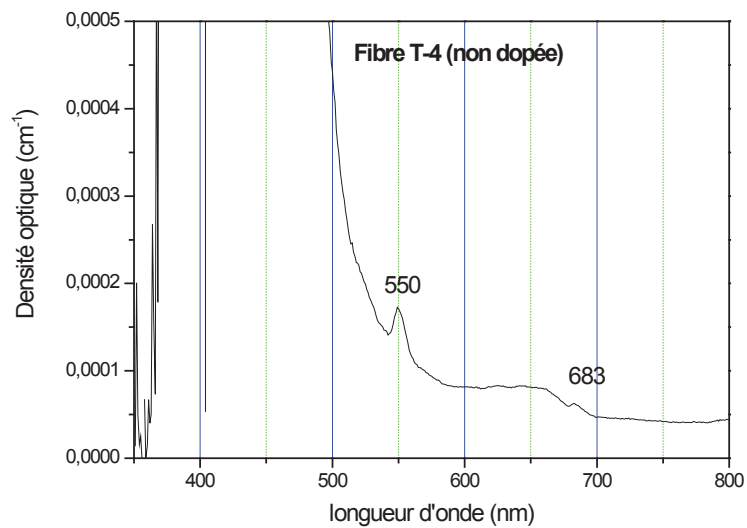


Figure 51 : Spectre d'absorption de la fibre T-4 dans le visible

## b. Absorption dans l'infrarouge (650-950nm)

La Figure 52 correspond au spectre d'absorption de la fibre T-1 dans l'infrarouge (de 650nm à 950nm). Nous apercevons une bande située à 850nm et un début de remontée vers 900nm.

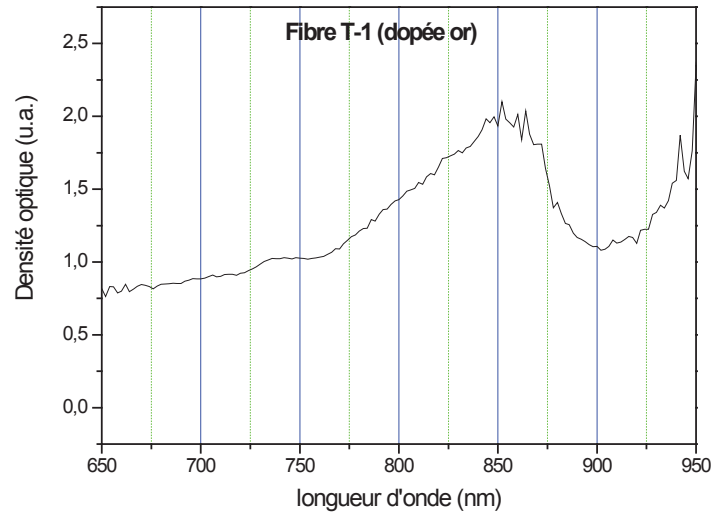


Figure 52 : Spectre d'absorption de la fibre T-1 dans l'infrarouge

La Figure 53 présente le spectre d'absorption T-4 dans l'infrarouge (de 650nm à 950nm). Cette figure montre que ces bandes n'apparaissent pas dans le spectre d'absorption de cette fibre.

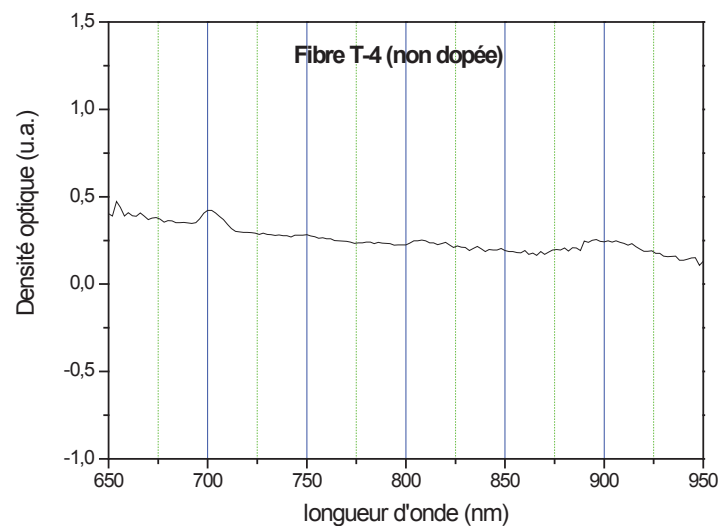


Figure 53 : Spectre d'absorption de la fibre T-4 dans l'infrarouge

### **c. Discussion**

Nous avons vu dans le spectre d'absorption de la fibre T-1 dans le visible, une absorption en dessous de 500nm et une bande vers 540nm. Ceci rappelle les caractéristiques des nanoparticules d'or, avec l'absorption due à l'interbande et la bande plasmon. Or, nous retrouvons également ces mêmes résultats pour la fibre T-4 non dopée. Nous pouvons donc en conclure que l'existence de ces bandes ne prouve pas la présence de nanoparticules d'or.

En revanche, le spectre d'absorption dans l'infrarouge de la fibre T-1 nous montre une bande vers 850nm et un début de remontée après 900nm, que l'on ne retrouve pas dans celui de la fibre T-4. Ce résultat, confirmé par l'apparition d'une remontée à la même longueur dans le spectre visible, nous laisse penser qu'il s'agit de l'absorption des nanoparticules d'or bien qu'il ne corresponde pas aux données de la littérature relatives à des nanoparticules sphériques (bande plasmon vers 530nm pour des nanoparticules d'or sphériques dans la silice). La forme des nanoparticules peut être responsable d'un déplacement de la bande plasmon vers les grandes longueurs d'ondes lorsqu'elle évolue de la sphère au sphéroïde.

## **C. Contrôle de l'intégration des nanoparticules d'or dans un capillaire élaboré par sol-gel**

Des capillaires à base de silice ont été fabriqués par une méthode sol-gel dans le but de les assembler puis de les étirer pour créer des fibres optiques. Le capillaire central est dopé par des nanoparticules d'or afin d'obtenir une fibre optique dont le cœur est dopé en or (chapitre 2).

Il s'agit dans un premier temps de vérifier l'inclusion des nanoparticules d'or dans les deux capillaires (T-A et T-B) et dans la fibre optique tirée à partir du capillaire (T-A). Dans un deuxième temps, l'objectif est d'analyser l'état final des nanoparticules dans ces structures. Pour cela, des mesures d'absorption et de TEM ont été effectuées.

### **1. Absorption**

#### **a. Capillaire**

Nous avons effectué des mesures d'absorption sur deux capillaires. La Figure 54 représente la position des capillaires pendant les mesures d'absorption : pour chacun d'entre eux, nous avons placé la génératrice du capillaire cylindrique sur le support comportant le diaphragme du spectromètre. La surface d'interaction des capillaires avec la lumière incidente n'est donc pas plane.

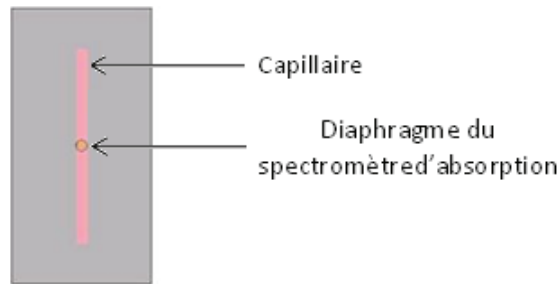


Figure 54 : Représentation de la position du capillaire pendant les mesures d'absorption

Les spectres d'absorption des deux capillaires sont présentés Figure 55. Nous obtenons une très large bande d'absorption pour chaque capillaire : elle est située à 570nm pour le capillaire T-B et 575nm pour le capillaire T-A.

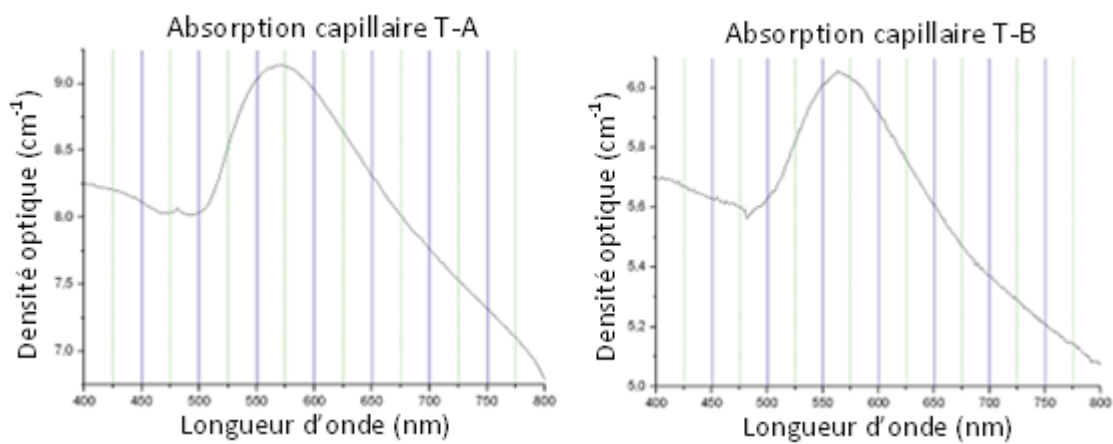


Figure 55 : Spectres d'absorption des capillaires T-A et T-B

Sur la Figure 56, les spectres d'absorption des capillaires T-A et T-B sont comparés : les bandes ont la même forme mais l'absorption du capillaire T-A est beaucoup plus grande. Les largeurs à mi-hauteur sont d'environ 120nm pour le capillaire T-B et 140nm pour le capillaire T-A.

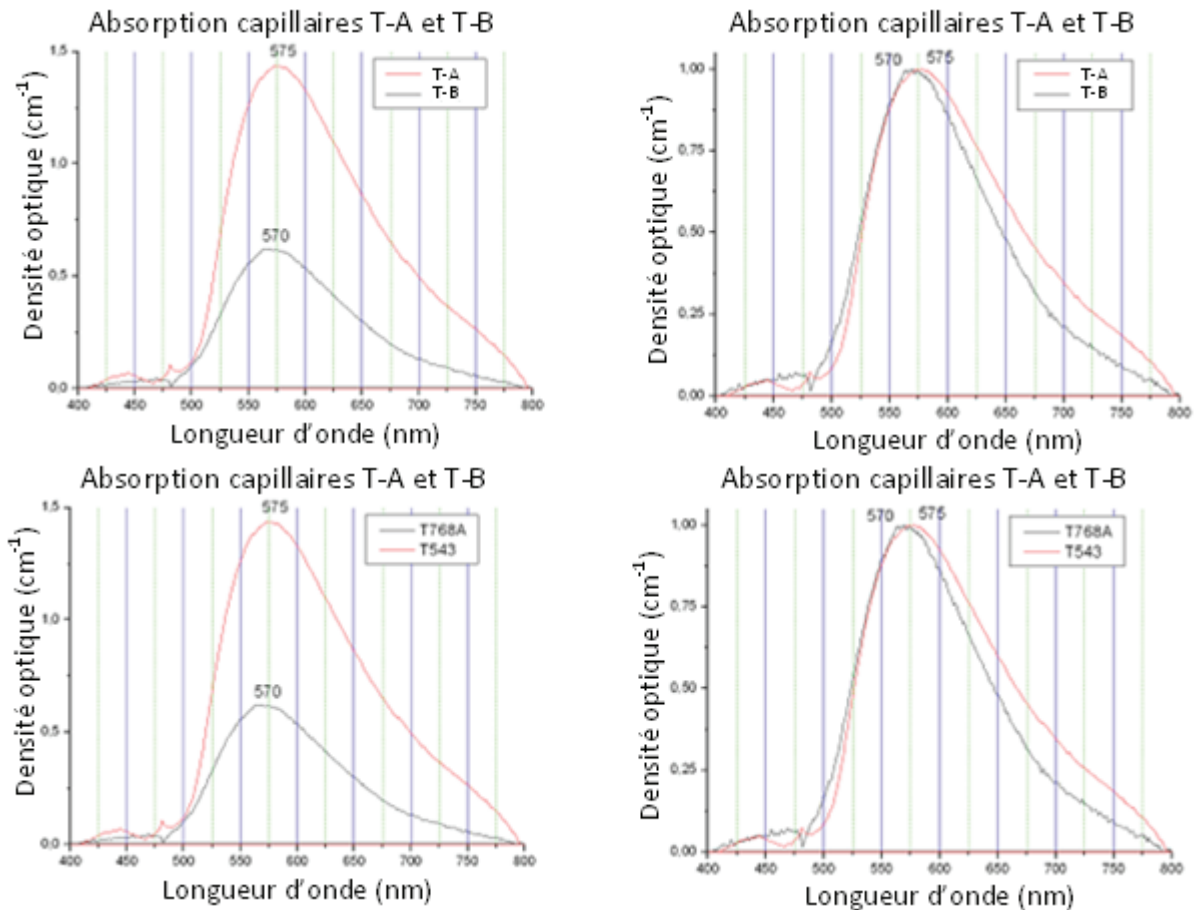


Figure 56 : Comparaison des spectres d'absorption des capillaires T-B et T-A après soustraction de la ligne de base. Sur la figure de droite, les spectres sont normalisés

La bande plasmon de nanoparticules d'or sphériques contenues dans une matrice de silice devrait se situer vers 530nm (chapitre 1). La position du maximum de la bande plasmon mesurée sur les spectres de chaque capillaire (570nm) est donc plus élevée que celle généralement obtenue dans le cas de l'or. Comme cela a été expliqué chapitre 1 ce décalage peut être du à une variation de la forme et de la taille des nanoparticules mais également à un effet de leur environnement (matrice hôte).

La taille des nanoparticules d'or n'influe que faiblement sur la position de la bande plasmon et il paraît très peu probable qu'elle soit à l'origine d'un si fort décalage. L'environnement extérieur des nanoparticules a également un impact sur la position cette bande. En effet, il a été montré que la bande plasmon se déplace vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'indice d'un milieu augmente ([Miyazaki (2009)], [Link (1999)]).

L'influence de la forme des nanoparticules a été testée par des mesures d'absorption polarisée. Ces mesures ont donc été effectuées sur ces échantillons et sont présentées Figure 57. Nous obtenons également des bandes d'absorption très larges proches de 570nm (capillaire T-B) ou de 575nm (capillaire T-A). Pour les deux capillaires analysés par absorption polarisée, il n'y a quasiment pas de différence entre les deux modes. Nous pouvons par conséquent affirmer que ces

particules sont sphériques et donc que le décalage en position ne provient pas de la forme des particules.

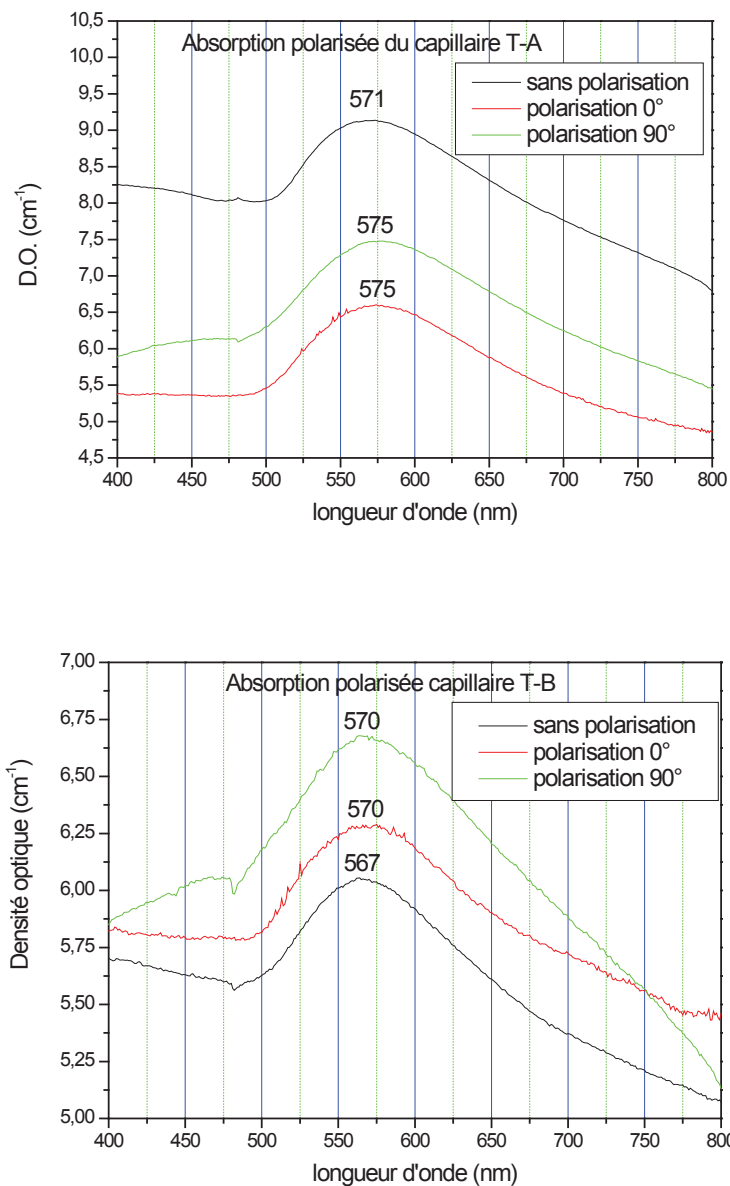


Figure 57 : Spectres d'absorption polarisée des capillaires T-A et T-B

Notons également que les bandes sont très larges dans ces échantillons (120 et 140nm). Cet accroissement de largeur peut provenir d'une distribution en taille ([Daniel (2004)]) ou d'un effet de forme ([Kirkland (1990)]).

Si la distribution en taille n'est pas homogène, le spectre d'absorption sera la somme des absorptions des nanoparticules de différentes tailles et la bande d'absorption sera très large. Cependant, il faudrait avoir une très grande distribution en taille pour obtenir une si large bande. L'étude des images TEM des capillaires étudiés permettra de vérifier si les nanoparticules ont des tailles d'un même ordre de grandeur.

Les effets de forme des nanoparticules peuvent aussi avoir un effet plus important sur la largeur des bandes d'absorption, comme nous le prouve l'exemple de la Figure 58, dans laquelle la largeur à mi-hauteur relative à la résonance plasmon de nanoparticules d'or facettées est proche de celle que nous obtenons.

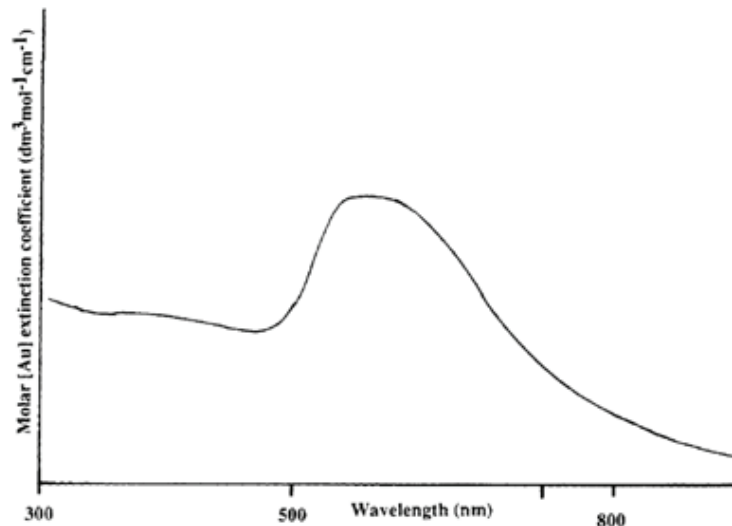


Figure 58 : Exemple de spectre d'absorption d'un échantillon contenant des nanoparticules d'or sphériques mais facettées ([Kirkland (1990)])

Nous pouvons également remarquer, sur tous les spectres d'absorption des capillaires, un fond très élevé dans tout le domaine du visible et une absorption aux faibles longueurs d'onde. Ce fond peut provenir d'une forte diffusion due au fait que la surface d'interaction du capillaire avec la lumière ne soit pas plane. L'absorption aux faibles longueurs d'onde est due aux transitions interbandes.

L'étude des capillaires par spectroscopie d'absorption des capillaires a révélé l'existence de bandes plasmon vers 570nm, position supérieure à la longueur d'onde attendue dans le cas de nanoparticules sphériques d'or dans une matrice de silice (530nm). Etant donné que l'or est le seul métal introduit dans ces capillaires, les paramètres susceptibles d'être responsable de ce décalage sont donc la taille, la forme et l'environnement des nanoparticules. Les mesures d'absorption polarisée ont montré que la forme ne pouvait pas être responsable de ce décalage. L'influence de la taille sur la position de cette bande est très faible et ne devrait pas expliquer un tel décalage. L'environnement des nanoparticules pourrait donc être à l'origine de ce décalage. La distribution en taille et en forme peut influencer sur la largeur des bandes. L'étude des images TEM de ces capillaires permettra d'obtenir plus de renseignements sur ces paramètres.

## b. Fibre

Nous n'avons pas pu analyser l'absorption de la fibre T-A par la méthode du cut-back. En revanche, cette étude a pu être effectuée au PhLAM (Lille) dans le cadre d'un travail portant sur les propriétés optiques des fibres dopées de nanoparticules d'or [Bigot (2011)]. Le spectre d'atténuation de cette est fibre, présenté Figure 59, comporte une bande à 520nm qui est très probablement attribuable à une bande plasmon de nanoparticules d'or.



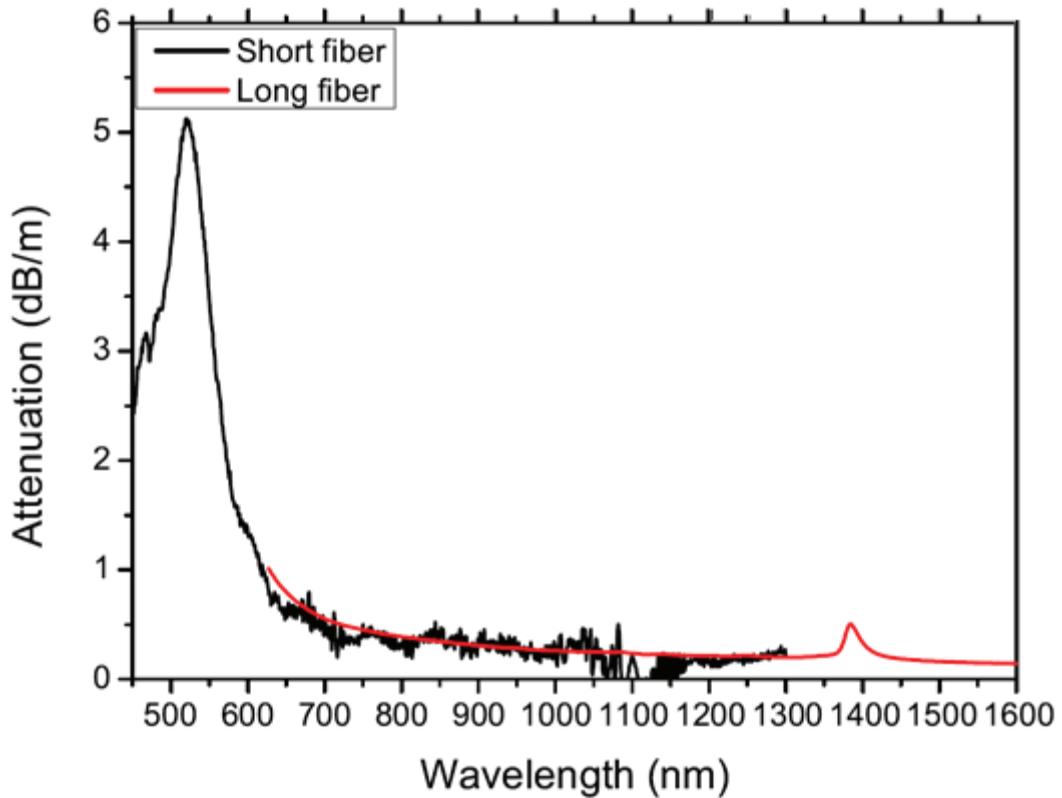


Figure 59 : Spectre d'absorption de la fibre T-A

## 2. Image TEM

Des mesures de TEM ont été effectuées sur le capillaire et la fibre T-A au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces de Lyon (par Fernand Chassagneux). Le capillaire T-B n'a pas été observé en TEM.

### a. Capillaire

Des nanoparticules sphériques, plus ou moins aplaties, quelquefois facettées, de tailles nanométriques (entre 3 et 5 nm) ont été mises en évidence dans le capillaire T-A. L'image TEM de la Figure 60 est un exemple d'une nanosphère contenue dans le capillaire T-A. A chaque cristal, correspond une valeur d'interfrange. Cette image montre une nanoparticule d'interfranges 0,34nm. Cette valeur d'interfrange a été repérée à plusieurs reprises. Les nanoparticules ayant les valeurs d'interfrange égales à 1,9nm, 0,23nm, 0,24nm et 3,1nm ont été observées une seule fois dans ce même capillaire.

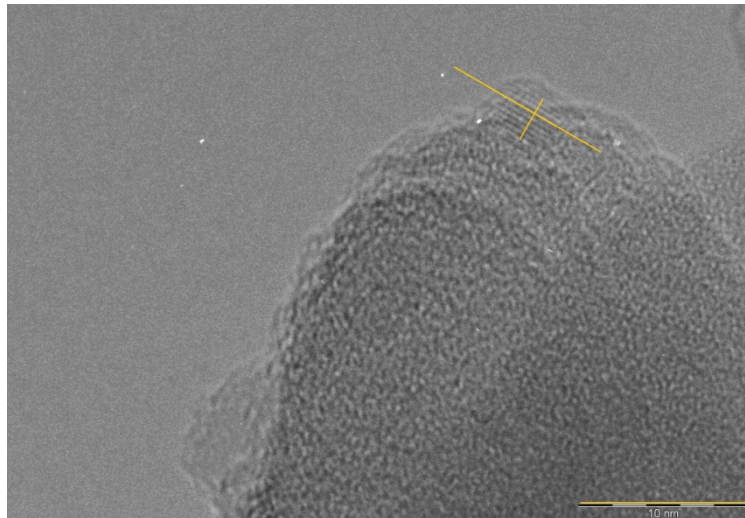


Figure 60 : Image TEM d'une nanosphère du capillaire T-A d'interfrange 0,341nm

Les valeurs des interfranges de l'or et de son oxyde sont réunies dans le tableau 1.

| Espèce                         | Distance d'interfrange (nm) |
|--------------------------------|-----------------------------|
| Au cubique face centré (CFC)   | 0,24                        |
| Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,35                        |

Tableau 3 : Valeurs théoriques des interfranges pour l'or cubique face centré (Au CFC) et son oxyde (Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Dans le cas de l'or cubique face centrée (CFC), nous devrions obtenir une distance entre les franges égale à 0,236nm. Les interfranges 0,24nm et 0,23nm des nanoparticules contenues dans le capillaire, sont très proche de cette valeur et nous pouvons donc considérer qu'elles correspondent à une nanoparticule d'or métallique sous forme cubique face centrée. Concernant les autres nanoparticules, nous pouvons supposer qu'il ne s'agit pas d'or sous forme cubique.

L'oxyde Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a une distance interfrange de 0,347nm. La nanoparticule pour laquelle la distance d'interfrange est égale à 0,34nm pourrait être constituée d'Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette valeur d'interfrange a été observée à plusieurs reprises.

## b. Fibre

Des nanosphères de taille 5nm, de même ordre de grandeur que dans le capillaire, ont également été observées dans la fibre optique T-A mais en plus petite quantité. La Figure 61 montre l'image TEM d'une nanosphère de la fibre T-A d'interfrange 0,32nm. Des nanoparticules de distances d'interfrange de 0,34nm ont également été mesurées. Peu de nanoparticules ont été trouvées.

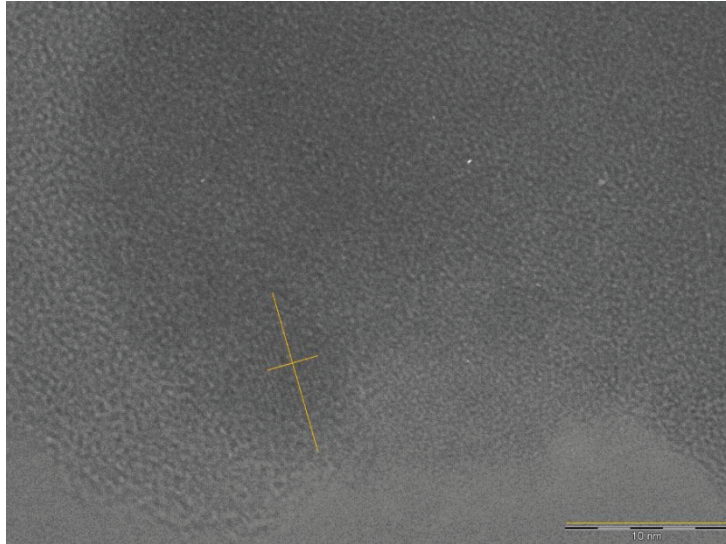


Figure 61 : Image TEM d'une nanosphère de la fibre T-A d'interfrange 0,317nm

Les distances d'interfrange calculées sont égales à 0,32nm et 0,34nm. La valeur 0,34nm est proche de celle d' $\text{Au}_2\text{O}_3$ , nous pouvons donc penser qu'il s'agit d'oxyde d'or. En revanche, la valeur 0,32nm n'a pas pu être identifiée. Aucune nanoparticule d'or métallique caractérisée par la valeur d'interfrange 0,24nm n'a pu être mise en évidence dans la fibre optique.

### c. Discussion

Selon [Xia (2001)], il existe deux formes d'oxyde d'or  $\text{AuO}$  et  $\text{Au}_2\text{O}_3$ . Ces formes sont obtenues par voie électrochimique. Xia trouve des indices optiques entre 1,7 et 3,3 pour ces milieux.

Les mesures TEM ont révélé que l'or pourrait être sous forme de nanoparticules  $\text{Au}_2\text{O}_3$  sphériques. [Miyazaki (2009)] a effectué des mesures d'absorption sur des nanoparticules d'or oxydées électrochimiquement en solution. Il a montré que le maximum de la position de la bande d'absorption de l'or se déplaçait vers les grandes longueurs d'onde lorsque des oxydes d'or  $\text{AuO}$  et  $\text{Au}_2\text{O}_3$  se forment autour des nanoparticules d'or. La présence d'oxydes d'or peut donc expliquer la position très élevée de la bande plasmon dans les capillaires et le décalage de la bande très probablement du changement local d'indice du milieu environnant des nanoparticules d'or.

### d. Conclusion

Les mesures d'absorption effectuées sur les capillaires dopés à l'or ont montré que les nanoparticules d'or sont effectivement bien présentes dans ces capillaires. En effet, la large bande SPR caractéristique des nanoparticules métalliques est clairement visible en absorption. La position de cette bande (à 570nm), légèrement supérieure à la position d'une bande SPR de nanoparticules d'or dans de la silice, peut s'expliquer soit par une distribution en forme soit par un indice local environnant supérieur à celui de la silice. La taille des nanoparticules observées en TEM est trop petite pour permettre un tel décalage. Néanmoins, des mesures d'absorption polarisée ont montré de très faibles différences en fonction de la polarisation de la lumière incidente. Ceci signifie soit que les nanoparticules sont quasiment sphériques, soit qu'elles sont allongées mais dans des directions aléatoires. En revanche, les mesures d'interfrange des images TEM ont montré qu'une couche d'oxyde d'or  $\text{Au}_2\text{O}_3$  a pu se former à la surface des nanoparticules d'or. L'environnement local des

nanoparticules a donc changé et ce changement local d'indice peut expliquer le décalage de la bande SPR à 570nm.

## IV. Conclusion

L'étude, dans ce chapitre, de l'ensemble des échantillons a permis d'obtenir de nombreux renseignements sur leurs propriétés structurales et notamment au sujet de la forme, la taille et même l'orientation des nanoparticules métalliques qu'ils contiennent.

Les mesures d'absorption polarisée sur les films de silice mésostructurés et dopés en nanoparticules d'argent nous ont renseigné sur la forme sphérique ou sphéroïdale de ces nanoparticules ainsi que sur leur orientation dans le deuxième cas. De plus, l'analyse des spectres d'absorption nous ont permis de déterminer un rapport d'aspect de 1,4. Des diamètres de 12nm et 28nm pour les nanosphères et les nanosphéroïdes respectivement ont pu être déterminés à partir des spectres de diffusion Raman basse fréquence. Des images TEM et des mesures DDA ont confirmé ces résultats.

Un travail équivalent a été appliqué sur les monolithes dopés en nanoparticules d'or. Tout d'abord, une étude en diffusion Raman a été effectuée en comparant les monolithes à un verre de silice et a prouvé que les monolithes n'avaient pas exactement la même structure que la silice amorphe. Ensuite, une étude par spectroscopie Brillouin a montré la faible densité de ces monolithes par rapport à une silice de préforme de fibre optique. L'étude d'un spectre de spectroscopie infrarouge a montré que cette faible densité ne pouvait pas être attribuée à la présence d'eau puisque le traitement thermique final semblait avoir éliminé la plupart des liaisons OH. Une étude par spectroscopie d'absorption a montré la présence de nanoparticules d'or dans le monolithe dopé puisqu'une intense bande plasmon apparait uniquement dans ce monolithe. Enfin, dans ce même monolithe, l'existence de deux bandes provenant de la vibration des nanoparticules d'or a été mise en évidence par diffusion Raman basse fréquence mais l'interprétation de ces deux bandes n'a pas été clairement établie. L'hypothèse d'une séparation des modes  $E_g$  et  $T_{2g}$  semble la plus probable. On peut noter de plus que les fréquences de ces deux bandes sont proches de la fréquence de vibration attendue pour des particules de taille semblable à celles introduites dans le monolithe.

L'étude par spectroscopie d'absorption des solutions diluées à partir de la solution Nano-H nous a permis de connaître l'évolution de l'absorption en fonction de la concentration en nanoparticules d'or. N'ayant pas obtenu de spectres montrant clairement une bande d'absorption due aux nanoparticules d'or dans les préformes, cette loi d'évolution nous a permis d'estimer une concentration limite maximale (0,059ppm vol) en nanoparticules d'or dans la préforme qui ne pourrait pas être détectable à cause du système de mesure. L'unique bande obtenue par absorption à l'aide de la méthode de cut-back sur la fibre optique dopée ne semble pas correspondre à une bande d'absorption de plasmon de surface.

Les capillaires et la fibre élaborés par voie sol-gel ont été étudiés par spectroscopie d'absorption et par TEM. Les spectres d'absorption des capillaires montrent clairement la présence de nanoparticules d'or. En revanche, la longueur d'onde de la bande plasmon est très élevée pour des nanoparticules sphériques incluses dans une matrice de silice. Des spectres d'absorption

polarisée ont donc été effectués mais aucune différence n'est apparue entre les spectres enregistrés sous différentes polarisations.

Des nanoparticules ont été observées en TEM dans les capillaires et les fibres. En revanche, les mesures des interférences des images semblent montrer qu'il ne s'agit pas de nanoparticules d'or mais plutôt d'oxyde d'or ( $\text{Au}_2\text{O}_3$ ). Une couche d'oxyde aurait pu se déposer autour des nanoparticules d'or lors de la formation du capillaire. Ceci expliquerait le décalage en longueur d'onde observé par spectroscopie d'absorption.

Afin de caractériser au mieux les échantillons contenant des nanoparticules métalliques, plusieurs techniques ont été utilisées. La spectroscopie d'absorption permet de détecter des nanoparticules métalliques caractérisables par la présence d'une bande plasmon ou d'une absorption interbande. Par contre, la caractérisation est délicate dans le cas de très faible quantité de nanoparticules (proche du seuil de détection). De plus, à l'aide d'un polariseur, il est possible d'effectuer des mesures d'absorption polarisée et de repérer la forme des nanoparticules.

A l'aide la spectroscopie de Raman basse fréquence, il est possible de calculer la taille des nanoparticules métalliques à partir de leur fréquence de vibration. Nous ne pouvons observer ces vibrations que sur des solides fortement concentrés en nanoparticules. De plus, pour établir proprement le calcul de la taille, il est nécessaire de connaître la forme précise de ces nanoparticules.

L'étude des images TEM permet également d'obtenir des informations sur les nanoparticules par l'estimation de leur taille et de leur forme. De plus, à l'aide des mesures d'interférences, il est possible de caractériser l'état d'oxydation de l'or à la surface des nanoparticules. Cependant, nous ne pouvons analyser qu'un nombre restreint d'images qui ne sont pas obligatoirement représentatives des nanoparticules existantes dans l'échantillon. Enfin, la réalisation d'image TEM sur des fibres optiques est très difficile.

# Chapitre 4 : Spectroscopie de diffusion Raman en présence de nanostructures métalliques

---

Ce chapitre sera consacré à l'étude de l'effet Raman exalté de surface (SERS) de matériaux amorphes. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, l'effet SERS d'une molécule provient soit de l'interaction électromagnétique entre la molécule et le plasmon de surface des nanoparticules soit de l'interaction chimique entre la molécule et le métal soit d'une combinaison des deux. Etudier l'effet SERS d'une matrice vitreuse constitue la première étape de ce travail. Pour cela, un film amorphe a été déposé sur un substrat SERS et analysé par spectroscopie Raman afin de mettre en évidence une exaltation de son signal de diffusion.

## I. Description du substrat SERS

Le substrat SERS choisi pour cette expérience est un substrat commercial, appelé Klarite®, élaboré pour l'exaltation du signal de diffusion Raman de molécules, principalement des molécules organiques. Il est composé de deux parties. Une partie dite « inactive » et une partie dite « active », sur laquelle la diffusion Raman des molécules déposées doit être exaltée. Alors que la partie inactive est composée d'une couche d'or lisse sur un substrat lisse de silicium, la partie active est composée d'une couche d'or nanostructurée sur un substrat de silicium microstructuré. Afin d'obtenir une caractérisation précise de la structure de la Klarite®, nous avons analysé sa surface par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Microscopie à Force Atomique (AFM).

La Figure 62 est une image MEB de la partie active de la Klarite® présentant la microstructure du silicium. Cette structure est un réseau de cuves en forme de pyramide inversée. La base de chacune de ces pyramides est un carré d'environ  $2\mu\text{m}$  de côté. La Figure 63 est une image AFM de la partie active de la Klarite®. Cette image montre d'une part qu'il existe des nanorugosités sur la couche d'or déposée dans les parois intérieures des cuves et d'autre part, que la surface d'or est lisse entre les cuves.

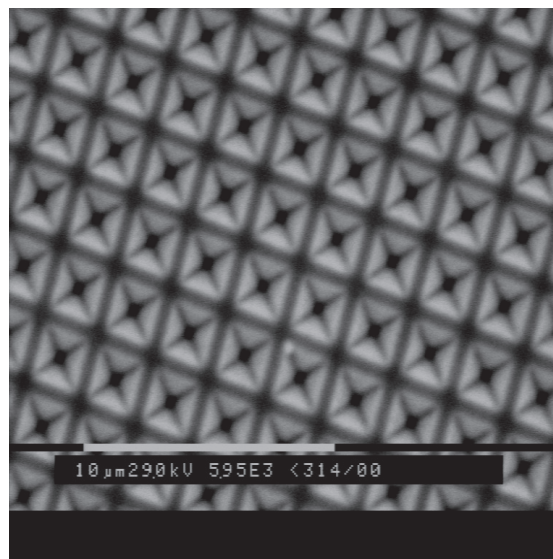


Figure 62 : Image MEB montrant la microstructure de la partie active de la Klarite® (l'échelle blanche représente  $10\mu\text{m}$ )

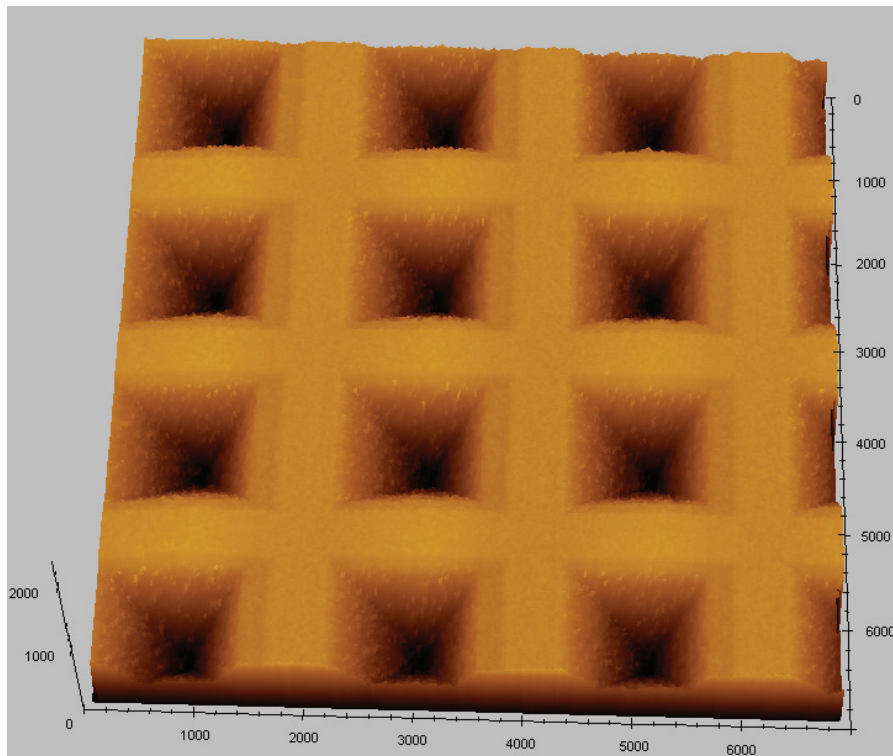


Figure 63 : Image AFM de dimension  $7 \times 7 \mu\text{m}^2$  de la partie active de la Klarite® (l'échelle est en nanomètres).

L'origine de l'exaltation dans ces cavités en forme de pyramide inversée est encore discutée. En effet, deux principales théories sont actuellement étudiées. L'effet SERS proviendrait soit d'un effet de « diffraction » lié à la forme des microstructures de silicium soit du plasmon de surface créé par les nanorugosités de la surface d'or [Vernon (2009)]. Il semble admis la forme des cavités des substrats de Klarite® favorise la création de zones de « hot spots », ce qui permet d'avoir une très bonne exaltation du signal de diffusion Raman de la molécule sur ces zones.

Perney et al ont étudié expérimentalement l'effet SERS de la Klarite® en fonction de l'angle d'incidence de la source laser sur l'échantillon [Perney (2006)]. Ils ont montré que la morphologie individuelle des cuves et non la périodicité contrôlait la fréquence de résonance [Perney (2007)]. Vernon et al. ont effectué des simulations sur la Klarite® avec le logiciel Comsol. Il a été démontré que l'amplification d'un champ électrique était directement liée à la structure 2D de la cuve et notamment au sommet de la pyramide. Sur la Figure 64, l'amplitude du champ électrique est représentée pour trois différents angles de la paroi intérieure. Le cas (c), pour un angle de  $90^\circ$  représente cette zone de hot spot où l'amplification peut-être maximale. L'amplitude du champ électrique dans les cas (a) et (b), respectivement pour des angles de  $40^\circ$  et  $70,5^\circ$ , apparait nettement moins intense ([Vernon (2009)]).



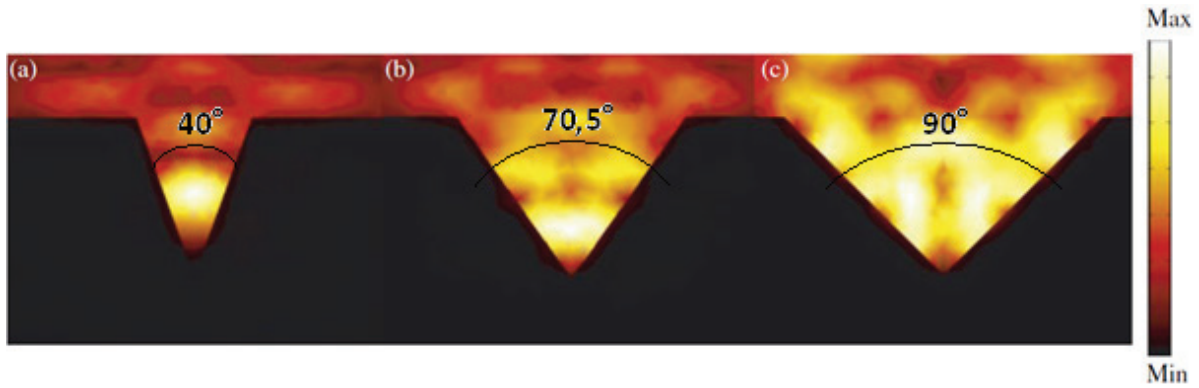


Figure 64 : Simulation de la variation d'amplitude du champ électrique en fonction de l'angle au sommet de la pyramide (schéma en coupe longitudinale) (a) 40°, (b) 70,5° et (c) 90° ( d'après [Vernon (2009)])

La longueur d'onde de la bande de résonance de plasmon de surface (SPR) des nanoparticules d'or sphériques est généralement proche de 530nm ; dans le cas du substrat de Klarite®, l'absorption est trop intense à cette longueur d'onde et par conséquent la lumière diffusée est très faible. C'est pourquoi l'effet SERS sur la Klarite® est optimal à 633nm et 780nm, longueurs d'onde d'utilisation de la Klarite® conseillées par le constructeur car éloignées du maximum de la bande SPR de la nanostructure.

## II. SERS de TiO<sub>2</sub> amorphe

### A. Dépôt d'une couche de TiO<sub>2</sub>

#### 1. Optimisation de la structure du film : choix de la température de recuit

Les premières expériences ont été réalisées sur une matrice amorphe de TiO<sub>2</sub> [Nardou (2011) A]. TiO<sub>2</sub> a été choisi pour ces études préliminaires puisque sa température de cristallisation est basse, ce qui permet de d'effectuer des recuits sans endommager le substrat. De plus, les bandes de diffusion Raman du TiO<sub>2</sub> sont intenses et facilement identifiables.

Dans un premier temps, TiO<sub>2</sub> a été déposé par « dip-coating » sur une lame de microscope en pyrex dans le but d'identifier sa structure par diffusion Raman. L'épaisseur estimée de la couche déposée est 60nm. Plusieurs températures de recuit ont été testées, afin de s'assurer de l'obtention de TiO<sub>2</sub> sous forme amorphe.

La Figure 65 décrit l'intensité de diffusion Raman en fonction du déplacement Raman d'une lame de microscope sans TiO<sub>2</sub> (carrés) et avec un film de TiO<sub>2</sub> traité thermiquement pendant 30 minutes à 200°C (cercles) et 400°C (triangles) pour une excitation à 532nm. Après recuit à 400°C, quatre principaux pics apparaissent à 144cm<sup>-1</sup>, 399cm<sup>-1</sup>, 516cm<sup>-1</sup> et 639cm<sup>-1</sup>. Les pics à 399cm<sup>-1</sup> et 516cm<sup>-1</sup> sont moins intenses. Après un recuit à 200°C, deux larges bandes à 128cm<sup>-1</sup> et 450cm<sup>-1</sup> et un épaulement à 605cm<sup>-1</sup> sont clairement visibles. Le spectre Raman du verre seul montre uniquement une large bande vers 450cm<sup>-1</sup> et la montée basse fréquence correspondant au pic de « boson ».

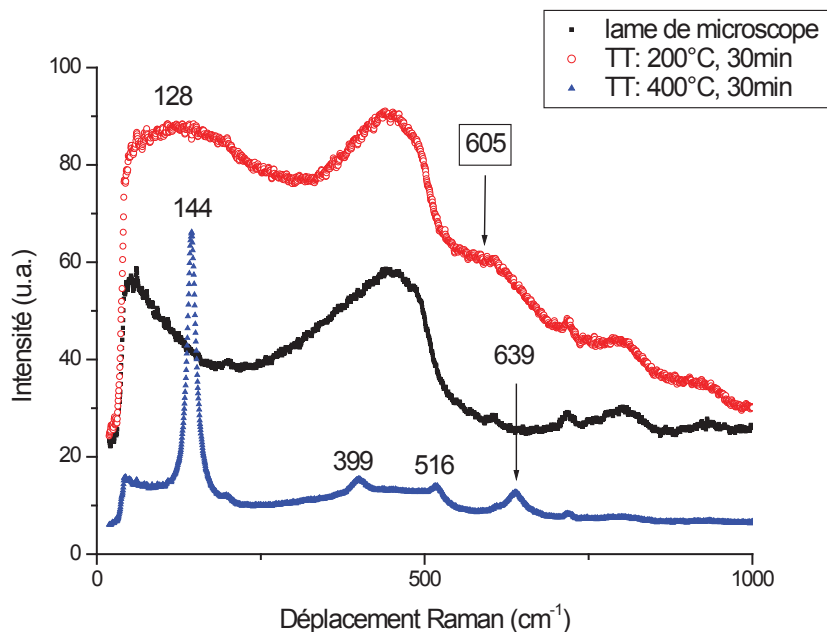


Figure 65 : Spectres de diffusion Raman d'une lame de verre sans dépôt (carrés), avec un dépôt de  $\text{TiO}_2$  traité thermiquement pendant 30min à  $200^\circ\text{C}$  (cercles rouges) et  $400^\circ\text{C}$  (triangles bleus) pour une excitation à  $532\text{nm}$  – TT= Traitement thermique

Trois des quatre pics du spectre de diffusion Raman du film  $\text{TiO}_2$  recuit à  $400^\circ\text{C}$ , à  $144\text{cm}^{-1}$ ,  $399\text{cm}^{-1}$  and  $639\text{cm}^{-1}$ , correspondent respectivement aux modes  $E_g (v_6)$ ,  $B_{1g} (v_4)$  et  $E_g (v_1)$  du  $\text{TiO}_2$  anatase. Le pic à  $516\text{cm}^{-1}$  peut être attribué au doublet formé par les modes  $B_{1g} (v_2)$  and  $A_{1g} (v_3)$  du  $\text{TiO}_2$  anatase [Ohsaka (1978)]. Dans le cas du film de  $\text{TiO}_2$  recuit à  $200^\circ\text{C}$ , le spectre présente deux larges bandes et un épaulement caractéristique d'un matériau amorphe. La bande à  $128\text{cm}^{-1}$  et l'épaulement à  $605\text{cm}^{-1}$  sont proches de deux pics du  $\text{TiO}_2$  anatase à  $144\text{cm}^{-1}$  et  $639\text{cm}^{-1}$ . La large bande à  $450\text{cm}^{-1}$  attribuée au substrat de verre peut masquer les deux bandes amorphes correspondant aux pics de  $\text{TiO}_2$  anatase à  $399\text{cm}^{-1}$  et  $516\text{cm}^{-1}$ . Le film de  $\text{TiO}_2$  est donc cristallin dans le cas de l'échantillon recuit à  $400^\circ\text{C}$  et amorphe pour celui recuit à  $200^\circ\text{C}$ . L'objectif de cette étude étant l'exaltation du spectre Raman du matériau amorphe, le dépôt sur la Klarite® sera recuit à  $200^\circ\text{C}$ . De plus, cette température a moins de risque d'endommager le substrat.

La Figure 66 correspond aux images AFM de la partie active de la Klarite® recouverte d'un film amorphe de  $\text{TiO}_2$ . L'image (a) révèle des craquelures en forme de "croissant" dans la couche de  $\text{TiO}_2$  situées au-dessus de chaque cuve pyramidale de la partie active. Ces « croissants » ne sont pas orientés dans la même direction. Bockmeyer et Löbmann [Bockmeyer (2007)] ont déjà observé des craquelures dans des films de  $\text{TiO}_2$  préparés par voie sol-gel. Ces craquelures proviendraient de défauts créés lors du traitement thermique à cause de la composition des solvants et de l'humidité dans l'air. Dans notre cas, la principale cause semble être les cavités du substrat. L'image (b) indique que le film de  $\text{TiO}_2$  remplit les cuves et tapisse leurs parois intérieures. Nous avons donc obtenu un film qui est au contact direct avec les nanostructures métalliques, ce qui est très important pour obtenir de l'effet SERS.

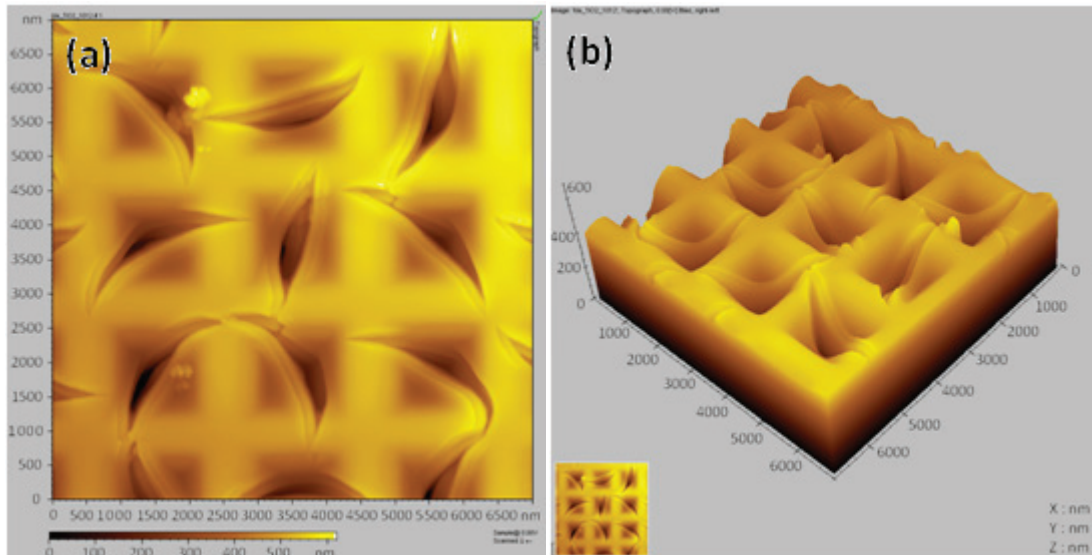


Figure 66 : Images AFM de dimension  $7 \times 7 \mu\text{m}^2$  de la partie active de la Klarite® recouverte d'un film de  $\text{TiO}_2$ . L'image (a) représente une vue de dessus et l'image (b) une vue en 3D (les échelles sont en nanomètres)

## 2. Excitation à 780nm

La Figure 67 montre l'intensité de diffusion Raman du film de  $\text{TiO}_2$  déposé sur les parties active et inactive de la Klarite® pour une excitation à 780nm. Les mesures dans les parties active et inactive ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales (objectif X20, puissance 10mW, temps de mesure 10s). L'analyse de la partie active montre l'existence d'un pic principal 100 fois supérieur à celui de la partie inactive. Son maximum se situe à  $678\text{cm}^{-1}$ . Dans la partie inactive un très faible signal à  $604\text{cm}^{-1}$  est observé. On peut noter la présence d'un fond continu sur le spectre de la partie active. Il décroît à partir de la raie d'excitation lorsqu'on se déplace vers les grands nombres d'onde.

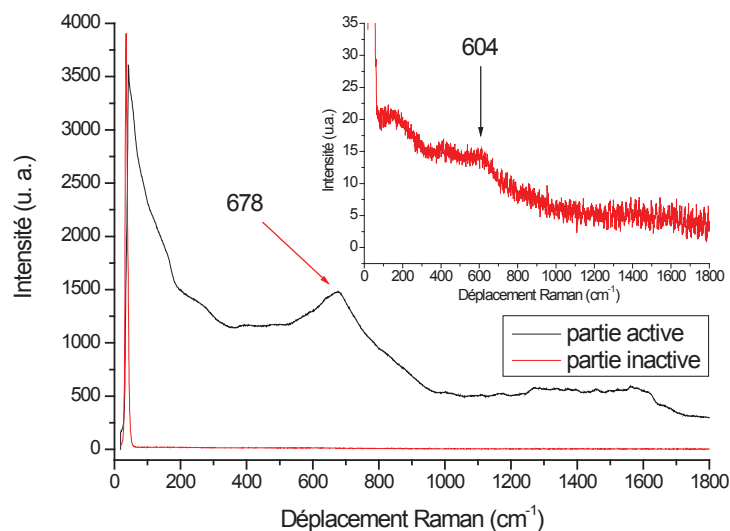


Figure 67 : Spectre de diffusion Raman des parties active (courbe noire) et inactive (courbe rouge) de la Klarite® recouverte d'une couche amorphe de  $\text{TiO}_2$  pour une excitation à 780nm. La figure en haut à droite montre un zoom de la partie inactive.

### 3. Excitation à 633nm

La Figure 68 présente l'intensité de diffusion Raman du film de  $\text{TiO}_2$  déposé sur les parties active et inactive de la Klarite® pour une excitation à 633nm. Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales (objectif X20, puissance 3mW, temps de mesure 6s) dans les parties active et inactive. La partie active présente un pic principal 100 fois supérieur à celui de la partie inactive. Son maximum se situe à  $688\text{cm}^{-1}$ . On retrouve sur la partie inactive un faible signal à  $604\text{cm}^{-1}$ . Comme dans le cas de l'excitation à 780nm, on remarque la présence d'un fort signal de fond continu sur le spectre de la partie active. Ce signal augmente jusqu'à  $688\text{cm}^{-1}$  (équivalent à 662nm) puis diminue avec la longueur d'onde.

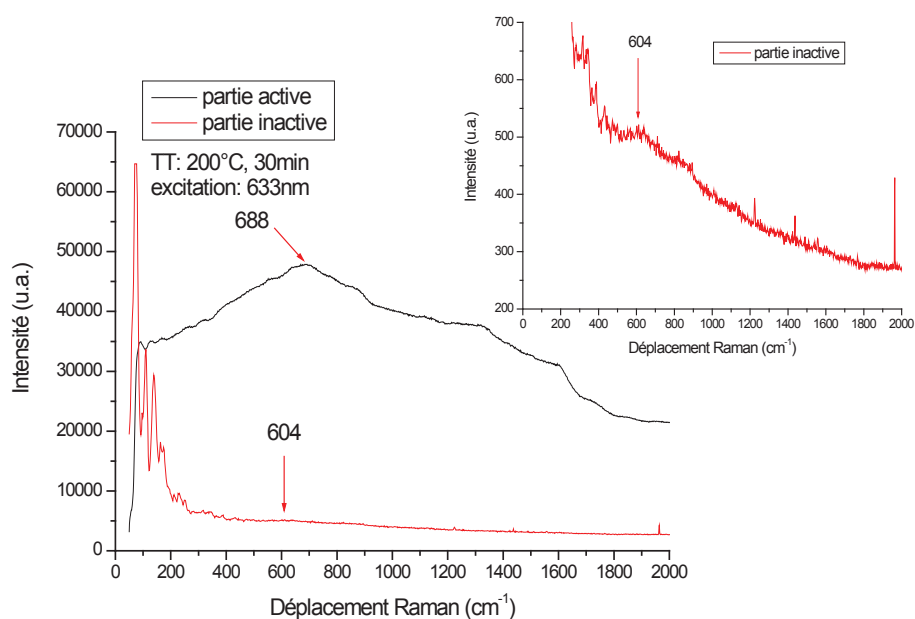


Figure 68 : Spectre de diffusion Raman des parties active (courbe noire) et inactive (courbe rouge) de la Klarite® recouverte d'une couche amorphe de  $\text{TiO}_2$  pour une excitation à 633nm. La figure en haut à droite montre un zoom de la partie inactive.

### 4. Discussion

Un signal en fond continu est observé sur les spectres Raman de la partie active à 633nm et à 780nm. Un tel signal (appelé « background ») accompagne généralement le SERS. La provenance de ce phénomène n'est pas encore très bien déterminée, mais est attribuée soit à une diffusion inélastique induite par la rugosité de surface ([Otto (1980) A] et [Otto (1980) B]) soit à une luminescence des nanoparticules d'or ([Heritage (1979)]). Actuellement, parmi les nombreuses théories existantes pour expliquer ce phénomène, deux sont particulièrement retenues : les modèles GBL (Gersten, Birke, Lombardie) [Gersten (1979)] et BCCLT (Burstein, Chen, Chen, Lundquist, Tossatti) [Burstein (1979)]. La Figure 69 montre les schémas des niveaux d'énergie selon les modèles GBL (a), où le couplage entre le métal et la molécule élargit les niveaux des orbitales moléculaires non occupés et rend possible la transition électronique dans la molécule, et BCCLT (b) où la transition électronique dans le métal est rendue permise par le couplage électronique entre les niveaux de la molécule avec ceux du métal. Les niveaux LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et HOMO

(Highest Occupied Molecular Orbital) représentant respectivement les niveaux le plus bas inoccupé et le niveau le plus haut occupé de la molécule. Dans ces configurations, le background (bkgd) serait donc soit une luminescence de la molécule (a) soit une luminescence du métal (b).

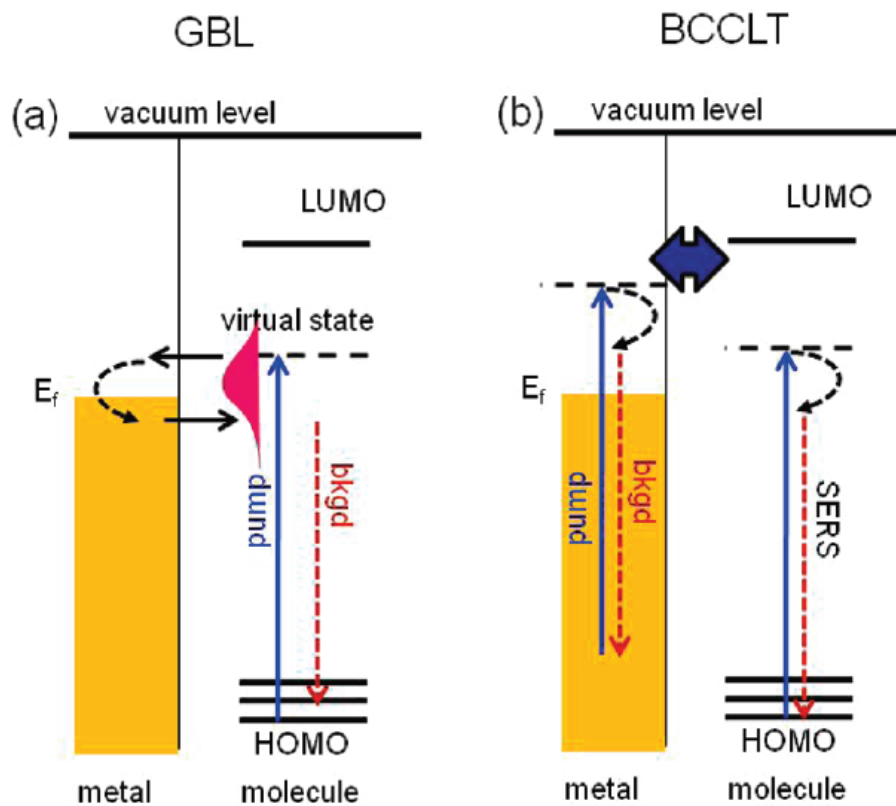


Figure 69 : Interprétation du phénomène de « background » selon les modèles GBL (a) et BCCLT (b) [Mahajan (2010)]

Les résultats de diffusion Raman (Figure 67 et Figure 68) démontrent clairement les différences entre les spectres du film amorphe de  $\text{TiO}_2$  de 60nm d'épaisseur déposé sur les parties active et inactive de la Klarite®. Le signal Raman de la partie active est exalté d'un facteur 100 pour une excitation à 780nm et à 633nm par rapport à celui de la partie inactive (si l'on considère que la bande à  $604\text{cm}^{-1}$ , caractéristique du  $\text{TiO}_2$  amorphe sur le spectre de la partie inactive, a la même origine que la bande exaltée). Cette estimation a été effectuée en retirant le « background » du signal mesuré. Les facteurs d'exaltation ont été calculés à partir du rapport des aires des bandes Raman du  $\text{TiO}_2$  des parties active et inactive.

Cette bande à  $604\text{cm}^{-1}$  est décalée vers les grandes longueurs d'onde d'environ  $70\text{cm}^{-1}$  dans le cas d'une excitation à 780nm et d'environ  $80\text{cm}^{-1}$  dans le cas d'une excitation à 633nm pour le signal exalté par rapport au signal Raman normal. Rappelons tout d'abord que les règles de sélection SERS sont différentes des règles de diffusion Raman à cause des effets de surface [Moskovit (1982)]. D'autre part, la composante chimique provoque un plus faible effet SERS que la composante électromagnétique mais elle peut conduire à un déplacement de la fréquence des vibrations Raman moléculaires ([Fleger (2009)], [Arenas (2000)]). L'effet chimique pourrait donc être responsable du décalage que nous observons sur la position la bande SERS du  $\text{TiO}_2$  par rapport à sa bande Raman ( $604\text{cm}^{-1}$ ) et cela d'autant plus qu'il existe une forte affinité entre le  $\text{TiO}_2$  et l'or ([Zhang (2008)]).

Leung et Al [Leung (2005)] ont montré qu'il était possible d'améliorer le signal Raman du pentacène en présence d'une couche d'or lisse en dessous. Selon les auteurs, la surface d'or agirait en tant que miroir et permettrait la réflexion de l'excitation laser et du signal Raman. Dans notre cas, la contribution de cette réflexion sur le signal de diffusion Raman de la couche de  $\text{TiO}_2$  déposée sur le substrat de Klarite® devrait être assez faible puisque nous travaillons sur une surface d'or rugueuse fortement diffusante. Ce phénomène ne devrait pas être à l'origine de l'exaltation observée.

## 5. Conclusion

Nos expériences nous ont permis de mettre en évidence un effet SERS avec une exaltation de deux ordres de grandeurs ( $\times 100$ ) d'un film de  $\text{TiO}_2$  amorphe de 60nm d'épaisseur déposé sur un substrat d'or nanostructuré. Des expériences visant à exalter le signal de diffusion Raman d'une couche d'un polymère sur laquelle étaient déposées des nanoparticules d'argent par dip-coating avaient déjà été effectuées [Garcia-Macedo (2004)]. L'exaltation du signal Raman de films minces de  $\text{TiO}_2$  par des nanoparticules d'argent a également été étudiée [Sun (2007)] mais à notre connaissance, c'est le premier résultat traitant de l'influence de nanoparticules d'or sur la réponse en diffusion Raman de  $\text{TiO}_2$  amorphe.

### B. Dépôt de plusieurs couches de $\text{TiO}_2$

Afin de déterminer la portée de l'effet SERS, des couches superposées de  $\text{TiO}_2$  ont été déposées successivement sur un substrat de Klarite® en utilisant les mêmes conditions expérimentales que précédemment [Nardou (2011) B]. Trois dépôts successifs de  $\text{TiO}_2$  élaborés à partir du même sol et d'une épaisseur proche de 60nm chacun ont été effectués sur la Klarite®.

Le signal de diffusion Raman du  $\text{TiO}_2$  a été mesuré après le dépôt de chaque couche. La Figure 70 montre l'intensité de diffusion Raman des parties actives et inactives de la Klarite® recouvertes d'une, de deux et de trois couches de  $\text{TiO}_2$  amorphes pour une excitation à 780nm et enregistré dans les mêmes conditions expérimentales. Pour chaque dépôt, l'intensité de diffusion Raman de la couche de  $\text{TiO}_2$  amorphe déposée sur la partie inactive est très faible par rapport à celle de la partie active. Cependant on peut noter que le signal de la partie active diminue légèrement avec l'ajout de couches successives de  $\text{TiO}_2$  sur la klarite®.

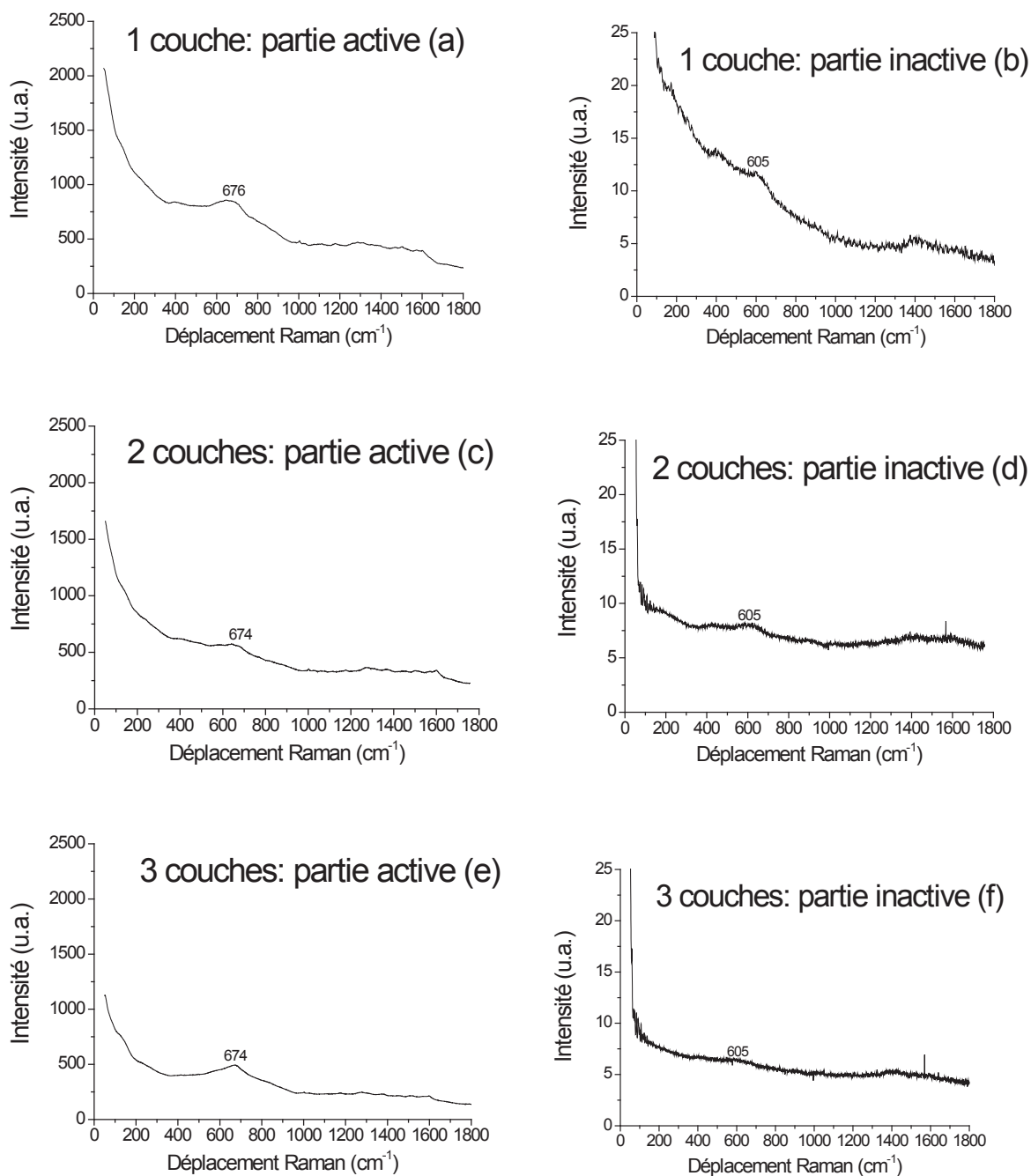


Figure 70 : Spectres de diffusion Raman des parties active et inactive de la Klarite® recouvertes d'une (a et b), de deux (c et d) et de trois (e et f) couches amorphes de TiO<sub>2</sub> pour une excitation à 780nm.

Le signal de diffusion Raman de la zone active (bande caractéristique de TiO<sub>2</sub> à 605cm<sup>-1</sup> dans la zone inactive) est exalté d'un facteur 100 pour chacune des trois couches de 60nm.

En l'absence d'effet SERS, l'intensité du signal Raman est proportionnelle à l'épaisseur du matériau analysé. Dans les conditions de l'expérience (objectif X20), une zone de 6-7µm de diamètre est analysée sur une profondeur d'environ 30µm. Par conséquent le signal Raman mesuré devrait être trois fois plus intense lorsque trois couches sont déposées. Ce même résultat serait attendu également si l'effet SERS avait une portée supérieure ou égale à la distance de 180nm correspondant à l'épaisseur totale des trois couches déposées. Le fait que le signal n'augmente pas lors du dépôt de

la seconde et de la troisième couche montre qu'au contraire l'effet SERS a une portée inférieure au 60nm de la première couche (Figure 70).

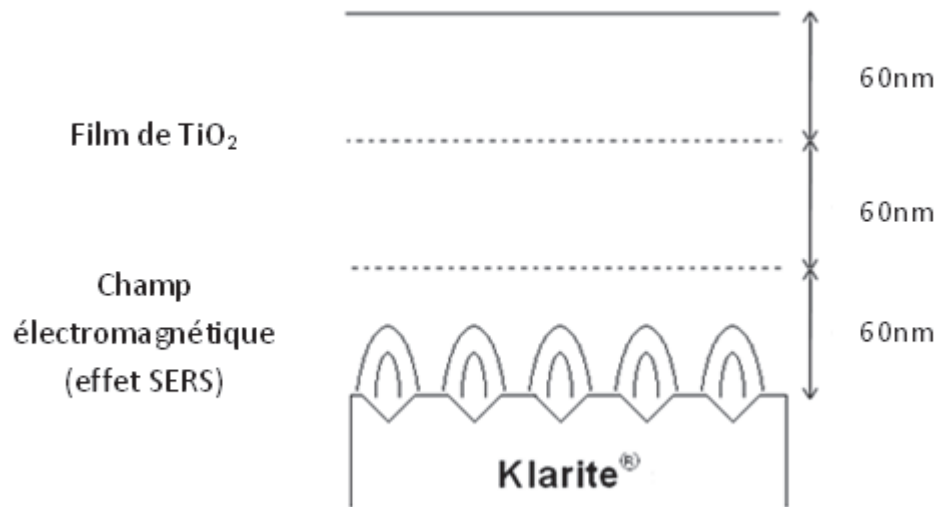


Figure 71 : Représentation schématique de l'interaction SERS pour des films minces de TiO<sub>2</sub> (60nm, 120nm et 180nm) déposé sur Klarite®

L'intensité de diffusion Raman du TiO<sub>2</sub> à chaque ajout de couche est approximativement égale aux incertitudes expérimentales près. En effet, certains paramètres comme la focalisation ou la propreté de surface de l'échantillon peuvent varier d'une expérience à l'autre. Il est également probable que cette différence soit due aux pertes d'énergie provoquées par l'interface des différentes couches non exaltées.

L'ensemble de ces résultats a démontré l'existence de l'effet SERS d'un film sol-gel de TiO<sub>2</sub> déposé sur un film d'or nanostructuré avec un facteur d'amplification d'environ 10<sup>2</sup> à 780nm et à 633nm. La portée de cet effet SERS, inférieure à 60nm a été estimée par la mesure des intensités de diffusion Raman après dépôt successif d'un film de TiO<sub>2</sub> sur les nanostructures d'or.

### III. SERS de SiO<sub>2</sub> amorphe

Nous avons réussi à exalter le signal Raman du TiO<sub>2</sub> amorphe à l'aide d'une surface d'or rugueuse. La silice est le matériau constitutif des fibres optiques et un résultat similaire sur la silice est l'objectif recherché. Nous avons rencontré deux difficultés majeures :

- La température de recuit nécessaire pour obtenir de la silice amorphe densifiée à partir d'un sol-gel (vers 1000°C) est nettement supérieure à celle du TiO<sub>2</sub>. Une si haute température dépasse largement la gamme de température d'utilisation de la Klarite® conseillée par le fabricant, qui recommande de ne pas dépasser 80°C.
- La section efficace Raman de la silice est très faible par rapport à celle de TiO<sub>2</sub>. Il est très difficile de mettre en évidence la réponse Raman de la silice en couche mince.



Contrairement au  $\text{TiO}_2$ , la silice présente peu d'interactions avec l'or [Yang (2003)]. Les spectres de diffusion Raman des matrices de silice des échantillons modèles caractérisés dans le chapitre 3 ont été étudiés. Une comparaison a été effectuée entre la diffusion Raman des matrices seules et des matrices identiques contenant des nanoparticules métalliques. La présence des nanoparticules métalliques n'a permis d'observer aucune exaltation de signal de diffusion Raman de ces matrices de silice. Une autre configuration d'échantillons modèles a été envisagée et l'étude de l'exaltation du signal de diffusion Raman de la silice en couche mince déposée sur de l'or nanostructuré est actuellement en cours au laboratoire.

## IV. Conclusion

Le substrat de Klarite® comporte une structure particulière élaborée dans le but d'obtenir de l'effet SERS. Il est composé d'une partie inactive, un support de silicium plat recouvert d'une couche d'or plate et d'une partie active, un support de silicium comportant des cavités micrométriques régulières recouvert d'une couche d'or de rugosité nanométrique sur les parois internes de ces cavités. Nous avons déposé par « dip coating » une couche mince (60nm) de  $\text{TiO}_2$  élaborée par sol-gel et recuite de manière à obtenir du  $\text{TiO}_2$  sous forme amorphe. Les spectres de diffusion Raman de  $\text{TiO}_2$  relatifs aux parties active et inactive ont ainsi pu être comparés sous les excitations laser à 633nm et à 780nm. Une exaltation d'un facteur 100 a été déterminée à ces deux longueurs d'onde d'excitation.

Il s'agit de la première exaltation du signal de diffusion Raman de  $\text{TiO}_2$  amorphe par des nanoparticules d'or.

Afin de déterminer la portée de l'effet SERS, nous avons déposé plusieurs couches de 60nm de  $\text{TiO}_2$  sur le substrat de Klarite® et analysé les spectres Raman entre chaque dépôt de couche. L'analyse de ces spectres a révélé que l'intensité du signal n'était pas plus élevée pour les couches de 120 ou 180nm. Ceci signifie que la portée de l'exaltation SERS obtenue sur ce dépôt est inférieure ou égale à l'épaisseur de la première couche soit 60nm.

Des expériences similaires ont été envisagées avec une matrice amorphe de  $\text{SiO}_2$ , le constituant des fibres optiques, mais les conditions expérimentales et notamment la température élevée nécessaire à l'obtention de la silice amorphe par la méthode sol-gel n'ont pas permis de mettre en œuvre cette expérience. De plus, la faible section efficace de diffusion Raman de la silice ne favorise pas l'observation de cette exaltation. Notons également qu'aucun effet n'a pu être mis en évidence dans les autres échantillons modèles caractérisés dans le chapitre 3.

Actuellement, l'exaltation d'une couche de silice élaborée par pulvérisation cathodique et déposée sur une surface métallique rugueuse est en cours d'étude au laboratoire. Les spectres de diffusion Raman présentent plusieurs bandes non attribuables à la réponse du substrat et qui pourraient donc être caractéristiques de la couche de silice. Ce résultat préliminaire reste cependant difficile à reproduire. L'obtention de l'exaltation du signal de diffusion Raman de la silice, dans laquelle sont incluses des nanoparticules d'or est l'étape à franchir afin de pouvoir ensuite l'appliquer à la fibre optique.

# Conclusion

---

Ce travail est consacré à l'étude du phénomène d'exaltation du signal de diffusion Raman par le mécanisme de diffusion exaltée de surface (Surface-Enhanced Raman Scattering - SERS) au voisinage de nanostructures métalliques. Les fréquences des bandes plasmon des nanoparticules de l'or se situant vers 530nm, notre étude a été effectuée dans le domaine du visible. L'objectif est d'appliquer les résultats obtenus aux fibres optiques pour de futures applications dans l'infrarouge puisqu'en télécommunication, les fibres optiques sont parcourues par des signaux lumineux infrarouges (à 1,55 $\mu$ m). Différents types d'échantillons modèles ont été réalisés afin d'étudier ce phénomène d'exaltation de surface de la matrice vitreuse.

L'étude d'échantillons contenant des nanoparticules métalliques a nécessité de nombreuses techniques expérimentales pour caractériser les nanoparticules métalliques de nos échantillons élaborés par différentes voies. La présence de nanoparticules métalliques au sein d'un échantillon peut être repérée par spectroscopie d'absorption avec l'apparition d'une bande plasmon caractéristique. Cependant, la présence de nanoparticules d'or dans les préformes élaborées par Draka n'a pas pu être mise en évidence. Ceci signifie soit qu'il n'y a pas de nanoparticules d'or dans ces échantillons soit que leur concentration est trop faible pour être repérée. A l'aide de nanoparticules d'or en suspensions de différentes concentrations, nous avons pu estimer la concentration limite minimale détectable par notre spectromètre (0,059ppm volumique). En revanche, cette méthode a permis de détecter la présence de nanoparticules métalliques dans d'autres échantillons. Nous avons notamment pu caractériser les nanoparticules d'or dans les capillaires formées au Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM). Contrairement aux chercheurs de Draka qui tentent d'incorporer des nanoparticules d'or à l'intérieur de préformes élaborées par MCVD, l'équipe du PhLAM a formé des nanoparticules in situ dans une fibre élaborée par voie sol-gel. Afin d'analyser les fibres optiques, une méthode de cut-back a été mise en place au laboratoire. Aucune bande attribuable aux nanoparticules d'or n'a pu être détectée dans les fibres optiques élaborées par Draka. L'étude de la forme des nanoparticules a été largement étudiée par absorption polarisée. De même, la taille des nanoparticules a été déterminée à l'aide de la diffusion Raman basse fréquence. En effet, la mesure de la fréquence à laquelle vibre une nanoparticule soumise à une excitation est liée à sa taille. Les spectroscopies Raman, Brillouin et infrarouge ont été utilisées pour déterminer les caractéristiques de la matrice de ces échantillons constituant l'environnement des nanoparticules métalliques. Les images TEM ont complété cette étude en apportant des informations complémentaires sur la taille et la forme des nanoparticules mais également sur leur environnement par la mesure des interférences présents sur ces images.

Les échantillons modèles, que nous avons étudiés, constitués de nanoparticules d'or incluses dans de la silice amorphe n'ont révélé aucune exaltation du signal de diffusion Raman de la matrice. Nous avons donc été amené à travailler sur un substrat SERS (Klarite<sup>®</sup>), contenant des nanostructures d'or, conçu à l'origine pour obtenir une exaltation du signal de diffusion Raman d'une molécule déposée dessus. Un sol de TiO<sub>2</sub> a été élaboré par voie sol-gel puis déposé par « dip-coating » sur les parties active et inactive de la Klarite<sup>®</sup> pour former une couche mince (60nm) de TiO<sub>2</sub> amorphe. L'analyse des spectres de diffusion Raman du TiO<sub>2</sub> des parties active et inactive a permis de repérer une exaltation d'un facteur 10<sup>2</sup> d'une bande de diffusion Raman du TiO<sub>2</sub> amorphe (bande à 604cm<sup>-1</sup>) aux longueurs d'onde d'excitation égales à 633nm et à 780nm. C'est la première fois que le signal de diffusion Raman d'une matrice de TiO<sub>2</sub> amorphe est exalté par interaction avec de nanoparticules d'or.

Afin de déterminer la portée de cette exaltation, plusieurs couches de 60nm de  $\text{TiO}_2$  amorphe ont été déposées sur un substrat de Klarite®. L'échantillon a été analysé par spectroscopie Raman après ajout de chaque couche. Le même facteur d'exaltation a été détecté pour chaque spectre. Ceci signifie que la portée de l'exaltation SERS obtenue est inférieure ou égale à l'épaisseur de la première couche, soit 60nm. Les fibres optiques sont composées principalement de silice amorphe, des expériences similaires ont donc été envisagées en déposant une couche de silice amorphe par voie sol-gel sur un substrat de Klarite®. La température élevée nécessaire à l'obtention de la silice amorphe n'a pas permis de mettre en œuvre cette expérience.

Actuellement, l'exaltation d'une couche de silice amorphe déposée élaborée par pulvérisation cathodique et sur une surface métallique rugueuse est en cours d'étude au laboratoire. De telles expériences seront envisagées sur des fibres optiques lorsque les problèmes liés à l'inclusion de nanoparticules métalliques dans les fibres seront résolus. Des nanoparticules ont déjà été introduites à l'intérieure de fibres optiques au PhLAM par d'autres méthodes que la méthode d'imprégnation et clairement identifiée par les technique d'analyse.



# Bibliographie

---

**[Adichtchev (2009)]** : S. Adichtchev, S. Sirotkin, G. Bachelier, L. Saviot, S. Etienne, B. Stephanidis, E. Duval, A. Mermet, Phys. Rev. B, 79 (2009), 201402.

**[Albrecht (1977)]** : M.G.G Albrecht, J.A. Creighton, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977), 5215.

**[Aranas (200)]**: J.F. Aranas, M.S. Woolley, I.L. Tocon, J.C. Otero, J.I. Marcos, J. Chem. Phys., 112 (2000), 7669.

**[Bahtat (1996)]** A. Bahtat, M. Bouazaoui, M. Bahtat, C. Garapon, B. Jacquier and J. Mugnier, J. of Non-Cryst. Solids, 202 (1996), 16–22.

**[Berthier (1988)]** S. Berthier., Ann. Phy. Fr., 13 (1988), 503-595.

**[Biglioni (2000)]** : T.P. Biglioni, J. Phys. Chem. B, 104 (2000), 6983-6986.

**[Bigot (2011)]**: L. Bigot, H. El Hamzaoui, A. Le Rouge, G. Bouwmans, F. Chassagneux, B. Capoen, M. Bouazaoui, Optics Express, Vol. 19, Issue 20 (2011), 19061-19066

**[Bloembergen (1963)]**: N. Bloembergen, Proc IEEE, 51(1963), 124.

**[Bockmeyer (2007)]** : M. Bockmeyer, P. Löbmann, Thin Solid Films 515 (2007) 5212-5219.

**[Bohren (1998)]**: C.F. Bohren et D.R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley-VCH (2004).

**[Bois (2009)]** : L. Bois, F. Chassagneux, S. Parola, F. Bessueille, Y. Battie, N. Destouches, A. Boukenter, N. Moncoffre, N. Toulhoat, Journal of Solid State Chemistry, 182(7) (2009), 1700-1707.

**[Burstein (1979)]** : E. Burstein, Y. J. Chen, C. Y. Chen, S. Lundquist, E. Tossatti, Solid State Commun., 29 (1979), 567.

**[Céreyon (2008)]** : A. Céreyon, Amplification Raman et Nanostructures, thèse, Université Claude Bernard Lyon1 (2008).

**[Chaney (2006)]** : S.B. Chaney, Z.Y. Zhang, Y.P. Zhao, Applied Physics Letters, 89 (2006), 053117.

**[Christensen (1971)]**: N. E. Christensen and B. O. Seraphin, Phys. Rev. B, 4 (1971), 3321.

**[Daniel (2004)]** : M.-C. Daniel, Chem. Rev., 104 (2004), 293-346.

**[De Boni (2008)]** : L. De Boni, E. Leigh Wood, C. Toro, F.E. Hernandez, Plasmonics, 3 (2008), 171–176.

**[Desurvire (2006)]**: E. B. Desurvire, J. of Lightwave technology, 24, 12 (2006), 4697-4710.

**[Draine (1994)]**: Draine et Flatau, Optical Society of America A, 11, 4 (1994), 1491-1499.

**[Drude (1900)]**: P. Drude, Annalen der Physik 306, 3 (1900), 566.

**[Drude (1900)]**: P. Drude, Annalen der Physik 308, 11 (1900), 369.

**[Duval(1992)]**: E. Duval. Phys. Rev. B 46 (1992), 5795.

- [El Hamzaoui (2010)]** : H. El Hamzaoui, L. Courtheoux, V. Nguyen, E. Berrier, A. Favre, L. Bigot, M. Bouazaoui, B. Capoen, *Mat. Chem. Phys.* vol. 121 (2010), 83-88.
- [Eringen (1975)]**: A.A. Eringen, E.S. Suhubi, *Elastodynamics*, vol. II, Academic, New York (1975).
- [Etchegoin (2002)]**: P. Etchegoin, *Chem. Phys. Lett.*, 366 (2002), 115-121.
- [Fleger (2009)]**: Y. Fleger, Y. Mastai, M. Rosenbluh, D.H. Dressler, *J. Raman Spectrosc.*, 40 (2009), 1572-1577.
- [Fleischmann (1974)]**: M. Fleischmann, P.J. Hendra and A.J. McQuillan, *Chemical Physics Letters*, 26 (1974), 2, 163-166.
- [Garcia-Macedo (2004)]**: J. A. García-Macedo, G. Valverde, J. Lockard and J. I. Zink, *Proc. of SPIE*, 5361 (2004), 117–124.
- [Gersten (1979)]**: J.I. Gersten, R.L. Birke, J.R. Lombardie, *Phys. rev. Lett.* (1979), 43, 147.
- [Gonzalez (2008)]**: A. L. Gonzalez, J.A. Reyes-Esqueda, C. Noguez, *J. Chem. Phys. C*, 112 (2008), 19, 7356-7362.
- [Heritage (1979)]**: Heritage, J .P., Bergmann J.G., Pinczuk A., Worlock J.M., *Chem. Phys. Lett.*,( 1979), 67, 229.
- [Hossain (2009)]**: M. K. Hossain, Y. Ozaki, *Current Science*, 97, n°2 (2009), 25.
- [Jackson (2001)]**: J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*, troisième édition, Dunod, New York (2001).
- [Jensen (1999)]**: T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, G.C Schatz, *Journal of cluster Science*, vol. 10 No 2 (1999), 295-317.
- [Jepsen (1981)]** : O. Jepsen, D. Glötzel and A.R. Mackintosh, *Physical Review B*, 23 (1981), 2684.
- [Jeanmaire (1977)]**: D.L. Jeanmaire, R.P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.*, 84 (1977), 1.
- [Ju (2006)]**: S. Ju, V.L. Nguyen, P. R. Watekar, B.H. Kim, C. Jeong, S. Boo, C.L. Kim, W.-T. Han, *J. of Nanosc. Nanotechnol.* 6 (2006), 3555–3558.
- [Kirkland (1990)]**: A. I. Kirkland, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* (1990) 247-304.
- [Kittel (1972)]**: C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod Université (1972).
- [Kneipp (2007)]**: K. Kneipp, *American Institute of Physics, Physic Today* (2007), S-0031-9228-0711-020-6.
- [Kreibig (1994)]**: U. Kreibig et M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1995).
- [Landau (1990)]**: L. Landau, E. Lifchitz, *Théorie de l'élasticité*, P. 8, deuxième edn. MIR (1990).
- [LeBihan (2008)]**: V. LeBihan, A. Pillonnet, D. Amans, G. Ledoux, O. Marty and C. Dujardin, *Phys. Rev. B*, 78 (2008), 113405.



- [Leung (2005)]**: S.-A. Leung, T. Tojo, H. Murata, Japanese Journal of Applied Physics, 44, 6A (2005), 3733-3739.
- [Lin (2007)]**: A. Lin, D. H. Son, I.H. Ahn, G. H. Song, W.-T. Han, Optics Express, Vol. 15, N°10 (2007), 6374.
- [Lin (2008)]**: A. Lin, X. Liu, P. R. Watekar, Y. Chung, W.-T. Han, Appl. Phys. Lett. 93 (2008), 021901.
- [Lin (2009)]**: A. Lin, X. Liu, P. R. Watekar, W. Zhao, B. Peng, C. Sun, Y. Wang, W.-T. Han, Optics Letters, Vol. 34, n°6 (2009), 791.
- [Link (1999)]**: S. Link, M. B. Mohamed, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B ( 1999), 103, 3073-3077.
- [Long (2002)]**: D. A. Long, The Raman effect. Chichester, West Sussex, John Willey & Sons, LTD (2002).
- [Liz-Marzan (1996)]**: L. M. Liz-Marzan, M. Giersig, P. Mulvaney, Langmuir, 12 (1996), 4329-4335.
- [Mahajan (2010)]**: J. Phys. Chem. C, , 114 (2010), 16, 7242–7250.
- [Martinez (2004)]**: V.Martinez, « Influence des effets thermiques et mécaniques sur la relaxation structurale des préformes et des fibres optiques à base de silice - Etude par diffusion de la lumière et par diffusion des rayons X », thèse, Université Claude Bernard Lyon1 (2004).
- [Margueritat (2006)]**: J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, A. Mlayah, D. B. Murray, L. Saviot, Nanoletters, 6 (2006) 2037-2042.
- [Michaels (1999)]** : A. M. Michaels, M. Nirmal, L. E. Brus, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999), 9932-9939.
- [Miyazaki (2009)]**: T. Miyazaki, J. Phys. Chem. C (2009), 113, 8484-8490.
- [Mock (1987)]**: R. Mock, B. Hillebrands, and R. Sandercock, J. Phys. E: Sci. Instrum., 20 (1987) 656.
- [Mooradian (1969)]**: A. Mooradian Phys. Rev. Lett. 22 (1969), 185-7.
- [Moskovits (1982)]**: M. Moskovits, J. Chem. Phys., 77 (1982), 9.
- [Moskovits (1984)]**: M. Moskovits, J.S. Suh, J. Phys. Chem., 88 (1984), 5526.
- [Nardou (2011) A]**: E. Nardou, D.Vouagner, A.-M. Jurdy, A.Berthelot, A.Pillonnet, V.Sablionière, F.Bessueille, B.Champagnon J. Non-Crystalline Solids, 357 (2011), 1895–1899.
- [Nardou (2011) B]**: E. Nardou, D. Vouagner, A.-M. Jurdy, A. Berthelot, A. Pillonnet, V. Sablonière, B. Champagnon, Optical Materials (2011), doi:10.1016/j.optmat.2011.03.024
- [Ohsaka (1978)]**: T. Ohsaka, F. Isumu and Y. Fujiki, J. Raman Spectrosc. 7 (1978), 321–324.
- [Otto (1980) A]**: A. Otto, Surf. Sci. (1980), 92, 145.
- [Otto (1980) B]**: A. Otto, J. Timper, J. Billmann, G. Kovacs, I. Pockrand, Surf. Sci. (1980), 67, 229.
- [Otto (1992)]**: A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn and W. Akeman, Condens. Matter, 4 (1992), 1143–1212.

- [Palik (1991)]** : E. D. Palik, Handbook of optical constants of solids, vol. I & II. Academic Press (1985/1991).
- [Palpant (1999)]**: B. Palpant, H. Portales, L. Saviot, J. Lermé, B. Prével, M. Pellarin, E. Duval, A. Perez, M. Broyer. Phys. Rev. B, 60 (1999) 17107.
- [Perney (2006)]** : N. M. B. Perney, J. J. Baumberg, M. E. Zoorob, M. D.B. Charlton, S. Mahnkopf, C.M. Netti, optics express, Vol.14 (2006), No.2, 847-857.
- [Perney (2007)]** : N. M. B. Perney, F.J. Garcia de Abajo, J. J. Baumberg, A. Tang, C.M. Netti, M. D.B. Charlton, M. E. Zoorob, Phy. Rev. B, Vol.76 (2007), 035426.
- [Portales (2001)]**: H. Portalès, « Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrice diélectrique amorphe », thèse, Université Claude Bernard Lyon1 (2001).
- [Saviot (2009)]**: L. Saviot, D.B. Murray, Phys. Rev. B 79 (2009), 214101.
- [Schatz (2006)]** : G.C. Schatz, M. A. Young, R. P. Van Duyne, Applied Physics, 103 (2006), 19-45.
- [Schrader (1995)]**: B. Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy, VCH (1995).
- [Sedev (2002)]**: R. Sedev, R. Steitz, G.H. Findenegg, Physic B, 315 (2002), 267-272.
- [Sirotkin (2010)]**: S. Sirotkin, Low frequency modes from small nanoparticles (metal nanocrystals) to large nanospheres (viruses): an inelastic light scattering study, thèse, Université Claude Bernard Lyon1 (2010).
- [Stephanidis (2007)]** : B. Stephanidis, S. Adichtchev, S. Etienne, S. Migot, E. Duval, A. Mermet, Phys. Rev. B, 76 (2007), 121404(R).
- [Stephanidis (2008)]**: B. Stéphanidis, Modes de vibration de nano-objets : des nanoparticules métalliques aux virus biologiques, thèse, Université Claude Bernard Lyon1 (2008).
- [Sun (2007)]**: G. Sun, Surface-enhanced Raman Spectroscopy Investigation of Surfaces and Interfaces in Thin Films on Metals, these, Ruhr-Universität Bochum (2007).
- [Stöber (1968)]**: W. Stöber, A. Fink, journal of colloid and interface science, 26 (1968), 62-69.
- [Türkevich (1953)]**: J. Türkevich, C. Stevenson, J. Hillier, Disc. Farad. Soc., 57 (1953) 670-673.
- [Ulrich(1973)]**: R. Ulrich and R. Torge, Appl. Opt., 12 (1973), 2901–2908.
- [Van der Zande (1999)]**: B.M.L. Van der Zande and al., J. Chem. Phys. B, 103 (1999) 5754-5760.
- [Vouagner (2011)]** : D. Vouagner, L. Bois, E. Nardou, S. Sirotkin, B. Champagnon, F. Chassagneux, Journal of Non-Crystalline Solids, 357 (2011), 2615–2619.
- [Vernon (2009)]** : K. C. Vernon, T. J. Davis, F. H. Scholes, D. E. Gomez and D. Lau, J. Raman Spectrosc., 41 (2010), 1106-1111.
- [Wilcoxon (1998)]** : J.P. Wilcoxon, J.E. Martin, J. Chem. Phys., 108, n°21 (1998), 9137.

**[Xia (2001)]:** S.J. Xia, J. Electroanal. Chem. 500 (2001), 562-573.

**[Yang (2003)]:** C.-M. Yang, M. Kalwei, F. Schüth, K.-J. Chao, Applied Catalysis A: General 254 (2003) 289–296.

**[Yang (2010)]:** P. Yang, H. Portalès, and M.-P. Pileni, Phys. Rev. B 81 (2010), 205405.

**[Zhao (2006)]:** Y.P. Zhao, S.B. Chaney, S. Shanmukh, R. A. Dluhy, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 3153-3157.

**[Zayats (2005)]:** A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, A. A. Maradudin, Physics Reports (2005), 408, 131–314.

**[Zhang (2008)]:** Y. Zhang, A. H. Yuwono, J. Li, J. Wang, Microporous and Mesoporous Materials, 110 (2008), 242-249.

# Annexe

---

Cherchons à retrouver l'expression de la résonance de plasmon de surface dans un métal à partir de la condition de résonance du champ électromagnétique :  $|\varepsilon(\omega_{ps}) + 2\varepsilon_m(\omega_{ps})| = 0$ .

Cette expression est équivalente à :  $(\varepsilon'(\omega_{ps}) + 2\varepsilon_m(\omega_{ps}))^2 + \varepsilon''(\omega_{ps})^2 = 0$

Soit  $\varepsilon'(\omega_{ps}) + 2\varepsilon_m = 0$  et  $\varepsilon''(\omega_{ps}) = 0$  (équation 1)

Nous pouvons donc écrire les termes des bandes s et d de la fonction diélectrique du métal  $\varepsilon_s$  et  $\varepsilon_d$  en fonction de termes équivalent de la susceptibilité diélectrique :

$$\varepsilon_s(\omega) = 1 + \chi_s(\omega)$$

$$\varepsilon_d(\omega) = 1 + \chi_d(\omega)$$

La fonction diélectrique totale peut donc s'écrire :  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_d(\omega) - 1$

Ce qui implique :  $\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_s(\omega) + \varepsilon'_d(\omega) - 1$  (équation 2)

Nous avons vu que  $\varepsilon'_s(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$  (équation 3)

En utilisant l'équation 2 dans l'équation 3, nous pouvons obtenir :  $\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_d(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$  (équation 4)

A la résonance, nous pouvons appliquer l'équation 1 et à partir de l'équation 4 nous pouvons écrire :

$$-2\varepsilon_m = \varepsilon'_d(\omega_{ps}) - \frac{\omega_p^2}{\omega_{ps}^2}$$

Ce qui nous donne l'expression finale de la résonance de plasmon de surface pour un ensemble de sphères dans une matrice diélectrique:

$$\omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon'_d(\omega_{ps}) + 2\varepsilon_m}}$$

# Publications

---



# Orientation of spheroid-shaped silver nanoparticles in mesostructured silica films studied by polarized absorption and low-frequency Raman spectroscopy

D. Vouagner<sup>a,\*</sup>, L. Bois<sup>b</sup>, E. Nardou<sup>a</sup>, S. Sirotkin<sup>a</sup>, B. Champagnon<sup>a</sup>, F. Chassagneux<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS, UMR5620, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML), F-69622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>b</sup> Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS, UMR5615, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI), F-69622 Villeurbanne Cedex, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 16 September 2010  
Received in revised form 2 March 2011  
Available online 7 April 2011

### JEL classification:

82D80  
74E10  
82D60

### Keywords:

Silver nanospheroids;  
Polarized absorption;  
Low-frequency Raman scattering

## ABSTRACT

Orientation of spheroid-shaped silver (Ag) nanoparticles (NPs) embedded in mesostructured silica sol gel films is studied by polarized absorption measurements and low-frequency Raman scattering, two complementary techniques well-adapted to characterize nanostructures in amorphous matrix. Comparison is made with analysis of mesostructured silica sol gel films containing nanospheres. Polarization-dependent absorption spectra clearly evidence spheroid-shaped NP orientation and their mean aspect ratio is estimated from corresponding polar plots. Mean diameter of spherical NPs is deduced from low-frequency Raman scattering spectra as well as size of elongated spheroid NPs.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

A novel class of materials with anisotropic optical properties can be prepared by the collective alignment of elongated nanoparticles (NPs) in a host matrix leading to potential applications in optical and optoelectronic devices. Such materials constituting arrays of noble nanostructures have unique optical properties induced by the collective oscillation of conduction electrons of NPs interacting with an electromagnetic wave and called Surface Plasmon Resonance (SPR).

This band depends strongly on nanoparticle (NP) shape and size [1,2]. However, only few methods allow the elaboration of oriented elongated NPs [3]. Among them, mesostructured matrix with block copolymer can be used to control the growth of elongated NPs because their spatial organization is determined by that of the block copolymer [4].

In this work, our attention is focused onto sol gel films containing Ag NPs. More precisely, we study Ag spheroid-shaped NPs' orientation in a mesostructured silica film. Alignment of Ag nanostructures represents a great interest for Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) substrates used in chemical and biological sensor development especially [4]. The growth of NPs is performed via a thermal process during which Ag nanorods can form by the coalescence of spherical NPs [4]. Elongated NP orientation was observed by Transmission Electron Microscopy (TEM) onto small microscopic domains of film

only [4]. Polarized absorption spectroscopy is a very sensitive, fast and easy to set up method to evidence collective NP alignment into the whole film at a macroscopic scale by means of the plasmon band splitting into the transverse and longitudinal modes. Many authors have used this technique to study polarization-dependant effects of Ag nanorod array absorption [5,6].

Ag spheroid-shaped NPs are characterized in this study by low-frequency Raman scattering as well. Many researches were undertaken in the domain of nanostructures since the eighties [7]. In fact low-frequency Raman scattering is a powerful tool to measure sizes of nanoobjects embedded in amorphous films or bulk matrix such as glasses and it can be sensitive to self-alignment of elongated nanostructures [8,9].

## 2. Experimental

### 2.1. Film elaboration

Sol gel was elaborated from hydrolysis of tetraoxysilane  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  and  $(\text{PEO})_{105}-(\text{PPO})_{70}-(\text{PEO})_{105}$  (F127) triblock copolymer dissolved in ethanol solvent.  $\text{AgNO}_3$  silver salt was added (10 or 20%, atomic Ag/Si ratio is considered). The sol was deposited on both sides of a glass substrate by dip coating process at a withdrawal speed of 20 mm/min. Hydrolyse-condensation of  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  and micelle formation of copolymer were achieved during solvent evaporation leading to mesostructured silica films. Films containing nanospheres (yellow films) were obtained by thermal reduction of  $\text{Ag}^+$  at 200 °C. Non spherical

\* Corresponding author. Tel.: +33 4 72 44 82 68.

E-mail address: [dominique.vouagner@univ-lyon1.fr](mailto:dominique.vouagner@univ-lyon1.fr) (D. Vouagner).

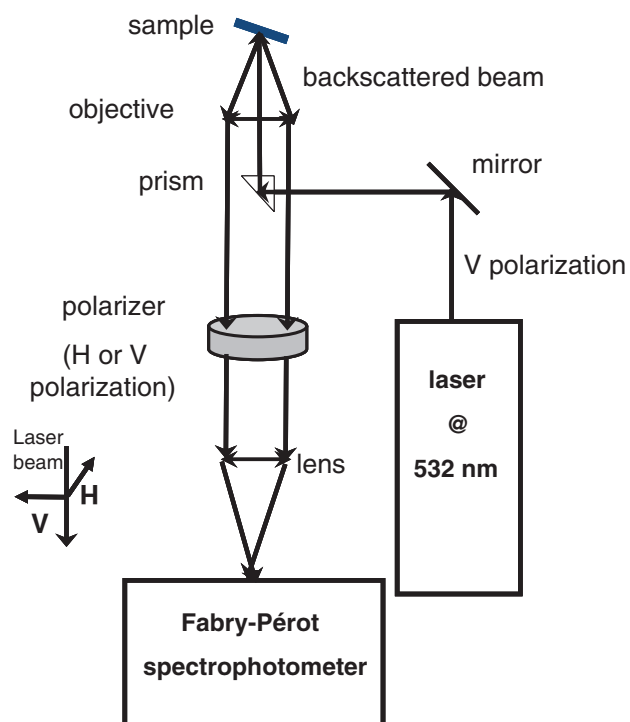


Fig. 1. Simplified scheme of the experimental setup used for low-frequency Raman scattering measurements.

particles (spheroid nanoparticles, nanosticks) were formed by diffusion and coalescence of nanospheres during a prolonged heating at 200 °C inducing a marked change of film coloration (blue films). Film thickness is about 200 nm. The complete description of the process is given in Ref. [4].

### 2.2. Polarized absorption setup

Measurements were performed using an UV–vis–NIR double beam spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 900). Polarized absorption spectra were obtained by placing a rotatable polarizer in the front of the beam sent onto the sample (dimensions  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ).

### 2.3. Low-frequency Raman scattering setup

Experiments were carried out by using a six pass tandem Pétot–Fabry spectrophotometer in the backscattered configuration. The

532 nm wavelength of a vertical (V) polarized continuous laser YAG: Nd<sup>3+</sup> was sent onto a totally reflecting mirror and a prism. The sample (dimensions  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ) was slightly inclined in order to limit the Rayleigh diffusion. The backscattered beam was collected by an objective and directed onto a polarizer allowing data collection in the horizontal–vertical (HV) or vertical–vertical (VV) polarization (Fig. 1). The laser beam was then focused by a lens onto the entrance slit of the spectrophotometer. A detailed description of this setup is given in Ref. [10,11].

## 3. Results

### 3.1. Polarized absorption measurements

Previous work done on these films has demonstrated that the mesostructure of sol gel silica films allows the growth of non spherical NPs (elongated spheroids, nanosticks) by thermal diffusion and coalescence in a privileged direction [4]. Moreover, Transmission Electronic Microscopy (TEM) analysis indicates that most of these elongated spheroids are preferentially oriented vertically in the draw direction during the dip coating process (Fig. 2a and b). For this reason, polarized absorption spectra were recorded by placing films (yellow and blue) vertically and rotating the polarizer each 10 or 20° from the 0° direction (Fig. 3a). According to the existence of spheroid-shaped NPs in blue films, a splitting of the plasmon band into the transverse and the longitudinal modes is observed (Fig. 3b). The longitudinal mode (LM) with its maximum located at  $653 \pm 1 \text{ nm}$  is obtained when the electric field direction is parallel to the long axis of the nanoparticle (0° polarization) whereas the transverse mode (TM) with its maximum located at  $487 \pm 1 \text{ nm}$  appears when the electric field direction is parallel to the short axis of the nanoparticle (90° polarization). Bands are rather broad due to dispersion in the NPs' shape directly correlated to the growth process of the elongated spheroids (a small proportion of spherical NPs remains after the thermal process as shown by TEM). However, the anisotropy of absorbance spectra is clearly visible in Fig. 3c showing the shift of the plasmon band maxima with the orientation of the electric field vector. Corresponding polar plots (maximum of the plasmon band absorption versus the polarization angle of the polarizer) are presented Fig. 3d at 653 nm (LM) and 487 nm (TM). Their form is elliptic and it appears obviously that the maximum of absorbance at 487 nm is in the 90° direction while that at 653 nm is in the 0° direction relatively to the orientation of most of the NPs with their longer axis parallel to the draw direction. For comparison, polarization-dependant spectra of yellow films are displayed in Fig. 3e and f. The plasmon band located at  $426 \pm 1 \text{ nm}$  shows no splitting with the incident light polarization

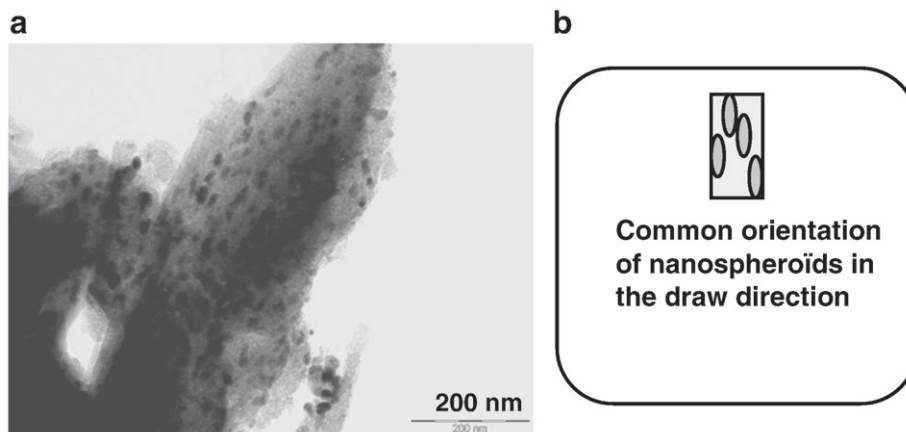
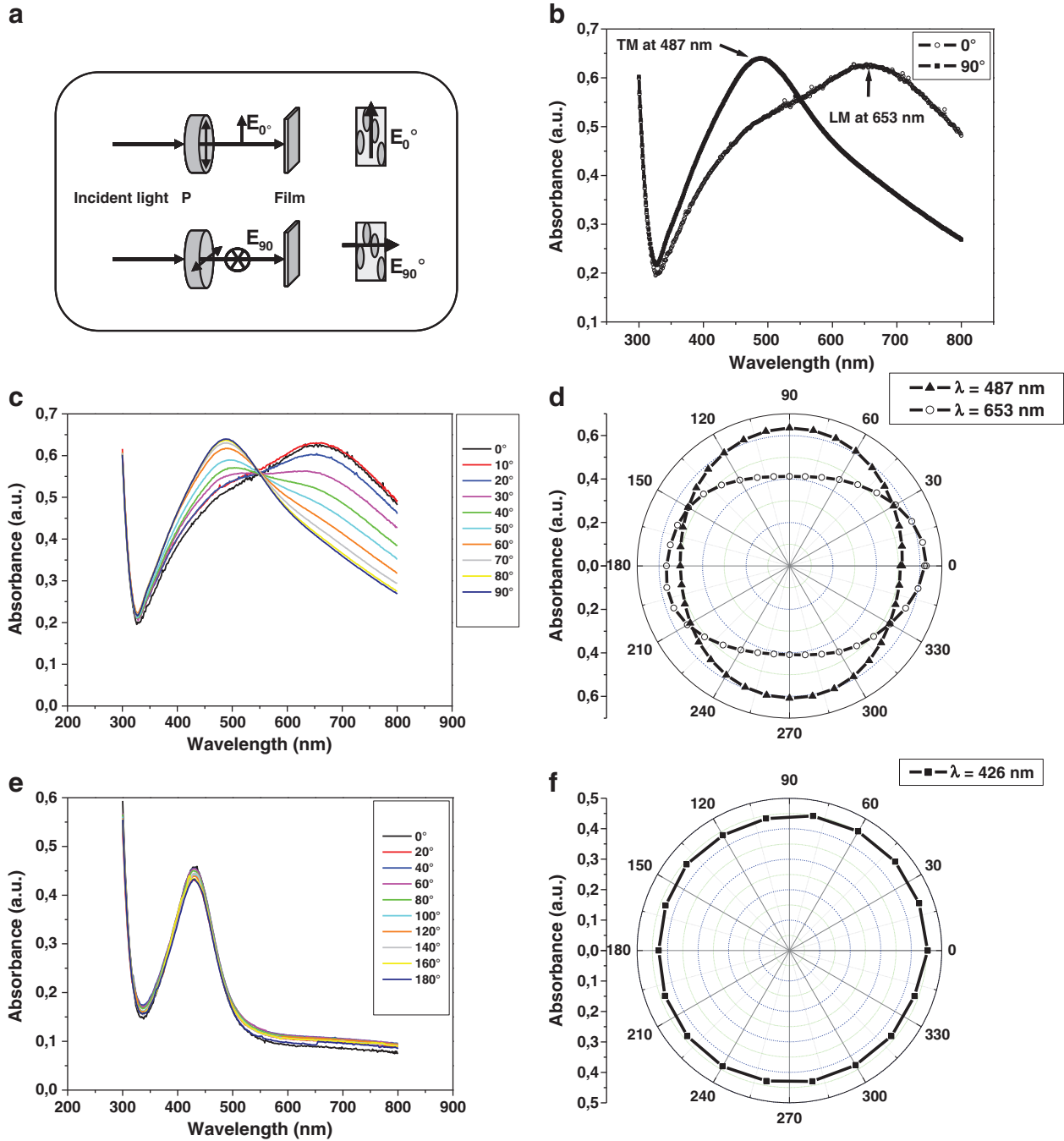


Fig. 2. (a) TEM picture showing the common orientation of silver spheroid-shaped NPs, (b) scheme indicating that NPs are preferentially oriented in the draw direction during the dip coating process.





**Fig. 3.** (a) Polarized absorption setup ( $P$  = polarizer), (b) LM and TM of SPR bands for blue films (elongated spheroids), (c) polarization-dependent absorbance spectra of blue films showing the evolution of plasmon bands with the electric field orientation, (d) corresponding polar plots at 487 nm (TM) and 653 nm (LM) characterized by a phase-shift of  $90^\circ$ , (e) polarized absorption of yellow films (nanospheres), (f) corresponding polar plots with a spherical form.

and the corresponding polar plot has a spherical form according to the presence of nanospheres in the film.

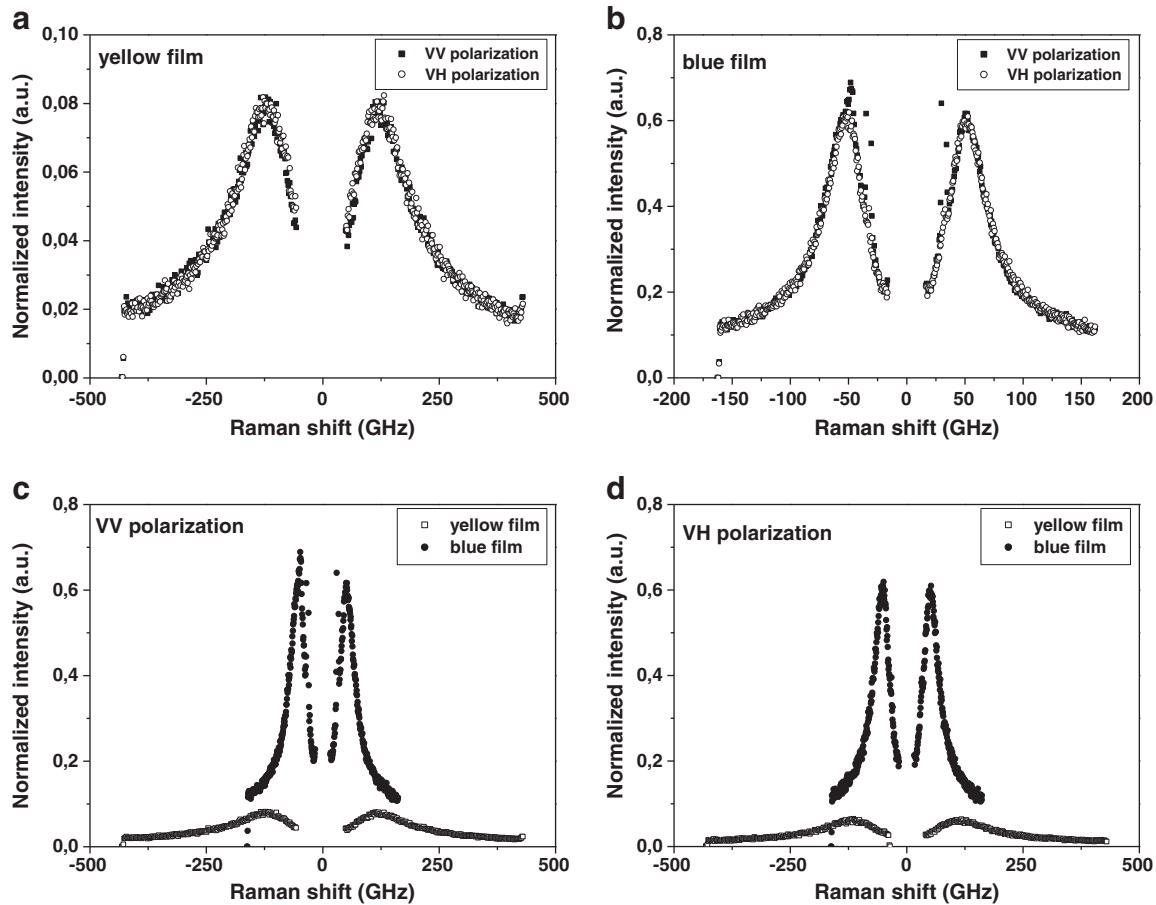
### 3.2. Low-frequency Raman scattering measurements

Spectra are depicted in Fig. 4a and b for yellow (nanospheres) and blue films (elongated nanoparticles). They were recorded by keeping the film vertically in the mounting. For both films, symmetrical Stokes and anti-Stokes Raman bands of similar intensities are detected in the VH and VV configurations which are the signature of the depolarized quadrupolar vibration mode of nanoparticles [10]. It is noticeable that Raman scattering signals resulting from Ag NPs are for the most part due to quadrupolar modes [12]. Spectra relative to these two kinds of films

are compared in Fig. 4c and d. It is clearly obvious that band maxima are shifted in frequency. The lowest frequency maximum located at  $50.0 \pm 0.5$  GHz is obtained for blue films whereas the frequency maximum relative to yellow films is much higher ( $120.0 \pm 1.0$  GHz). Moreover, the scattered Raman signal is much more intense for blue films.

## 4. Discussion

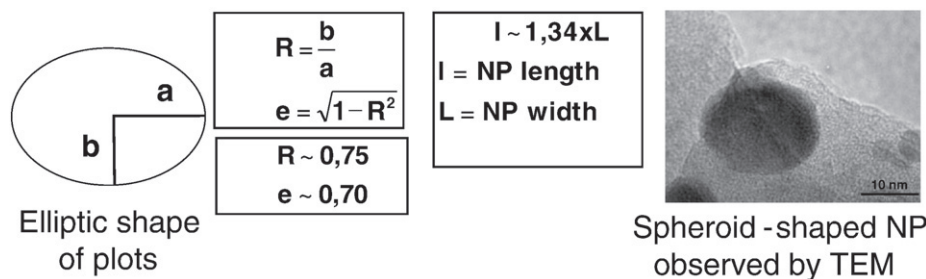
The mean aspect ratio  $R$  of elongated spheroids can be estimated from polar plots given in Fig. 3d. Considering the elliptical shape of plots,  $R$  is equal to the ellipse dimensions  $b/a$  (Fig. 5) according to Ref. [13]. A value of  $R = 0.75 \pm 0.05$  (ellipticity  $e \sim 0.70$ ) is obtained for blue films. If  $l$  is the NP length and  $L$  the NP width, then it means that  $l \sim 1.34 \times L$  on



**Fig. 4.** Low-frequency Raman spectra in VV and VH polarizations for (a) yellow films (nanospheres), (b) blue films (elongated spheroids), (c) comparison of spectra showing a frequency shift of the Raman bands and a higher intensity of signals in the case of blue films (c) VV polarization, (d) VH polarization.

average. Fig. 5 shows the typical shape of NPs observed by TEM in these studied blue films with dimensions that check quite well the previous formula ( $1 \sim 21.0 \pm 0.5$  nm,  $L \sim 16.0 \pm 0.5$  nm). The mean size of a spherical NP can be deduced from low-frequency Raman spectra using the relation between the NP diameter  $D$  and the frequency maximum of the Raman band  $\nu$  ( $D = 0.85 v_{SAg}/\nu$ ) with  $v_{SAg}$  the transverse Ag sound velocity equal to  $1660 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  [12]. This formula was used to estimate the size of NPs in yellow films and applied to blue films as well as a first approximation considering that NPs are mostly elongated spheroids. As predicted by this formula, the Raman band frequency is inversely proportional to the sphere diameter indicating that NPs in blue films have larger diameter than NPs in yellow films (Fig. 4c and d). Calculations give a diameter  $D \sim 12.0 \pm 0.8$  nm for nanospheres contained in yellow films which has been confirmed by

TEM. A diameter  $D \sim 28.0 \pm 0.4$  nm is found for blue films: this value is close to the NP length estimation by TEM (Fig. 5) so it could correspond to the measurement of the NP long axis. In fact, there exists a quadrupolar mode of lowest frequency which is the result of atom oscillation in the direction of the long axis of an elliptic-shaped nanoparticle. This vibration mode is strongly coupled to the dipolar plasmon associated to the collective oscillation of electrons according to this long axis [12]. A Raman frequency shift of the quadrupolar modes due to NP shape was already shown in literature [8]. However, because of small deformation of spheroid-shaped NPs (Fig. 5), vibration modes corresponding to atom oscillations in the direction of small and long axis are very likely located at close frequency values that can induce a slight widening of the Raman bands (size distribution) and make more difficult the identification of each contribution. Further experiments are



**Fig. 5.** Estimation of spheroids dimensions from polar plots and their typical shape observed by TEM.

necessary to check this hypothesis. At last, the highest intensity of Raman spectra relative to blue films (Fig. 4c) can be explained as a resonant effect at 514 nm with SPR bands of elongated spheroids [8].

## 5. Conclusion

Mean shape and dimensions of elongated spheroids embedded in amorphous matrix were estimated by means of a combined analysis of nanostructured films by polarized absorption and low-frequency Raman scattering measurements. The collective orientation of Ag spheroid-shaped NPs observed by TEM at a microscopic scale was clearly evidenced by polarized absorption. Moreover, this technique confirms that this collective orientation extends at a large scale in the nanostructured sol gel film and not in localized micrometer-sized domains only. Experiments of low-frequency Raman scattering have to be purchased in order to check if vibrations along small and long axis of spheroids can be distinguished and an orientation effect detectable. Our results show that low-frequency Raman scattering measurements are a very complementary method to absorption measurements for the characterization of nanostructures in thin films.

## Acknowledgments

The authors would like to thank A. Mermet (LPCML-Université Lyon I) for the accessibility of the low-frequency Raman scattering setup. This work was supported by the ANR project “Fenoptic”.

## References

- [1] B.M.L. Van der Zande, et al., *J. Chem. Phys. B* 103 (1999) 5754–5760.
- [2] A.L. Gonzalez, J.A. Reyes-Esqueda, C. Noguez, *J. Chem. Phys. C* 112 (19) (2008) 7356–7362.
- [3] C.H. Kerboua, J.M. Lamarre, L. Martinu, S. Rooda, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 257 (2007) 42–46.
- [4] L. Bois, F. Chassagneux, S. Parola, F. Bessueille, Y. Battie, N. Destouches, A. Boukenter, N. Moncoffre, N. Toulhoat, *J. Solid State Chem.* 182 (7) (2009) 1700–1707.
- [5] Y.-P. Zhao, S.B. Chaney, S. Shanmukh, R.A. Dluhy, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 3153–3157.
- [6] S.B. Chaney, Z.Y. Zhang, Y.P. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 053117.
- [7] M. Ferrari, L.M. Grattón, A. Magdalena, M. Montagna, C. Tosello, *J. NonCryst. Solids* 191 (1995) 101.
- [8] J. Margueritat, J. Gonzalo, C.N. Afonso, A. Mlayah, D.B. Murray, L. Saviot, *Nanoletters* 6 (2006) 2037–2042.
- [9] H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Fujii, S. Hayashi, N. Del Fatti, F. Vallée, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 3444.
- [10] S. Adichtchev, S. Sirotkin, G. Bachelier, L. Saviot, S. Etienne, B. Stephanidis, E. Duval, A. Mermet, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 201402.
- [11] R. Mock, B. Hillebrands, R. Sandercock, *J. Phys. E* 20 (1987) 656.
- [12] B. Palpant, H. Portales, L. Saviot, J. Lermé, B. Prével, M. Pellarin, E. Duval, A. Perez, M. Broyer, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 17107.
- [13] S. Link, M.B. Mohamed, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3073–3077.



# Surface enhanced Raman scattering in an amorphous matrix for Raman amplification

Eric Nardou<sup>a,\*</sup>, Dominique Vouagner<sup>a</sup>, Anne-Marie Jurdyc<sup>a</sup>, Alice Berthelot<sup>a</sup>, Anne Pillonnet<sup>a</sup>, Virginie Sablonière<sup>a</sup>, François Bessueille<sup>b</sup>, Bernard Champagnon<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS, UMR 5620, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, F-69622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>b</sup> Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS, UMR 5180, Laboratoire des Sciences Analytiques, F-69622 Villeurbanne Cedex, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 5 July 2010

Received in revised form 22 November 2010

Available online 13 January 2011

### Keywords:

SERS;  
Surface plasmon resonance;  
Raman amplification;  
Dip-coating

## ABSTRACT

In order to improve the efficiency of Raman Amplifiers, the Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) effect of an amorphous matrix of TiO<sub>2</sub> was studied. First, optimisation of the amorphous layer quality was performed by depositing thin films on glass substrates at different temperatures. Then, thin films of amorphous TiO<sub>2</sub> were deposited on silicon commercial gold SERS substrates (Klarite®) by a dip-coating process. The SERS effect was demonstrated by the great difference of Raman intensities of the amorphous TiO<sub>2</sub> matrix dip-coated on active and inactive parts of Klarite® substrate under 633 nm and 780 nm laser excitations in the tail of the Surface Plasmon Resonance band of gold nanoparticles.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In telecommunications, optics is very important due to the use of optical fibres, which provide the wide band and high speed of the information transfer. During propagation through the optical fibres the optical signal is attenuated due to impurities, scattering, absorption... To compensate for these losses, several techniques were developed like Erbium Doped Fibre Amplifier (EDFA), where the fibre's core is doped with trivalent erbium ions (Er<sup>3+</sup>). Due to the increase of the IP traffic, the capacity of the optical communications system has to be increased [1]. An alternative to a rare earth doped fibre amplifier is a Raman Amplifier, which results from stimulated Raman scattering.

Our aim is to exploit the Surface Plasmon Resonance (SPR) of noble metal nanoparticles embedded in the amorphous matrix of the fibre. It is widely demonstrated that this plasmon can induce a spectacular increase of optical responses of molecules attached to metallic nanoparticles. However, to our knowledge, only a few papers deal with the improvement of the Raman signal of a matrix where metallic nanoparticles are included [2,3].

In this article, we study the increase of the Raman scattering when a sol-gel TiO<sub>2</sub> amorphous matrix thin film is deposited on a gold nanostructured substrate.

## 2. Material and methods

A silicon commercially available Klarite® substrate (D3 Technologies Inc) was elaborated to obtain a SERS effect at 633 nm and 780 nm

excitations. This substrate is composed of two parts: one part with a flat layer of gold on flat silicon (inactive part) and the other part with a nanostructured gold layer on microstructured silicon (active part).

## 3. Experimental

Raman scattering was recorded at room temperature by two different spectrometers: a Jobin-Yvon Aramis micro-Raman spectrometer with a He-Ne visible laser excitation ( $\lambda_{exc} = 633$  nm) and a Thermo Fisher micro-Raman spectrometer DXR operating at  $\lambda_{exc} = 780$  nm (frequency-stabilised single mode diode laser). The laser beam was focused onto the film surface using an X20 microscope objective, the power was 10 mW (780 nm excitation) or 17 mW (633 nm excitation).

Scanning Electron Microscopy (SEM) experiments were carried out in air, using a Philips SEM 515 in the secondary electron mode.

Atomic Force Microscopy (AFM) experiments were performed in air, using a Pico Plus Agilent/Scientec microscope with a 10  $\mu$ m scanning head. Images were registered in "tapping" mode using silicon tips. The average resonance frequency of the tips was 300 kHz. Images presented in this paper were processed by means of a plane fit.

The sol was elaborated by mixing titanium isopropoxide [Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], iso-propanol [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH], and acetic acid [(AcOH)] at room temperature under strong agitation. Acetic acid, with a molar ratio AcOH/Ti = 5.84, acted as a stabiliser by complexing the titanium alkoxide. The solution was then diluted with methanol. The dilution allowed the adjustment of the sol viscosity controlling the thickness of the deposited layer. The solution was clear and stable for two months.

Films were elaborated by a dip-coating process at room temperature in a glove-box. Glass and Klarite® substrates were carefully cleaned and dip-coated in the solution using a constant withdrawal

\* Corresponding author. Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, 12 rue Ada Byron, 69622 Villeurbanne Cedex (France). Tel.: +33 472448527.

E-mail address: [eric.nardou@univ-lyon1.fr](mailto:eric.nardou@univ-lyon1.fr) (E. Nardou).

speed of  $4 \text{ cm min}^{-1}$ .  $\text{TiO}_2$  films were first dried at  $70^\circ\text{C}$  for 15 min, and then heat-treated in an oven. The thermal treatment (TT) was performed at  $200^\circ\text{C}$  or  $400^\circ\text{C}$  for 30 min. The thickness of the  $\text{TiO}_2$  layer is approximately 60 nm. This value was deduced from the thickness of optical wave guiding multilayers measured by m-lines spectroscopy [4,5].

Further details concerning the sol-gel preparation of  $\text{TiO}_2$  film by the dip-coating technique is already described in literature [5,6].

#### 4. Theory/Calculation

The SERS effect was first observed by Fleischmann in 1974 [7] and was explained three years later as the result of the interaction between a molecule and the metal plasmon [8].

According to the Drude model, a metallic nanoparticle can be described as positive fixed ions in a sea of conduction electrons. When the metallic nanoparticle interacts with an electromagnetic field, electrons oscillate around the positive ions and the resonance leads to particular optical properties occurring at the nanoparticle surface. This resonance is characterised by an absorption band called SPR that depends on the metal nature, the shape and the size of the nanoparticles and also the matrix surrounding the nanoparticle.

Two main theories describe the SERS effect: the electromagnetic field exaltation and the polarisability tensor exaltation. Properties of noble metal plasmon explain the mechanism of electromagnetic field exaltation. When the incident electromagnetic field frequency corresponds to the SPR frequency, an electromagnetic field is induced. This allows the reinforcement of the incident field and exalts the Raman scattering of the studied molecule. This Raman scattering has a frequency corresponding to the SPR frequency and is also exalted. Finally, the electromagnetic contribution results from a double exaltation effect [9,10].

In addition to the electromagnetic mechanism, a chemical effect (polarisability tensor exaltation) can occur simultaneously. In fact, the interaction between gold nanostructured substrate and an adsorbed molecule can lead to a charge transfer from the molecule toward the empty level of the surface metal or from occupied surface metal levels to the molecule. This effect can modify the structure of the molecule inducing a frequency shift of the Raman scattering [11–13].

#### 5. Results

Fig. 1 is an SEM image of the active area of the Klarite® substrate showing the microstructured silicon. This structure is a network of pyramid-shaped “pits”. The base of each pyramid is a  $2 \mu\text{m}$  square.

Fig. 2 is an AFM image of the active area of the Klarite® substrate displaying the nanoroughness of the gold on the interior walls of the pits which are formed by silicon.

Fig. 3 corresponds to AFM images of a  $\text{TiO}_2$  layer on the Klarite® substrate. The picture (a) reveals “croissant” shaped pits in the  $\text{TiO}_2$  layer above each of the pyramidal pit of the active area. These croissants are not oriented in the same direction. The picture (b) indicates that the  $\text{TiO}_2$  film fills the pyramid-shaped pits and touches interior walls of the pits.

Fig. 4 describes the Raman scattering spectra of the glass substrate without  $\text{TiO}_2$  (blue curve) and with a  $\text{TiO}_2$  film heat-treated 30 min. at  $200^\circ\text{C}$  (red curve) and  $400^\circ\text{C}$  (black curve) for a  $532 \text{ nm}$  excitation. After annealing at  $400^\circ\text{C}$ , four main peaks are obtained at  $144 \text{ cm}^{-1}$ ,  $399 \text{ cm}^{-1}$ ,  $516 \text{ cm}^{-1}$  and  $639 \text{ cm}^{-1}$ . Peaks at  $399 \text{ cm}^{-1}$  and  $516 \text{ cm}^{-1}$  are less intense. After annealing at  $200^\circ\text{C}$ , two large bands at  $128 \text{ cm}^{-1}$  and  $450 \text{ cm}^{-1}$  and a shoulder at  $605 \text{ cm}^{-1}$  are clearly evidenced. Raman spectra of the glass substrate shows just one broad band at  $450 \text{ cm}^{-1}$ .

Fig. 5 shows Raman scattering of active and inactive areas of Klarite® substrate for a  $780 \text{ nm}$  excitation in the same experimental conditions. The active area of the Klarite® presents one main peak at

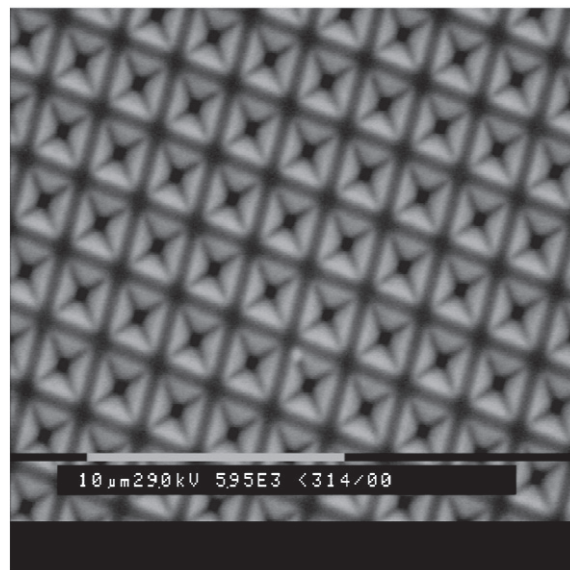


Fig. 1. SEM micrograph showing the structure of the active area of the Klarite® substrate (white scale bar  $10 \mu\text{m}$ ).

$678 \text{ cm}^{-1}$  with a strong intensity (1500 counts). The inactive area of the Klarite® presents a small peak at  $604 \text{ cm}^{-1}$  with a low intensity (15 counts).

Fig. 6 displays Raman scattering of active and inactive areas of Klarite® substrate for a  $633 \text{ nm}$  excitation also in the same experimental conditions. The active area of the Klarite® presents one main peak at  $688 \text{ cm}^{-1}$  with a strong intensity (50,000 counts). The inactive area of the Klarite® presents one main peak at  $604 \text{ cm}^{-1}$  with a low intensity (500 counts).

#### 6. Discussion

SEM and AFM images of the active area of Klarite® substrate given in Fig. 1 and 2 clearly show the substrate microstructure: it is a network of pyramid-shaped pits of silicon covered by a gold layer, which have the particularity to have nanostructured gold in the interior walls of the

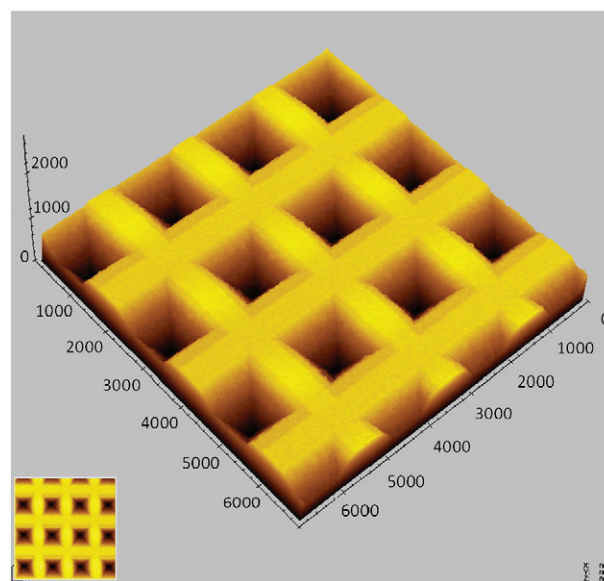


Fig. 2. 3D representation of a  $7 \times 7 \mu\text{m}$  AFM image of the active area of the Klarite® substrate (vertical magnification 1).

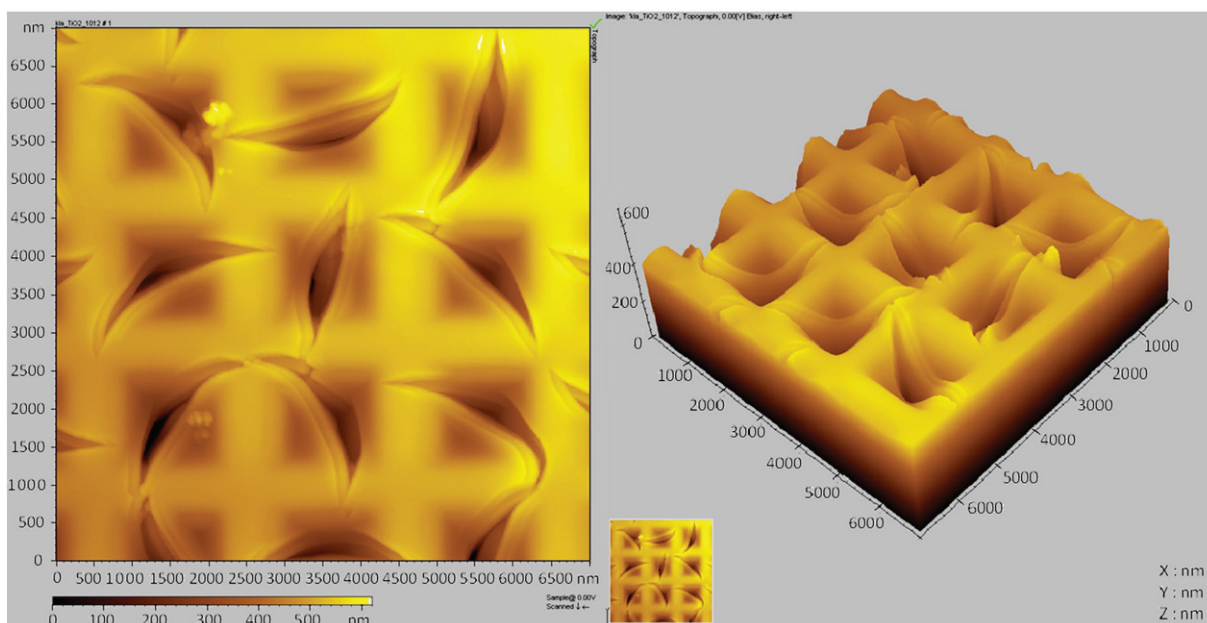


Fig. 3. AFM  $7 \times 7 \mu\text{m}$  image of the active area of the Klarite® substrate with a thin  $\text{TiO}_2$  layer (TT:  $200^\circ\text{C}$ ) and 3D representation with a vertical magnification of 1.

pyramid and flat onto the other parts of the structure. This nanostructure or/and diffraction of electromagnetic wave effects [14] give the property of SERS substrate to the Klarite® substrate.

The AFM image of the active area of Klarite® substrate covered by  $\text{TiO}_2$  film (Fig. 3) shows that the  $\text{TiO}_2$  film is adsorbed onto the interior walls of the pits. The sample fills the conditions to show a SERS effect.

The Raman scattering spectra of  $\text{TiO}_2$  film deposited on glass substrate with a TT of  $400^\circ\text{C}$  has four peaks (Fig. 4). The three peaks at  $144 \text{ cm}^{-1}$ ,  $399 \text{ cm}^{-1}$  and  $639 \text{ cm}^{-1}$  correspond respectively to  $E_g(\nu_6)$ ,  $B_{1g}(\nu_4)$  et  $E_g(\nu_1)$  modes of anatase  $\text{TiO}_2$ . The peak at  $516 \text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the doublet formed by  $B_{1g}(\nu_2)$  and  $A_{1g}(\nu_3)$  modes of anatase  $\text{TiO}_2$  [15].

The Raman scattering spectra of  $\text{TiO}_2$  film deposited on glass substrate and annealed at  $200^\circ\text{C}$  presents two large bands and a shoulder characteristic of an amorphous material. The  $128 \text{ cm}^{-1}$  band and the  $605 \text{ cm}^{-1}$  shoulder correspond to the two peaks of anatase

$\text{TiO}_2$  at  $144 \text{ cm}^{-1}$  and  $639 \text{ cm}^{-1}$ . The large band at  $450 \text{ cm}^{-1}$  is attributed to the glass substrate and it possibly masks the two peaks of anatase  $\text{TiO}_2$  at  $399 \text{ cm}^{-1}$  and  $516 \text{ cm}^{-1}$ . The  $\text{TiO}_2$  film on glass substrate is either crystalline or amorphous according to the temperature of annealing for 30 min.,  $400^\circ\text{C}$  and  $200^\circ\text{C}$  respectively.

Raman results (Figs. 5 and 6) obviously demonstrate the differences between Raman scattering of a 60 nm amorphous  $\text{TiO}_2$  thin film dip-coated on the active and inactive areas of a nanostructured gold Klarite® substrate for both 633 nm and 780 nm excitations. A 100 times exaltation of the Raman signal in the active area for the peak located at  $605 \text{ cm}^{-1}$  is measured compared to the inactive area. We can also notice that this band at  $605 \text{ cm}^{-1}$  has a red shift of  $70 \text{ cm}^{-1}$  in the case of the 780 nm excitation and  $80 \text{ cm}^{-1}$  in the case of the 633 nm excitation for the exalted signal relative to the normal Raman signal. A change in the selection rule inherent to the SERS effect can explain this observation [16].

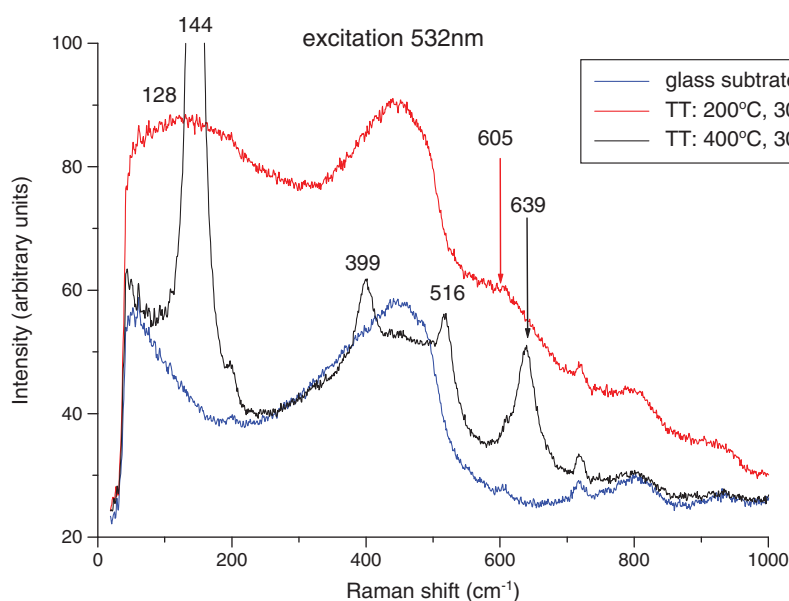
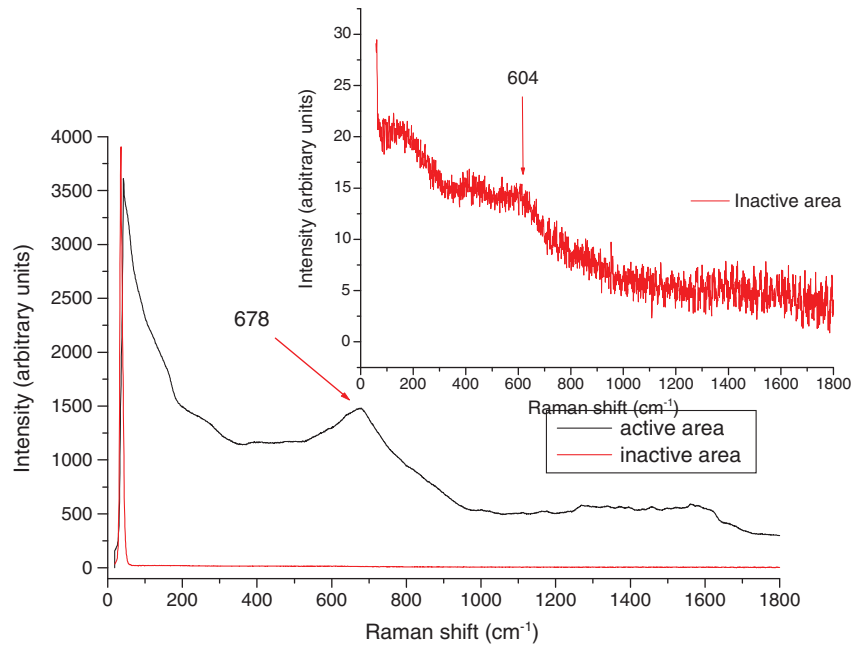


Fig. 4. Raman scattering spectra of glass substrate without  $\text{TiO}_2$  (blue curve) with a  $\text{TiO}_2$  film heat-treated 30 min. at  $200^\circ\text{C}$  (red curve) or  $400^\circ\text{C}$  (black curve) for an excitation at 532 nm.



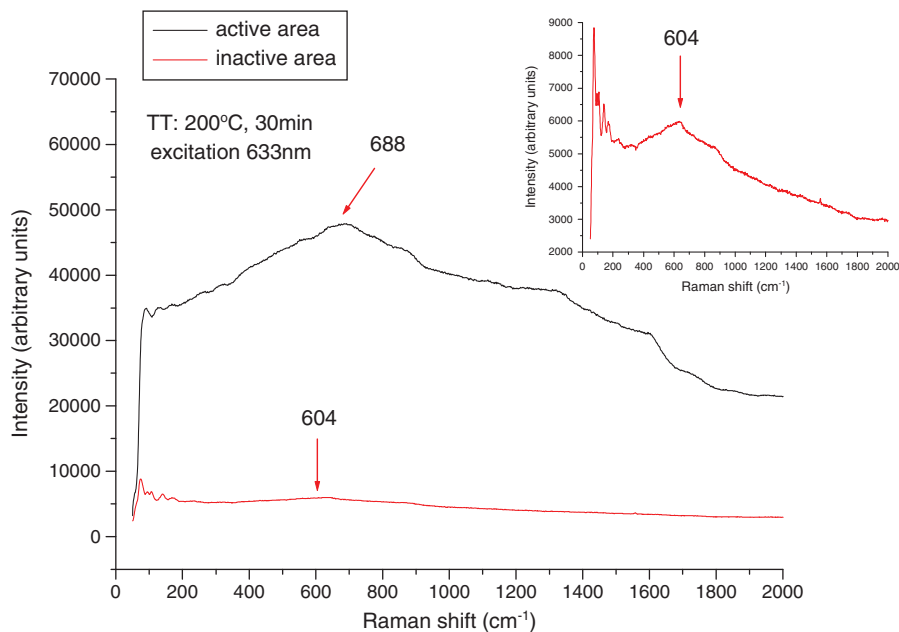
**Fig. 5.** Raman scattering spectra of active (black curve) and inactive (red curve) areas of Klarite® substrate coated with amorphous TiO<sub>2</sub> for an excitation at 780 nm. The inset shows a zoom of the inactive area of Klarite®.

## 7. Conclusion

Our experiments allowed us to highlight the SERS effect in a TiO<sub>2</sub> amorphous matrix covering a gold nanostructured substrate. To our knowledge it is the first result dealing with the influence of nanoparticles on the Raman response of an amorphous TiO<sub>2</sub>. It opens perspective for Raman amplification in metallic noble nanoparticles doped optical fibres. The range of the SERS interaction and the level of doping necessary to obtain a net gain have however still to be studied.

## Acknowledgments

This work has been carried out within the FeNoPtic project no. ANR-09-NANO-023 funded by the French National Agency (ANR) in the frame of its 2009 program in Nanosciences, Nanotechnologies and Nanosystems (P3N2009). The authors acknowledge the CECOMO (CEntre Commun de Microspectrométrie Optique), vibrational spectroscopy platform supported by Institut de Chimie de Lyon and the Région Rhône-Alpes MACODEV program.

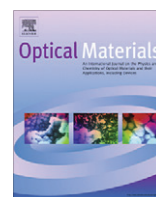


**Fig. 6.** Raman scattering spectra of active (black curve) and inactive (red curve) areas of Klarite® substrate coated with amorphous TiO<sub>2</sub> for an excitation at 633 nm. The inset shows a zoom of the inactive area of Klarite®.

**References**

- [1] E.B. Desurvire, *J. Lightwave Technol.* 24 (12) (2006) 4697–4710.
- [2] J.A. García-Macedo, G. Valverde, J. Lockard, J.I. Zink, *Proc. of SPIE* 5361 (2004) 117–124.
- [3] D. Roy, Z.H. Barber, T.W. Clyne, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 9.
- [4] R. Ulrich, R. Torge, *Appl. Opt.* 12 (1973) 2901–2908.
- [5] V. LeBihan, A. Pillonnet, D. Amans, G. Ledoux, O. Marty, C. Dujardin, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 113405.
- [6] A. Bahtat, M. Bouazaoui, M. Bahtat, C. Garapon, B. Jacquier, J. Mugnier, *J. Non-Cryst. Solids* 202 (1996) 16–22.
- [7] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* 26 (2) (1974) 163–166.
- [8] D.L. Jeanmaire, R.P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.* 84 (1977) 1–20.
- [9] K. Kneipp, American Institute of Physics, S-0031-9228-0711-020-6 (2007)
- [10] M.K. Hossain, Y. Ozaki, *Curr. Sci.* 97 (2) (2009) 192–201.
- [11] A.M. Michaels, M. Nirmal, L.E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9932–9939.
- [12] P. Etchegoin, H. Liem, R.C. Maher, L.F. Cohen, R.J.C. Brown, H. Hartigan, M.J.T. Milton, J.C. Gallop, *Chem. Phys. Lett.* 366 (2002) 115–121.
- [13] A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, W. Akeman, *Condens. Matter* 4 (1992) 1143–1212.
- [14] K.C. Vernon, T.J. Davis, F.H. Scholes, D.E. Gomez, D. Lau, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 1106–1111.
- [15] T. Ohsaka, F. Isumu, Y. Fujiki, *J. Raman, Spectroscopy* 7 (1978) 321–324.
- [16] M. Moskovits, J.S. Suh, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5526–5530.





## Distance dependence of the Surface Enhanced Raman Scattering effect observed in amorphous TiO<sub>2</sub> on nanostructured gold

Eric Nardou, Dominique Vouagner, Anne-Marie Jurdyc, Alice Berthelot, Anne Pillonnet, Virginie Sablonière, Bernard Champagnon\*

Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS, UMR 5620, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, F-69622 Villeurbanne Cedex, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Available online 8 April 2011

#### Keywords:

Surface Enhanced Raman Scattering  
Surface Plasmon Resonance  
Glasses  
Gold  
Amorphous film  
TiO<sub>2</sub>

### ABSTRACT

Plasmon resonance of gold nanoparticles is responsible of the electromagnetic (EM) Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) effect. Interaction of an amorphous matrix with a SERS substrate was studied. Thin films with different thickness of amorphous TiO<sub>2</sub> coated on a Klarite® substrate show a 100 times enhancement of the Raman signal. Distance dependence of the SERS interaction was shown to be less than 60 nm.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Plasmon resonance of noble metals' nanoparticles in glasses is nowadays a very active subject [1]. It is also known from the ancient time as a way to produce beautiful colored glasses. This is well illustrated by the Lycurgus cup of the 4th century AD kept in the British Museum. This cup appears green in reflected light whereas it appears red by transmission. Made from gold nanoparticles embedded in the glassy matrix, it is called ruby glass due to its bright ruby color. This color is due to the Surface Plasmon Resonance (SPR) absorption corresponding to the resonance between the electromagnetic wave frequency and that of the collective excitation of conduction electrons in gold. Gold plasmon resonance lies in the visible range of the electromagnetic spectrum, near 530 nm for spherical particles, and gives rise to the bright ruby color of the Baccarat or Saint Louis glasses.

The polarisability  $\alpha_i$  for an ellipsoidal nanoparticle, characterized by semi-axis  $a$ ,  $b$ ,  $c$  and the depolarization factor  $A_i$ , depends on the nanoparticle shape and dielectric constants of the matrix  $\varepsilon_m$  and of the gold nanoparticle  $\varepsilon(\lambda)$  (Fig. 1).

$$\alpha_i = \frac{4\pi abc}{3} \cdot \frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + A_i[\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_m]}$$

Electro-Static Approximation (ESA) can be used to describe the plasmon enhancement of the electric field [2]. The electric

potential  $V$  near a metallic nanoparticle at a distance  $r$  is proportional to:

$$V(r, \theta) = E_0(r - gR^3/r^2) \cos \theta$$

where  $E_0$  is the incident electric field parallel to the  $z$  axis,  $R$  the spherical nanoparticle's radius and  $g$  the enhancement factor at the wavelength  $\lambda$  defined by:

$$g = (\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_m) / (\varepsilon(\lambda) + 2\varepsilon_m)$$

The normal  $E_n$  and tangential  $E_t$  fields are then.

$$E_t^2 \propto 2E_0^2(1 - g)^2 \quad \text{and} \quad E_n^2 \propto E_0^2(1 + 2g)^2$$

In the case of a gold nanoparticle the dielectric constant of the metal has a large negative real component and a small imaginary component so that the condition  $\varepsilon(\lambda) = -2\varepsilon_m$  is fulfilled for a wavelength in the visible  $g \rightarrow \infty$ . Near a nanoparticle the electric field is greatly enhanced in resonant conditions.

The Raman scattered intensity  $I$ , taking into account the excitation electric field  $E^2$  and the scattered field  $E'^2$ , is proportional to the fourth power of the electric field. Hence for example the  $zz$  polarized mode is given by:

$$I_{zz} \propto (E_n^2) (E_n^2) \propto E_0^4(1 + 2g)^2(1 + 2g')^2$$

$g'$  being the enhancement factor at the wavelength  $\lambda'$  of the scattered phonons.

In resonant conditions the Raman scattering is greatly enhanced: it is responsible of the electromagnetic Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) effect. It is worth to notice that the SERS

\* Corresponding author. Address: Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, 12 rue Ada Byron, 69622 Villeurbanne Cedex, France. Tel.: +33 472448334.

E-mail address: [bernard.champagnon@univ-lyon1.fr](mailto:bernard.champagnon@univ-lyon1.fr) (B. Champagnon).

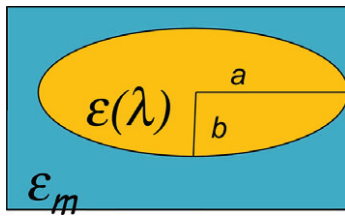


Fig. 1. Elliptical nanoparticle (dielectric constant  $\varepsilon(\lambda)$ ) in a matrix (dielectric constant  $\varepsilon_m$ ).

selection rules (Surface Selection Rules) are different from the classical Raman selection rules [2].

Nowadays SERS effect is extensively used for biological and chemical analysis. Molecules are adsorbed on a nanostructured noble metal surface or mixed with a suspension of colloidal nanoparticles. In that way the sensitivity of the Raman scattering is enhanced by factors up to  $10^6$ . The question which is not frequently [3,4] addressed however is to determine what enhancement can be obtained for the Raman signal of a glassy matrix in which nanoparticles are inserted. This point is important as for example for optical fibers sensors based on Raman effects [5]. The amplification in telecommunication fibers is also based on stimulated Raman scattering [6] and a strong enhancement of the Raman scattering cross section would be of a considerable interest.

In this paper the Raman signal amplification of a glassy matrix interacting with a gold nanostructured surface is shown and the range of the SERS effect in amorphous materials is discussed.

## 2. Materials and methods

Raman scattering experiments were performed at room temperature using a “Thermo Fisher DXR” micro-Raman spectrometer with a  $\lambda_{\text{exc.}} = 780$  nm excitation. The laser ( $P = 10$  mW) was focused onto the sample by a X20 microscope objective. The  $\text{TiO}_2$  thin film was deposited on a commercial Klarite<sup>®</sup> substrate (D3 Technologies Inc.) composed of microstructured silicon forming inverted pyramidal-shape pits  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  coated with a 300 nm layer of gold [6,7].

This substrate displays one region with a flat layer of gold on flat silicon (inactive area) and a second region with a nanostructured gold layer on microstructured silicon (active area) (Fig. 2).

## 3. Experimental

The  $\text{TiO}_2$  thin film was made by dip coating in a sol as described before [6]. Both inactive and active areas of the Klarite<sup>®</sup> substrates were coated simultaneously. An annealing was further performed at 200 °C in order to get a stable amorphous 60 nm  $\text{TiO}_2$  layer. A first layer is coated and analyzed (First coating). A second and a third layer were then coated on the same substrate (Second and Third coatings). The layers' thicknesses after these coatings were estimated to be 120 nm and 180 nm respectively.

Raman spectra were performed using the 780 nm laser line (10 mW) with a X20 objective in agreement with the Klarite<sup>®</sup> manufacturer requirements. The same experimental conditions were used in each case to analyze the inactive and active areas of the coatings.

## 4. Theory/calculation

SERS signals can be enhanced by a chemical effect or/and by the electromagnetic (EM) effect described above. Mechanisms although described a long time ago are still a matter of discussions [7]. The range of the SERS interaction is also a controversial subject

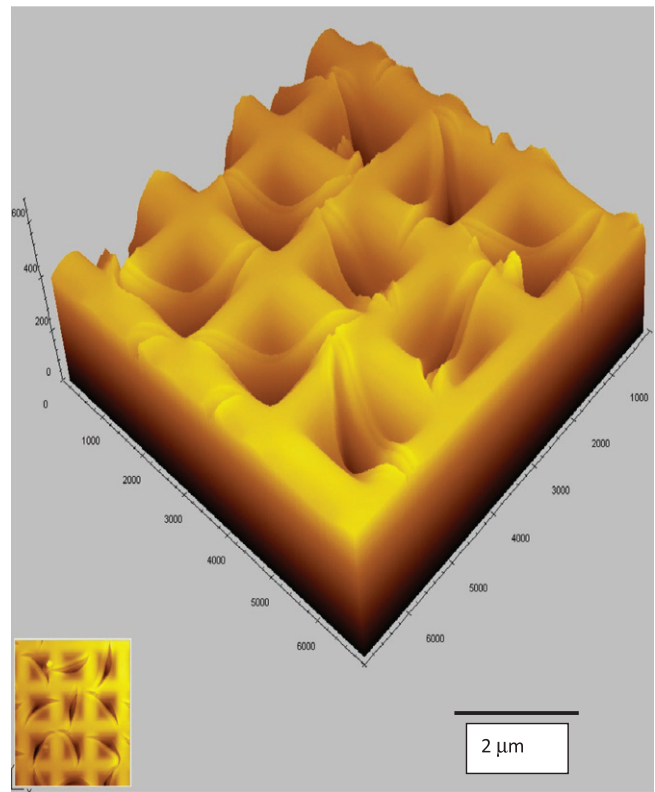


Fig. 2. AFM image of a Klarite<sup>®</sup> substrate coated with  $\text{TiO}_2$ .

and is important to determine the optimal concentration of nanoparticles necessary to obtain a practical enhancement of the Raman signal, for example in telecommunication fibers. The theoretical distance dependence  $r$  for the EM enhancement of SERS is  $1/r^{10}$  but in practice due to factors as particles shape, size distribution or interparticle interactions this variation is not observed [8]. The range of the SPR effect is related to the evanescent wave penetration which is well defined for two flat surfaces. Mie theory predictions of distance dependence for silver nanoparticles in water lead to a typical order of magnitude close to 10 nm [9]. In paper [10] 45 nm is the useful working distance. To our knowledge only few experimental works dedicated to the distance dependence of the SERS effect in an amorphous matrix were performed until now [11].

## 5. Results

Fig. 3 shows the Raman scattered intensity as a function of the Raman shift for the active (Fig. 3a) and inactive areas (Fig. 3b) of a Klarite<sup>®</sup> substrate coated with a single layer of amorphous  $\text{TiO}_2$  (First coating). The coating thickness is approximately 60 nm and the spectra are performed in the same experimental conditions with a 780 nm laser excitation. The Raman spectrum of the active area of the Klarite<sup>®</sup> presents one main peak at  $678 \text{ cm}^{-1}$  with a strong intensity. The inactive area presents a small peak at  $604 \text{ cm}^{-1}$ . Both bands are also observed with a 633 nm excitation [6].

Figs. 4 and 5 display respectively the Raman spectra for a Klarite<sup>®</sup> substrate coated with a 120 nm and 180 nm thick film of amorphous  $\text{TiO}_2$ . Spectra are recorded using the same experimental conditions as those displayed in Fig. 2. The active area of the Klarite<sup>®</sup> presents one main peak at  $678 \text{ cm}^{-1}$  with a strong intensity. The inactive area of the Klarite<sup>®</sup> presents a small band near  $600 \text{ cm}^{-1}$  with a low intensity.

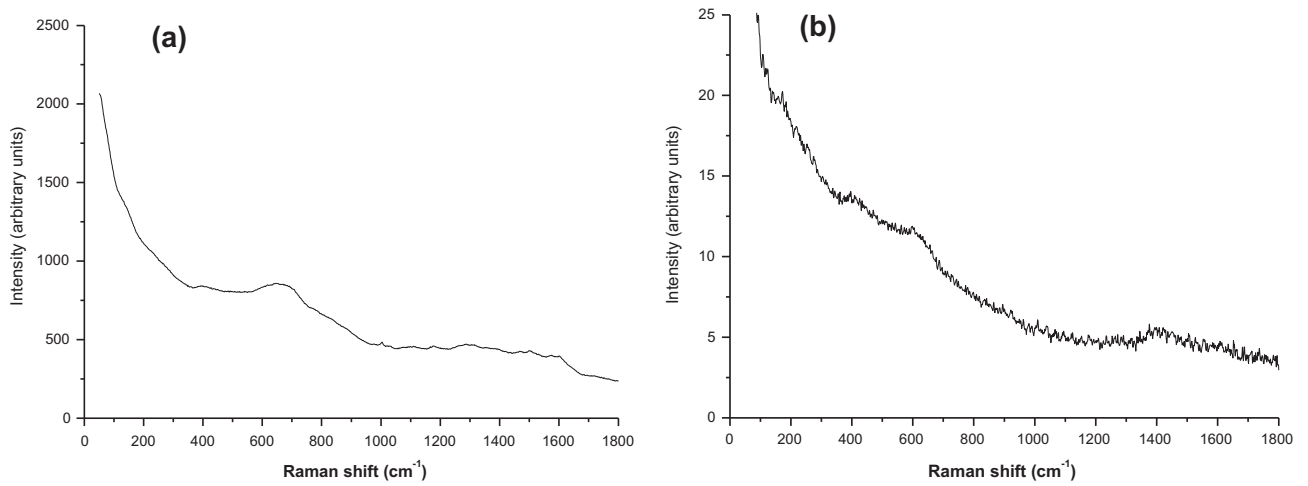


Fig. 3. Raman scattered intensity of a 60 nm thick TiO<sub>2</sub> thin film coated onto: (a) The active area of a Klarite<sup>®</sup> substrate. (b) The inactive area of a Klarite<sup>®</sup> substrate.

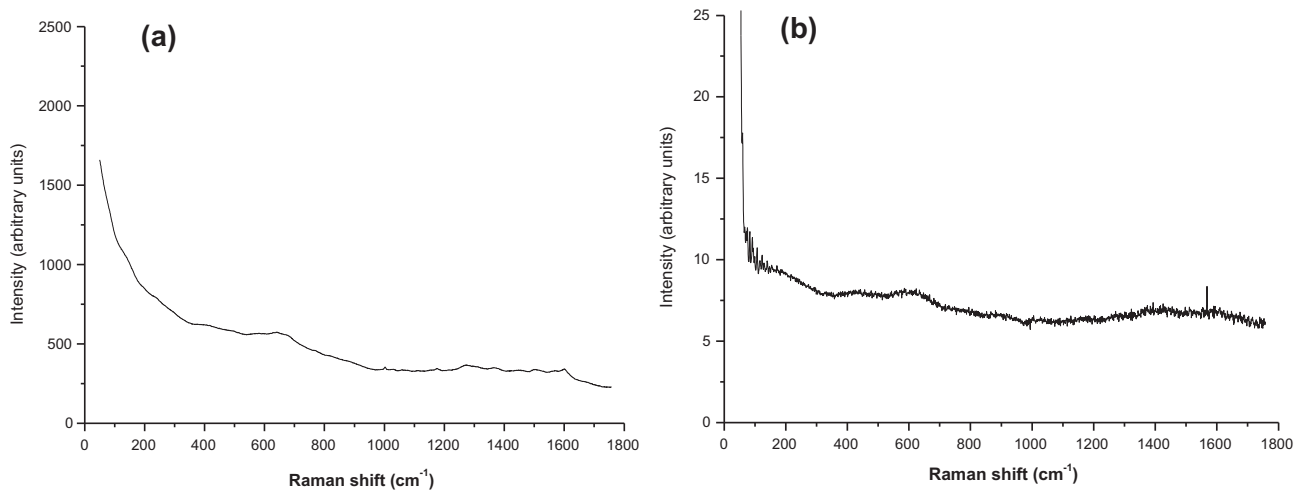


Fig. 4. Raman scattered intensity of a 120 nm thick TiO<sub>2</sub> thin film coated onto: (a) The active area of a Klarite<sup>®</sup> substrate. (b) The inactive area of a Klarite<sup>®</sup> substrate.

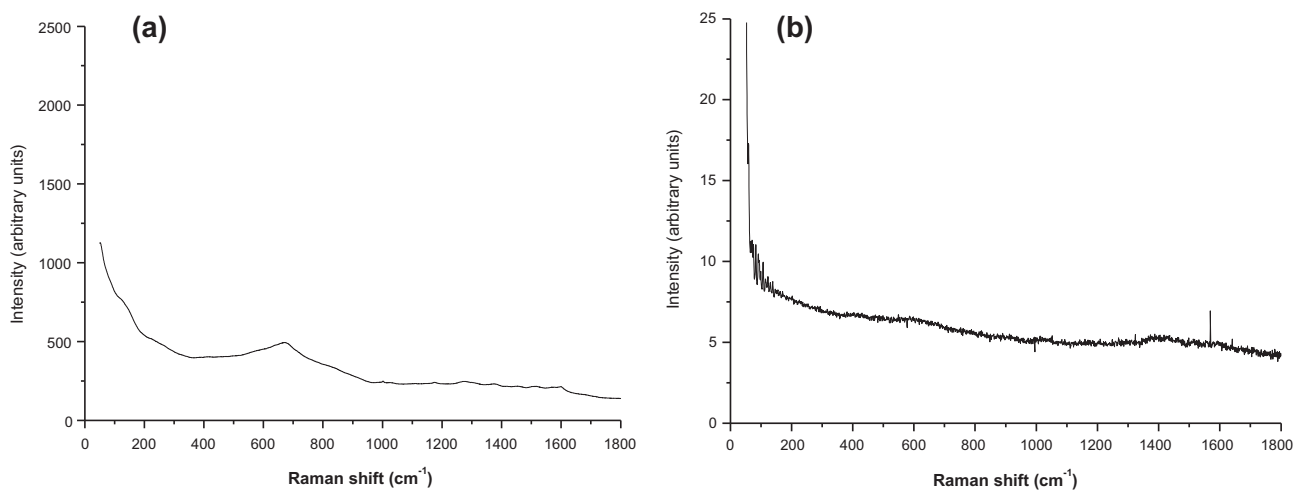


Fig. 5. Raman scattered intensity of a 180 nm thick TiO<sub>2</sub> thin film coated onto: (a) The active area of a Klarite<sup>®</sup> substrate. (b) The inactive area of a Klarite<sup>®</sup> substrate.

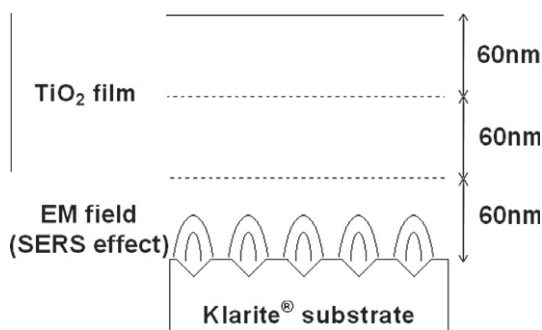


Fig. 6. Schematic representation of the SERS interaction for  $\text{TiO}_2$  thin films (60 nm, 120 nm, 180 nm) coated onto a Klarite<sup>®</sup> substrate.

## 6. Discussion

The most striking result obtained in Fig. 3b is the observation of a Raman spectrum with a good signal-to-noise ratio for a 60 nm film. The analyzed volume of  $\text{TiO}_2$  is very small and in absence of SERS effect a low intensity signal is expected (Fig 3a). Comparison of Fig. 3a and b shows a strong enhancement of the signal on the nanostructured gold surface (active area of Klarite<sup>®</sup> substrate). The overall intensity is approximately multiplied by a factor 100 in this region. The  $604\text{ cm}^{-1}$  band of the inactive area is of the order of magnitude of the noise while the  $678\text{ cm}^{-1}$  is much stronger in the SERS active region. The observation of this band on spectra recorded with two different excitations (780 nm and 633 nm) [6] confirms that it can be attributed to a Raman effect.

It can be also noticed that the SERS signal is red shifted from  $604$  to  $678\text{ cm}^{-1}$ . As theoretically and experimentally observed, SERS and “classical” Raman selections rules are different. Then a change in the selection rules inherent to the SERS effect can explain this observation [2].

When the film thickness is multiplied by 2 or 3, the results are qualitatively the same with a strong enhancement of the Raman spectrum on the active area of the Klarite<sup>®</sup> substrate. It is however important to notice that the SERS signal is not multiplied by a 2 or 3 factor. It remains of the same order of magnitude taking into account experimental uncertainties corresponding to different experiments. As mentioned above, the experimental conditions were kept identical for all experiments. It can be concluded that the signal is not proportional to the volume of the analyzed sample. This is due to the limited range of the SERS effect as schematized in Fig. 6.

These results demonstrate that the range of the SERS effect is smaller than 60 nm. This distance fixes the upper limit of the SERS

interaction of the Klarite<sup>®</sup> with the  $\text{TiO}_2$  matrix. As stated before it depends both on the substrate and the index of the amorphous film but it is, to our knowledge, the first attempt to determine this value for an amorphous oxide matrix deposited onto SERS substrate. A more accurate determination with thinner coatings is in progress.

## 7. Conclusion

Plasmon resonance in a gold nanostructured substrate induces a SERS effect in a  $\text{TiO}_2$  amorphous matrix. The upper limit of 60 nm has been determined for the range of the SERS amplification. These results demonstrate that noble metals nanoparticles in glass can amplify Raman scattering and it could be applied to fibers sensors or telecommunications fibers.

Observation of SERS effects due to nanoparticles in amorphous matrix together with the determination of the optimum concentration and size of the nanoparticles related to the range of the SERS interaction will be the next challenge.

## Acknowledgments

This work has been carried out within the FeNoPtic Project No. ANR-09-NANO-023 funded by the French National Agency (ANR) in the frame of its 2009 program in Nanosciences, Nanotechnologies and Nanosystems (P3N2009). The authors acknowledge F. Bessueille (LSA-UCB Lyon1) for AFM images and the CECOMO (CEntre Commun de Microspectrométrie Optique), vibrational spectroscopy platform supported by Institut de Chimie de Lyon and the Région Rhône-Alpes MACODEV program.

## References

- [1] M. Moskovits, *Nature* 464 (2010) 357.
- [2] M. Moskovits, J.S. Suh, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5526–5530.
- [3] J.A. García-Macedo, G. Valverde, J. Lockard, J.I. Zink, *Proc. SPIE* 5361 (2004) 117–124.
- [4] D. Roy, Z.H. Barber, T.W. Clyne, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 9.
- [5] J.-M. Henault, G. Moreau, S. Blairon, J. Salin, J.-R. Courivaud, F. Taillade, E. Merliot, J.-P. Dubois, J. Bertrand, S. Buschaert, S. Mayer, S. Delepine-Lesoille, *Adv. Civil Eng.* 2010 (2010). article ID 930796.
- [6] E. Nardou, D. Vouagner, A.-M. Jurdy, A. Berthelot, A. Pillonnet, V. Sablonière, F. Bessueille, B. Champagnon, *J. Non-cryst. Solids*, in press. Available from: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.109>>.
- [7] K.C. Vernon, T.J. Davis, F.H. Scholes, D.E. Gomez, D. Lau, *J. Raman Spectrosc.* 1 (2010) 1.
- [8] B.J. Kennedy, S. Spaeth, M. Dickey, K.T. Carron, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3640–3646.
- [9] E. Le Ru, P.G. Etcheguin, *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects*, Elsevier, Amsterdam, 2009.
- [10] F.M. Liu, P.A. Köllensperger, M. Green, A.E.G. Cass, L.F. Cohen, *Chem. Phys. Lett.* 430 (2006) 173–176.
- [11] A. Ilie, C. Durkan, W.I. Milne, M.E. Welland, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 045412.

## **Nanoparticules métalliques en matrices vitreuses pour l'amplification Raman**

Les fibres optiques utilisées pour le transfert d'information présentent des pertes de signal pendant leur propagation. Ainsi, ces signaux ont besoin d'être régulièrement amplifiés. De nos jours, l'Amplification Raman, basée sur le principe de diffusion Raman stimulée, est une des techniques utilisées pour réaliser ces amplifications.

Les nanoparticules de métaux nobles ont des propriétés optiques uniques provenant de l'oscillation collective des électrons lorsqu'elles interagissent avec une onde électromagnétique. Ces particules absorbent fortement le champ électromagnétique à une fréquence appelée fréquence de résonance de plasmon de surface.

Ce travail de thèse concerne l'influence des nanoparticules métalliques sur l'amélioration de l'Amplification Raman. Il s'inscrit dans le cadre du projet ANR Fenoptic (2010-2012), réunissant l'entreprise Draka et plusieurs laboratoires français (ICB Dijon, CMCP Paris, LPCML Lyon), qui s'intéressent à l'intégration des nanoparticules de métaux nobles à l'intérieur des fibres optiques afin d'utiliser la résonance de plasmon de surface pour améliorer l'efficacité des amplificateurs optiques.

Dans ce travail, différentes sources de nanoparticules métalliques ont été examinées (suspensions, couches, préformes de fibre optique). Les expériences ont porté sur la caractérisation (forme et position du plasmon) de nanoparticules de métaux nobles incluses en matrices vitreuses ainsi que sur des mesures de spectroscopie Raman au travers desquelles le phénomène de Diffusion Raman Exaltée de Surface (SERS) a particulièrement été étudié. Pour la première fois, nous avons mis en évidence l'exaltation du signal Raman d'une matrice vitreuse.

Mots clés : diffusion Raman, fibres optiques, SERS, amplification Raman, nanoparticules métalliques, absorption optique, résonance de Plasmon de surface, films minces

## **Metal nanoparticles in vitreous matrix for Raman amplification**

Signals in optical fibers used for the transfer of information are attenuated due to impurities, scattering, absorption... To compensate for these losses, several techniques were developed like Erbium Doped Fiber Amplifier (EDFA). An alternative to rare earth doped fiber amplifier is Raman Amplification, which results from stimulated Raman scattering.

Noble metal nanoparticles have optical properties induced by the collective oscillation of their conduction electrons when they interact with an electromagnetic wave. These particles strongly absorb the electromagnetic field at a frequency called surface Plasmon resonance frequency.

This work is mainly based on effects leading to the improvement of the Raman Amplification. The ANR project Fenoptic (2010-2012), gathering Draka and several French laboratories (ICB (Dijon), CMCP (Paris), LPCML (Lyon)) is interested in the integration of noble metal nanoparticles in optical fibers using properties of the surface Plasmon resonance to improve the efficiency of optical amplifiers.

In this work, different kinds of samples (suspensions, layers, optical fiber performs) with metal nanoparticles were studied. The experiments were based on the characterization (form and position of the Plasmon band) of noble metal nanoparticles in amorphous matrix and Raman spectroscopy was used to study the Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) effect. For the first time, we found the Raman signal exaltation of an amorphous matrix.

Key words: Raman scattering, optical fibers, SERS, Raman amplification, metal nanoparticles, optical absorption, surface Plasmon resonance, thin films