



HAL
open science

Étude des propriétés optiques de nanoparticules d'argent sondées par spectroscopies optique et électronique

Nicolas Troc

► **To cite this version:**

Nicolas Troc. Étude des propriétés optiques de nanoparticules d'argent sondées par spectroscopies optique et électronique. Optique [physics.optics]. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1194 . tel-01422078

HAL Id: tel-01422078

<https://theses.hal.science/tel-01422078>

Submitted on 23 Dec 2016

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.



N° d'ordre NNT : 2016LYSE1194

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de

l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale ED52

Physique et Astrophysique de Lyon

Soutenue publiquement le 14/10/2016, par :

Nicolas Troc

Etude des propriétés optiques de nanoparticules d'argent sondées par spectroscopies optique et électronique

Devant le jury composé de :

Bellessa Joël, PU, ILM Lyon

Président

Harbich Wolfgang, MCF, EPFL

Rapporteur

Masenelli Bruno, PU, INSA

Rapporteur

Kociak Mathieu, DR, LPS

Examineur

Lebeault Marie-Ange, MCF, ILM

Examinatrice

Hillenkamp Matthias, CR, ILM

Directeur de thèse

Weissker Hans-Christian, CR, CINAM

Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	M. le Professeur Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Fabrice VALLÉE
Directeur Général des Services	M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. X. PERROT
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E.PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse Matthias Hillenkamp qui m'a fait confiance pour travailler avec lui sur ce projet, et qui a toujours été suffisamment patient pour répondre à mes interrogations et à faire face à mon manque de connaissance en physique fondamentale. Mais au cours de ce travail, j'ai eu la chance d'être également encadré par tous les membres de l'équipe Agrégats et Nanostructures grâce à qui l'environnement de travail durant ces trois années a été très agréable, autant au niveau professionnel qu'humain. Merci donc à Emmanuel Cottancin, Michel Pellarin, Michel Broyer, Marie-Ange Lebeault, Alexis Mosset, Christophe Bonnet, Jean Lermé, Véronique Chavret, Jean-Louis Vialle, et Sylvain Hermelin.

Au sein du laboratoire, d'autres personnes m'ont également accompagné dans mon travail. Je remercie donc Olivier Boisron pour tous mes appels paniqués lorsque les sources d'agrégats de fonctionnaient pas, mais également aux autres ingénieurs et techniciens qui m'ont évité de devenir fou face aux problèmes techniques de tous les jours, Clément Boisron et Christian Clavier notamment. Je remercie également les théoriciens Franck Rabilloud et Romain Schira pour m'avoir aidé à comprendre beaucoup de mes résultats.

Je ne peux pas parler du laboratoire sans parler des doctorants et post-doctorants avec qui le mot solidarité prend tout son sens, en commençant par mes deux collègues de bureau Julien Ramade et Jan-Michael Rye. Cette thèse aurait été bien plus difficile sans des personnes comme eux sur qui on peut compter, que ce soit pour se plaindre des mésaventures de la thèse, pour se rafraîchir les idées en blaguant ou en jouant au lance-pierre avec des missiles, ou pour tout oublier le temps d'une soirée autour d'une bière (ou deux, ou trois, je sais plus trop). Merci donc à Antoine, Elodie, Adrien, Hélène, et Ophélie, qui participé à cette bonne ambiance au travail.

Ces trois années n'ont pas été entièrement passées à Lyon, et de ce fait je remercie grandement toute l'équipe STEM du Laboratoire de Physique des Solides à Orsay de m'avoir accueilli pendant six mois, et tout particulièrement Mathieu Kociak, Odile Stéphan, et Alfredo Campos, pour cette collaboration qui a permis d'obtenir de superbes résultats assez inespérés.

Je remercie par ailleurs les membres de mon jury Wolfgang Harbich, Bruno Masenelli, Marie-Ange Le-

beault, Mathieu Kociak, et Joël Bellessa, d'avoir accepté de participer et de s'intéresser à mon travail.

Et si un bon terreau professionnel est important, l'équilibre avec la vie en dehors du laboratoire a toujours été un point important pour moi. J'ai heureusement la chance d'être entouré de personnes compréhensives et encourageantes dans mon entourage, à commencer par Angélique qui a du supporter mes sautes d'humeur et ma fatigue constante tout en me permettant de toujours avoir quelqu'un vers qui me tourner lorsque la pression était trop grande. Je me dois également de mentionner sa soeur et sa famille qui m'ont soutenu tout le long de cette thèse.

Merci à tous les gens que j'ai pu rencontré en arrivant sur Lyon, Sarah, Pan, Mélina, Mourad, Rosa, Jan, Fx, qui m'ont permis de passer de bons moments et de nouer des amitiés dans cette ville que je ne connaissais pas. Mais également un grand merci à mes amis qui sont là depuis bien plus longtemps, et qui ont fait que j'en suis arrivé là où en j'en suis aujourd'hui : Claire évidemment sans qui je n'aurai jamais pris confiance en moi, Bachir qui s'obstine à habiter près de chez moi depuis que j'ai 10 ans, mais également Mathilde, Martin, Manon, Théo, Louis, Manue et tant d'autres. Mention particulière à Olivier et Sébastien qui m'ont permis de décompresser en rentrant chez moi le soir le temps de quelques parties.

Bien sûr je ne peux pas conclure ces remerciements sans parler de mes parents et de ma famille, qui ont tout donné et n'ont jamais douté d'aucuns de mes choix, sans quoi je n'aurai jamais pu prétendre vouloir accéder au titre de docteur en physique un jour.

Table des matières

Introduction	1
1 Théorie et modélisation de la réponse optique	5
1.1 Introduction	5
1.2 Modèle classique	6
1.2.1 Réponse des électrons libres	6
1.2.2 Transitions interbandes	7
1.2.3 Réponse optique dans l'approximation quasi-statique	8
1.2.4 Dépendance en taille	12
1.3 Modèle semi-classique	15
1.3.1 Etat fondamental et DFT	15
1.3.2 Modélisation semi-classique du système	17
1.3.3 Réponse optique et TDLDA	18
1.4 Discussions	20
2 Plasmonique en EELS	23
2.1 Introduction	23
2.2 Approche théorique	24
2.2.1 Représentation conceptuelle : EMLDOS	24
2.2.2 Probabilité de Pertes d'Energie	25
2.3 Pertes d'énergie de volume	27
2.4 Comparaison à l'optique	28
3 Instrumentation	31
3.1 Introduction	31
3.2 Fabrication d'agrégats par pulvérisation magnétron	32
3.2.1 Plasma et agrégation	32
3.2.2 Pompage et gaz résiduel	34
3.2.3 Guidage ionique & déviateur	36
3.2.4 Fabrication des échantillons	37

3.3	Fabrication d'agrégats par vaporisation laser	40
3.4	Spectrométrie de masse à temps de vol	42
3.4.1	Principe de fonctionnement	42
3.4.2	Comparaison aux images TEM	44
3.5	Mise en place du tri en masse des agrégats	46
3.5.1	Fonctionnement du QMS	47
3.5.2	Calibration des spectres du ToF-MS	48
3.5.3	Artefact d'accélération et incertitude de résolution	50
3.5.4	Contrôles du QMS	52
3.5.5	Effets extérieurs	55
3.5.6	Conclusion	56
4	Mesures en spectroscopie optique d'agrégats d'argent	59
4.1	Introduction	59
4.2	Acquisition des données	63
4.3	Résultats expérimentaux	64
4.3.1	Mesures sur des agrégats d'argent non triés	64
4.3.2	Mesures sur des agrégats d'argent triés en taille	66
4.4	Comparaison aux modèles théoriques	68
4.4.1	Comparaison au modèle semi-classique	69
4.4.2	Comparaison au modèle ab-initio	72
4.5	Discussions	73
5	Mesure en spectroscopie électronique à perte d'énergie	75
5.1	Introduction	75
5.2	Acquisition et traitement des données	76
5.2.1	Instrumentation	76
5.2.2	Traitement des données EELS	81
5.3	Résultats expérimentaux	83
5.3.1	Structure et contamination	83
5.3.2	Analyse et statistiques	84
5.3.3	Modifications de l'échantillon par le faisceau d'électrons	86
5.3.4	Effets de forme	89
5.3.5	Comparaison à l'optique	90
5.4	Perspectives et discussions	91
	Conclusion	94
	Bibliographie	96

Introduction

En raison de leurs propriétés physiques et chimiques remarquables, les nanoparticules de métaux nobles ont trouvé de nombreuses applications dans divers domaines. Elles peuvent être utilisées comme marqueurs biologiques [1, 2], pour soigner le cancer [3, 4], pour de la fluorescence [5], pour améliorer l'efficacité des panneaux solaires [6] ou le signal en spectroscopie Raman (SERS) [7]. De plus, leur réponse optique peut également être utilisée indirectement dans la caractérisation d'autres propriétés physiques d'autres particules comme en catalyse par exemple [8].

Les propriétés de ces nanoparticules de métaux nobles dépendent fortement de leurs caractéristiques telles que la taille, la composition, la forme, et l'environnement. Ces paramètres sont essentiellement déterminés lors de la fabrication de ces agrégats. Afin de pouvoir utiliser ces propriétés, il est donc nécessaire de bien connaître comment fonctionne la synthèse. Mais il faut aussi savoir comment fonctionnent les outils utilisés pour la caractérisation, et également avoir une approche théorique afin de pouvoir décrire et prédire le comportement de ces propriétés. Une bonne compréhension de la physique fondamentale derrière la réponse optique de ces nanoparticules est indispensable si l'on souhaite concevoir des applications. Dans notre cas, cela veut dire décrire correctement les agrégats de métaux nobles, leur environnement, et l'interface entre les deux dans un premier temps, puis leur interaction avec la lumière dans un second temps.

Une des particularités de la réponse optique des nanoparticules de métaux nobles est une oscillation collective des électrons libres qui les constituent, que l'on appelle résonance de plasmon de surface (SPR, *Surface Plasmon Resonance*). Dans le cas de l'argent, cette résonance donne lieu à une absorption intense dans le domaine de fréquence du proche UV et du visible, et peut donc être excitée à l'aide d'une onde électromagnétique comme la lumière. Lorsque l'on diminue la taille des agrégats, ce phénomène perdure jusqu'à des tailles très faibles, environ 20 atomes d'argent dans le cas d'un environnement interagissant peu [9]. En dessous de cette taille, les spectres d'absorption présentent un comportement moléculaire avec des transitions individuelles associées aux niveaux discrets de la structure électronique [10]. En augmentant le nombre d'atomes constituant l'agrégat, ces niveaux énergétiques se rapprochent et constituent des bandes caractéristiques de la description de matériaux dits "massifs". Bien que les deux phénomènes soient bien distincts, l'apparition de la résonance collective du plasmon de surface est liée à cette transition de la structure électronique. Toutefois il a été montré récemment que certains matériaux aussi grand que le composé $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$ présente un spectre d'absorption composé de plusieurs pics correspondant à différents phénomènes,

sans SPR particulièrement dominant [11]. Cela illustre bien que les conditions précises d'émergence du plasmon de surface ne sont pas encore complètement expliquées. C'est encore plus vrai dans le cas d'environnement ayant un effet sur la résonance plasmonique, comme des matériaux diélectriques. Les interactions à l'interface entre le métal et la matrice solide complexifient les échanges électroniques du système.

Cette région de transition est un domaine de taille des plus intéressant puisqu'elle combine des effets collectifs avec des effets quantiques apportant des informations sur la structure électronique de l'agrégat. Toutefois elle est toujours mal comprise dû au fait qu'il est très difficile expérimentalement de créer et caractériser des systèmes homogènes capables de mettre en valeur ces comportements individuels avec des mesures classiques de spectroscopies d'ensemble. Du côté de la théorie, le nombre relativement élevé d'atomes à prendre en compte dans les calculs quantiques rend également ce domaine de taille très complexe à modéliser et à prédire. Le rôle de la structure électronique dans la réponse optique, et l'influence des divers substrats, ligands, et matrices utilisés dans le cadre de certaines applications sont mal compris.

Le but de cette thèse est de proposer un dispositif expérimental capable de produire des agrégats d'argent dans la gamme de taille où se situe cette région de transition de la structure électronique, et dont les caractéristiques (taille, composition, environnement) sont contrôlées. Les particules seront noyées dans une matrice de silice afin d'empêcher le plus possible une modification de leurs caractéristiques par l'environnement extérieur, notamment par oxydation. Deux types de mesures expérimentales sont menées afin d'apporter deux approches différentes. En premier lieu, la spectroscopie optique en transmission permet de mesurer le coefficient d'absorption et de visualiser la résonance de plasmon de surface des particules. C'est une méthode simple qui bénéficie d'un large contexte scientifique, ce qui en fait également une technique bien comprise. Ces mesures sont effectuées sur des ensembles de particules. Les échantillons fabriqués n'ayant pas des caractéristiques parfaitement homogènes, elles donnent une représentation de la statistique des caractéristiques de toutes les particules présentes dans l'échantillon. Toutefois, elles ne permettent pas de rendre compte des particularités individuelles de chaque particule. C'est pourquoi des mesures complémentaires de spectroscopie électronique à pertes d'énergie sont également effectuées en parallèle. Cette technique permet d'observer la réponse à une excitation électronique de particules uniques et d'accéder à des informations sur des modes électromagnétiques non accessibles en spectroscopie optique. On fait alors abstraction des effets d'inhomogénéité, et grâce aux images de microscopie électronique à transmission acquises en simultané, on accède également à des informations sur la structure géométrique de l'agrégat. Ces deux mesures donnent donc des informations complémentaires, et peuvent apporter une vue d'ensemble du système d'agrégats d'argent en matrice et de l'évolution de sa structure électronique en les comparant aux modèles théoriques existants.

Le chapitre 1 de cette thèse présentera la théorie de les modèles utilisés pour décrire la physique fondamentale de la réponse optique de petits agrégats d'argent. Un premier modèle dit "classique" représentant la structure électronique sous forme de constantes diélectriques et la réponse optique à

l'aide de la théorie de Mie sera détaillé. Puis on introduira un second modèle dit "semi-classique" qui utilise des calculs quantiques pour décrire le comportement des électrons libres suite à une excitation électromagnétique.

Le chapitre 2 apportera les outils nécessaires pour comprendre la physique derrière les mesures de spectroscopie électronique à perte d'énergie, et montrera qu'elle peut être comparée aux mesures optiques puisque les deux techniques mesurent toutes deux la polarisabilité de la particule.

Le chapitre 3 expliquera de quelle manière sont fabriqués les échantillons étudiés, et détaillera le fonctionnement des sources d'agrégats. La mise en place et le principe du tri en taille des agrégats, fondamental pour pouvoir observer des effets de taille quantiques, seront également expliqués.

Le chapitre 4 sera consacré aux résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie optique d'absorption. On discutera les effets de taille sur la fréquence de résonance du plasmon de surface, ainsi que les effets d'inhomogénéité et la nécessité du tri en taille. Les spectres d'absorption seront comparés aux modèles théoriques présentés dans le chapitre 1, mais également à des calculs préliminaires *ab-initio*.

Enfin, le chapitre 5 montrera les mesures de spectroscopie électronique à perte d'énergie sur des particules uniques de différentes tailles, formes, et environnements. On comparera également ces résultats à ceux obtenus par spectroscopie optique et aux calculs théoriques.

Chapitre 1

Théorie et modélisation de la réponse optique

1.1 Introduction

Déterminer les propriétés optiques de nanoparticules métalliques permet de sonder leur structure électronique et d'étudier la dynamique des électrons de conduction. Pour modéliser cette structure, plusieurs approches sont possibles. La plus élémentaire d'entre elles consiste à considérer la particule comme un milieu homogène dont les propriétés optiques sont décrites par la fonction diélectrique de la phase massive. Toutefois ce modèle dit classique n'est valable que pour des particules dont le diamètre est supérieur à environ 5 nm. En dessous de cette taille des phénomènes quantiques jusque là négligeables deviennent importants et vont jouer un rôle important dans la réponse optique. Pour les prendre en compte, on peut soit appliquer des corrections à ce modèle classique pour une approche de type "top-down", soit regarder la structure électronique en partant de la plus petite possible, l'atome, pour une approche "bottom-up" [12]. Des calculs ab-initio de mécanique quantique permettent de rendre compte de l'aspect discret de l'énergie des orbitales électroniques, et donc de mieux représenter le comportement des petits agrégats métalliques. Néanmoins la complexité et le temps de calcul qu'imposent cette approche la limite à des particules constituées au maximum de quelques centaines d'atomes.

Dans ce chapitre, on montre comment les particules métalliques sont décrites par des fonctions diélectriques dans le modèle classique, puis on calculera leur réponse à une excitation par un champ électromagnétique externe avec la théorie de Mie. Puis on présentera par la suite un modèle semi-classique développé dans l'équipe par Jean Lermé, qui introduit les effets de taille quantiques. Ce formalisme donne une réponse optique comparable à celle que l'on observe expérimentalement.

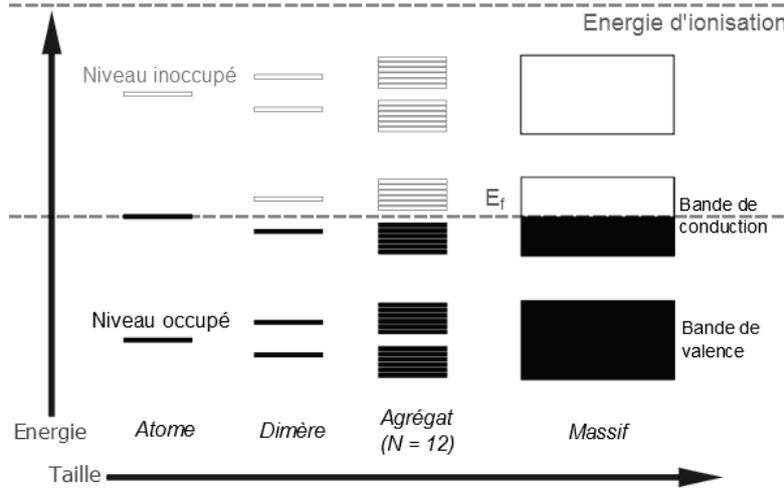


Figure 1.1: Diagramme simplifié montrant la transition entre des niveaux d'énergie discrets pour l'atome en bandes de conduction et de valence pour les solides massifs métalliques [13].

1.2 Modèle classique

1.2.1 Réponse des électrons libres

Un objet soumis à un champ électromagnétique va voir ses électrons se déplacer. Pour décrire la réponse d'une particule soumise à un tel champ, il faut tout d'abord décrire sa structure électronique. Celle de l'atome d'argent, $[Kr] 4d^{10} 5s^1$, ne présente qu'un seul électron dans sa dernière orbitale ns . Lorsqu'on considère un métal constitué d'un grand nombre d'atomes d'argent, tous les électrons de cette couche s remplissent la bande de conduction. Dans ce cas là, la fonction diélectrique ϵ définit la capacité de ces électrons à se polariser lorsqu'ils sont soumis à un champ électromagnétique. Elle peut être écrite sous sa forme complexe $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, dont les composantes sont liées aux indices optiques complexes du milieu par la formule $\epsilon = (n + i\kappa)^2$, avec n l'indice de réfraction, et κ le coefficient d'extinction.

On décrit ensuite de manière simplifiée le comportement des électrons suite à une excitation électromagnétique. Le modèle de Drude, obtenu à partir du modèle de Lorentz, fait l'hypothèse que les électrons de conduction sont délocalisés dans le métal et sont considérés comme quasi-libres [14]. Ce sont alors eux qui gouvernent le déplacement total des charges et la réponse optique. Sous l'effet d'un champ électromagnétique externe, un électron libre de masse m_e et de charge e va subir un déplacement solution de l'équation de Newton :

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1.1)$$

où \vec{r} est le vecteur position de l'électron soumis au champ, ω est la pulsation du champ exciteur, Γ est le taux moyen de collision des électrons lors de son déplacement, lié au libre parcours moyen l

tel que $\Gamma = v_f/l$, avec v_f la vitesse de Fermi. Sa valeur varie en fonction de la pulsation ω et de la température. Le vecteur polarisation induit par ce déplacement peut alors s'écrire :

$$\vec{P}(t) = \rho_e e \vec{r}(t) = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (1.2)$$

avec ρ_e la densité de charges libres, e la charge d'un électron, χ la susceptibilité électronique, et ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide. À partir de ces grandeurs, on peut réécrire une constante diélectrique dite de Drude prenant en compte le caractère quasi-libre des électrons [15] :

$$\epsilon^D(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \quad (1.3)$$

où ω est la fréquence de résonance plasma [16]. Elle correspond à une oscillation longitudinale collective du nuage électronique qui ne peut pas être excitée par des photons [17]. Son expression s'écrit [18] :

$$\omega_P = \sqrt{\frac{\rho_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (1.4)$$

Le matériau est alors défini par les deux composantes de sa constante diélectrique. Dans le cas où $\omega \gg \Gamma$, ce qui est vrai dans la gamme qui nous intéresse (200 à 800 nm), ces composantes s'écrivent :

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) &\simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \epsilon_2(\omega) &\simeq \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \Gamma \end{aligned} \quad (1.5)$$

avec $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$. Il est aussi important de préciser que les parties réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kronig, et ne sont donc pas indépendantes [19].

1.2.2 Transitions interbandes

Ce modèle de Drude simplifié n'est valable que pour des métaux dont les interactions avec les électrons de cœur situés dans la bande de valence peuvent être négligées, tels que les métaux alcalins. Dans le cas de l'argent, les électrons situés dans la couche $4d$ interagissent avec les électrons de conduction situés dans la couche $5s$ et contribuent donc à la polarisabilité du métal. Cet effet est dû à la proximité dans ce métal noble des niveaux énergétiques de la bande de conduction et de valence. Cela est d'ailleurs visible dans la structure électronique de l'argent : Selon la règle de Klechkowski, l'orbitale $5s$ aurait dû être remplie avant l'orbitale $4d$, ce qui n'est pas le cas ($[Kr] 4d^{10} 5s^1$). La proximité de ces 2 orbitales permet à un électron de passer de l'une à l'autre. Les transitions induites par un photon ou un électron incident faisant transiter un électron entre ces deux bandes sont appelées transitions interbandes. Ces transitions ne peuvent apparaître qu'à partir d'une certaine quantité d'énergie d'excitation que l'on nomme seuil interbande. Pour rendre compte de ces transitions, il faut rajouter une autre composante à la constante diélectrique de Drude telle que [15] :

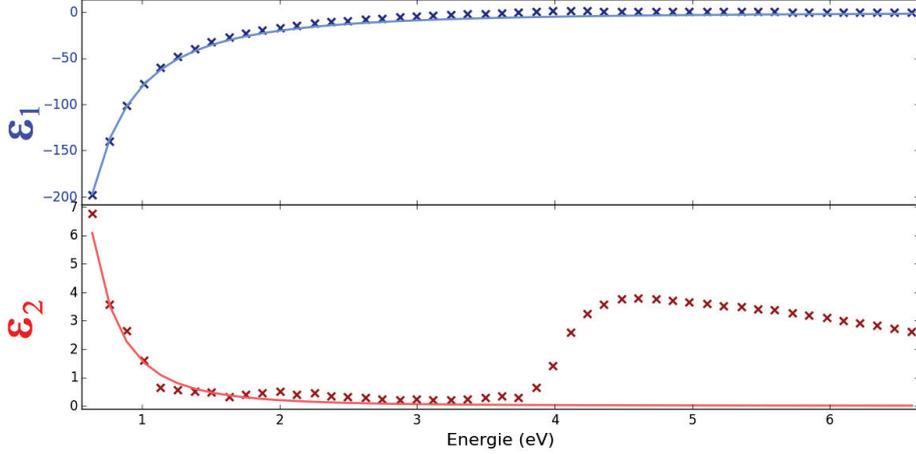


Figure 1.2: Graphe des fonctions diélectriques réelle et imaginaire ϵ_1 et ϵ_2 de l'argent, d'après les mesures de Johnson & Christy [20] représentées par des croix, comparées aux fonctions diélectriques calculées d'après le modèle de Drude représentées en trait plein. Le seuil interbande apparaît clairement vers 3.8 eV dans la partie imaginaire expérimentale.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^D(\omega) + \epsilon^{IB} - 1 \quad (1.6)$$

ϵ^{IB} étant la constante diélectrique correspondant aux transitions interbandes des électrons $(n-1)d$ vers la bande de conduction. Dans la représentation complexe de la constante diélectrique du métal, ϵ^{IB} fait apparaître une augmentation brutale de la partie imaginaire ϵ_2 comme on peut le voir sur la figure 1.2.

1.2.3 Réponse optique dans l'approximation quasi-statique

En résolvant les équations de Maxwell, Gustav Mie a décrit la réponse à une excitation électromagnétique d'une sphère métallique plongée dans un milieu homogène non absorbant de constante diélectrique ϵ_m [21]. Ce problème est caractérisé par 4 paramètres : La pulsation de l'onde d'excitation ω , le rayon de la particule R , les constantes diélectriques $\epsilon(\omega)$ du métal et $\epsilon_m(\omega)$ du milieu diélectrique homogène environnant. La solution décrit la diffusion et l'absorption de la lumière par le système complet (particule + matrice) au travers de la section efficace d'extinction σ_{ext} , qui est la somme des sections efficaces d'absorption σ_{abs} et de diffusion σ_{dif} . Ces sections efficaces sont les rapports entre les différentes puissances dissipées et le flux d'énergie incident.

Les particules étudiées durant cette thèse sont soumises à des longueurs d'onde λ (300-800 nm) environ 100 fois plus grandes que leur rayon R (< 10 nm) dans le domaine spectral UV-Visible. Dans cette configuration, le champ subi par la particule s'apparente à un champ uniforme dirigé perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde. On estime alors que la particule ne voit pas les variations spatiales de l'onde. Cette approximation est appelée approximation quasi-statique,

ou approximation dipolaire, et est valable pour des particules de diamètre inférieur à environ 20 nm. Au delà, il faut prendre en compte les effets de retard dûs aux variations spatiales de l'onde. Dans l'approximation quasi-statique, le rapport $\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto (\frac{R}{\lambda})^3$ devient très faible, signifiant que la partie de diffusion de la réponse optique peut être négligée, et que $\sigma_{ext} = \sigma_{abs}$. [22].

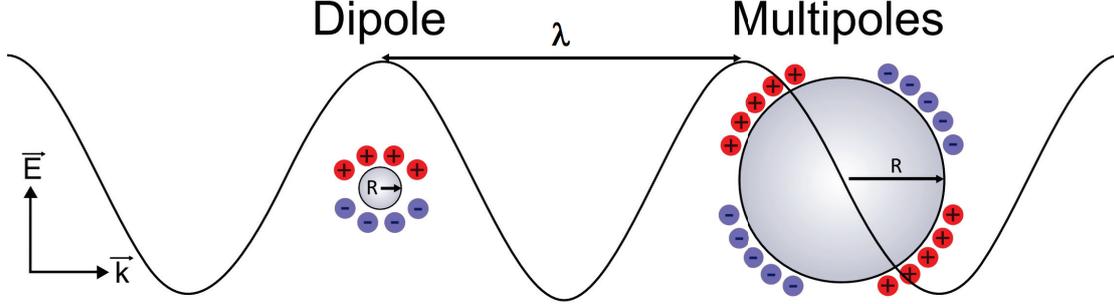


Figure 1.3: Schéma d'une onde électromagnétique en interaction avec une nanoparticule sphérique métallique. Lorsque la taille de la particule diminue, elle ne voit plus les variations spatiales de l'onde électromagnétique.

Dans cette approximation, le système est soumis à un champ électromagnétique incident uniforme polarisé linéairement de la forme $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, qui va induire une polarisation du système lui-même, comme montré sur la figure 1.3. En résolvant les équations de Poisson en l'absence de charges libres à l'intérieur et à l'extérieur de la particule, tout en considérant les conditions limites à l'interface, le champ interne prend la forme $\vec{E}_{int} = 3\epsilon_m / (\epsilon + 2\epsilon_m) \vec{E}_0$ [23]. Le champ à l'extérieur de la particule quant à lui est la somme du champ incident $\vec{E}(t)$ et du champ créé par le dipôle \vec{p} qui s'écrit :

$$\vec{p}(t) = \epsilon_0 V (\chi(\omega) - \chi_m) \vec{E}_{int} = \alpha(\omega) \vec{E}(t) \quad (1.7)$$

où V est le volume de la particule, et $\alpha(\omega)$ est la polarisabilité dynamique du mode dipolaire dans l'approximation quasi-statique. La puissance totale dissipée dans le système s'écrit alors :

$$P_{tot} = \frac{1}{2} V \omega \epsilon_0 \epsilon_2 |E_{int}|^2 = \frac{\omega}{2} \Im[\alpha(\omega)] E_0^2 \quad (1.8)$$

où ϵ_2 est la partie imaginaire de la constante diélectrique ϵ de la particule. Le rapport entre la puissance dissipée et le flux d'énergie incident $I_0 = 1/2 E_0^2 c \epsilon_0 \sqrt{\epsilon_m}$ nous donne alors la section efficace d'absorption :

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{P_{tot}}{I_0} = \frac{\omega}{c \epsilon_0 \sqrt{\epsilon_m}} \Im[\alpha(\omega)] \quad (1.9)$$

En prenant le cas simple d'une sphère de rayon R dans un milieu diélectrique homogène, la polarisabilité $\alpha(\omega)$ peut s'écrire [23] :

$$\alpha(\omega) = \epsilon_m \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} R^3 \quad (1.10)$$

et la section efficace d'absorption s'écrit alors :

$$\sigma_{abs}(\omega) = \underbrace{\left(9 \frac{V\omega}{c} \epsilon_m^{3/2}\right)}_1 \underbrace{\left(\frac{\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}\right)}_2 \quad (1.11)$$

avec V le volume de la particule, c la vitesse de la lumière dans le vide, et ϵ_1 et ϵ_2 les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique de la particule telle que $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$.

Si l'on détermine cette section efficace dans le domaine de fréquence UV-Visible, on observe un maximum d'intensité. Cette bande est appelée résonance de Mie ou résonance de plasmon de surface (Surface Plasmon Resonance, SPR), et correspond à une excitation collective des électrons de conduction par rapport au fond ionique. Elle est atteinte lorsque $\sigma_{abs}(\omega)$ est maximale, ce qui équivaut à la condition :

$$\epsilon_1(\omega_{SPR}) + 2\epsilon_m = 0 \quad (1.12)$$

On peut trouver la fréquence précise d'excitation à laquelle cette résonance apparaît à partir des équations 1.26 et 1.12 :

$$\omega_{SPR} \simeq \frac{\omega_P}{\sqrt{\epsilon_1(\omega_{SPR}) + 2\epsilon_m}} \quad (1.13)$$

L'équation 1.11 montre une caractéristique intéressante. La réponse optique, représentée par cette section efficace d'absorption σ_{abs} , est composée de deux termes : Le premier terme noté 1 sur l'équation est un préfacteur proportionnel au volume. Le deuxième terme noté 2 représente les propriétés électroniques du système étudié au travers des constantes diélectriques. Ainsi, en réalisant des mesures d'absorption de ce système et en analysant la résonance du plasmon de surface, on peut remonter à la structure électronique de l'agrégat. Il est toutefois important de noter que l'émergence de cette résonance va dépendre de sa position relativement au seuil des transitions interbandes. En effet, si la fréquence de résonance ω_{SPR} est supérieure à ce seuil, la résonance sera difficilement dissociable des transitions des électrons d. Dans le cas de l'argent, le pic de résonance à 3,3 eV dans le vide est bien en dessous du seuil interbande visible à 3.8 eV, il n'est donc pas concerné par ce problème.

Effet de la matrice

Le dipôle défini dans l'équation 1.7 induit par l'onde électromagnétique incidente est calculé pour une particule unique noyée dans une matrice homogène. Or le système en question est un milieu hétérogène constitué d'une couche mince de silice dans laquelle des agrégats d'argent sont dispersés. On peut alors décrire une constante diélectrique représentative de ce milieu effectif à l'aide du modèle de Maxwell-Garnett [24]. Ce modèle est applicable seulement dans le cas de l'approximation quasi-statique, et pour une concentration d'agrégats dans la silice $< 10\%$ [23]. Pour trouver la constante

diélectrique ϵ_{eff} du milieu effectif, on introduit tout d'abord le moment dipolaire par unité de volume P :

$$P = \sum_k N_k (\vec{E}_{int})_k = (\epsilon_{eff} - \epsilon_0) \vec{E}(t) \quad (1.14)$$

où N est le nombre de dipôle de type k par unité de volume, α_k est la polarisabilité associée à ce dipôle k , et \vec{E}_{int} est le champ interne local. On reprend ensuite les calculs du moment dipolaire comme démontré précédemment et l'on trouve que :

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = z \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \quad (1.15)$$

avec ϵ_i la constante diélectrique du matériau i présent dans le milieu effectif. Ainsi, la résonance de plasmon de surface dépend non seulement de l'indice optique de la matrice, mais également de la concentration de particules contenues dans celle-ci. Toutefois les calculs montrent que pour une concentration d'agrégats d'argent qui varie entre 10% et 1%, l'énergie de la résonance du plasmon de surface ne varie que de 0.02 eV environ [25]. On peut alors négliger l'utilisation de la théorie des milieux effectifs dans le cadre du travail de cette thèse.

L'équation 1.13 montre que l'indice optique de la matrice décale la fréquence de résonance de surface vers le rouge lorsqu'il augmente. Dans le cas où l'on considère la matrice comme homogène, son indice optique est le même dans tout l'échantillon, ce qui n'est en réalité pas tout à fait exact. Localement, chaque particule dans l'échantillon étudié ne va pas présenter exactement le même environnement qu'une autre, la porosité de la matrice n'étant pas parfaitement homogène [25]. Ces différences vont se ressentir sur l'indice optique du milieu environnant, et donc sur la fréquence de résonance plasmonique de chacune des particules. Même si elles sont faibles, ces variations vont toutes être mesurées en même temps lors de nos mesures d'ensemble en spectroscopie d'absorption, et ainsi induire un élargissement du pic de la résonance de plasmon de surface. Cet élargissement fait partie d'un ensemble d'effets que l'on appelle élargissement inhomogène. Cet élargissement est dû au caractère disparate de la distribution des agrégats fabriqués et étudiés, qui ne présentent pas tous exactement les mêmes caractéristiques. Lors du travail de thèse de Bruno Palpant, la largeur du pic pour des agrégats de métaux nobles semblables à ceux étudiés ici est largement discutée [25]. Pour représenter la dispersion de l'indice optique du milieu, celui-ci sera pris entre celui du vide et de la silice, tel que $1 < n < 1.5$.

Effet de la forme

En plus des effets de variation locale de l'indice optique de la matrice, les différences dans la forme des particules est également une des causes de l'élargissement inhomogène du pic de résonance plasmonique. Les agrégats déposés ne sont en réalité pas tous des sphères parfaites mais plutôt des sphéroïdes, c'est-à-dire des ellipsoïdes de révolution. La résonance de plasmon de surface de tels objets

va dépendre de l'axe de polarisation entrant en jeu [26]. La section efficace d'absorption associée dans l'approximation quasi-statique s'écrit sous la forme [27]

$$\sigma_i = \frac{V\omega \epsilon_m^{3/2}}{c L_i^2} \frac{\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + \frac{1-L_i}{L_i}\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2(\omega))^2} \quad (1.16)$$

avec V le volume de la particule, ϵ_1 et ϵ_2 les parties réelle et imaginaire de sa constante diélectrique, et L_i un facteur géométrique dépendant de l'axe de polarisation dont l'expression est :

$$L_i = \frac{l_x l_y l_z}{2} \int_0^\infty \frac{du}{(u + l_i^2) \sqrt{(u + l_x^2)(u + l_y^2)(u + l_z^2)}} \quad (1.17)$$

avec l_i étant le demi-axe i pour un sphéroïde d'axes x, y, z , sachant que l'on a $l_x \neq l_y = l_z$ et donc $L_x \neq L_y = L_z$. On a donc deux résonances plasmoniques selon l'axe de révolution x et y ou z du sphéroïde. Le graphe 1.4 montre le coefficient d'absorption de différents agrégats sphéroïdaux calculé à l'aide du modèle classique de Mie en fonction de la valeur du rapport d'aspect $\frac{l_y}{l_x}$ et de leur axe de polarisation (petit ou grand). Le rapport d'aspect le plus extrême, de l'ordre de 0.7, a été choisi en fonction des sphéroïdes visibles sur les images de microscopie électronique à transmission pour une distribution de taille centrée autour de 2.1 nm de diamètre. À noter que c'est un extrême et que 95% des particules de la distribution ont un rapport d'aspect supérieur à celui-ci. Le sphéroïde présente deux modes selon la direction de polarisation qui présentent un décalage soit dans la rouge soit dans le bleu de la fréquence du plasmon d'environ 35 nm par rapport à celle d'un agrégat parfaitement sphérique. Ce décalage est donc l'une des causes de l'élargissement homogène du pic du SPR mesuré par des mesures d'ensemble qui seront discutées dans le chapitre 4.

1.2.4 Dépendance en taille

Effet de confinement

Pour des particules de diamètre supérieur à 10 nm, la fréquence du plasmon de surface va beaucoup évoluer en fonction de la taille. La condition $R \ll \lambda$ n'étant pas remplie, l'approximation quasi-statique ne s'applique plus. Des effets de retards dûs aux variations spatiales de l'onde électromagnétique incidente doivent être rajoutés dans la description théorique. Ces effets de taille sont dits "extrinsèques" car ne dépendent que des caractéristiques de l'onde EM incidente et non pas des propriétés du matériau.

Dans ce travail de thèse sont présentés des résultats sur des particules situées dans une gamme de taille entre 0.7 et 10 nm, et l'approximation dipolaire s'applique donc. Le modèle classique vu jusqu'à présent n'inclue pas d'autres effets de taille que le seul facteur de volume qui vient modifier l'amplitude du pic plasmon mais pas sa position (voir équation 1.11). Toutefois des effets de taille intrinsèques aux propriétés du matériau existent.

Le facteur Γ correspondant au taux de collision des électrons est un des paramètres qui rentre en compte dans la définition de la constante diélectrique du modèle de Drude (voir équation 1.3).

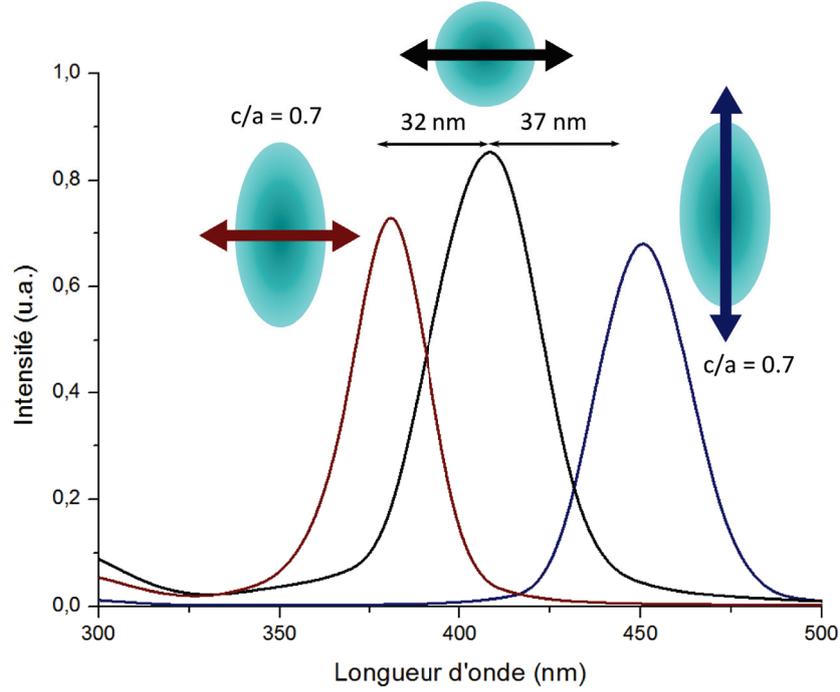


Figure 1.4: Spectres d'absorption de sphéroïdes d'argent calculés à l'aide du modèle classique de Mie et des fonctions diélectriques de Johnson & Christie [20]. Le rapport d'aspect entre grand et petit axe $c/a = 0.7$ a été déterminé à partir des particules ellipsoïdales observées en TEM dont l'ellipticité est la plus grande.

Or le confinement des électrons lorsque le volume de la particule diminue tend à augmenter leur diffusion à la surface de la particule et à réduire le libre parcours moyen effectif [28]. On corrige alors le paramètre Γ à l'aide d'un terme dépendant de la taille de la particule afin de prendre en compte ce confinement électronique :

$$\Gamma(R) = \Gamma(\infty) + g \frac{v_F}{R} \quad (1.18)$$

où g est le coefficient de diffusion à la surface ($\simeq 1$), et v_F est la vitesse de Fermi [13]. Le principal effet sur la réponse optique est un affaissement et un élargissement de la résonance du plasmon de surface comme on peut le voir sur la figure 1.5. Cette correction est suffisante pour interpréter de façon qualitative l'évolution de la réponse optique des agrégats d'argent de diamètre d'environ 5 nm. En dessous de cette taille, la description de la structure électronique du système par des constantes diélectriques, ϵ pour l'agrégat et ϵ_m pour le milieu environnant, ne convient plus. Il faut alors prendre en compte la nature quantiques des électrons.

Corrections quantiques

Outre l'effet de confinement qui joue sur le taux de collision des électrons, d'autres effets de taille intrinsèques existent pour des petits agrégats (diamètre < 5 nm). Il faut notamment prendre en

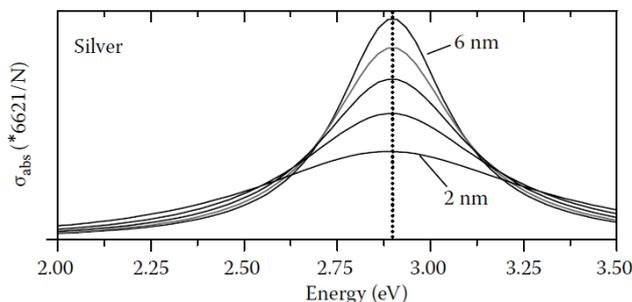


Figure 1.5: Graphe des sections efficaces d'absorptions de nanoparticules d'argent en fonction de leur taille calculées par la théorie de Mie, prenant en compte la réduction du libre parcours moyen [29].

compte le fait que la densité électronique s'étend au delà du rayon R de la particule de quelques bohrs, augmentant ainsi sa polarisabilité [30]. Cet effet est appelé débordement des électrons (*spill-out*), et a pour effet d'induire un décalage vers le rouge de la fréquence de résonance du plasmon de surface lorsque la taille de l'agrégat diminue [31]. Pour des grandes tailles, la proportion des électrons qui débordent est très faible par rapport à nombre total d'électrons pour avoir un réel effet sur la réponse optique de l'agrégat. La densité électronique sous forme de "marche" n'est plus valable lorsque la longueur d'onde de Fermi n'est plus négligeable devant le rayon de la particule.

Toutefois les mesures qui ont été réalisées sur des très petites particules d'argent ne montrent pas ce décalage vers le rouge mais plutôt un décalage vers le bleu [32, 33, 34]. La raison est que l'écrantage dû aux électrons d est moins efficace sur les électrons de conduction situés à la surface de la particule [35, 36]. Pour des particules d'argent en matrice d'alumine dont le diamètre est compris entre $2nm < d < 5nm$, cela induit un équilibre entre l'effet du spill-out et l'effet de la diminution de l'écrantage dû aux électrons d à la surface. La figure 1.6 montre la réponse optique de ces particules. On voit une extinction progressive du plasmon de surface lorsque la taille diminue, et un très léger décalage vers le bleu [37, 38].

1.3 Modèle semi-classique

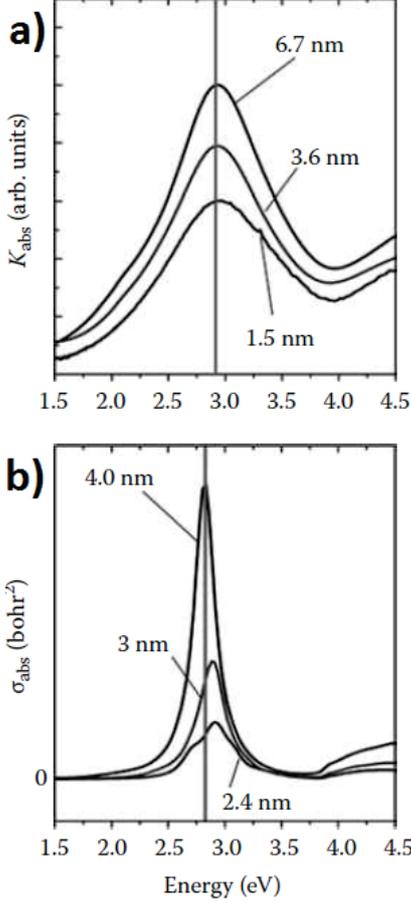


Figure 1.6: a) Évolution de spectres d'absorption de nanoparticules d'argent en fonction de la taille obtenus expérimentalement b) Calculs de la section efficace d'absorption à l'aide du modèle semi-classique prenant en compte les effets de taille intrinsèques [37]. chapitre.

1.3.1 Etat fondamental et DFT

Soit une particule de métal monovalent (comme l'argent) à N atomes, et donc avec $N_e = N$ électrons de conduction plongés dans un potentiel ionique de N ions. Si l'on néglige les interactions magnétiques, l'Hamiltonien électronique en unités atomiques s'écrit alors :

$$H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N \mathcal{V}(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.19)$$

avec \vec{r}_i position de l'électron i . Le premier terme correspond à l'énergie cinétique des électrons,

Pour rendre compte des effets de taille quantiques qui viennent d'être décrits, il est nécessaire de traiter le mouvement des électrons par la mécanique quantique, la théorie de Mie n'étant pas adaptée pour expliquer cette dépendance en taille. Pour des très petits agrégats dont le nombre d'atomes est inférieur à 100, il est possible de réaliser des calculs ab-initio où toute la structure électronique et la dynamique des électrons sont traitées quantiquement. Pour des agrégats composés de plus d'environ 100 atomes, le temps de calcul imposé devient trop long pour que le modèle soit envisageable. Un modèle semi-classique a donc été développé dans l'équipe par Jean Lermé dans le but de pouvoir décrire ces effets de taille intrinsèques pour des particules sphériques de diamètre supérieur à 2 nm [39].

Cette approche se compose de deux parties. La première étape consiste à déterminer l'état fondamental du système caractérisé par les énergies et les taux d'occupation des différentes orbitales électroniques. La deuxième étape est le calcul de la dynamique du système soumis à une excitation monochromatique de pulsation ω , avec l'objectif de déterminer la polarisabilité dynamique $\alpha(\omega)$ de la particule. Ces deux étapes vont être décrites succinctement tour à tour dans ce

le deuxième terme $\mathcal{V}(\vec{r}_i)$ est l'énergie potentielle de l'électron i en interaction avec le fond ionique, et le troisième correspond à la répulsion Coulombienne entre les électrons.

Le fond ionique est décrit phénoménologiquement par une distribution de charges positives et une fonction diélectrique homogène prenant en compte la fonction diélectrique ϵ_{IB} des interbandes. La distribution de charges positives est décrite par le modèle du Jellium, dans laquelle le réseau des cœurs ioniques est remplacé par une distribution de charge homogène positive $\rho^+(\vec{r}) = \rho_0^+$ de rayon $R = r_s N^{1/3}$ (avec r_s rayon de Wigner-Seitz, 3.02 Bohr pour l'argent).

Pour calculer l'énergie de l'état fondamental du système, on utilise le formalisme de la fonctionnelle de densité (DFT, Density Functional Theory) développé par Hohenberg et Kohn [40]. La DFT prend comme variable de base pour le calcul de l'énergie la densité électronique inhomogène $\rho(\vec{r})$, et énonce que toutes les propriétés du système dans son état fondamental sont déterminées par la densité électronique associée à l'état fondamental $|\Phi_0\rangle$. L'énergie totale du système s'écrit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \iint V(\vec{r}, \vec{r}') \left[\frac{1}{2} \rho(\vec{r}') - \rho^+(\vec{r}') \right] \rho(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.20)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique, le deuxième terme aux interactions électron-électron et électron-ion et le dernier terme est l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie de l'état fondamental E_0 est atteinte lorsque cette fonctionnelle atteint sa valeur minimale pour la valeur de la densité associée $\rho_0(\vec{r})$.

$V(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ est potentiel d'interaction Coulombienne entre deux électrons localisés en \vec{r} et \vec{r}' . La contribution du dernier terme d'échange corrélacion n'est connue que de façon approximative, on obtient donc seulement une valeur rapprochée d' E_0 . Le terme de l'énergie cinétique n'est pas connu non plus. Il faut passer par la méthode de Kohn et Sham [41] qui consiste à exprimer la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme la somme des densités associées à N spin-orbitales à un électron orthonormées $\phi_i(\vec{r})$, soit

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.21)$$

On peut alors montrer que la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ s'obtient en cherchant les spin-orbitales solutions de l'équation de Schrödinger à un électron suivante (équation de Kohn et Sham)

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(\vec{r}, \rho) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.22)$$

avec

$$V_{eff}(\vec{r}, \rho) = \int V(\vec{r}, \vec{r}') [\rho(\vec{r}') - \rho^+(\vec{r}')] d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.23)$$

Le potentiel de Kohn et Sham V_{eff} dépendant de la densité, et donc des spin-orbitales cherchées via l'équation 1.21, la détermination de celles-ci nécessite de résoudre l'équation de Kohn-Sham de

manière itérative. Les orbitales cherchées, permettant d'obtenir la densité ρ_0 sont celles obtenues lorsque le calcul itératif a convergé. En général les N orbitales sélectionnées pour exprimer la densité via l'équation 1.21 sont celles de plus basses valeurs de ϵ_i .

Le potentiel d'échange-corrélation $v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}$ est en general traité dans l'approximation de densité locale (LDA, Local Density Approximation). Dans cette approximation on suppose que l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , où la densité électronique est $\rho(\vec{r})$, est égale à celle correspondant à un gaz d'électrons homogène de même densité ρ , ce qui permet d'écrire

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (1.24)$$

où $\epsilon_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons de densité uniforme ρ .

1.3.2 Modélisation semi-classique du système

Avant de pouvoir calculer la réponse optique de notre système, à savoir une nanoparticule d'argent plongée dans un milieu diélectrique, il faut décrire ses différentes composantes. Il faut tout d'abord incorporer dans le formalisme DFT les constantes diélectriques de la matrice dans lequel le système est plongé. Les effets de tailles quantiques sont induits par les électrons de conduction, ce modèle va donc traiter de manière spécifique les interactions entre ces derniers et la matrice, et d'autre part avec les électrons de valence du métal, afin d'alléger les calculs. Le système est donc décomposé en trois parties : un gaz d'électrons de conduction, des cœurs ioniques polarisables, et un milieu diélectrique tout autour. Les différentes interactions entre ces parties sont prises en compte de manière auto-cohérente dans le modèle proposé.

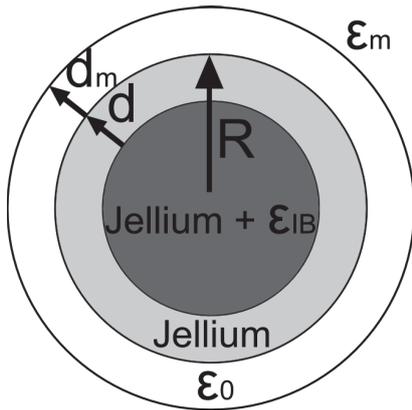


Figure 1.7: Modèle multicouche d'un agrégat d'argent encapsulé dans une matrice de constante diélectrique ϵ_m . La première couche autour de la particule correspond à la zone d'écrantage réduit, et la deuxième couche représente la porosité locale de la matrice.

Dans le modèle, seuls les électrons de conduction, à l'origine des propriétés plasmoniques de la particule métallique, sont traités quantiquement dans le formalisme de la DFT via l'approche de Kohn et Sham décrite précédemment.

Décrivons succinctement le *background* polarisable dans lequel baignent les électrons de conduction (voir la Figure 1.7). Les effets diélectriques de polarisation de la matrice sont décrits phénomé-

nologiquement via une fonction diélectrique réelle $\epsilon_m(\omega)$ qui, dans le cas de la silice, est quasiment constante dans la gamme spectrale d'intérêt. De même les effets de polarisation, ainsi que d'absorption, dus aux électrons de cœur des ions argent, sont pris en compte phénoménologiquement via la fonction diélectrique interbandes complexe du métal massif (voir équation 1.6). Pour tenir compte de l'extension réduite des orbitales localisées des électrons de cœur (électrons de la bande d), le milieu ionique polarisable est supposé s'étendre jusqu'à la distance radiale $R - d$, où R est le rayon de la distribution uniforme chargée positivement (jellium) et d une épaisseur de l'ordre de quelques Bohrs. L'importance de cet ingrédient a été clairement corroborée par de nombreux travaux antérieurs, par divers auteurs. D'autre part, en raison de la porosité de la matrice, en particulier au niveau de l'interface particule/matrice (en $r = R$), la matrice est supposée s'étendre au-delà de la distance radiale $R + d_m$ uniquement (le paramètre effectif d_m a été estimé de l'ordre de deux Bohrs dans les conditions standards de fabrication des échantillons). En résumé, les différentes "couches" concentriques constituant le milieu (*background*) dans lequel baigne le gaz d'électrons de conduction, sont caractérisées par les fonctions diélectriques ϵ^{IB} (zone radiale $0 < r < R - d$), ϵ_0 (zone radiale $R - d < r < R + d_m$) et ϵ_m (zone radiale $r > R + d_m$).

La prise en compte des effets de polarisation/absorption de ces différentes couches diélectriques est prise en compte dans la modélisation en modifiant de façon appropriée le potentiel d'interaction Coulombien $V(r, r')$ entre deux charges élémentaires situés aux points r et r' (V dépend des trois constantes diélectriques listées précédemment et des rayons des deux interfaces diélectriques $R - d$ et $R + d_m$; d'autre part l'expression analytique de V dépend des valeurs des coordonnées radiales r et r' relativement aux rayons des deux interfaces diélectriques).

Soulignons que les orbitales de Kohn et Sham calculées s'étendent dans l'ensemble de ces couches. Bien sûr la densité totale est notable uniquement dans la région $r < R$ puisque la distribution des charges négatives tend à épouser la distribution des charges positives pour minimiser l'énergie. La densité électronique $\rho(r)$, pour $r > R$, est communément appelé phénomène de spill-out électronique. Ce débordement est un phénomène purement quantique puisque, dans une description classique, les distributions positive et négative de charges se superposent strictement. En l'absence d'effets de polarisation (c'est-à-dire lorsque $\epsilon^{IB} = \epsilon_m = \epsilon_0$) ce phénomène est responsable d'un red-shift systématique (déplacement vers les grandes longueurs d'onde) de la résonance plasmon de surface relativement à la prédiction classique (théorie de Mie ou quasistatique).

1.3.3 Réponse optique et TDLDA

La particule est soumise à un champ électromagnétique polarisé linéairement $E(t) = E_0 e^{-i\omega t} e_z$, sans variation spatiale à l'échelle de la particule puisque l'on est dans l'approximation quasi-statique. Dans la suite la dépendance temporelle (potentiels ou champs) sera omise dans la plupart des expressions.

Le but est de calculer, de manière auto-cohérente, le dipôle total $p(t) = \alpha(\omega)E(t)$ induit par l'application du champ monochromatique $E(t)$. Ce dipôle est généré, d'une part par la variation de

la densité électronique $\delta\rho(r)$ (électrons de conduction E charges libres ; la densité totale est $\rho(r, t) = \rho_0(r) + \delta\rho(r)e^{-i\omega t}$), d'autre part par les distributions de charge de polarisation créées au niveau des deux interfaces diélectriques, en $R - d$ et $R + d_m$. A cause de la linéarité des équations de Maxwell en présence de milieux diélectriques l'analyse du problème montre que ces distributions de charges de polarisation sont la somme des distributions induites par, (i) la source de charges libres $\delta\rho(r)e^{-i\omega t}$, (ii) le champ appliqué $E(t) = E_0e^{-i\omega t}e_z$. En particulier les distributions de charges de polarisation induites par $E(t)$ se calculent en l'absence des charges libres (c'est-à-dire en l'absence des électrons de conduction). Elles correspondent donc à la solution du problème classique dans lequel sont impliquées les fonctions diélectriques des divers matériaux constituant le système, desquelles la contribution Drude éventuelle (décrivant la réponse des électrons/charges libres si le matériau est un métal) a été soustraite. Le potentiel électrostatique total est donc de la forme

$$\phi(r) = \phi_c(r) + \phi_{\delta\rho}(r) = (f_c(r) + f_{\delta\rho}(r))\cos(\theta)E_0 \quad (1.25)$$

Le premier terme, $\phi_c(r)$, est la somme du potentiel électrostatique dû à $E(t)$ (c'est à dire $-zEO = -r\cos(\theta)E_0$) et du potentiel électrostatique créé par les charges de polarisation induites "directement" par le champ appliqué $E(t)$. A l'extérieur de la particule cette seconde contribution est identique à celle créée par un dipôle ponctuel $p_c(t)$ placé au centre de la sphère. $p_c(t)$ est donné par la solution du problème classique impliquant les fonctions diélectriques "modifiées".

Le second terme, $\phi_{\delta\rho}(r)$, est le potentiel électrostatique créé par $\delta\rho(r)$ et les charges de polarisation induites "directement" par $\delta\rho(r)$. A l'extérieur de la particule, au-delà de la zone d'extension de la densité $\delta\rho(r)$, ce potentiel est identique à celui créé par un dipôle ponctuel $p_{\delta\rho}(t)$ placé au centre de la sphère. Ces deux termes vérifient les équations de Poisson respectives suivantes (en unités atomiques)

$$\begin{aligned} \Delta\phi_c(r) &= 0 \\ \Delta\phi_{\delta\rho}(r) &= \frac{4\pi\delta\rho(r)}{\epsilon_i} \end{aligned} \quad (1.26)$$

Dans l'équation précédente $\epsilon_i = \epsilon^{IB}/\epsilon_0$ si $R - d < r < R + d_m$, et $\epsilon_i = \epsilon_m/\epsilon_0$ si $r > R + d_m$. Le dipôle induit total (ainsi que la polarisabilité dynamique totale) est donc la somme de deux contributions

$$p(t) = p_c(t) + p_{\delta\rho}(t) = (\alpha_c(\omega) + \alpha_{\delta\rho}(\omega))E(t) \quad (1.27)$$

$\alpha_c(\omega)$ est donné par la solution classique du problème (en l'absence des charges libres). Soulignons qu'en présence de couches de polarisabilité réduites (d et/ou d_m différents de 0) l'expression analytique de $\alpha_c(\omega)$ est complexe. Dans le cas simple où $d = d_m = 0$, $\alpha_c(\omega)$ est donné par l'équation (équation des pages précédentes) avec $\epsilon^{IB}(\omega)$ au lieu de $\epsilon(\omega)$. On peut montrer que $\alpha_{\delta\rho}(\omega)$ est connecté à $\delta\rho(r) = \delta\rho(r)\cos(\theta)E_0$ par la relation [39]

$$\alpha_{\delta\rho} = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty r^2 f_c(r) \delta\rho(r) dr \quad (1.28)$$

On doit maintenant calculer de manière auto-cohérente la densité induite $\delta\rho(r)$ à partir des équations standards de la TDLDA (*Time Dependent Local Density Approximation*), en notant que, dans le problème présent, où sont impliqués des milieux polarisables sous-jacents, le potentiel effectif d'excitation est la somme de celui créé par le champ appliqué $E(t)$ et de celui créé par les charges de polarisation induites "directement" par $E(t)$, c'est à dire $\phi_c(r)$. Cette remarque est d'ailleurs corroborée par l'équation précédente puisque $f_c(r)$ inclut la contribution des charges de polarisation induites "directement" par $E(t)$.

Comme dans le modèle classique, on représente la réponse optique par la section efficace d'absorption donnée par la formule suivante :

$$\sigma(\omega) = 4\pi \frac{\omega}{c\epsilon_m^{1/2}} \Im[\alpha(\omega)] \quad (1.29)$$

avec la polarisabilité totale $\alpha(\omega) = \alpha_c(\omega) + \alpha_{\delta\rho}(\omega)$. On retrouve la formulation de la réponse optique en deux termes, l'un correspondant au champ externe excitateur, et l'autre aux propriétés intrinsèques du matériau.

Grâce à ces différents modèles, on dispose d'outils théoriques qui permettent de décrire les propriétés optiques des agrégats d'argent en matrice diélectrique. Si le modèle classique ne permet pas de prendre en compte les effets de taille intrinsèques, le modèle semi-classique propose une alternative efficace aux calculs ab-initio pour des agrégats de diamètre compris entre 2 et 10 nm. Dans le cadre des agrégats d'argent étudiés, la prise en compte des effets de taille montre une bonne concordance avec les résultats expérimentaux. La fréquence de résonance du plasmon de surface varie très peu jusqu'à 2 nm, montrant seulement un très léger *blueshift*. Toutefois pour étudier ces très petits agrégats dont le nombre d'atomes est inférieur à 100, il est nécessaire de passer par des calculs ab-initio qui prennent en compte les états discrets de la structure électronique du système.

1.4 Discussions

Ce chapitre a permis de décrire différents modèles théoriques qui vont permettre d'interpréter les résultats expérimentaux des prochains chapitres de cette thèse. Il a également défini les limites d'utilisation de ces modèles ainsi que les approximations applicables à notre système de nanoparticules d'argent de taille inférieure à 10 nm plongées dans une matrice de silice.

Si le modèle classique de Drude ne prévoit aucune évolution de la structure électronique des agrégats métalliques avec la taille, il est toutefois possible d'adapter les constantes diélectriques qui décrivent les électrons du matériau de manière à prendre en compte certains phénomènes tels que l'écrantage des électrons libres par les électrons de valence, ou le confinement des électrons et la diminution de leur libre parcours moyen. Lorsque l'on utilise ce modèle avec la théorie de Mie pour calculer la réponse optique et que l'on compare avec des mesures expérimentales, on observe une bonne corrélation sur la fréquence de la résonance du plasmon de surface jusqu'à un diamètre de 5

nm entre les deux. Il est par contre compliqué de modéliser la largeur du pic de cette résonance à cause de la nature des mesures expérimentales. Elles sont effectuées sur un ensemble de particules dont la forme, la taille, et l'environnement varient d'une particule à l'autre, induisant un élargissement inhomogène de la valeur de la fréquence du plasmon.

En dessous de 5 nm, des effets de nature quantique de surface qui étaient négligeables pour des tailles supérieures doivent être pris en compte. Ces effets incluent notamment le débordement des électrons libres au delà de la particule où la porosité locale à l'interface entre matrice et agrégats. Le modèle semi-classique développé par Jean Lermé utilise une structure en couche permettant de modéliser ces phénomènes et de les intégrer dans la réponse optique calculée non plus à l'aide de la théorie de Mie, mais à l'aide d'une approximation locale de la densité électronique. Il est nécessaire avant ça de traiter les énergies des électrons du matériau quantiquement en calculant l'état fondamental de la structure électronique à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Un tel modèle ne permet pas de décrire autre chose que des particules sphériques, mais il permet de très bien modéliser la réponse optique d'agrégats en dessous de 5 nm jusqu'à 2 nm.

Pour des tailles plus petites que 2 nm, un modèle simplifié n'est plus adapté et il est nécessaire de passer par des calculs ab-initio qui décrivent quantiquement notre système en utilisant des représentations atomiques. Toutefois si de tels calculs se sont avérés pertinents à maintes occasions, leur temps de calcul devient de plus en plus long lorsque l'on augmente le volume de la particule à calculer, ce qui limite l'utilisation de ce modèle à des agrégats constitués au maximum d'environ 100 atomes. De nombreux résultats théoriques utilisant des calculs ab-initio ont été obtenus sur des particules d'argent en matrice de gaz rare [42, 43, 44, 45]. Ce type de matrice neutre permet de considérer les particules comme isolées, ce qui n'est pas le cas d'une matrice diélectrique telle que la silice. Par conséquent, il est très complexe de représenter correctement notre système à l'aide de tels calculs.

Dans le cadre du projet ANR *FitSprings* dans lequel le travail de cette thèse s'intègre, deux types de calculs ab-initio utilisant la TDDFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*) ont montré pouvoir représenter les états excités et la réponse optique de petits agrégats d'argent à l'aide de deux méthodes différentes. F.Rabilloud, qui travaille à l'Institut Lumière Matière de Lyon, utilise un formalisme *Casida* basé sur les transitions entre les états occupés et vides de la structure électronique pour représenter la réponse optique [46]. Une partie de ses calculs préliminaires seront discutés lors de l'interprétation des mesures expérimentales du chapitre 4. H.Weissker, basé au laboratoire du CiNaM à Marseille, utilise lui deux formalismes appelés TDDFRT (*Time Dependent Density Functional Response Theory*) et Real-Time TDDFT pour représenter l'évolution temporelle du système après une perturbation initiale [47]. Dans ce modèle, l'analyse en temps réel de la dynamique de la densité électronique est possible. Toutefois, contrairement au modèle utilisant les transitions d'états, il n'est pas possible de connaître l'origine des différents pics visibles sur le spectre optique calculé. C'est pourquoi il est intéressant d'utiliser les points forts de ces deux approches pour bien comprendre la physique des petits agrégats.

Chapitre 2

Plasmonique en EELS

2.1 Introduction

La spectroscopie électronique à perte d'énergie (EELS, *Electron Energy Loss Spectroscopy*) est un outil puissant pour étudier les caractéristiques et la nature des excitations électroniques dans un solide, comme une nanoparticule. Elle mesure la probabilité qu'un électron traversant un échantillon en un certain point à perdre une certaine quantité d'énergie. Cette quantité d'énergie est liée au potentiel induit, aussi appelé potentiel image, par la charge de l'électron qui se déplace à très grande vitesse (une fraction de la vitesse de la lumière). L'électron incident va ensuite perdre de l'énergie en travaillant contre ce champ qu'il a lui-même induit dans la particule. À noter que l'électron ne passe pas forcément à l'intérieur de celle-ci, et que la probabilité qu'elle interagisse est proportionnelle à la décroissance du champ évanescent de l'électron en mouvement. Cette perte d'énergie sera différente selon le mode excité par l'électron, mais également selon la position par rapport à la particule où il traverse. En ce sens, l'EELS peut être considérée comme une technique de champ proche, puisqu'elle vient sonder les modes électromagnétiques de la particule à l'aide d'un champ évanescent.

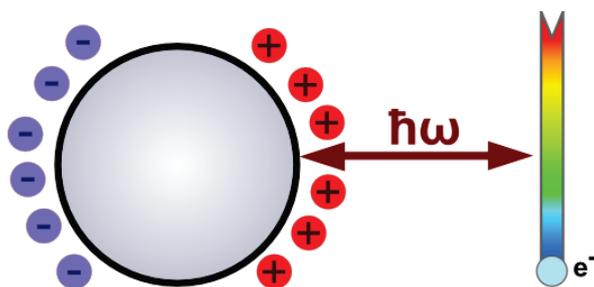


Figure 2.1: Représentation d'une particule qui se polarise sous l'effet d'une charge, et qui rétro-agit sur cette même particule incidente en lui faisant perdre une certaine quantité d'énergie $\hbar\omega$ correspondant au mode excité.

Il est alors possible de séparer la probabilité de pertes d'énergie de l'électron en deux termes, l'un spectral et l'autre spatial. Cela peut se traduire mathématiquement par une formule générale, dont

la provenance sera détaillée plus loin dans ce chapitre, définissant la probabilité Γ_{EELS} que possède un électron de perdre une énergie ω donnée :

$$\Gamma_{EELS}(\vec{R}_\perp, \omega) \propto \sum_i \Im(f_i(\omega)) |\tilde{\phi}_i(\vec{R}_\perp, \frac{\omega}{v})|^2 \quad (2.1)$$

Ici, on a un terme $\Im(f_i(\omega))$ qui correspond à la polarisabilité du milieu en fonction de l'énergie ω perdue par l'électron, et un terme $\tilde{\phi}_i(\vec{R}_\perp, \frac{\omega}{v})$ qui correspond au potentiel moyen du mode électromagnétique i à un endroit donné défini par \vec{R}_\perp . Ainsi on voit bien pourquoi on peut rapprocher les mesures en spectroscopie électronique à celles obtenues en spectroscopie optique de transmission : dans cette dernière, on obtient le coefficient d'absorption du milieu traversé, lui aussi relié à la polarisabilité, et donc aux propriétés spectrales. L'EELS apporte en plus un second terme, représentant les variations spatiales de ces modes électromagnétiques.

Ce constat nous pousse à nous intéresser à l'EELS en tant que méthode de mesure des plasmons sur particule unique, de manière complémentaire aux mesures en optique. Ce chapitre présentera les principes théoriques nécessaires pour interpréter les résultats obtenus, ainsi que l'instrumentation utilisée pour une telle technique.

2.2 Approche théorique

2.2.1 Représentation conceptuelle : EMLDOS

La densité d'état locale (LDOS, *Local Density of State*) est une grandeur bien connue en physique du solide. Elle sert à connaître la probabilité de trouver un électron à une énergie $\hbar\omega$ en un point r d'un solide. Les microscopes à effet tunnel (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*) mesurent un courant entre une pointe et un échantillon, qui s'avère être une convolution de leur densités d'état électronique. Autrement dit, ils permettent de représenter spatialement les solutions de l'équation de Schrödinger [48]. La densité d'état locale électromagnétique (EMLDOS, *Electro-Magnetic Local Density of State*) reprend ce même principe, mais c'est ici la probabilité de trouver un mode électromagnétique à une énergie donnée en un point qu'elle représente, c'est-à-dire qu'elle représente spatialement les solutions des équations de Maxwell. Ce formalisme est une très bonne représentation conceptuelle de ce que l'on observe en EELS. L'EMLDOS aide donc à identifier où l'énergie électromagnétique est concentrée sur une particule pour chacun de ses modes électromagnétiques [49]. Elle a d'abord été introduite par analogie avec la densité d'état locale, qui s'écrit :

$$\rho_z(\vec{r}, \mathcal{E}) = \sum_i \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_i) |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.2)$$

avec ψ_i et \mathcal{E} étant la fonction d'onde et l'énergie propre du mode stationnaire i , solution de l'équation temporelle de Schrödinger, et dont la forme ressemble nettement à celle de Γ_{EEL} présentée dans l'introduction du chapitre. De manière générale dans un système dissipatif, l'expression de la

densité totale d'énergie électromagnétique à un endroit r créée par une charge située en r' peut être écrite comme la somme de l'énergie électrique et de l'énergie magnétique. À l'équilibre, avec un faisceau d'électrons incidents suivant une trajectoire rectiligne le long de l'axe z , elle peut être calculée en utilisant le système de fonctions de Green et le théorème de fluctuation-dissipation [50]

$$\rho_z(r, \omega) = \frac{\omega}{\pi c^2} [\overleftrightarrow{G}^E(r, r', \omega) + \overleftrightarrow{G}^H(r, r', \omega)] \quad (2.3)$$

où \overleftrightarrow{G}^E et \overleftrightarrow{G}^H sont les fonctions de Green électrique et magnétique. À noter que les deux contributions ne sont pas équivalentes, et doivent respecter la condition : [51]

$$\frac{\omega}{c^2} \overleftrightarrow{G}^H(r, r', \omega) = [\vec{\nabla} \times] \cdot \overleftrightarrow{G}^E(r, r', \omega) \cdot [\vec{\nabla}' \times] \quad (2.4)$$

Dans le cas d'une interface métal-vide, avec le métal associé à une cavité électromagnétique idéale dotée de modes de résonance de fréquence ω_i et de vecteur $\vec{E}_i(\vec{r})$, la densité d'état magnétique peut être négligée par rapport à la densité d'état électrique. La fonction dyadique de Green $\overleftrightarrow{G} = \overleftrightarrow{G}^E + \overleftrightarrow{G}^H$ devient alors, pour \vec{r} et \vec{r}' appartenant à la cavité :

$$\overleftrightarrow{G}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_i c^2 \frac{\vec{E}_i(\vec{r}) \otimes \vec{E}_i^*(\vec{r}')}{\omega^2 - \omega_i^2} \quad (2.5)$$

L'EMLDOS peut alors être exprimée :

$$\rho_z^*(\vec{r}, \mathcal{E}) = \sum_j \delta(\omega^2 - \omega_j^2) |\vec{E}_j(\vec{r})|^2 \quad (2.6)$$

On retrouve la définition classique de la LDOS décrite dans l'équation 2.2 en remplaçant l'état quantique i , la fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$, et l'énergie propre \mathcal{E}_i , par le mode i , le champ électrique $\vec{E}_i(\vec{r})$, et la fréquence propre ω_i .

2.2.2 Probabilité de Pertes d'Énergie

Pour décrire le comportement de la spectroscopie électronique à pertes d'énergie, il faut exprimer le total de l'énergie perdue par un électron durant son trajet à travers l'échantillon. Il faut donc regarder le travail élémentaire des forces électromagnétiques qui agissent entre l'électron incident et le mode excité, qui correspondent à la loi de Coulomb. Si la trajectoire de l'électron \vec{r}_e et de cette force ne sont pas perpendiculaires, alors la contribution apportée par la polarisation induite de la particule \vec{E}^{ind} va travailler contre l'électron, le ralentissant. Dans ce cas, l'énergie perdue par cet électron se déplaçant avec une vitesse \vec{v} va être égale à l'intégrale de ces travaux élémentaires :

$$\Delta E(\omega) = e \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{v} \cdot \vec{E}^{ind}(\vec{r}_e(t), t) dt \quad (2.7)$$

On peut ensuite décomposer la perte d'énergie en composantes spectrales en introduisant la probabilité Γ_{EEL} de perdre une énergie $\hbar\omega$:

$$\Delta E(\omega) = e \int_0^{+\infty} \hbar\omega \Gamma_{EEL}(\vec{R}, \omega) d\omega \quad (2.8)$$

En appliquant la transformée de Fourier $\vec{E}^{ind}(\vec{r}_e(t), \omega)$ de $\vec{E}^{ind}(\vec{r}_e(t), t)$, la probabilité de perte d'énergie $\Gamma_{EEL}(\vec{R}, \omega)$ peut s'écrire :

$$\Gamma_{EEL}(\vec{R}, \omega) = \frac{e}{\pi\hbar\omega} \int \Re\{e^{-i\omega t} \vec{v} \cdot \vec{E}^{ind}(\vec{r}_e(t), \omega)\} dt \quad (2.9)$$

Exprimée comme telle, la probabilité de perte d'énergie peut être calculée à l'aide du champ induit par l'électron incident E^{ind} , déterminé en résolvant les équations de Maxwell dans l'espace de Fourier, ce qui est faisable facilement pour un échantillon dont les fonctions diélectriques sont homogènes. Pour d'autres systèmes, ces solutions peuvent être obtenues en utilisant des méthodes analytiques pour différents types de géométrie, telles que des surfaces planes, des cylindres, des sphères isolées ou en matrice, et en prenant en compte ou non les effets de retard [51]. Dans ces cas là, les expressions mathématiques décrivant l'EELS peuvent être simplifiées.

Cas non-retardé

Dans un cas non-retardé, aussi appelé approximation quasi-statique, on néglige les effets de retard induit par l'interaction entre la particule chargée et le milieu diélectrique. Cette approximation est valable pour des échantillons très fins (< 20 nm) et des vitesses d'électron très grandes (> 50 keV). À noter que plus le trajet de l'électron dans l'échantillon est court, plus la probabilité d'interaction est moindre, ce qui rend l'intensité des pics correspondant aux modes électromagnétiques excités plus faible. Dans ce cas quasi-statique, on peut exprimer le champ électrique induit dans la particule comme :

$$E(r, \omega) = -\nabla\phi(r, \omega) \quad (2.10)$$

avec ϕ le potentiel électrique induit dans la particule provenant du potentiel coulombien $V(r, r', \omega)$ en un point r créé par une charge en un point r' écrantées par la polarisation du milieu. On considère également que l'électron incident suit une trajectoire rectiligne le long de l'axe z . On écrit alors [51]. :

$$\phi(r, \omega) = -\frac{e}{v} \int dz' W(r, R_0, z', \omega) e^{i\omega(z'-z_0)/v} \quad (2.11)$$

avec R_0 le paramètre d'impact de l'électron incident, qui dans le cas de notre trajectoire rectiligne équivaut à la distance entre point d'impact et centre de la particule. Enfin, on peut intégrer ces expressions dans l'équation 2.9 [51]. :

$$\Gamma_{EELS}^{NR}(R_0, \omega) = \frac{e^2}{\pi\hbar v^2} \int dz dz' \cos\left[\frac{\omega(z-z')}{v}\right] \times \Im\{-W(R_0, z, R_0, z', \omega)\} \quad (2.12)$$

Le paramètre d'interaction W est exprimé différemment pour chaque type de structure (planaire, cylindrique, sphérique, etc...), mais nous nous pencherons seulement sur un cas précis dans ce chapitre.

Cas d'une nanosphère

Les interactions d'électrons avec une sphère nous intéressent particulièrement dans le cadre de cette thèse, où les petits agrégats étudiés ont une forme sphérique ou ellipsoïdale. Comme déjà vu dans le chapitre précédent, une sphère métallique encapsulée dans une matrice diélectrique montre des modes plasmoniques de surface à des fréquences propres liées à la polarisabilité du milieu sous la condition [16] :

$$\epsilon_1 + 2\epsilon_m = 0 \quad (2.13)$$

avec ϵ_1 et ϵ_m étant respectivement les constantes diélectriques réelles du métal et du milieu environnant. Le calcul de probabilité de perte d'énergie peut alors être adapté au cas d'une mesure sur une nanosphère dans une approximation quasi-statique [52, 49] :

$$\Gamma_{sph}^{NR}(\omega) \simeq a^3 \Im[\alpha(\omega)] \left(k_1^2 \left(\frac{\omega b}{v} \right) + K_0^2 \left(\frac{\omega b}{v} \right) \right) \quad (2.14)$$

avec b la distance entre électron incident et centre de la particule, K_m les fonctions de Bessel modifiées de second ordre, et $\alpha(\omega)$ la polarisabilité de la particule pour le mode dipolaire à l'énergie ω [51]. Cette formule décrit donc la probabilité en EELS d'exciter le mode dipolaire de la résonance de plasmon de surface de la particule, le même mode que l'on mesure en spectroscopie optique au travers de la section efficace d'absorption σ_{abs} . On retrouve bien la séparation en deux termes, l'un spectral et l'autre spatial, comme présenté dans l'introduction.

2.3 Pertes d'énergie de volume

Les électrons utilisés en EELS peuvent se coupler à tous les modes propres de la particule, contrairement à la lumière qui de par sa polarisation ne peut accéder qu'aux modes transverses. L'un des modes "sombres" seulement accessible en EELS est le plasmon de volume. Dans un modèle simple, tel que celui du Jellium où les électrons de valence d'un solide peuvent être vus comme un nuage de particules libre, un champ électrique causé par une particule chargée traversant un milieu diélectrique va créer une excitation collective de la densité électronique. Appelée plasmon de volume, sa fréquence est liée à la résonance plasma calculée en utilisant le modèle de Drude comme vu dans le chapitre 1 sur la théorie de la réponse optique. L'expression du champ électrique produit en un point r par un électron se déplaçant rapidement dans un milieu homogène peut être décomposée en différentes contributions fréquentielles par transformée de Fourier, et en assumant que l'électron décrit une trajectoire rectiligne à une vitesse constante v [51] :

$$E(r, \omega) = \frac{ie}{\pi} \sum d^3q \frac{q/\epsilon - kv/c}{q^2 - k^2\epsilon} e^{iq \cdot r} \delta(\omega - q \cdot v) \quad (2.15)$$

Avec $k = \omega/c$ et q le vecteur d'onde. Cette expression peut-être incluse dans l'équation 2.9 pour donner la probabilité d'exciter ce plasmon de volume, tout en négligeant les effets de retard ($c \rightarrow \infty$) :

$$\Gamma_{bulk}^{NR}(\omega) = \frac{2e^2 L}{\pi \hbar v^2} \Im \left\{ -\frac{1}{\epsilon} \right\} \ln(q_c v / \omega) \quad (2.16)$$

Avec ici Γ_{bulk}^{NR} la probabilité de perte d'énergie du plasmon de volume, et L la longueur de la trajectoire de l'électron transmis, qui est proportionnelle à la probabilité d'exciter le plasmon de volume. On constate que la réponse spectrale à une excitation collective due au champ électrique créé par un électron est de la forme $\Im \left\{ -\frac{1}{\epsilon} \right\}$, qui correspond à la fonction de perte [53]. Le calcul de cette fonction visible sur la figure 2.2 permet alors d'obtenir une représentation spectrale de ce plasmon de volume. Le pic intense qui apparaît décrit donc la résonance du plasmon de volume, située à une énergie d'environ 3.8 eV.

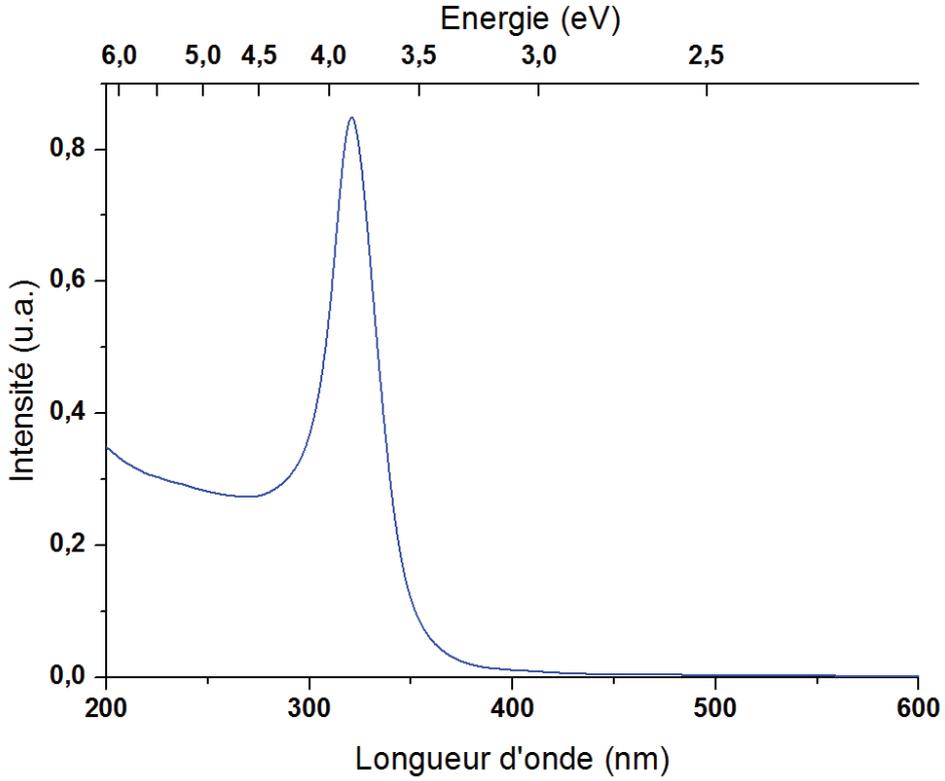


Figure 2.2: Calcul théorique de la fonction de perte $\Im \left\{ -\frac{1}{\epsilon} \right\}$. Le pic correspond à la résonance du plasmon de volume.

2.4 Comparaison à l'optique

La spectroscopie optique à transmission et la spectroscopie électronique à perte d'énergie sont toutes deux des techniques mesurant les transitions électroniques d'un milieu. Toutefois, elles diffèrent sur l'outil utilisé dont les caractéristiques peuvent induire des différences sur un plan technique ou sur les informations obtenues durant la mesure.

Optique	Electronique
Champ lointain	Evanescent = Champ proche
Mesures d'ensemble	Particule unique
Gamme d'énergie limitée	Très large gamme d'énergie
Onde polarisée	Polarisation non-accessible
N'excite que les modes transverses	Se couple à tous les modes électromagnétiques

Table 2.1: Comparatif des spécificités dans l'utilisation de la spectroscopie optique et électronique

En théorie, les formules utilisées diffèrent sur la forme mais pas sur le fond. On rappelle ici l'équation déjà vue dans le chapitre précédent, seulement valable en approximation quasi-statique dans le cas de sphères [23] :

$$\sigma_{abs}(\omega) \simeq \Im[\alpha(\omega)] \quad (2.17)$$

On voit que cette section efficace d'absorption est proportionnelle à la polarisabilité α sous la forme $\sigma_{abs} = k\Im(\alpha)$. Cette formule est donc équivalente au terme spectral $\Im(f_i(\omega))$ de l'équation 2.1 présentée dans l'introduction qui définit les propriétés électroniques des particules étudiées. En ce sens, ces deux termes donnent la même information, et on peut donc dire que dans la théorie, les observations Low-Loss en EELS sont équivalentes aux mesures d'absorption en spectroscopie optique, appliquées toutefois sur particule unique.

Chapitre 3

Instrumentation

3.1 Introduction

Il existe toutes sortes de moyen de concevoir des objets nanométriques, plus ou moins adaptées selon le type d'objet d'intérêt et les besoins des mesures expérimentales. Dans le cas présent, les nanostructures à étudier consistent d'agrégats noyés en matrice. Ils sont formés en phase gaz pour pouvoir avoir un contrôle sur leur fabrication et notamment sur leur taille, et noyés dans une matrice pour les protéger. Les résultats présentés dans le chapitre 4 sont mesurés par spectroscopie d'absorption. Cette technique nécessite une grande densité optique pour pouvoir obtenir un signal suffisant pour observer des phénomènes de résonance plasmonique, d'autant plus que la densité optique est proportionnelle au volume et que les particules étudiées ont une taille inférieure à 5 nm. Par ailleurs, les optiques ioniques et les tris en masse qui vont être utilisés pour guider et filtrer le faisceau d'agrégats ne fonctionnent que sur des ions. Il faut donc que la source soit également capable de produire un faisceau d'agrégats métalliques très intense préférentiellement ionisés en grande proportion pour la faisabilité de nos mesures. Enfin une dernière contrainte est le transfert de l'échantillon à l'air vers les instruments de mesures qui oblige à protéger les particules que l'on veut étudier contre l'environnement.

Une source d'agrégats par pulvérisation magnétron a été conçue dans le but de remplir ces différentes conditions sur le modèle décrit par H. Haberland [54]. La pulvérisation est une technique consistant à appliquer une différence de potentiel entre les parois d'un réacteur et d'une cible, le tout dans une atmosphère de gaz. Il va alors se créer un plasma froid, mélange d'électrons, de photons, et de gaz ionisés. Sous l'effet du champ électrique appliqué, ces ions vont être attirés par la cathode, qui lors de la collision avec celle-ci vont lui transférer leur quantité de mouvement provoquant ainsi une pulvérisation d'atomes. L'ajout d'un aimant permet de confiner les électrons dans la zone du plasma, augmentant ainsi le taux de collision, d'ionisation, et la quantité de matière arrachée.

Ce montage, détaillé sur la figure 3.1 est également équipé d'un spectromètre de masse à temps de vol, permettant de visualiser en temps réel la taille des nanoparticules formées dans la source avant de les déposer sur un substrat. Il est aussi possible de faire du co-dépôt à l'aide d'un canon à

électrons qui peut déposer des couches minces d'oxyde ou de métal en même temps que l'on dépose les agrégats. Ce procédé permet d'encapsuler les nanoparticules pour les protéger de phénomènes tels que l'oxydation des métaux et la coalescence entre particules qui donnerait des tailles non-souhaitées [55]. Il est important de noter que tout le dispositif est constamment sous vide afin d'éviter les risques de contamination des agrégats. L'utilisation et l'amélioration d'un tel dispositif par l'ajout d'un tri en masse a été un des gros travaux de cette thèse.

Pour des raisons pratiques, une autre source a également été utilisée lors de cette thèse. Elle utilise une technique de vaporisation laser, dont le principe est d'envoyer un laser pulsé sur une cible métallique dans une atmosphère de gaz inertes afin d'ioniser ces derniers qui vont ensuite arracher de la matière à la cible [56]. Une détente supersonique stoppe ensuite l'agrégation et définit la vitesse du faisceau de particules. Ce dispositif permet également de trier en tailles les agrégats ionisés sortant de la source à l'aide d'un quadropôle électrostatique avant dépôt. Il permet aussi de protéger les agrégats avec une matrice évaporée par un canon à électrons en co-dépôt. Toutefois, la vaporisation laser ne permet pas d'obtenir un taux de dépôt d'agrégats suffisant pour fabriquer de manière efficace des échantillons pour une mesure d'ensemble des particules en spectroscopie optique à transmission, contrairement à la source à pulvérisation magnétron. C'est pourquoi cette source a seulement été utilisée pour la fabrication de grilles de microscopie dans le cadre des mesures de spectroscopie électronique à pertes d'énergie présentées dans le chapitre 5 de cette thèse.

Ces deux dispositifs sont réunis sur la Plateforme Lyonnaise de Recherche sur les Agrégats (PLyRA) située à l'Université Claude Bernard Lyon 1. Cette plateforme met en commun les connaissances et les ressources des différents laboratoires de l'Université et est spécialisée dans la fabrication d'agrégats par voie physique sous vide.

3.2 Fabrication d'agrégats par pulvérisation magnétron

3.2.1 Plasma et agrégation

La formation des agrégats dans une source à pulvérisation magnétron se passe en plusieurs étapes. Dans un premier temps, un mélange d'argon et d'hélium est injecté dans la source. On vient ioniser ce mélange à l'aide d'une décharge produite entre une anode et une cathode. Cette dernière est en fait une cible métallique (voir figure 3.2) vers laquelle les ions créés vont être accélérés afin d'éjecter de la matière. Les électrons émis durant cette phase sont confinés dans le plasma à l'aide d'un aimant rajouté sous la cible dont ils suivent les lignes de champ, augmentant la probabilité d'ionisation du gaz. Cette méthode permet d'obtenir un très bon taux de matière arrachée, ainsi qu'un rapport entre nombre de particules chargées et nombre de particules neutres d'environ 60% [57]. Cette importante proportions d'ions est nécessaire puisque ce sont eux qui seront guidés par des optiques ioniques (octopôle et lentilles) dans la suite du système.

Durant le trajet du flux de gaz qui amène les particules vers la sortie de la source qui est un iris à ouverture réglable, les particules métalliques s'agrègent. Le refroidissement du plasma donne lieu

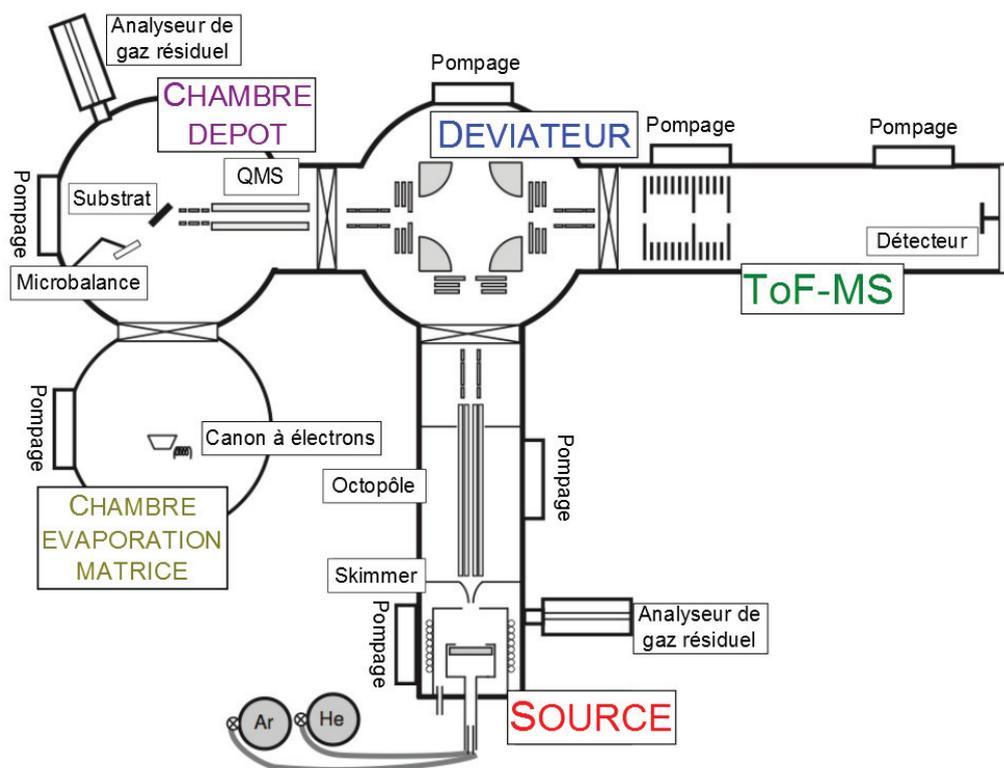


Figure 3.1: Schéma du dispositif de la source pulvérisation magnétron. Après avoir été générés dans la partie source, les agrégats sont focalisés par un octopôle, puis déviés par un déflecteur. Celui-ci peut envoyer le faisceau soit vers un spectromètre de masse à temps de vol afin d’être caractérisé, soit vers la chambre de dépôt pour être déposé sur un substrat. Un canon à électron situé en dessous de cette chambre permet de noyer nos agrégats en matrice.

à une sursaturation de la vapeur métallique, et les agrégats vont alors se former par addition monoatomiques en premier lieu, suite à une collision entre deux atomes de métal et d’un troisième atome de gaz qui permet d’emporter l’excédent d’énergie. Le nombre et la taille moyenne des agrégats va dépendre de la quantité de collisions dans la source. La physique de l’agrégation est très complexe, et cette thèse n’ira pas plus loin dans son explication. Les effets des différents composants de la source sur les caractéristiques des particules fabriquées sont donc connus seulement qualitativement. Toutefois cela suffit à accomplir les objectifs définis en début de chapitre, à savoir fabriquer des agrégats de quelques atomes à quelques nanomètres de diamètre, dont la taille moyenne est contrôlée à l’aide des paramètres suivants :

- La pression de gaz rare dans la source va jouer sur la quantité d’impacts et de matières arrachées, mais pas seulement. Selon la nature des gaz (généralement Hélium et Argon) introduits, la taille des particules synthétisées variera. En théorie, ajouter de l’hélium va refroidir plus rapidement le faisceau d’agrégats, stoppant l’agrégation plus tôt, et limitant le diamètre moyen des particules, alors que l’argon va augmenter la quantité de matière arrachée et donc grossir

ce même diamètre. Dans les faits, le comportement de la source est difficile à prédire, et on observe plutôt l'effet inverse. Ce facteur est déterminant dans le bon fonctionnement de la décharge et de l'agrégation, pourtant il n'est pas rare de voir que le moindre léger changement dans la valeur du flux de l'un des deux gaz rend instable la source. Il faut donc être vigilant lors de longues sessions de fabrication, et essayer autant que possible d'obtenir dès le départ une pression de gaz qui donne une agrégation stable.

- Deux facteurs réglables permettent également de jouer sur les conditions des flux de gaz dans la source. Le premier est le bras sur lequel est montée la tête magnétron, qui peut avancer ou reculer de manière à modifier la distance qui sépare la cible à la sortie de la source, à savoir l'iris (voir figure 3.2). Une plus grande distance signifie plus de temps pour des collisions, et donne donc des agrégats plus gros. Dans la même optique, fermer l'iris va engendrer une pression stagnante dans la source plus élevée, augmentant également la probabilité de collisions et la taille des particules. En pratique ce comportement est bien reproduit, rendant ces paramètres privilégiés pour le contrôle de la source d'agrégats.
- La valeur de la puissance de la décharge à l'origine du plasma fait varier l'intensité du faisceau d'agrégats. Augmenter la puissance équivaut à augmenter le nombre de charges dans la décharge, et donc à augmenter la quantité de matière arrachée. Cela peut également engendrer une augmentation de la taille moyenne des agrégats fabriqués. Pour nos particules d'argent, on fixe sa valeur entre 5W et 50W. En dessous, il n'y a pas assez de puissance pour déclencher la décharge, et au dessus, la cible va se détériorer trop rapidement.

Le plasma créé par la décharge, notamment à haute puissance, va beaucoup chauffer la tête magnétron, ce qui peut endommager le système. Pour éviter ce problème, un circuit de refroidissement est installé dans la tête de la source. A noter également qu'il existe une décharge secondaire qui se produit entre le tube et la cathode. Elle n'est pas contrôlée mais peut servir de post-ionisation en augmentant le nombre de charges dans le plasma et donc le taux d'agrégation.

3.2.2 Pompage et gaz résiduel

Lors de l'utilisation d'une source d'agrégats par voie physique, il est nécessaire de travailler dans un très bon vide afin d'éviter des contaminations ou des réactions avec des éléments présents dans l'air. Dans le cas des métaux, on veut absolument éviter la formation de radicaux oxygénés qui pourraient avoir lieu si la moindre quantité de molécules d'oxygène ou d'eau est présente dans la source. Pour faire baisser la pression, on utilise plusieurs pompes turbo-moléculaires tout au long des différentes sections de la source présentées précédemment, pour arriver à descendre en ultra-vide (UHV, Ultra High Vacuum) dans l'enceinte de dépôt, et en vide secondaire dans le reste du montage.

Dans un premier temps dans l'enceinte de la source, une pompe turbo-moléculaire d'une puissance nominale d'extraction de N_2 de 1600 L/min pallie au besoin constant d'évacuer l'énorme quantité de gaz présente dans la source en fonctionnement. De plus, un flux de gaz constant doit être conservé afin de garder une pression correcte dans la source. Un système fonctionnant à l'air liquide constitué

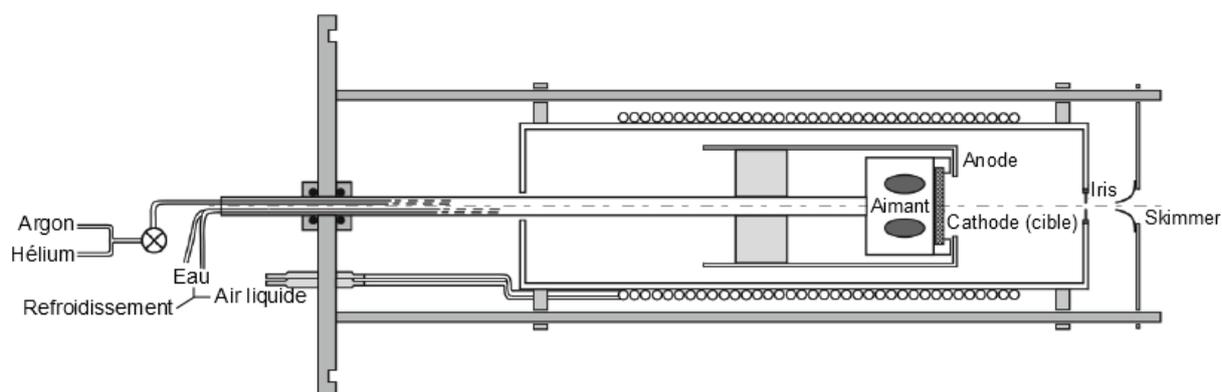


Figure 3.2: Schéma de la tête de la source magnétron. La cathode/cible est vaporisée par un mélange d'hélium et d'argon ionisé par une décharge électrique et propulsé vers la cible. Les atomes éjectés vont s'agréger par collisions successives entre métal-métal et métal-gaz, puis entre agrégats.

de tubes qui entourent le bras de la source est utilisé comme piège pour les molécules d'eau présentes dans l'atmosphère de la source. Par la suite, d'autres pompes turbo-moléculaires de moindre puissance sont utilisées pour faire descendre la pression de plus en plus bas jusqu'à la chambre de dépôt par pompage différentiel.

En sortie de source, il faut passer en vide secondaire afin d'éviter au maximum les éventuelles collisions qui pourrait se produire après agrégation et qui rendrait plus difficile le guidage du faisceau d'ions. Enfin, dans la chambre de dépôt, il est nécessaire de travailler en UHV, soit au minimum 10^{-9} mbar, pour éviter l'oxydation des agrégats métalliques. En effet, la contamination par les molécules présentes dans l'air résiduel est un paramètre critique, d'autant plus que ces molécules possèdent un coefficient d'adhésion égal à 1, soit une probabilité maximale qu'elles collent à la surface.

Une manière de quantifier un bon vide consiste à regarder le temps nécessaire à une mono-couche de molécules présentes dans l'air résiduel pour se former sur le substrat dans la chambre de dépôt, ces molécules ayant un coefficient d'adhésion de 1. Pour une pression de 10^{-7} mbar, il faut 60 secondes, alors que pour une pression de 10^{-8} , il faudra 10 fois plus de temps.

Pour vérifier la composition de l'atmosphère de la source, on utilise des analyseurs de gaz résiduel. Ce sont des spectromètres de masse qui vont filtrer les particules en fonction de leur taille après qu'elles aient été ionisées par des électrons générés par un filament. Ce spectromètre utilise le même principe que celui qui est utilisé pour trier nos agrégats, décrit dans une prochaine section de ce chapitre. Ces analyseurs permettent d'obtenir un spectre de l'intensité des ions reçus en fonction de leur masse. Ils sont toutefois limité aux petites tailles, jusqu'à 100 u.m.a., ce qui est suffisant pour l'analyse des molécules présentes dans l'air susceptibles de nous intéresser (eau, azote, oxygène). Les lignes d'injection des gaz inertes dans la source sont l'un des endroits où il est le plus difficile de détecter la présence de gaz résiduels, alors que la pureté de ces lignes est cruciale pour le bon fonctionnement du système. Il faut donc souvent redoubler de vigilance et faire des mesures spécifiques

dédiées à l'analyse des lignes de gaz.

La source est divisée en plusieurs sections, chacune séparée des autres par une vanne et équipée de jauges de pression. Les différentes pressions observables en vide statique et lorsque la source est en fonctionnement sont renseignées dans le tableau 3.1. A noter que l'augmentation de la pression dans la chambre de dépôt lors de la fabrication d'un échantillon correspond à l'argon et l'hélium utilisés dans la source qui n'ont pas été entièrement éliminés du faisceau d'agrégats.

	Pression en fonctionnement (mbar)	Pression statique (mbar)
Chambre source	2.10^{-2}	1.10^{-7}
Guidage	1.10^{-4}	1.10^{-7}
Déviateur	5.10^{-6}	5.10^{-8}
ToF-MS	1.10^{-6}	1.10^{-7}
Chambre de dépôt	3.10^{-7}	1.10^{-8}
Chambre du canon	5.10^{-6}	5.10^{-8}

Table 3.1: Pressions typiques observées lors d'un dépôt et en statique dans les différentes chambres du montage.

3.2.3 Guidage ionique & déviateur

En sortant de la source, le faisceau d'agrégats est constitué majoritairement de gaz inerte, et la pression est trop haute pour procéder à un dépôt sans risquer de contaminer l'échantillon. Il faut procéder à un pompage différentiel, afin de conserver une différence de pression entre la source et le reste du système. Un skimmer conique avec une ouverture au sommet est installé dans ce but. Ce skimmer peut également être porté à un certain potentiel, ce qui va définir l'accélération initiale que vont subir les ions, et augmenter le nombre d'agrégats transmis. Après le skimmer, la pression a diminué de deux à trois ordres de grandeur par rapport à celle mesurée dans la source (voir Tableau 3.1).

Cette accélération initiale est un paramètre important à prendre en compte. Elle est définie entre le potentiel du skimmer et celui du tube qui entoure la source d'agrégats. Tous les ions sortant de la source auront la même énergie cinétique définie par cette différence de potentiel. Il faut toutefois faire attention à plusieurs choses. Une différence de potentiel trop grande va beaucoup chauffer les agrégats, donnant l'occasion aux plus instables, à savoir ceux dont les couches électroniques contiennent un nombre impair d'électrons, de se fragmenter pour se stabiliser. Ce phénomène est visible par des oscillations paires/impaires sur les spectres de masses mesurés dans de telles conditions [58]. Si on monte cette valeur encore plus haut, la décharge va se produire au mauvais endroit et peut endommager la source.

Un octopôle constitué de 8 tiges métalliques disposées en cercle est placé juste après le skimmer

afin de guider le faisceau d'ions. Pour cela, un potentiel alternatif est appliqué dont on alterne la polarité pour chaque barreau, générant ainsi un puit de potentiel radial qui confine les charges dans l'axe de l'octopôle. En plus de ce champ RF, un potentiel flottant peut être appliqué pour optimiser le guidage par rapport aux autres éléments du système (skimmer, lentilles, etc...). Le fonctionnement est en fait le même que celui du quadrupôle RF décrit plus loin, utilisé comme un guide et non comme un filtre en taille. L'utilisation de cet octopôle peut être indispensable si l'on veut un très bon taux d'agrégats, en particulier lorsque l'on souhaite déposer des petites particules (<3 nm de diamètre) qui présentent une forte dispersion spatiale en sortie de source par rapport aux agrégats plus volumineux. Une lentille électrostatique, composée de trois cylindres, va générer un champ qui va également contribuer à la transmission des agrégats.

L'intensité du faisceau d'ions peut être mesurée à l'aide de cages de Faraday placées sur la vanne qui sépare la partie guidage du déviateur, et sur la vanne entre déviateur et chambre de dépôt. En jouant sur les paramètres de la source, ces détecteurs de courant permettent d'optimiser l'intensité du faisceau pour obtenir le meilleur taux de dépôt possible. Afin d'obtenir une bonne transmission, le bon alignement entre la tête de la source, le skimmer, l'octopôle, et le déviateur, doit être vérifié. Si besoin est, il est possible d'ajuster la position du magnétron et du skimmer à l'aide du support amovible sur lequel ils sont montés sans casser le vide dans la source. Le déviateur quant à lui peut tourner sur lui-même [57].

Le déviateur permet de choisir d'amener les agrégats vers un spectromètre de masse à temps de vol afin de déterminer leur taille dont le fonctionnement est discuté plus loin dans ce chapitre, ou vers la chambre de dépôt pour les y déposer sur un substrat. Il est constitué d'un quadrupôle vertical électrostatique, dont le potentiel peut être ajusté pour plus ou moins dévier les agrégats en fonction de leur énergie cinétique. Des lentilles électrostatiques en fente servent à corriger les aberrations de déviation dans le plan, et des lentilles en sortie permettent de focaliser le faisceau dans l'axe à nouveau. Après déviation, les particules restantes sont exclusivement chargées positivement, celles chargées négativement étant bloquées par les potentiels en sortie de source, et les particules neutres ne subissant pas l'effet du déviateur. Dans les faits, un tel déviateur électrostatique fonctionne comme un tri en masse en sélectionnant des agrégats à une taille spécifique à transmettre. Cependant dans le cas de ce montage, la dispersion en énergie cinétique des ions fabriqués par la source est moins importante que la gamme de transmission du déviateur. Presque toutes les tailles de particules présentes dans le faisceau sont en réalité déviées.

3.2.4 Fabrication des échantillons

Co-dépôt

Les agrégats fabriqués doivent ensuite pouvoir être analysés à l'aide de différentes méthodes de caractérisation. Pour cela, il faut les déposer sur un substrat que l'on sortira de la source une fois l'échantillon réalisé. Ce substrat sera fait de verre dans le cadre de mesures optiques, ou bien de carbone ou de nitrure de silicium dans le cas de grilles adaptées à la microscopie électronique. Toutefois,

3.2. FABRICATION D'AGRÉGATS PAR PULVÉRISATION MAGNÉTRON

les métaux étudiés dans cette thèse, notamment l'argent, ont tendance à s'oxyder très rapidement une fois exposés à l'air. Une des particularités de cette source d'agrégats est de pouvoir réaliser des échantillons en déposant simultanément les agrégats fabriqués par pulvérisation, et une matrice fabriquée par évaporation à l'aide d'un canon à électrons. Cette matrice peut être de différente nature, généralement des oxydes, du carbone, ou des métaux. L'utilité de venir encapsuler les particules est justement de les protéger de l'environnement extérieur et de la coalescence entre elles. Afin de pouvoir les caractériser en optique, la matrice utilisée doit être transparente, raison pour laquelle on utilise le plus souvent des oxydes tel que la silice ou l'alumine. De plus, il est nécessaire d'avoir une quantité suffisante d'agrégats (environ 10^{13} particules de 3 nm de diamètre, soit environ 10^{16} atomes d'argent) pour obtenir un signal correct en spectroscopie par transmission conventionnelle.

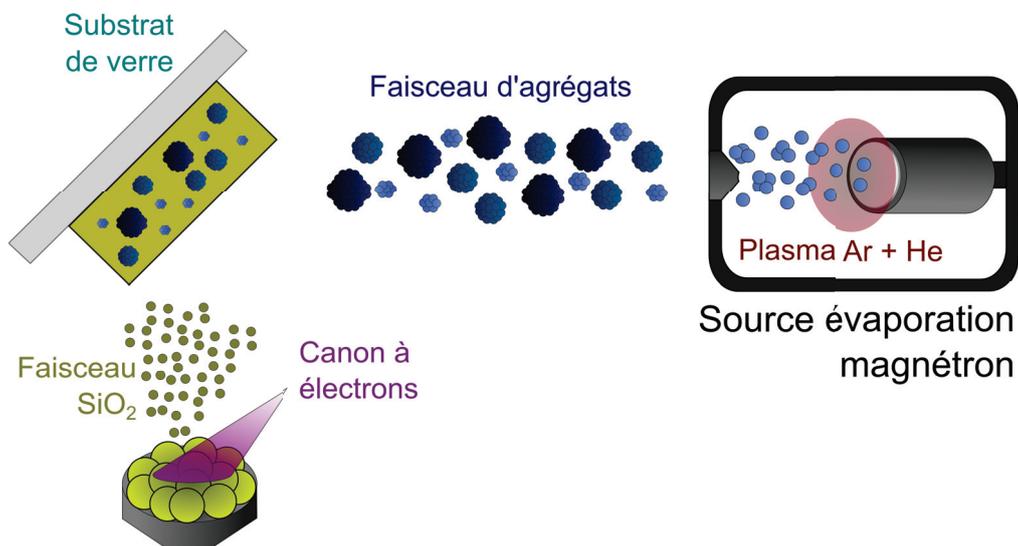


Figure 3.3: Schéma du principe de co-déposition. En contrôlant le taux de dépôt des agrégats et de la matrice, on contrôle la concentration de particules dans l'échantillon.

Le principe de fabrication est basé sur la co-déposition, schématisée sur la figure 3.3. Ces films minces sont obtenus depuis des billes d'oxyde que l'on évapore à l'aide d'électrons émis par un filament de tungstène soumis à un très grand courant. Le substrat est placé à 45° , de telle manière que le dépôt de matrice et d'agrégats s'effectue en même temps. Le taux de matrice évaporée est contrôlé par une micro-balance à quartz placée entre le substrat et le canon. Afin de corréliser ce taux et l'épaisseur réellement déposée, on peut mesurer des marches de matrice par AFM ou par réflectométrie. De son côté, le taux d'agrégats est corrélé à une mesure d'intensité faite sur un détecteur situé au niveau du porte-substrat. Le contrôle des flux relatifs de la matrice et des particules permet de maîtriser la concentration de ces dernières dans l'échantillon. Un refroidissement à l'air liquide agissant comme un piège est mis en place entre les chambres de dépôt et du canon afin de limiter la hausse de pression durant le dépôt.

Conditions de dépôt

Le porte-échantillon utilisé dans la source pulvérisation est montré sur la figure 3.4. Lors d'un dépôt d'agrégats sur un substrat, plusieurs paramètres sont importants à vérifier et à corriger pour obtenir les meilleures conditions de dépôt :

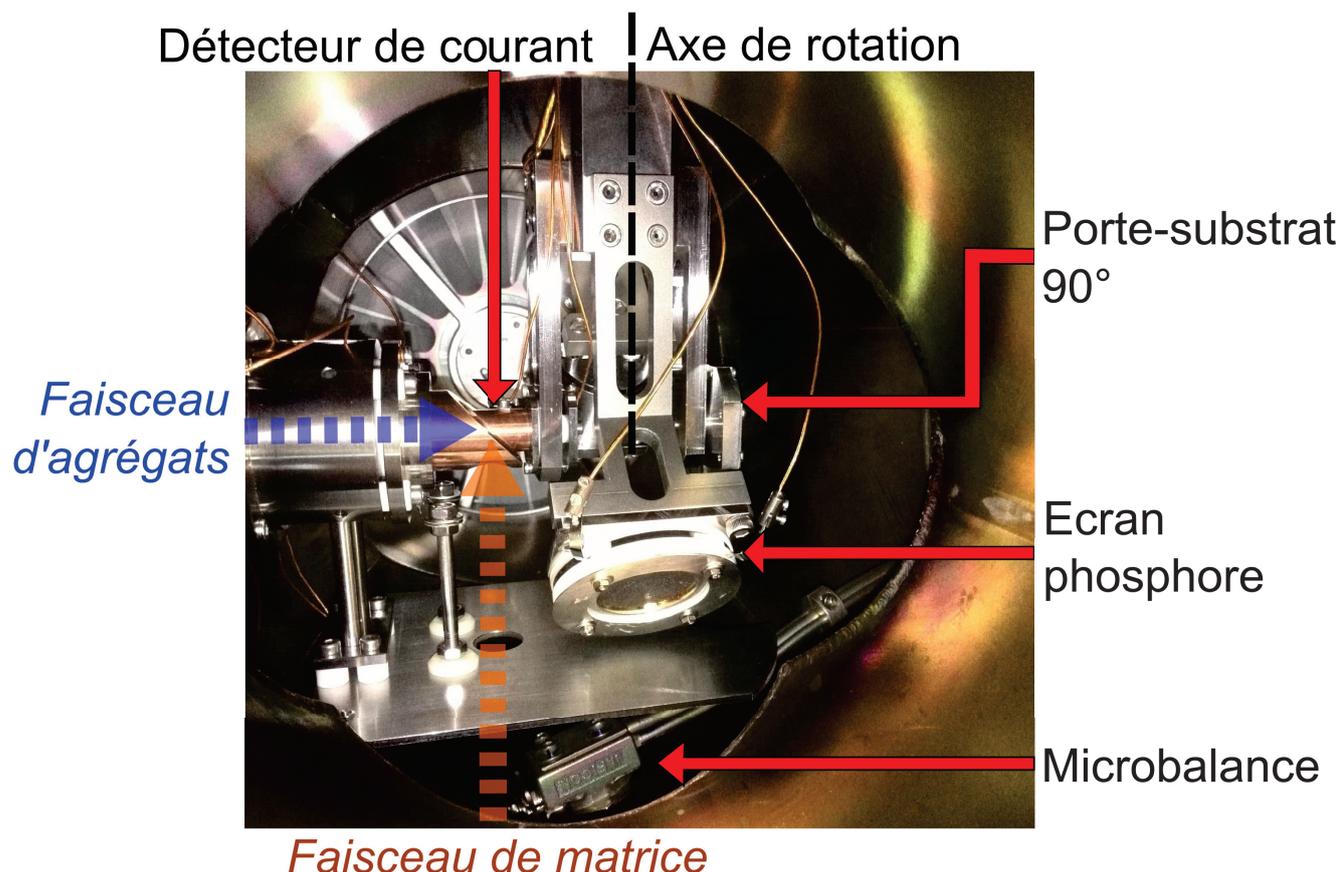


Figure 3.4: Photographie de la chambre de déposition. Les différents éléments tels que le porte-substrat à 90°, le détecteur de courant, l'écran phosphore, et les directions des différents dépôts, sont indiqués. Le porte-substrat à 45° est situé sur le côté non-visible du porte-échantillons.

- Suite aux multiples guidage subis par les ions, le faisceau qui arrive sur le substrat n'est pas réparti de manière homogène spatialement. Ce peut être problématique si l'on veut bien définir la quantité de matière sur notre échantillon, et il faut donc contrôler la forme du spot du faisceau. Pour ce faire, deux MCP portées à un très haut potentiel ainsi qu'un écran phosphore permettent de le visualiser, et un set de 3 lentilles électrostatiques est installé entre le déviateur et la chambre de dépôt afin de changer sa forme.
- Un jeu de détecteur est également présent sur le porte-échantillon, en complément à l'écran phosphore afin de mesurer l'intensité du faisceau et de maximiser celle-ci. Il est composé de deux détecteurs concentriques aux diamètres différents, un intérieur de 3 mm et l'autre

extérieur de 13 mm. Le dernier est le plus représentatif de la densité de courant qui sera véritablement déposée sur l'échantillon, permettant ainsi de connaître le nombre de charges et donc d'agrégats déposés.

- Lorsque les agrégats viennent se déposer sur le substrat, ils possèdent toujours une certaine énergie cinétique. Au moment du contact avec la surface, cette énergie va être convertie en chaleur et déformation, ce qui peut conduire à une fragmentation directe des agrégats. Pour éviter cette fragmentation, le porte-substrat peut être placé à un potentiel, permettant ainsi un amortissement des ions incidents, le but étant de réduire leur énergie à moins d'1 eV par atome pour un dépôt optimal appelé *soft landing* [59].

A noter également qu'un filament de tungstène est nécessaire pour neutraliser le substrat qui se charge au contact des ions qui s'y déposent, ce qui pourrait causer des effets de répulsions des agrégats qui empêcherait le bon déroulement du dépôt.

Une fois toutes ces conditions réunies, que le courant d'agrégats, la forme du spot, et le taux de dépôt de l'oxyde ont tous été optimisés pour obtenir la concentration d'agrégats voulue dans la matrice, le procédé débute, et on continue de contrôler les différents paramètres durant tout le long afin de s'assurer de l'homogénéité de l'échantillon.

3.3 Fabrication d'agrégats par vaporisation laser

Le système de pulvérisation magnétron décrit en première partie de ce chapitre est adapté pour tous types d'échantillons de métaux nobles mono-métalliques. Toutefois, pour cause d'indisponibilité prolongée, une autre source d'agrégats a également été utilisée dans le cadre du travail de cette thèse.

Dans ce deuxième système, une technique appelée LECBD pour *Low Energy Cluster Beam Deposition* utilisant la vaporisation laser permet de fabriquer des nanoparticules métalliques [60]. Le principe de fonctionnement, visible sur la figure 3.5, consiste à focaliser un laser pulsé sur un barreau composé de l'élément à étudier. Ce dernier est animé d'un mouvement hélicoïdal pour éviter la formation de trous et de défauts à la surface du barreau. La puissance du laser arrache des atomes de la surface de la cible et forme ainsi un plasma de vapeur métallique chaude et ionisée. On injecte en parallèle un flux de gaz inerte continu d'hélium, correspondant à une pression stagnante de quelques mbar. Ce mélange agrégats/gaz va donner lieu à une agrégation du métal. Il va ensuite subir une détente supersonique à travers une buse, ce qui va donner lieu à un refroidissement brutal et va stopper le processus d'agrégation. Le faisceau moléculaire ainsi créé est composé d'environ 90% d'agrégats neutre et d'environ 10% d'agrégats ionisés. Dans le cadre du travail de cette thèse, elle a donc essentiellement été utilisée pour fabriquer des grilles de microscopie électronique. Les paramètres qui influencent le taux de dépôt et le diamètre moyen des agrégats produits sont la pression de gaz initiale, l'intensité et la focalisation du laser sur le barreau, et la dimension de la buse pour l'expansion supersonique.

A la sortie de la chambre source, le faisceau d'agrégats est collimaté par un skimmer. Un déviateur

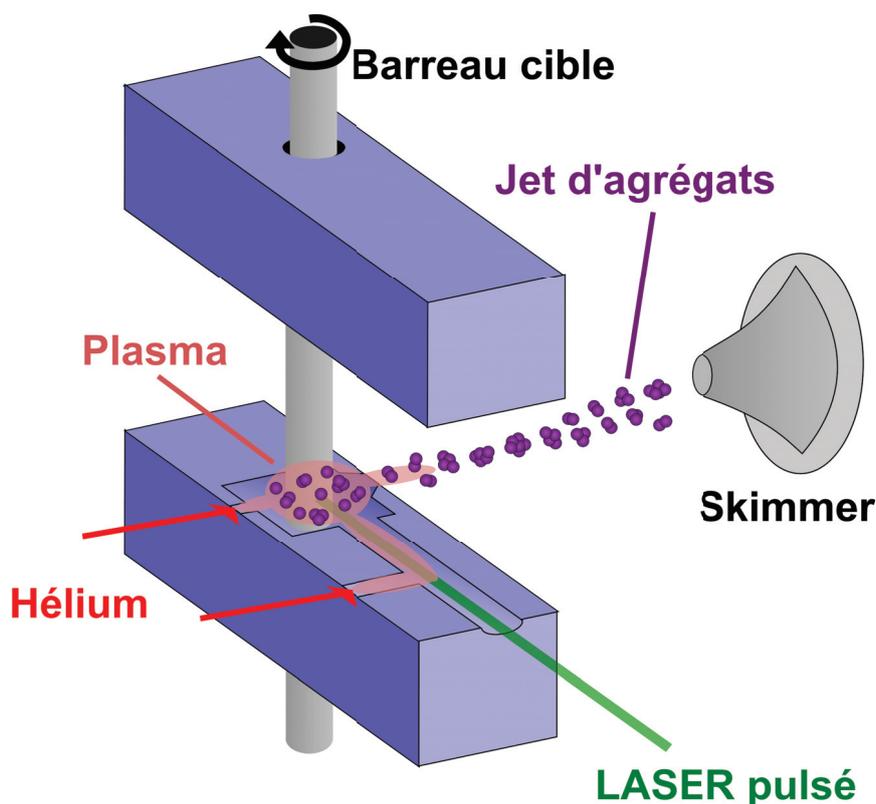


Figure 3.5: Schéma de principe de la source de vaporisation laser [56].

permet ensuite non seulement de dévier les ions incidents comme pour la source à pulvérisation magnétron, mais également de trier en masse. En effet, une des grandes différences de ces deux montages est que pour celui-ci, tous les ions n'ont pas la même énergie cinétique. Ils ont cependant tous la même vitesse définie par la détente supersonique. Par conséquent, leur grande dispersion d'énergie va dépasser celle du déviateur. Une partie des agrégats déviés sera éjectée du faisceau en fonction du potentiel de fonctionnement du déviateur. Un système de lentilles électrostatiques focalise les ions dans l'axe de déviation en entrée et sortie du déviateur. Après avoir été triés en taille, les agrégats sont déposés sur un substrat monté sur un porte-échantillon, qui a la possibilité d'être monté à 45° afin de pouvoir co-déposer la matrice simultanément, et de noyer ainsi les particules dans un milieu homogène de la même manière que pour la source de pulvérisation magnétron.

La quantité d'agrégats ionisés fabriqués par cette source est bien moindre que pour la source à pulvérisation magnétron. Le tri en taille obligatoire diminue encore plus l'intensité du faisceau d'ions. Par conséquent, la fabrication d'échantillons de spectroscopie d'absorption, qui ont besoin d'un très grand nombre d'agrégats pour pouvoir observer leur réponse optique, est quasi impossible avec une telle source. Dans le cadre du travail de cette thèse, elle a donc été utilisée pour fabriquer des échantillons de microscopie électronique pour les mesures de spectroscopie électronique à pertes d'énergie présentées dans le chapitre 5.

3.4 Spectrométrie de masse à temps de vol

Dans le cadre de cette thèse, nous voulons étudier les propriétés physiques des nanoparticules en fonction de leur taille. Il est donc important de connaître exactement la taille des agrégats fabriqués dans la source avant le dépôt. Pour cela, un spectromètre de masse à temps de vol (ToF-MS, *Time of Flight Mass-Spectrometer*) est monté en face de l'enceinte de dépôt de la source à pulvérisation magnétron, de l'autre côté du déviateur. Ainsi, on peut voir en temps réel l'évolution des particules présentes dans le faisceau qui sort de la source en fonction de leur taille.

3.4.1 Principe de fonctionnement

Le principe expérimental d'un ToF-MS est le suivant : Un ion chargé q et de masse m est accéléré par un potentiel V , résultant en une vitesse proportionnelle au rapport q/m . En fonction de cette vitesse, on peut mesurer le temps t que met l'ion à parcourir une longueur l . Ensuite, on obtient un spectre décrivant l'abondance de particule qui arrive à un certain temps t . Puis on relie ce temps à la masse en partant du principe que toutes les particules quelle que soit leur masse ont toutes la même énergie cinétique, et que la distance qu'elles doivent parcourir est la même.

$$\frac{1}{2}m_1v_1^2 = \frac{1}{2}m_2v_2^2 \quad (3.1)$$

$$m_2 = \left(\frac{t_2}{t_1}\right)^2 m_1 \quad (3.2)$$

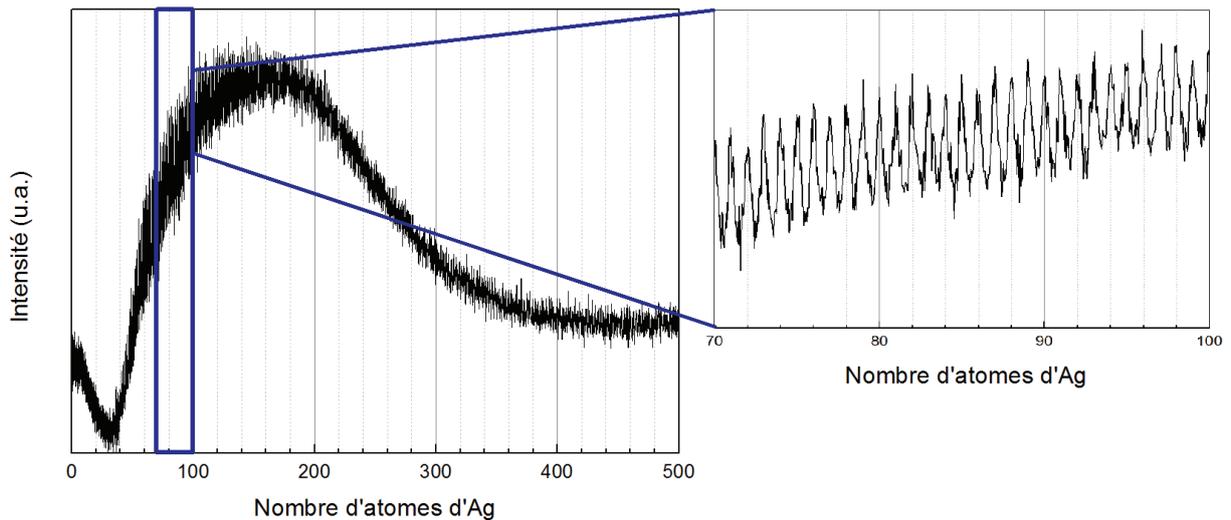


Figure 3.6: Exemple d'un spectre de calibration d'un faisceau d'agrégats d'argent résolu jusqu'à plus de 300 atomes d'argent. Un zoom est montré entre 70 et 100 atomes pour montrer que les pics sont bien résolus en temps de vol.

De ce fait, si l'on connaît le temps d'arrivée des deux particules et la masse de la première, on peut en déduire la masse de la seconde. Pour calibrer un spectre entier, il faut que plusieurs pics d'agrégats de différentes tailles soient visibles et que l'on connaisse leur masse (généralement on prend un spectre dont la taille des agrégats part de l'atome jusqu'à quelques dizaines d'atome), et on peut ainsi déterminer à l'aide de leur temps d'arrivée un facteur de conversion du temps en masse ou en nombre d'atomes dont la valeur provient de la relation :

$$\frac{1}{2}mv^2 = qV_{eff} m = \left(\frac{2qV_{eff}}{l^2}\right)t^2 \quad (3.3)$$

$$t \propto \sqrt{m}$$

avec V_{eff} étant le potentiel de la particule, défini par son énergie cinétique initiale et l'énergie gagnée par le potentiel d'accélération V . Sur un spectre typique de calibration, les différents pics correspondant aux différentes tailles d'agrégats ne sont pas équidistants, et c'est exactement ce qui nous permet de calibrer nos spectres de masse à temps de vol. La figure 3.6 montre un spectre de masse après calibration, dont le facteur appliqué permet bien d'identifier les tailles d'agrégats d'argent correspondant à chaque pic.

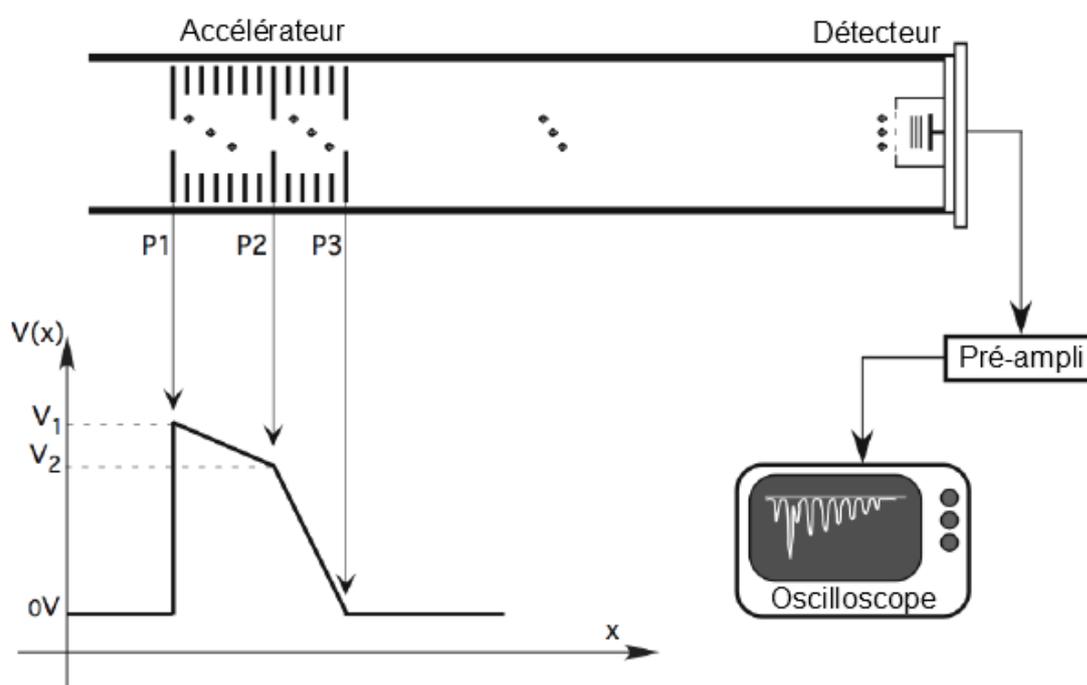


Figure 3.7: Schéma de l'accélération des ions pour la spectrométrie de masse à temps de vol. P1 correspond au potentiel de l'expulseur, P2 à celui de l'extracteur, et P3 est à la masse.

Un des points importants d'un spectromètre de masse à temps de vol est l'homogénéité de l'accélération. C'est elle qui va déterminer le temps d'arrivée des particules et elle doit donc être bien maîtrisée. L'accélérateur est composé d'une série d'électrodes auxquelles va être appliqué un pulse

de potentiel qui va venir accélérer les ions présents à ce moment là dans la zone [58]. Toutefois, les électrodes étant séparées d'une certaine distance, et les particules n'étant pas toutes situées au même endroit au moment du début du pulse, l'énergie qu'elles vont gagner ne sera pas la même selon leur position. Pour pallier ce problème, l'accélérateur est divisé en plusieurs potentiels définis par trois électrodes (voir figure 3.7) : Les deux premières électrodes sont appelées *expulseur* et *extracteur* [61]. La zone soumise au potentiel défini entre ces deux électrodes est large, et sert à pousser les agrégats chargés vers la deuxième zone définie par le potentiel entre l'*extracteur* et la dernière électrode connectée à la terre. Dans cette zone, plus un ion est loin, plus il sera accéléré de façon à ce qu'il puisse rattraper un ion de même masse que lui qui serait positionné plus prêt de l'*extracteur* lors du pulse d'accélération. Le potentiel entre l'*extracteur* et la terre est très grand, et c'est celui-ci qui va accélérer les particules vers le détecteur. Les différents potentiels sont calibrés de manière à ce que tous les agrégats arrivent sur le détecteur en même temps, et que le délai entre l'arrivée de chacun d'entre eux ne soit dû qu'à leur taille. Cette calibration des délais de temps de vol à l'aide d'une seconde zone d'accélération est appelé *space focusing*.

Le détecteur du spectromètre est par ailleurs composé de deux galettes de microcanaux (MCP). Lorsque les ions rentrent en collision avec ces canaux, des électrons secondaires sont émis, qui vont eux mêmes rentrer de nouveau en collision avec les parois des canaux, provoquant une émission en cascade d'électrons, permettant une amplification de l'ordre de 1.10^3 par galette. Toutes ces charges sont ensuite attirées par un potentiel positif vers une cage de Faraday, dont le courant va être pré-amplifié puis envoyé vers un oscilloscope, lui aussi activé par le même trigger que le pulse de l'accélérateur, pour avoir un temps t_0 signifiant le début de l'accélération commun.

3.4.2 Comparaison aux images TEM

L'éventualité d'une modification de la taille des agrégats après avoir été caractérisé par le ToF-MS n'est pas à négliger. Les causes peuvent être multiples : Energie de contact lors du dépôt sur le substrat, interaction avec l'environnement extérieur, ou encore vieillissement. Il faut alors contrôler la taille une fois l'échantillon terminé. Une autre explication pourrait être une mauvaise calibration du QMS par le constructeur. On effectue pour cela des mesures à l'aide d'un microscope électronique à transmission classique (TEM, *Transmission Electronic Microscopy*) en mode champ clair. Ce type d'instrument nécessitent des substrats spécifiques, et on ne peut donc pas utiliser les mêmes échantillons fabriqués pour des mesures optiques. Dans ce cas là, on fabrique directement à la suite de l'échantillon pour l'optique une grille dont les agrégats auront été fabriqués dans les mêmes conditions de source.

Dû à la nature du TEM qui utilise la diffusion avec la matière, les images obtenues seront contrastées en fonction du matériau traversé par le faisceau d'électrons. Un matériau qui ne diffuse pas (ne forme pas de réseau) comme le carbone apparaît en clair sur l'image, alors qu'un matériau qui diffuse comme l'argent apparaît en sombre. Les matériaux apparaîtront d'autant plus sombres que leur numéro atomique Z est grand. Ainsi, comme on peut le voir sur l'image de la figure 3.8a,

les agrégats d'argent déposés sur une grille de carbone sont bien visibles sur des images TEM.

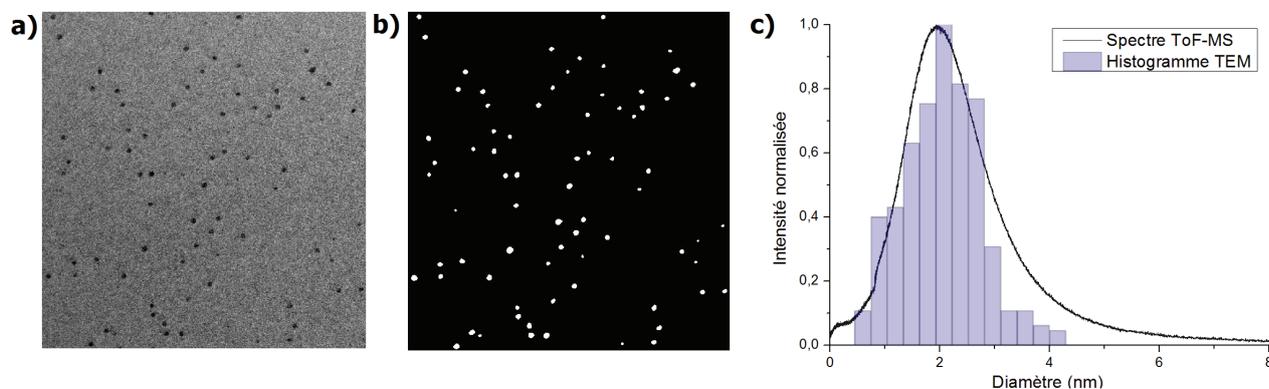


Figure 3.8: a) Image de microscopie électronique à transmission d'agrégats d'argent sur substrat de carbone b) Binarisation de l'image TEM : Le substrat est en noir, les agrégats d'argent sont en blanc c) Histogramme de taille des agrégats d'argent mesurés sur plusieurs images différentes comparé au spectre de masse à temps de vol acquis pendant le dépôt.

Afin d'obtenir une bonne statistique sur les agrégats présents dans le faisceau déposé, il faut mesurer la taille du plus grand nombre de particules possible, plusieurs centaines si possible. Pour ce faire, il faut prendre les mesures avec un angle suffisamment grand sur des échantillons suffisamment denses pour en voir le maximum sur une seule image, mais pas trop pour éviter la coalescence qui fausserait les résultats. On utilise ensuite le logiciel libre ImageJ pour traiter les images de la manière suivante : tout d'abord on binarise l'image en jouant éventuellement sur le contraste pour bien séparer l'information provenant des agrégats et celle provenant du substrat. Sur la figure 3.8b, l'image a été binarisée de manière à ce que les agrégats apparaissent en blanc, et le reste en noir. Ensuite, ImageJ propose une option pour considérer nos objets binarisés comme des ellipses. En l'utilisant on obtient ainsi un tableau regroupant l'aire et la taille des axes de tous les objets sur l'image traitée. En répétant le procédé sur plusieurs images, on obtient suffisamment de données pour tracer un histogramme des différentes tailles mesurées, comme celui visible sur la figure 3.8. La comparaison avec le spectre obtenu lors du dépôt par le spectromètre de masse à temps de vol montre qu'il n'y a pas de modifications significatives de la composition des agrégats dans les échantillons fabriqués.

A l'aide de cette technique, il est également possible d'obtenir une idée de la dispersion de la forme des agrégats. Dans le chapitre 1, il a été discuté du fait que les agrégats ne sont pas tous parfaitement sphériques. Ces images TEM permettent de constater cette hypothèse, et donnent également une idée du rapport d'aspect maximal des nanoparticules fabriquées. Cette information est intéressante pour interpréter la largeur des pics d'absorption obtenus expérimentalement, et sera discutée dans le chapitre 4 où les mesures de spectroscopies optiques seront présentées.

3.5 Mise en place du tri en masse des agrégats



Figure 3.9: Photographie d'un quadrupôle vu de face.

Les agrégats sortant de la source ont une distribution de taille large, le spectre de masse de la figure 3.8c a une largeur à mi-hauteur de 1 nm pour une taille médiane de 2.1 nm par exemple. De plus, elle est différente selon la taille moyenne, et peut s'étendre de 0.3 à 1.1 nm pour des petits (diamètre moyen $\simeq 0.6$ nm), ou de 2.5 à 3.2 nm pour des grands (diamètre moyen $\simeq 2.9$ nm). Les mesures de spectroscopies optiques effectuées afin de mesurer la réponse optique se font sur un grand ensemble de ces particules. Si la distribution est large, les pics d'absorption vont avoir tendance à s'élargir dû à l'inhomogénéité de la taille, de la forme, et de l'environnement des particules.

Les pics des résonances plasmoniques des différentes tailles d'agrégats vont tous être noyés dans un seul pic intense. De plus la densité optique est proportionnelle au volume de l'agrégats. Il est impossible d'observer la réponse des agrégats les plus petits de la distribution, or ce sont ceux qui nous intéressent. Il est nécessaire alors de procéder à un filtrage de cette distribution afin d'éliminer les grandes tailles d'agrégats et de ne garder que les tailles qui nous intéressent à étudier pour pouvoir observer leur réponse spécifique.

L'outil choisi dans ce but est un spectre de masse quadripolaire radio-fréquence (QMS, *Quadrupolar Mass Spectrometer*). Il est important de noter qu'une telle technique va diminuer considérablement le taux d'agrégats que l'on dépose. C'est pourquoi la très grande efficacité de la source à pulvérisation magnétron est particulièrement adaptée dans le cadre de ce travail, puisque seuls les agrégats chargés peuvent être triés par le quadrupôle RF et que cette source en produit beaucoup, comme expliqué lors du chapitre précédent traitant de l'instrumentation.

Le but de la mise en place de ce QMS est de pouvoir sélectionner une gamme de taille précise de manière répétable, et de pouvoir contrôler facilement les caractéristiques de cette gamme (minimum, maximum, largeur). Pour cela, le montage est modifié par rapport à celui présenté sur la figure 3.1. Le QMS qui était positionné entre la chambre de dépôt et le déviateur est placé entre le spectromètre de masse à temps de vol et le déviateur. Dans cette disposition, on peut caractériser le comportement du tri en taille sur le faisceau d'agrégats, mais on ne peut plus déposer d'agrégats filtrés en masse. Cette caractérisation du QMS doit donc être faite minutieusement puisqu'une fois le quadrupôle de nouveau positionné pour trier les nanoparticules avant dépôt, on ne pourra plus contrôler leur taille simultanément.

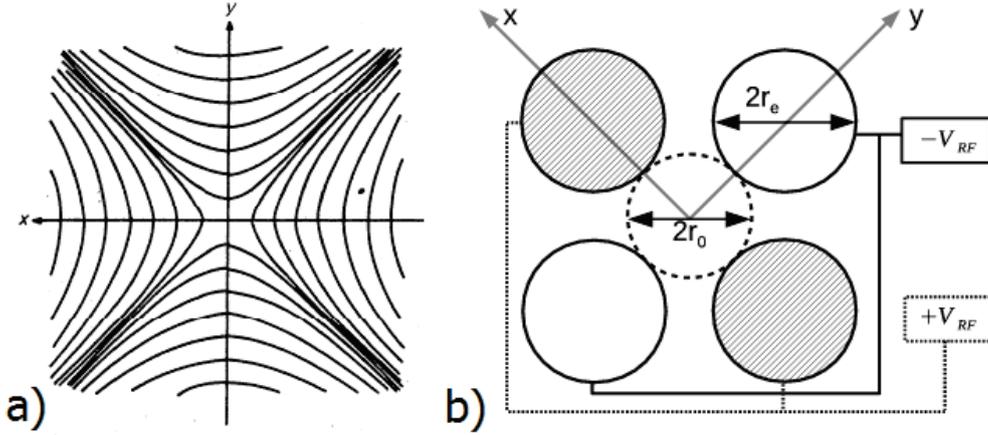


Figure 3.10: a) Représentation du confinement dû aux potentiels de ce quadrupôle b) Représentation d'un quadrupôle électrostatique.

3.5.1 Fonctionnement du QMS

Le QMS utilisé au cours de cette thèse est constitué d'un quadrupôle (Extrel, USA) avec des barreaux cylindriques d'ouverture $2r_0 = 9.5$ mm (voir photo sur la figure 3.10), connecté à une alimentation 150-QC pouvant opérer à 440 ou 880 kHz. A 440 kHz, le QMS fonctionnera sur une gamme de masse allant de 1 à environ 16000 u.m.a., et de 1 à environ 4000 u.m.a. à 880 kHz. Ce modèle étant ancien, il n'utilise pas de stabilisateurs ou de pré/post-filtres.

Le potentiel quadrupolaire $\phi(t)$ appliqué sur le barreau est la forme :

$$\phi(t) = U + V_{RF} \cos \Omega t \quad (3.4)$$

avec U une tension continue, V l'amplitude de la tension alternative V_{RF} , et Ω sa fréquence située dans le domaine des radiofréquences (440 ou 880 kHz). Il est possible d'exprimer le potentiel ressenti par les ions en interaction avec le champ électromagnétique créé par ce potentiel $\phi(t)$ à l'aide des équations décrites par Gerlich dans un plan 2D en coordonnées cartésiennes [62] :

$$\Phi(x, y, t) = A(t) \frac{x^2 + y^2}{r_0^2} \quad (3.5)$$

avec A l'amplitude du quadrupôle qui s'écrit sous la forme $A = U + V \cos(\omega t)$.

Il faut ensuite décrire l'équation du mouvement d'un ion dans ce champ 2D. Pour cela, on part du principe fondamental de la dynamique de Newton, et on écrit que la force issue du champ électrique subie par un cation est [63]

$$\vec{F} = -ze \nabla \Phi(x, y, t) \quad (3.6)$$

avec z le nombre de charges de l'ion, et e la magnitude de cette charge. Le mouvement en x et y de l'ion est alors déterminé par :

$$\begin{aligned} m \frac{d^2x}{dt^2} &= -zeA \frac{\delta\Phi(x, y, t)}{\delta x} \\ m \frac{d^2y}{dt^2} &= -zeA \frac{\delta\Phi(x, y, t)}{\delta y} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Afin d'adapter ces équations au cas du quadrupôle, on utilise les équations de Mathieu, qui introduisent les variables a et q :

$$\begin{aligned} a_x = -a_y &= \frac{8eU}{m\omega^2 r_0^2} \\ q_x = -q_y &= \frac{4eV_{RF}}{m\omega^2 r_0^2} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Ces composantes sont proportionnelles aux deux potentiels appliqués au QMS U et V_{RF} , et inversement proportionnelles à la masse de l'ion m . On peut écrire les équations de Mathieu sous leur forme canonique :

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{d\chi^2} + (a_x - 2q_x \cos(2\chi))x &= 0 \\ \frac{d^2y}{d\chi^2} + (a_y - 2q_y \cos(2\chi))y &= 0 \end{aligned} \quad (3.9)$$

avec $\chi = \frac{\omega t}{2}$. Selon la masse de l'ion, les solutions de ces équations seront soit stables soit instables. On définit la stabilité par le fait que l'ion suit un mouvement borné dans les deux directions de l'espace. Il est possible de tracer un diagramme de stabilité en fonction des deux coefficients a et q . Ce diagramme permet de définir des zones de stabilité. Il en existe une infinité, mais la plupart des instruments utilise celle présentée dans la figure 3.11, que l'on appelle première zone de stabilité [64].

Selon la manière dont on fixe les paramètres a et q , on se situera dans une zone différente de fonctionnement du diagramme de Mathieu. En traçant une droite passant par l'origine du diagramme et le point (a, q) , on peut définir les masses minimum et maximum qui seront filtrées par les points de croisement de cette droite avec la zone de stabilité. Cela signifie qu'en jouant sur les deux potentiels U et V_{RF} , le comportement du filtre en masse change. Lorsque $a = 0$, on passe en mode guide, aussi appelé *RF-only*. En augmentant la valeur du potentiel continu U , on passe en mode filtre, aussi appelé mode résolution. Le choix de la gamme de masse qui sera filtrée se fait donc au travers de la sélection des potentiels U et V_{RF} .

La suite de cette section se penchera sur la caractérisation du filtre en masse mis en place durant le travail de cette thèse pour associer les différents paramètres du QMS à des gammes précises de tailles d'agrégats d'argent transmises à l'aide du spectromètre de masse à temps de vol.

3.5.2 Calibration des spectres du ToF-MS

La caractérisation du QMS est possible grâce aux observations de la distribution de taille par un spectromètre de masse à temps de vol, dont la description a été faite plus tôt dans ce chapitre. Pour

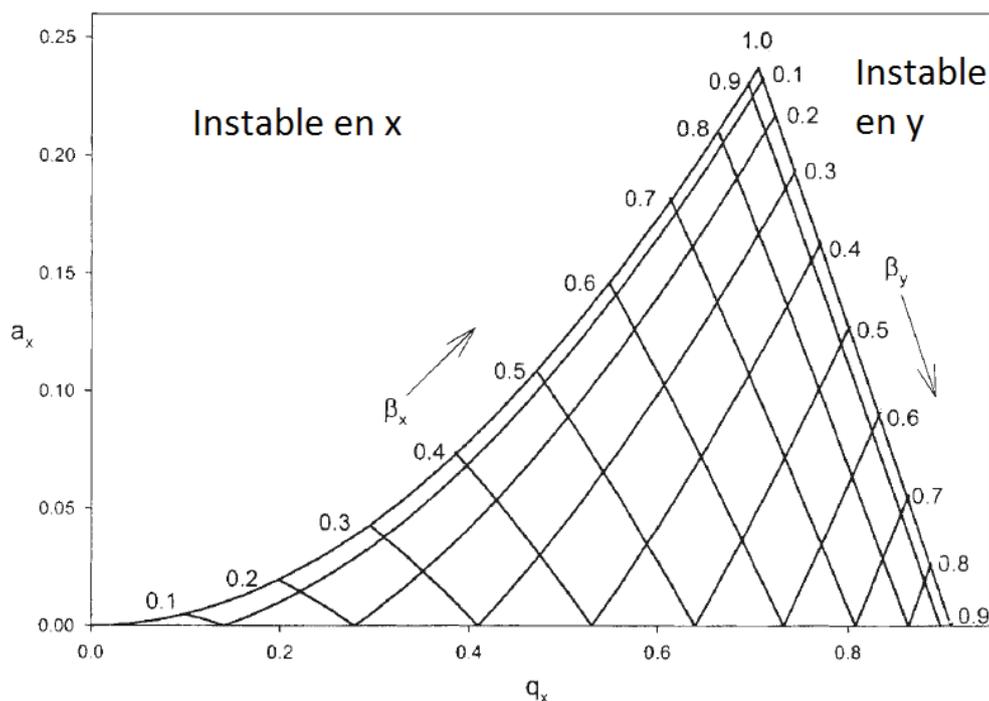


Figure 3.11: Diagramme de stabilité des équations de Mathieu. Seul la zone en triangle correspond aux solutions des équations stables dans le plan x et y [65].

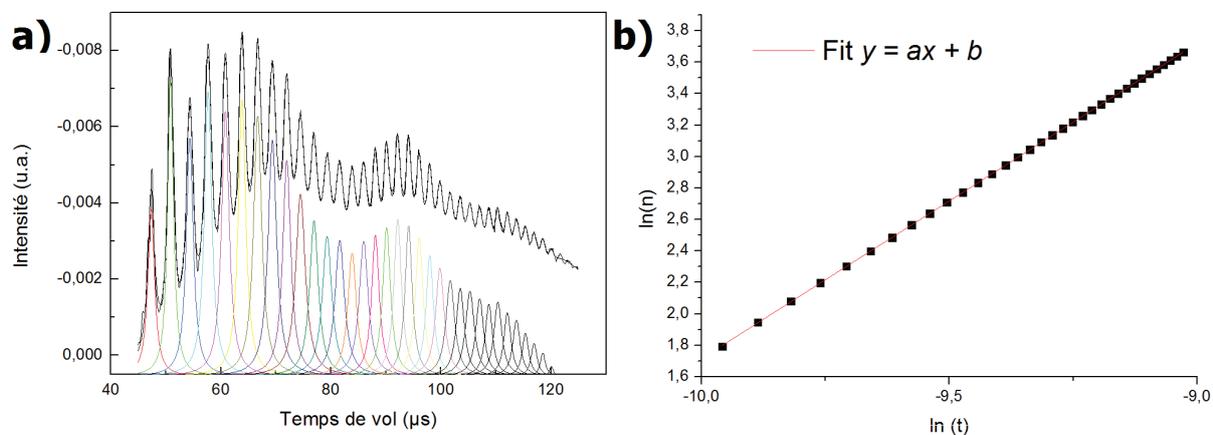


Figure 3.12: a) spectre de masse utilisé pour calibrer le ToF-MS. Il faut le maximum de pics bien résolus pour pouvoir les ajuster et obtenir le logarithme de la position des peaks ajustés en fonction de la masse, visible en b) La pente de la droite linéaire passant par tous les points doit être égale à 2.

chaque série de mesure, il est important de calibrer le ToF-MS afin de pouvoir comparer les différentes gammes de taille transmises. Sans cette calibration, une analyse quantitative serait impossible. Or c'est une nécessité pour pouvoir étudier les propriétés des agrégats en fonction de leur taille.

Pour faire cette calibration, on prend un graphe très bien résolu (beaucoup de pics correspondant

à différentes tailles bien visibles) comme celui de la figure 3.12a, dont on ajuste chaque pic par une fonction gaussienne. On associe à la valeur en temps de vol du maximum de ces pics des masses auxquelles on suppose qu'elles correspondent. Puis on trace le logarithme de ces masses en fonction du logarithme du temps d'arrivée. Le graphe résultant, visible sur la figure 3.12b, doit être une droite linéaire dont la pente vaut 2, comme le démontre les équations 3.10. Si la valeur de la pente est différente (même de 0.1), on modifie les masses associées aux pics jusqu'à ce trouver la valeur correcte de pente. Lorsque les bonnes valeurs de masses ont été trouvées, on peut appliquer le facteur de calibration t/m pour calibrer le reste des spectres de masse mesurés lors de la même session de mesures.

$$m \propto t^2$$

$$\ln(m) = C + 2\ln(t) \tag{3.10}$$

3.5.3 Artefact d'accélération et incertitude de résolution

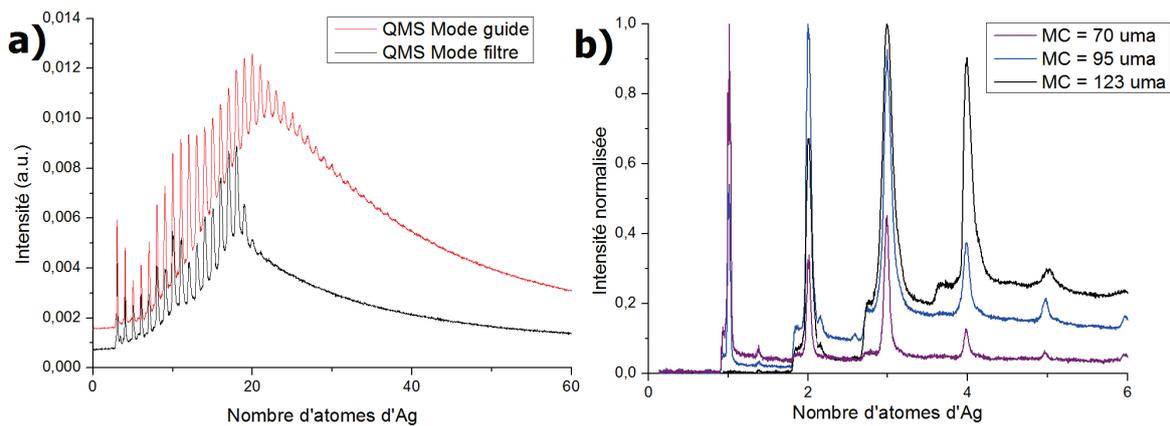


Figure 3.13: a) Spectres de masse de la même distribution d'agrégats passant par le QMS en mode guide (courbe rouge) et en mode filtre (courbe noire). En mode filtre, les agrégats constitués de plus de 20 atomes sont filtrés et éjectés du faisceau ionique. La "queue" dû à un artefact d'accélération du ToF-MS est bien visible dans la courbe en mode filtre b) Plus on a de tailles transmises, plus ce signal rémanent va s'accumuler, comme visible sur ces 3 spectres de masse mesuré pour des valeurs de MC du QMS en mode filtre qui augmentent.

Dans la plupart des mesures réalisées avec le ToF, une "queue" peut être observée sur le signal après la perte de résolution des pics. Alors qu'il devrait retomber très vite à zéro puisqu'il n'y a plus d'agrégats qui arrivent après cette taille maximale, on observe une baisse progressive du signal sous la forme d'une courbe exponentielle décroissante, comme on peut le voir sur la figure 3.13. Sur ce spectre, la courbe en rouge est un spectre de masse mesuré en mode guide.

L'explication de ce phénomène vient d'un artefact causé par l'accélérateur du ToF-MS. Comme le montre le schéma 3.7, la zone où se trouve les agrégats juste avant d'être accélérés vers le détecteur

possède une certaine longueur. Lors du pulse d'accélération, cette longueur va induire une légère différence dans le temps de vol des agrégats d'une même taille. Après chaque pic correspondant à un agrégat d'une taille précise, le signal sur le spectromètre de masse ne retourne donc pas directement à sa valeur initiale, mais décline progressivement. L'accumulation de ce signal résiduel à chaque pic explique cette "queue" visible sur les spectres de masse comme celui de la figure 3.13.

Sur le spectre de cette figure, on remarque également que lorsqu'une distribution de taille est filtrée, la limite de la gamme de tailles transmise est assez floue. On observe en effet des pics résolus dans la "queue" de l'artefact d'accélération. Une incertitude de résolution sera prise en compte dans les limites maximales des gammes de taille transmises mesurée dans ce travail de caractérisation. Cette incertitude devient plus grande encore lorsque la taille des agrégats transmis augmente.

Maintenant que les artefacts et sources d'erreur ont été identifiés, on peut caractériser la gamme de taille transmise avec précision, comme cela a été fait sur la figure 3.14. La courbe rouge de cette figure représente la coupure faite par le QMS en filtrant la distribution de la courbe noire, qui est d'ailleurs une distribution correspondant à l'un des échantillons triés en taille étudiés par spectroscopie optique dans le chapitre 4. L'artefact d'accélération a été enlevé afin de mieux visualiser l'effet du tri en taille, et de représenter ce que l'on va déposer réellement sur notre échantillon une fois le QMS de nouveau positionné pour effectuer des dépôts d'agrégats triés.

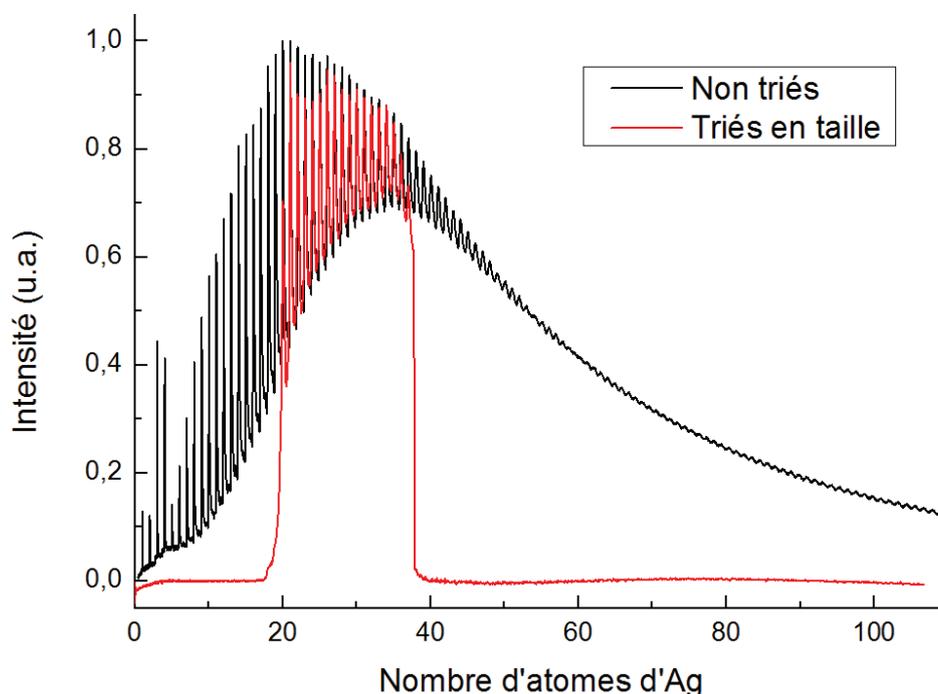


Figure 3.14: La courbe noire représente un spectre de masse non-filtré. La courbe rouge représente la distribution filtrée par le QMS après avoir enlevé la "queue" due à l'artefact d'accélération.

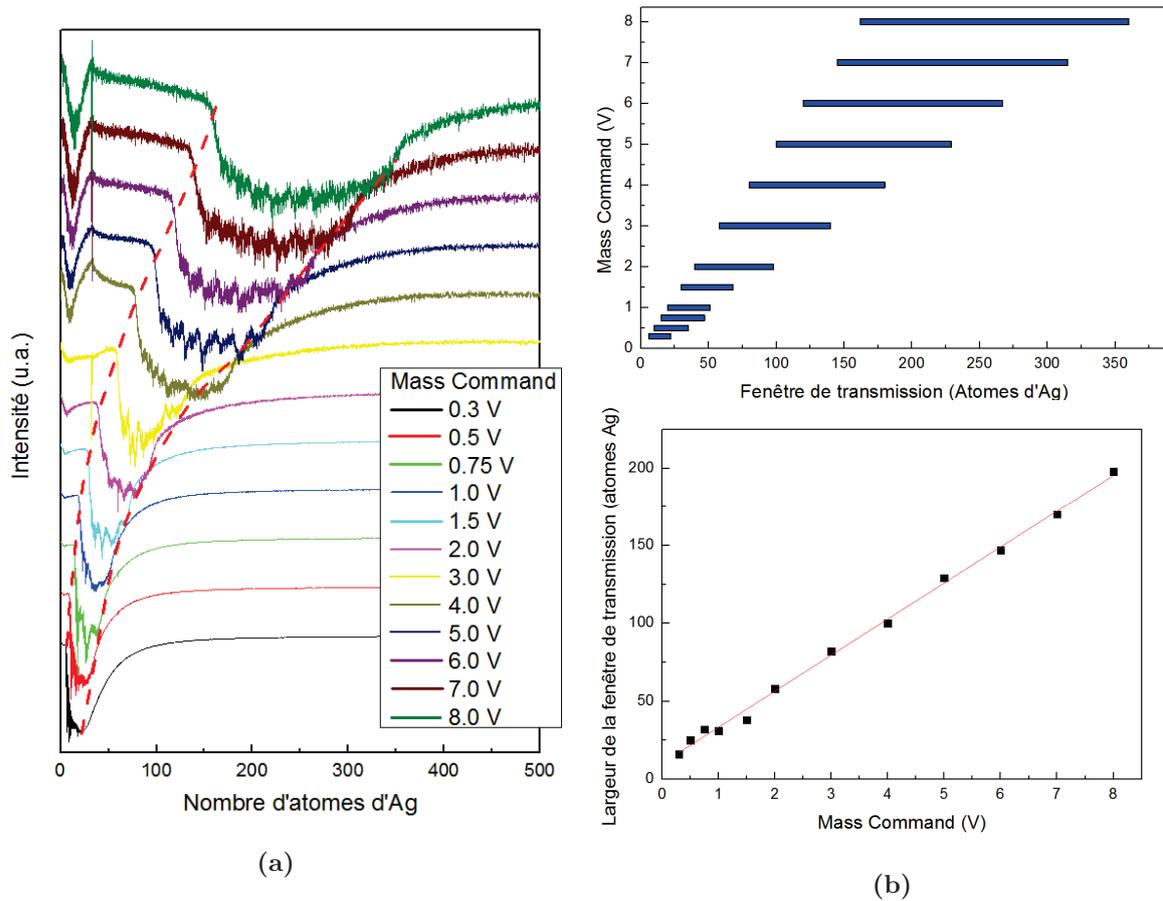


Figure 3.15: (a) Spectres de masse des agrégats pour différentes valeurs de mass command. La fenêtre se déplace linéairement vers les grandes tailles quand on augmente le potentiel. Les limites de la fenêtre de transmission sont tracées en courbes rouges pointillées. (b) Évolution des limites et de la largeur de la fenêtre de transmission pour différentes valeurs de Mass Command. Le minimum et le maximum des masses transmises évoluent linéairement mais pas avec le même facteur. La largeur de la fenêtre augmente linéairement avec la valeur de Mass Command.

3.5.4 Contrôles du QMS

Pour contrôler le comportement du QMS, l'alimentation 150-QC présente plusieurs paramètres réglables différents :

- *Mass Command (MC)* : Contrôle l'amplitude V du signal alternatif quadripolaire V_{RF}
- *Pole DC* : Rajoute la composante continue quadripolaire U lorsqu'il est activé
- ΔM et $R144$: Définissent la largeur de la fenêtre des masses transmises.

Mass Command

Le paramètre de commande de masse joue sur l'amplitude V du signal alternatif quadripolaire V_{RF} , et permet de déplacer la fenêtre de transmission des agrégats transmis. C'est une commande qui est contrôlée par un signal de 0 V à 10 V et exprimée en volts/uma. 0V correspond au minimum de taille autorisé en théorie par le quadripôle installé (1 uma dans le cas présent), et 10V correspondant au maximum de taille autorisé par le quadripôle (4000 ou 16000 uma selon la fréquence de résonance). Ainsi, une augmentation de 1 V correspond en théorie à un déplacement de 1600 uma vers les grandes tailles en 440 kHz, soit environ 15 atomes d'argent en plus. Il est important de noter que c'est en fait la taille minimum de la fenêtre de transmission qui est déplacée et qui peut monter jusqu'au maximum de la fréquence autorisée par la résonance du quadripôle, ce qui fait du QMS en mode *RF-Only* un filtre passe-haut si l'on change l'amplitude V . C'est d'ailleurs la limite basse de ce filtre passe haut, contrôlé par la valeur de MC, qui est bornée par les limites en masse de fonctionnement théorique définies plus haut. La limite haute, contrôlée par les autres paramètres, peut aller au delà de 16 000 u.m.a. pour une résonance à 440 kHz.

Si le minimum et le maximum augmentent tous deux linéairement avec la valeur de Mass Command, ils ne le font pas à la même vitesse. Ainsi, la fenêtre de transmission s'agrandit lorsque l'on monte en taille, comme le montre le graphe de la figure 3.15b. Cet effet est en fait dû à la différence d'énergie entre deux agrégats constitués de n et $n + 1$ atomes d'argent. Le potentiel effectif V_{eff} ressenti par ces agrégats en fonction de leur taille évolue en $1/m$, m étant la masse d'un agrégat de n atomes [62]. Le potentiel effectif subi par deux particules de grandes tailles sera pratiquement identique, alors qu'il sera très différent pour deux particules de petites tailles. L'effet du quadripôle étant lié à une certaine gamme d'énergie, un plus grand nombre d'agrégats sera affecté par le filtre pour des grandes tailles que pour des petites.

Pôle DC

Activer le pôle DC rajoute la composante quadripolaire continue U au signal alternatif V_{RF} , passant ainsi le quadripôle en mode filtre. La transmission est ensuite contrôlée par divers paramètres détaillés dans la prochaine section. Lorsque l'on passe du mode guide au mode filtre, les grandes tailles sont coupées, même pour une fenêtre de transmission maximisée par les paramètres de contrôle.

ΔM et R144

Le paramètre ΔM ajuste la gamme de tailles transmises en mode filtre. Cette gamme rétrécit lorsque la valeur de ΔM augmente jusqu'à son maximum (= +10 V), et s'élargit lors qu'elle diminue jusqu'à son minimum (= -10 V). Quand le potentiel augmente, le nombre de tailles d'agrégats transmises diminue en commençant par éjecter de la distribution les plus grandes en premier, comme visible sur la figure 3.16. Pour des agrégats constitués de moins de 20 atomes, ce paramètre seul permet d'atteindre les gammes les plus étroites, jusqu'à une taille unique transmise. Toutefois pour

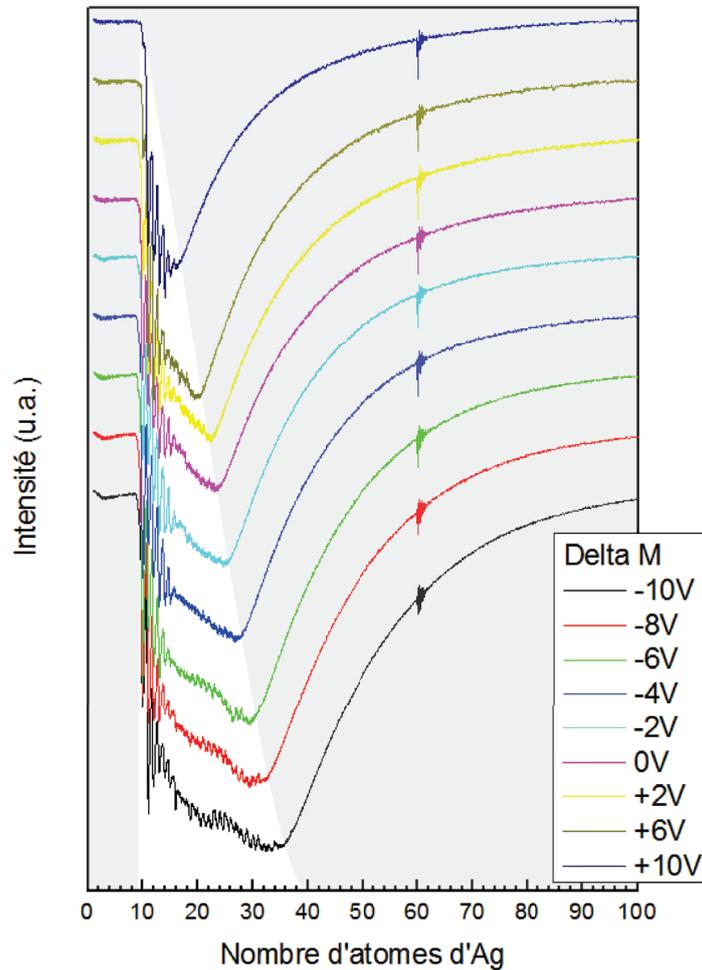


Figure 3.16: Spectres de masse pour différentes valeurs de ΔM . Lorsque ΔM augmente, la fenêtre de transmission diminue. On passe d'une fenêtre de 10 à 35 atomes d'argent pour $\Delta M = -10$ V, à 10 à 16 atomes d'argent pour $\Delta M = +10$ V. La zone des masses filtrées est située dans la zone blanche, le reste du signal à droite étant la "queue" due à l'artefact d'accélération. Le pic vers 60 atomes marque la fin du pulse d'accélération.

des agrégats plus gros, il est nécessaire d'utiliser conjointement à ΔM le paramètre $R144$. Les deux paramètres ont le même effet si utilisés seuls, et les effets se cumulent lorsqu'ils sont utilisés simultanément. Ils n'ont par contre aucun effet si le quadropôle est alimenté en mode guide avec le signal RF seulement, ils ne marchent que lorsque le signal DC est ajouté. Sur le diagramme de Mathieu 3.11, ces paramètres jouent sur la valeur de la variable a . L'intersection entre la droite définie par a et q et la zone de stabilité délimite la taille minimum et maximum qui resteront stables dans le QMS. Changer la valeur des paramètres ΔM et $R144$ modifie la pente a de la droite, et donc la gamme de taille transmise.

3.5.5 Effets extérieurs

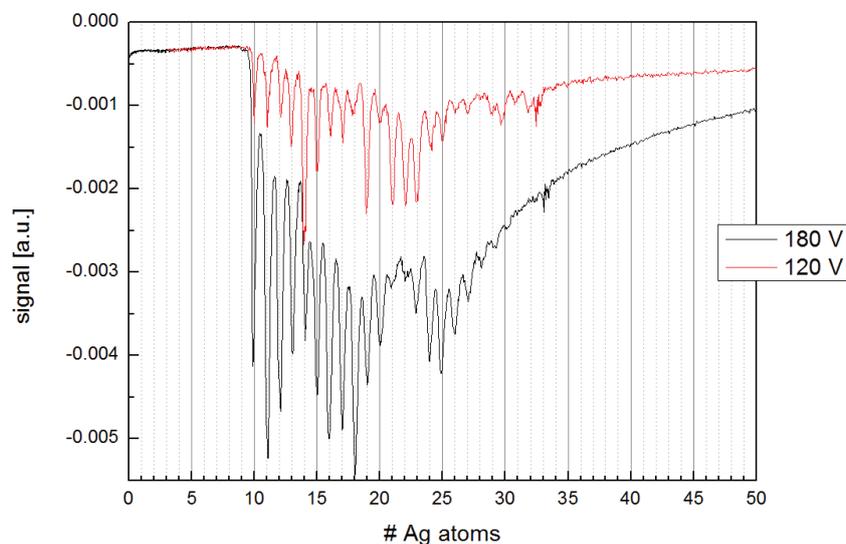


Figure 3.17: Spectre de masse d'agrégats à différentes énergies cinétiques. Il semble y a voir une légère différence dans la gamme transmise, mais l'incertitude sur la résolution rend difficile d'affirmer un réel effet significatif.

Le potentiel auquel les agrégats sont fabriqués et qui définit leur énergie cinétique peut être contrôlé par la source magnétron, comme expliqué précédemment dans ce chapitre. Il est important de savoir comment la transmission du QMS est affecté par l'énergie cinétique des particules incidentes, mais également par les différentes optiques ioniques du montage qui guide la faisceau. En effet, une fois que le QMS sera de nouveau positionner entre la chambre de dépôt et le déviateur, on ne pourra plus mesurer in-situ la gamme de taille des agrégats déposée.

On observe sur la figure 3.17 un même tri d'agrégats utilisant un jeu fixe de paramètres, mais dont les particules ont été fabriquées à un différent potentiel du tube autour de la source magnétron (180 V et 120 V). Les distributions varient légèrement, avec une gamme de taille transmise d'environ 10 à 31 ± 1 atomes d'argent dans les deux cas. Toutefois l'incertitude sur la résolution discutée précédemment rend l'interprétation d'un quelconque effet de l'énergie cinétique sur la gamme transmise difficile. Des mesures ont également été réalisées pour différents potentiels appliqués sur les optiques ioniques, sans changement significatif sur la distribution de taille filtrée là non plus. Les paramètres du montage externes au QMS sont du même ordre de grandeur que l'incertitude sur la limite supérieur de la gamme filtrée.

3.5.6 Conclusion

Mass command (V)	ΔM (V)	R144 (V)	Tailles transmises (atomes d'Ag)
0.5	+10	0	10-16
0.5	-10	0	10-35
1.0	+10	0	21-37
1.0	-10	5	20-34
3.0	+10	0	60-125
5.0	+10	0	100-212
5.0	-10	10	108-123
7.0	-10	0	145-315
7.0	-10	10	154-178
8.0	-10	0	162-360

Table 3.2: Exemple de jeux de paramètres obtenus lors de la caractérisation du QMS avec la gamme de tailles d'agrégats d'argent transmise associée. Ces résultats ont été obtenu pour une résonance à 440 kHz.

L'installation d'un filtre en masse permet de pouvoir sélectionner une gamme de taille précise avant dépôt de manière répétable. Après calibration du système, il a été possible de déterminer un fonctionnement adapté à nos besoins :

- En mode filtre, les paramètres de Mass Command et de ΔM permettent de définir la fenêtre de transmission en sélectionnant en premier lieu le minimum de la fenêtre à l'aide du MC, puis sa largeur à l'aide de ΔM . Le paramètre Mass Command définit le minimum de tailles transmises, et le paramètre ΔM définit le maximum. Si besoin, le paramètre R144 peut également être rajouté pour réduire encore plus la largeur de la fenêtre, notamment pour des grandes tailles d'agrégats.
- Les effets des paramètres externes tels que ceux de la source sur la distribution transmises ont été caractérisés et restent légers. Ainsi, il est possible d'obtenir une distribution de taille quasi similaire pour le dépôt dans des conditions de la source magnétron différentes.

Un exemple de jeu de paramètres en résonance à 440 kHz et de la gamme de tailles d'agrégats transmise se trouve dans le tableau 3.2. Deux points importants sont à noter sur les valeurs de ce tableau : premièrement, pour des valeurs de commande de masse élevée, des agrégats dont la masse s'étend bien au delà de la limite indiquée par le constructeur, qui est d'environ 16000 uma (soit environ 150 atomes d'argent), sont transmis. Par exemple pour un Mass Command de 8 V, la limite haute de la gamme transmise est située à environ 360 atomes d'argent, ce qui correspond à environ 39000 uma ou un diamètre d'environ 2.3 nm. Cette limite du constructeur s'applique donc sur la limite basse de la gamme transmise.

Le deuxième point concerne l'évolution de cette limite basse en fonction du potentiel de commande

de masse. Si l'on prend les données théoriques, une valeur de $MC = 0$ V correspond à une limite basse de la gamme transmise de 1 atome. Pour une valeur maximale de $MC = 10$ V, on devrait donc avoir une limite basse située vers 16000 uma, ce qui donnerait une augmentation de 1600 uma par volt, ce qui correspond à une augmentation d'environ 15 atomes d'argent par volt. Or si l'on regarde les données expérimentales, on a plutôt une augmentation de 20 atomes d'argent par volt de la limite basse. La calibration théorique donnée par le constructeur ne correspond donc pas au comportement du QMS que l'on a mesuré, montrant bien l'utilité d'une telle caractérisation.

Chapitre 4

Mesures en spectroscopie optique d'agrégats d'argent

4.1 Introduction

La lumière comme outil pour sonder la matière est utilisée depuis très longtemps. Afin de mieux comprendre leur structure électronique, des mesures de transmission optique sur des molécules en phase gaz ont commencé à être réalisées au début du siècle dernier. Plus tard dans les années 1970, des études sont réalisées in-situ sur des agrégats d'argent dans des matrices de gaz rare solidifiées à très basse température [66, 67]. L'idée d'encapsuler les échantillons dans une matrice afin de les protéger de l'environnement extérieur et d'éviter que les particules se touchent entre elles est également connue depuis longtemps [68]. Puis des recherches vont s'intéresser à observer et comprendre la transition entre l'état moléculaire et l'état massif, en fonction du nombre d'atomes dont sont composés les agrégats. Des premières expériences sont réalisées dans l'argent dans le même type de système à basse température mais à différentes étapes d'agrégation [69, 70]. Elles montrent une première évolution de la réponse optique en fonction de la taille sur des agrégats en phase gazeuse. Le développement de nouvelles techniques de fabrication d'agrégats en vue de mieux observer ces effets de tailles, comme le tri en masse des ions, ou le ralentissement avant dépôt sur le substrat afin d'éviter que les particules ne se fragmentent (technique appelée *soft-landing*), ont permis d'obtenir des résultats encourageants [71].

Par la suite, de plus en plus de montages destinés à fabriquer puis étudier les réponses optiques des agrégats métalliques triés en taille ont été développés. Dans le cas des études qui concernent les très petits agrégats d'argent (diamètre < 2 nm), on peut citer ceux de S. Fedrigo et W. Harbich [9, 33] qui ont étudié des systèmes de 1 à 21 atomes d'argent en matrice de gaz rares solides à très basse température. En partant d'un agrégat de 7 atomes puis en augmentant la taille, ils observent plusieurs pics qui se rassemblent en un seul pic, dont la fréquence se décale ensuite vers le rouge pour

les tailles les plus grandes (39 atomes). Un autre travail un peu plus tard complète cette approche "bottom-up", c'est-à-dire en partant de l'atome seul puis en montant en taille, par une approche "top-down" qui étudie ces agrégats d'argent dans une matrice d'argon solide à basse température sur une large gamme allant de 1.5 à 20 nm [34]. Ce travail montre la validité des différents modèles théoriques selon la taille des particules observées, et conclut que le formalisme d'un système type agrégat reste valide jusqu'à une taille de 2 nm. En dessous, il faut une approche moléculaire pour prétendre représenter correctement la structure électronique de la particule. Le même type d'observations a été réalisé sur d'autres métaux nobles tels que l'or, et ont également pu montrer cette transition vers un comportement moléculaire [72, 73]. Sur des particules bi-métalliques tels que Ni-Ag ou Co-Ag, un amortissement et un élargissement du pic de la résonance ont été vus [74].

L'équipe "Agrégats et Nanostructures", au sein de laquelle cette thèse a été réalisée, possède une forte expérience sur des mesures spectroscopiques d'agrégats de métaux nobles dans le but d'identifier des effets de taille intrinsèques. Des effets avaient pu être observés sur des particules d'or triées en diamètre entre 2 et 4 nm encapsulées dans une matrice d'alumine et n'avaient pu être interprétés qu'avec des corrections quantiques [75]. Des mêmes mesures ont été réalisées plus tard pour des agrégats d'argent en matrice d'alumine qui montrent que la fréquence de résonance du plasmon de surface ne change quasiment pas lorsque l'on descend en taille jusqu'à un diamètre de 2 nm [37]. Enfin, des mesures d'absorption ont été obtenues par M.Hillenkamp sur des agrégats générés par la même source que celle utilisée dans le cadre de cette thèse. Elles ne montrent aucune variation de la fréquence de résonance plasmonique pour des distributions en taille de particules d'argent en matrice de silice centrées de 5 nm à 2.8 nm [76]. Ces résultats sont visibles sur la figure 4.1

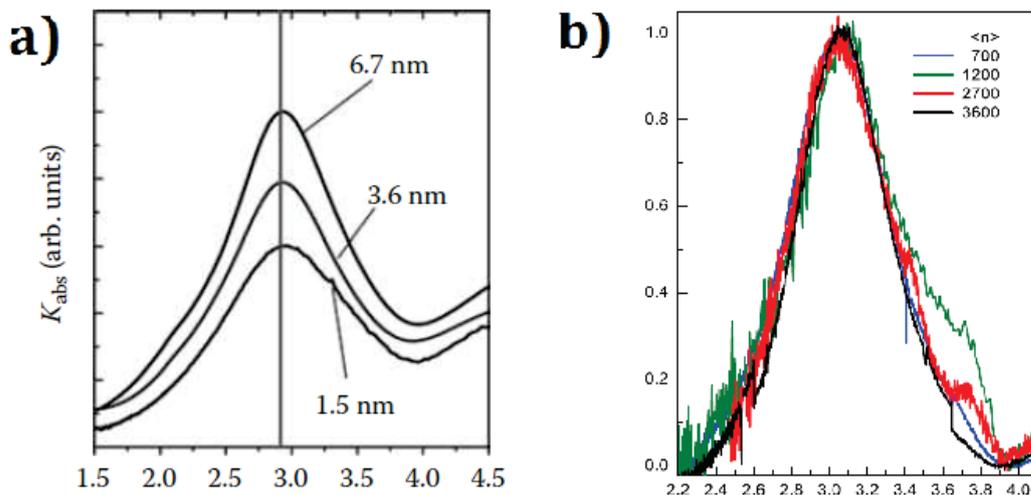


Figure 4.1: Mesures en spectroscopie à transmission d'un ensemble de particules d'argent **a)** en matrice d'alumine pour 3 tailles différentes [37] **b)** en matrice de silice pour 4 tailles différentes [76]. Le pic de résonance du plasmon de surface est intense, toutefois sa fréquence ne change quasiment pas en fonction de la taille. La différence de la valeur de la constante diélectrique de la silice et de l'alumine a par contre un effet sur la fréquence de la résonance.

Protéger les particules dans une matrice solide permet de les stabiliser efficacement, mais change de manière significative les propriétés optiques de celles-ci en modifiant leur polarisabilité. De nombreux travaux avec pour but de comprendre précisément l'effet de la matrice ont été réalisés. Dans les résultats déjà cités auparavant, plusieurs matrices de gaz rares et leurs effets sur la position et la largeur du pic de résonance avaient été testées [9, 33, 10]. Des expériences sur une plus grande variété de matrices par U.Kreibig ont permis d'obtenir une vision assez complète de l'évolution du pic de résonance collective de l'argent en fonction de la matrice, visible sur la figure 4.2 [77]. On y voit clairement un décalage vers le rouge de la fréquence lorsque l'on passe d'agrégats dans le vide, c'est-à-dire dans un milieu environnant de constante diélectrique $\epsilon_m = 1$, à des matrices ayant un ϵ_m de plus en plus élevé. D'autres études se sont intéressées plus en particulier à l'interface entre surface de la matrice et celle de la particule, lieu où est localisé la résonance plasmonique, en mesurant par exemple la réponse optique de mêmes agrégats libres dans un faisceau, posés sur une surface d'un matériau diélectrique, ou encapsulé dans ce même matériau [78, 28, 79]. Les résultats montrent une différence notable entre ces 3 environnements : Les agrégats dans le vide ont le pic de résonance le plus fin et le plus bleu, tandis que ceux dans la matrice ont le pic le plus large et le plus rouge. Lorsque les particules sont posées sur une surface, on constate également un élargissement du pic et un décalage vers le rouge, mais moins intenses que pour un agrégat plongé dans un milieu homogène. Toujours concernant l'environnement des particules étudiées, des travaux ont montré les conséquences de l'oxydation sur la réponse optique [80, 76]. Une oxydation du métal rajoute une interface diélectrique (AgO_x) autour de la particule, ce qui entraîne essentiellement une diminution de l'intensité de la résonance plasmonique. Pour des agrégats en matrice de silice, ces résultats montrent également qu'un vieillissement à atmosphère ambiante de quelques jours suffit parfois pour oxyder les particules et atténuer fortement le signal du plasmon, même dans une matrice épaisse d'environ $1 \mu\text{m}$ qui reste toutefois poreuse.

Jusqu'à présent, seuls des résultats obtenus par des mesures de spectroscopie en transmission ont été présentés, puisque c'est également la technique de caractérisation utilisée lors de nos expériences. Toutefois, d'autres méthodes permettent d'étudier les transitions électroniques des petits agrégats. Une des plus utilisées au début des années 1990 en complément à la mise en place des tris en taille d'ions métalliques est la photodépletion, qui permet de pallier la faible densité optique des petits agrégats mais qui ne permet que des mesures in-situ [32, 82]. Cette technique a pu mettre en valeur la présence de pics intenses sur des agrégats de nickel et d'argent, ainsi qu'un décalage de leur énergie en fonction de la taille. D'autres chercheurs ont modifié leur porte-échantillon de telle sorte à transmettre la lumière au travers de la longueur de l'échantillon plutôt qu'au travers de l'épaisseur, afin d'optimiser l'intensité du signal d'absorption [83]. Une méthode utilisant la spectroscopie femtoseconde résolue en temps a étudié les échanges d'énergie entre électron et réseau cristallin et a pu observer les effets du confinement des électrons pour une taille de particules décroissante [84]. Des mesures plus récentes utilisent la génération de seconde harmonique de surface et observent également ce même décalage vers le bleu de la résonance plasmonique sur des agrégats d'argent de diamètre de moins d'1 nm

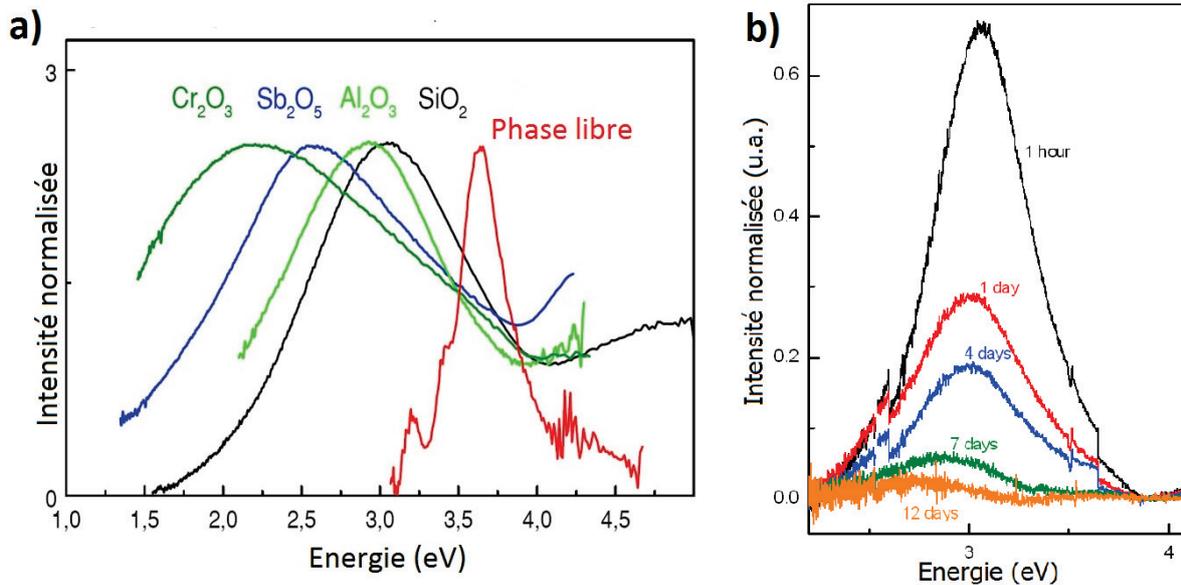


Figure 4.2: a) Evolution de l'énergie correspondant à la résonance plasmonique de surface d'agrégats d'argent encapsulés dans différents milieux diélectriques [81]. b) Spectres d'absorption de particules d'argent d'environ 3 nm dans une matrice de silice en fonction du temps. Après plusieurs jours passés exposés à l'air, les particules s'oxydent et la résonance plasmon diminue en intensité jour après jour [76].

lorsque leur taille diminue [85]. Enfin, il est intéressant de noter qu'un grand nombre de travaux cherchent à effectuer des mesures de spectroscopie sur des particules uniques. Certaines d'entre elles se font sur des tailles d'environ 10 nm de diamètre et plus afin de voir des effets de taille [86]. Mais d'autres utilisent également la fluorescence des petits agrégats métalliques, dont l'argent, qui se produit lorsque la structure électronique en bande laisse place à des niveaux d'énergies discrets [87, 5, 88]. Des gaps apparaissent alors pour certaines tailles précises d'agrégat, permettant à la particule de fluorescer.

Ce rapide tour du domaine de la spectroscopie de petits agrégats en matrice permet de se rendre compte des deux différentes approches conceptuelles "top-down" et "bottom-up" de l'étude de l'évolution de la structure électronique avec la taille. En soit, les méthodes expérimentales utilisées ne peuvent pas être classées dans l'une ou l'autre approche. Mais la démarche scientifique en amont cherche la majorité du temps à représenter un modèle théorique particulier, qui lui peut être défini comme étant "bottom-up" ou "top-down". Étant donné qu'aucun modèle théorique ne permet de représenter la structure électronique d'agrégats sur une gamme très large en partant de l'atome jusqu'au *bulk*, il est important d'obtenir des résultats expérimentaux qui s'étendent dans tout ce domaine de taille afin de permettre de faire le lien entre ces deux approches. Le but est donc d'observer cette transition entre états discrets moléculaires à structure de bandes, comme ont déjà pu le faire L.Genzel et U.Kreibig [89], mais cette fois-ci en matrice vitreuse dans laquelle les agrégats seraient stables en atmosphère ambiante.

4.2 Acquisition des données

Pour réaliser les mesures, un spectromètre UV/Vis (Lambda 900 Perkin Elmer) est utilisé, pouvant être configuré pour des mesures de réflexion ou de transmission sur une gamme de longueur d'onde de 185 à 900 nm. Dans notre cas on effectue nos mesures en transmission pour maximiser la densité optique des particules en interaction avec la lumière incidente. Pour des petits agrégats, la fraction de la lumière diffusée par la particule est négligeable comparée à celle absorbée, et la transmission reflète directement l'absorption si l'on peut s'affranchir des phénomènes de réflexion. La loi de Beer-Lambert permet de décrire la transmission T [18] :

$$T = I/I_0 = e^{-A.K_{abs}} \quad (4.1)$$

avec I_0 le signal de référence, I celui qui traverse le système à étudier, K_{abs} le coefficient d'absorption, et A la longueur du trajet optique. Ce coefficient est proportionnel à la partie imaginaire de l'indice optique du milieu effectif, lui même pouvant être estimé au travers de la formule de Maxwell Garnett dans l'approximation de milieux effectifs, dont la condition est que la concentration volumique de particules dans la matrice doit être inférieure à 10% ce qui est le cas dans nos échantillons. Toutefois la lumière récoltée contient non seulement le signal d'absorption des agrégats, mais également celui de la matrice et du substrat, ce qui peut altérer la bonne observation de la réponse optique des agrégats. Pour pallier ce problème, le spectromètre peut effectuer une mesure de référence, à laquelle on divisera le signal du système entier pour retirer du coefficient d'absorption mesuré celui contenu dans le signal de référence :

$$\frac{I_{ref}}{I} = e^{A(K-K_{ref})} \quad (4.2)$$

Deux types de porte-échantillons sont utilisés pour les mesures en spectroscopie. Le premier est décrit sur le schéma de la figure 4.3. À l'aide d'un système de cales supportées par des ressorts et pouvant être bloquées à l'aide de vis, il permet de choisir une position spécifique d'environ 1 mm de diamètre au travers de laquelle la lumière sera transmise. Cette caractéristique est très utile puisqu'elle permet d'effectuer en premier lieu notre mesure de référence sur le substrat seul (ou le substrat couvert seulement de matrice si possible) avant d'effectuer la mesure sur une zone contenant des agrégats. Ainsi le coefficient d'absorption mesuré ne contiendra pas la réponse du substrat, améliorant ainsi la visibilité du signal des particules. Cette correction n'est pas parfaite puisque l'épaisseur traversée par la lumière lors de la mesure de référence et la mesure finale ne sont pas exactement les mêmes. Une autre des caractéristiques de ce porte-échantillon est son inclinaison à l'angle de Brewster. En effet, l'épaisseur du dépôt de matrice se trouve être du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière incidente (10^2 nm). La lumière réfléchi aux interfaces va donc induire des interférences avec le signal transmis sous la forme de franges de Fabry-Perot. Afin d'éviter ces interférences, le faisceau de lumière incident est polarisé dans le plan d'incidence (polarisation p) à l'aide d'un polariseur. Le porte-échantillon quant à lui est positionné de telle sorte que l'échantillon soit incliné à l'angle de

Brewster, angle pour lequel la lumière polarisée p est totalement transmise (pas de réflexion).

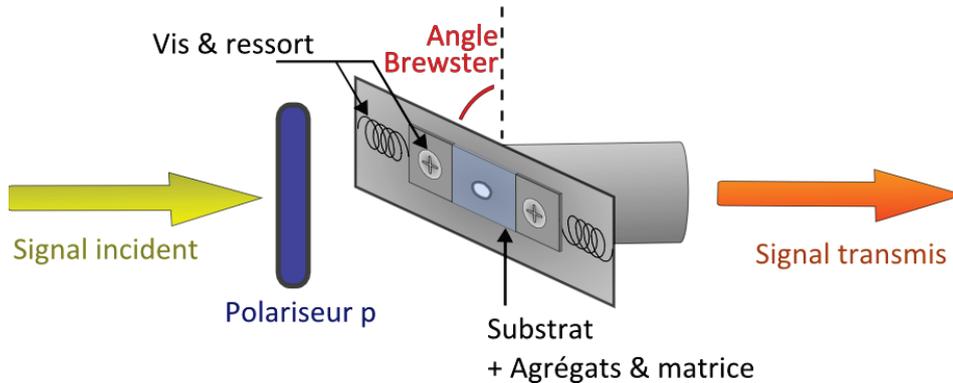


Figure 4.3: Schéma descriptif du porte-échantillon utilisé pour une mesure en spectroscopie à transmission.

Une autre possibilité de mesures a été rendue possible après la mise en place de la nouvelle chambre de dépôt sur la source d'agrégats magnétron. Après avoir co-déposé les agrégats dans une matrice sur un substrat, il est possible de placer l'échantillon dans un cube muni de deux hublots et d'une vanne qui garde l'intérieur du cube sous vide statique. Ce système permet de réaliser ces mêmes mesures de transmission sans soumettre les agrégats à l'environnement extérieur. On évite alors toute oxydation ou contamination de l'échantillon, paramètre important comme il le sera montré dans les résultats de ce chapitre.

4.3 Résultats expérimentaux

4.3.1 Mesures sur des agrégats d'argent non triés

Plusieurs échantillons d'agrégats d'argent dans une matrice de silice ont été fabriqués avec la source par pulvérisation magnétron. Ces particules n'ont pas été triées en masse, toutefois leur distribution de taille a été contrôlée afin d'être centrée autour d'un diamètre de particule spécifique à l'aide du spectre de masse à temps de vol installé sur la source magnétron et du QMS en mode guide. Un exemple de distribution de taille typique peut être observé sur la figure 4.4. Chaque échantillon a ensuite été sorti de la source et mesuré par spectroscopie, en prenant soin d'effectuer une mesure de référence sur une zone où seule la matrice a été déposée sur le substrat. Les spectres d'absorption associés sont regroupés sur la figure 4.5. Ces mesures montrent toutes un pic intense à une fréquence d'environ 430 nm, qui correspond à la fréquence de la résonance du plasmon de surface de l'argent. La remontée du signal vers 300 nm correspond aux transitions interbandes, qui ont lieu lorsque l'énergie des photons dépassent le seuil interbande qui est d'environ 320 nm (4 eV) pour l'argent. Des artefacts dûs au changement de réseau ou de lampes du spectromètre sont également présents sous la forme de saut du signal, comme celui visible vers 320 nm. Ces artefacts ne posent aucun problème tant que le rapport entre le signal d'absorption des particules et le bruit du spectromètre reste suffisamment fort.

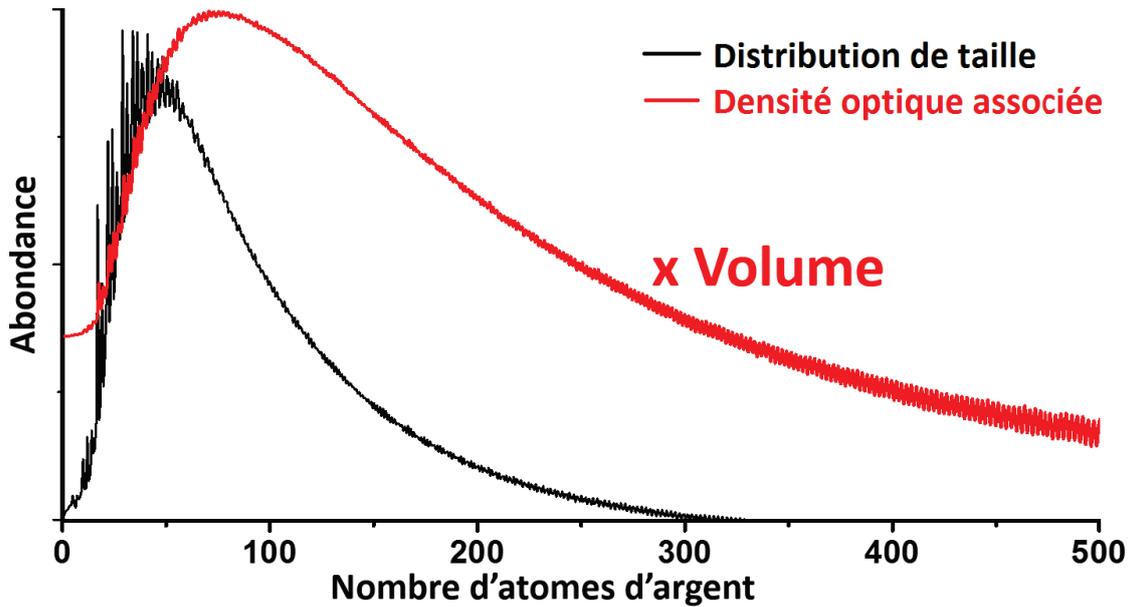


Figure 4.4: Spectre de masse à temps de vol d'agrégats d'argent dont la distribution est centrée autour de 50 atomes ($d \simeq 1.2$ nm). La densité optique associée à chaque taille d'agrégat a également été calculée. Pour des grandes tailles, les masses ne sont plus résolues et le signal correspond au bruit amplifié.

Un point important concerne la largeur à mi-hauteur des pics du plasmon de surface qui est d'environ 100 nm (ou 750 meV). Cette valeur s'explique par les effets d'élargissement homogènes et inhomogènes. En effet, non seulement la distribution de taille des agrégats est large, mais ils présentent également un grand nombre de conformations différentes de leur structure, certains d'entre eux prenant même une forme ellipsoïdale. Afin de modéliser cet effet de forme des agrégats, des calculs ont été réalisés dans le chapitre 1 de cette thèse. Ces calculs ont montré qu'on pouvait s'attendre à un décalage maximal de la fréquence de résonance du plasmon de surface d'environ 30 nm par rapport à la position attendue d'une particule parfaitement sphérique.

La conformation avec la matrice varie aussi d'une particule à l'autre, cette dernière n'était pas parfaitement homogène sur tout l'échantillon. Toutes ces différentes combinaisons de tailles, structures, et environnements, possèdent chacune une structure électronique différente, et donc une fréquence de résonance plasmonique différente. L'addition du signal d'absorption de chacune de ces combinaisons est exactement ce que l'on observe dans nos mesures spectroscopiques d'ensemble, et explique donc la largeur conséquente observée sur les pics de la résonance du plasmon de surface de la figure 4.5.

L'autre point important est bien sûr la position de la fréquence de résonance du plasmon de surface qui ne semble pas varier en fonction de la taille moyenne des particules. Ce constat s'explique par le fait que lors de ces mesures, la distribution des tailles dans l'échantillon est large. La figure 4.4 montre un spectre de masse à temps de vol de l'échantillon dont la taille des agrégats est centrée autour de 1.2 nm, soit 50 atomes, et sa largeur à mi-hauteur est de 0.8 nm. La contribution de chaque

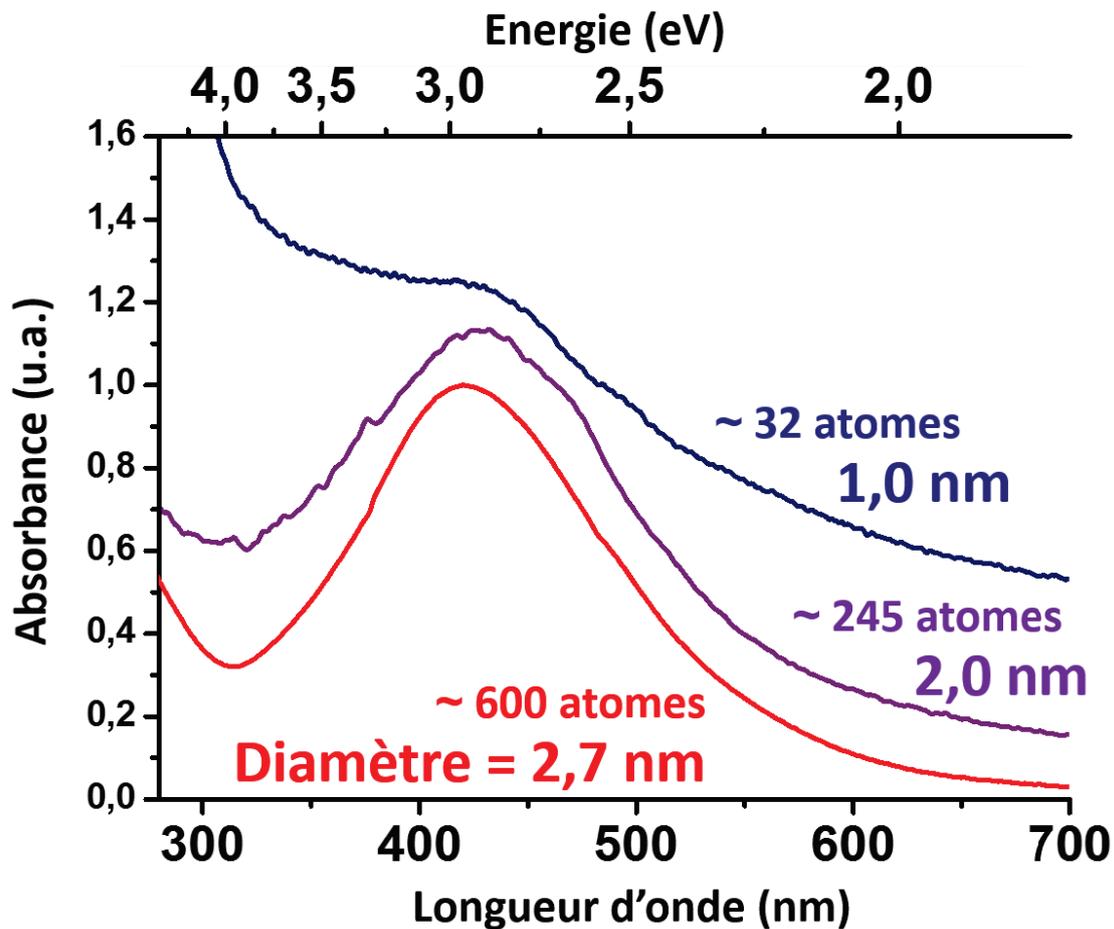


Figure 4.5: Mesure du coefficient d'absorption de particules d'argent en matrice de silice en fonction de leur taille moyenne.

agrégat dépend de sa densité optique, et donc de son volume. Si l'on multiplie le volume de chaque taille d'agrégat de l'échantillon par la quantité dans laquelle il est présent, on peut représenter la densité optique réelle de notre échantillon. Ce calcul a été réalisé et représenté par la courbe rouge sur la figure 4.4, et l'on voit bien que les plus petits agrégats ont bien moins d'influence que les gros agrégats dans la réponse optique. Par conséquent, les effets quantiques de taille que l'on s'attend à voir apparaître pour des diamètres inférieurs à 2 nm ne sont pas visibles pour des distributions de taille aussi larges, ce qui justifie la nécessité de trier en taille nos particules avant de les déposer.

4.3.2 Mesures sur des agrégats d'argent triés en taille

Après la caractérisation et la mise en place du QMS en mode filtre, il a été possible de réaliser des échantillons d'agrégats triés en taille avec suffisamment de particules pour des mesures spectroscopiques optiques d'ensemble. Même s'il est possible de réduire la distribution de taille du dépôt à

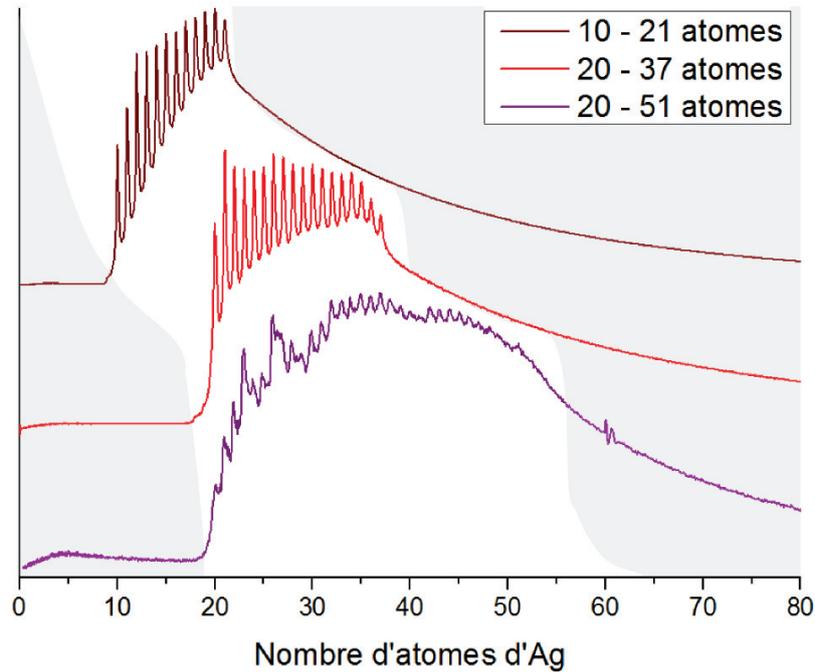


Figure 4.6: Spectres de masse à temps de vol de trois échantillons triés en taille. On voit bien la coupe nette effectuées par le QMS qui ne laisse passer que les masses choisies. Seule la zone blanche du spectre correspond à la fenêtre transmise, le signal à droite de cette fenêtre correspond au signal rémanent dû à l'artefact d'accélération du ToF-MS.

une seule masse, une gamme plus large a été choisie afin de ne pas augmenter de manière drastique le temps nécessaire pour fabriquer l'échantillon. Trois échantillons ont été fabriqués : les agrégats du premier échantillon sont triés entre 10 et 21 atomes d'argent et centrés autour d'un diamètre d'0.7 nm, ceux du deuxième échantillon sont triés entre 20 et 37 atomes d'argent et centrés autour de 1.0 nm, et ceux du troisième échantillon sont triés entre 20 et 51 atomes d'argent et centrés autour de 1.2 nm. Sur la figure 4.6 sont présentés les spectres de masse à temps de vol associés aux trois échantillons mesurés lors de la calibration, où l'on voit bien que la largeur de la distribution de taille est significativement réduite comparée à celle d'un échantillon non trié en taille (figure 4.4).

Les mesures en transmission sont visibles sur la figure 4.7, et comme précédemment une mesure de référence a été effectuée sur une zone où seule la matrice a été déposée sur le substrat. Le signal est peu bruité et permet de bien distinguer un pic intense vers 415 nm, ce qui correspond à la fréquence de résonance du plasmon de surface. La réduction de sa largeur comparée aux mesures précédentes sur des agrégats non-triés en taille vient de la réduction des effets d'élargissement inhomogène dûs à la gamme de taille qui est bien plus étroite ici. La présence d'une résonance plasmonique est en soi un résultat très intéressant à des tailles d'agrégats si faibles.

Il est difficile de conclure sur la nature du second pic visible vers 330 nm. Bien qu'il soit présent

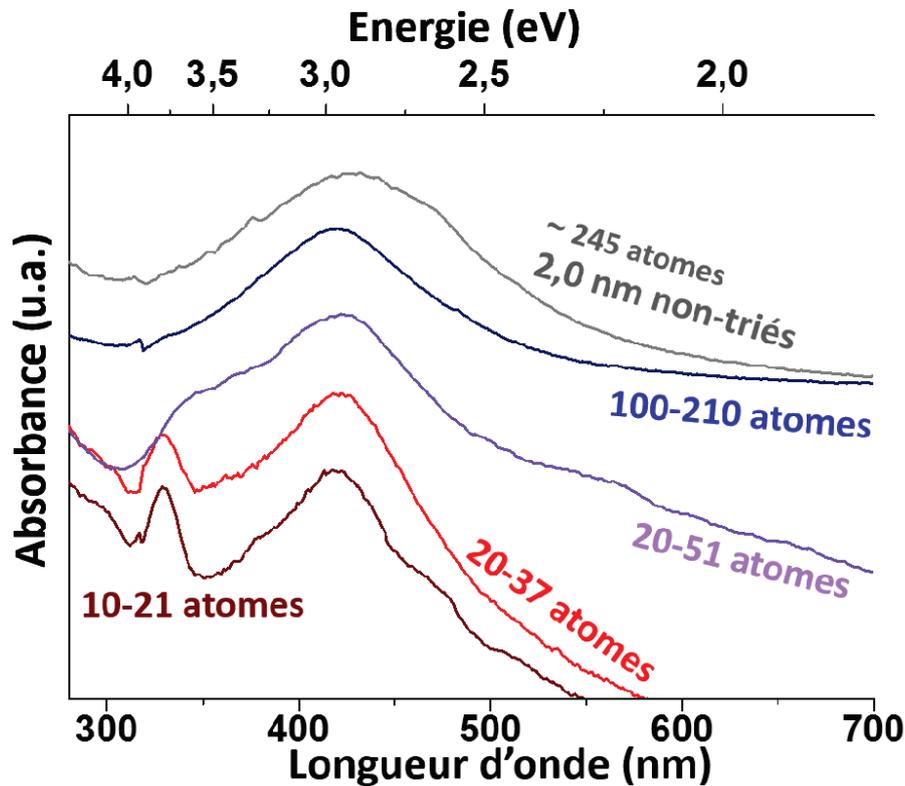


Figure 4.7: Mesures expérimentales par spectroscopie d'absorption de particules d'argent triées en taille en matrice de silice. Quatre gammes de taille sont étudiées, correspondant aux spectres de masse présentés sur la figure 4.6.

sur les mesures de deux des échantillons triés en taille centrés autour de 0.7 et 1 nm de diamètre, on ne le retrouve pas sur le dernier spectre obtenu sur des particules triées et centrées autour de 1.1 nm de diamètre. L'épaule visible sur le pic du plasmon de ce dernier échantillon est en réalité un artefact du spectromètre puisqu'on le retrouve également sur des mesures effectuées dans des zones sans agrégats. Toutefois, l'intensité en absorption de ce pic à 330 nm des deux premières mesures est bien plus forte qu'un simple artefact d'instrumentation. Des mesures supplémentaires sur différentes gammes de taille filtrées et différentes zones de mesures sur l'échantillon en spectroscopie sont nécessaires afin d'émettre une quelconque hypothèse sur la nature de ce second pic.

4.4 Comparaison aux modèles théoriques

Avant de conclure sur une interprétation définitive de ces résultats, il est nécessaire de les comparer à différents modèles théoriques détaillés dans le chapitre 1 et résumés dans le tableau 4.1. Le but de ce travail est en effet d'essayer de joindre deux visions différentes de la matière : l'une moléculaire, l'autre massive. Trouver un accord entre les deux approches par la mesure expérimentale dans la partie intermédiaire qui n'est pas accessible aux différents modèles est nécessaire pour comprendre

	Classique	Classique + corrections	Semi-classique	Ab-initio
Structure électronique	Fonctions diélectriques	Fonctions diélectriques + $\Gamma(R)$	DFT pour les électrons libres + fonctions diélectriques	Bases d'orbitales atomiques + DFT pour environ 10 électrons/atome
Réponse optique	Théorie de Mie	Théorie de Mie	TDLDA	TDLDA
Effets de taille	Aucuns	Confinement Γ	<i>Spill-out</i> , porosité locale	États discrets
Gamme de validité de tailles	> 10 nm	> 5 nm	> 2 nm	< 1.5 nm

Table 4.1: Tableau récapitulatif des caractéristiques des différents modèles utilisés comme comparaison aux mesures expérimentales.

les effets de taille des agrégats. Deux modèles ont été choisis : Tous les deux utilisent des calculs DFT (Density Functional Theory) pour calculer l'état fondamental de la structure électronique des agrégats et des calculs TDLDA (Time Dependent Local Density Approximation) pour calculer les différentes transitions électroniques. La différence entre les deux modèles se trouve dans la représentation du système étudié. Le premier modèle est le modèle semi-classique développé par J.Lermé et déjà présenté dans un chapitre précédent. Il utilise une représentation du système en couches, les propriétés électroniques de chaque couches étant décrites par une constante diélectrique homogène. Le second modèle quant à lui décrit le système sous un aspect moléculaire, où la structure électronique de l'agrégat est représentée par les orbitales atomiques de chaque atome. On retrouve dans ces deux modèles les deux approches "top-down" et "bottom-up" décrites dans l'introduction de ce chapitre.

4.4.1 Comparaison au modèle semi-classique

Les calculs utilisant la théorie de Mie afin de décrire la réponse optique d'agrégats métalliques dans le cadre de l'approximation dipolaire sont tout à fait adaptés pour des sphères dont le diamètre est supérieur à 5 nm. En dessous de cette taille, des effets intrinsèques de surface dûs à l'augmentation du rapport surface/volume doivent être pris en compte. Le modèle semi-classique utilise des calculs quantiques afin de prendre en compte ces effets tels que le débordement des électrons à l'extérieur de la particule (*spill – out*) ou le confinement des électrons. La figure 4.8 montre un signal d'absorption expérimental obtenu pour des particules d'argent non-triées en taille en matrice de silice dont le diamètre moyen est centré à 2,7 nm. La courbe rouge en pointillés montre la réponse optique théorique d'un même système calculée à l'aide du modèle classique de Mie. Toutefois, pour représen-

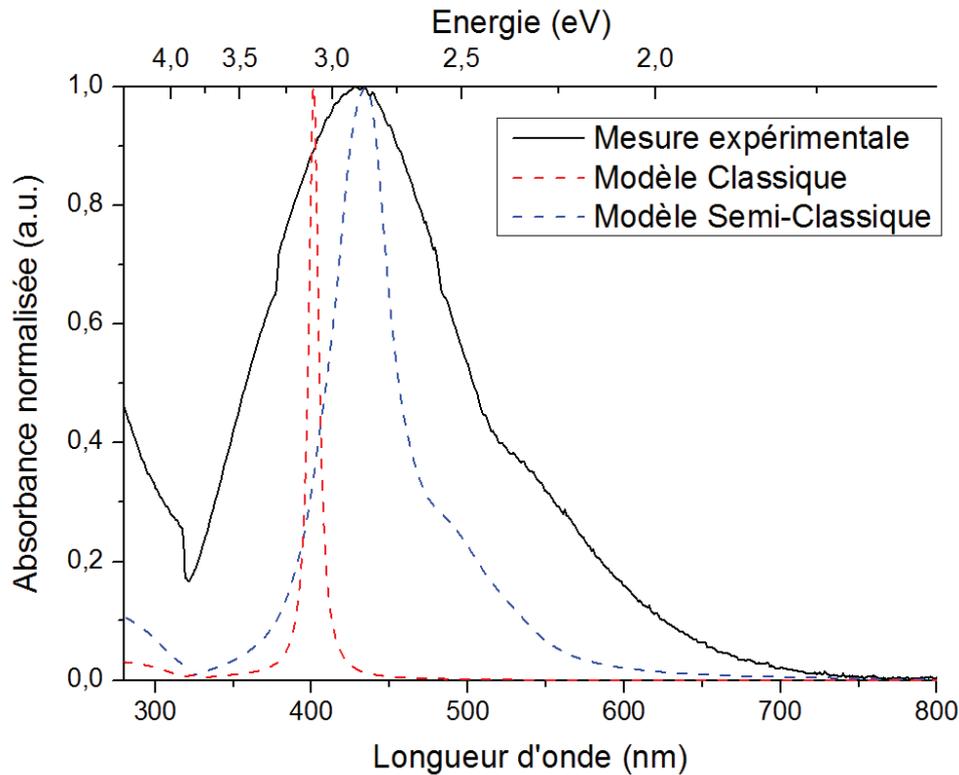


Figure 4.8: Comparaison entre un spectre d'absorption optique de particules d'argent non triées en taille centrées autour de 2.7 nm de diamètre en matrice SiO_2 , et deux spectres théoriques pour un même système qui utilisent deux modèles différents : un modèle classique utilisant la théorie de Mie et les constantes diélectriques expérimentales de Johnson & Christie [20], l'autre semi-classique prenant en compte les effets intrinsèques de surface [39].

ter la structure électronique du système, les données expérimentales des indices optiques complexes de l'argent par Johnson & Christie ont été utilisées [20]. L'utilisation de telles données permet de prendre en compte l'effet des électrons de coeur, tel que l'écrantage des électrons d sur les électrons de conduction s , et les transitions interbandes, qui ne sont pas pris en compte dans le modèle de Drude [15]. La courbe bleue en pointillés représente quant à elle les calculs de la réponse optique effectués à l'aide du modèle semi-classique.

On observe que dans le cas de l'argent, à cette taille de 2.7 nm, le modèle classique et semi-classique sont tous deux relativement proches de la réponse expérimentale, tout du moins au niveau de la position de la fréquence de résonance du plasmon de surface : 2.97 eV pour le modèle classique, 2.8 eV pour le modèle semi-classique, et 2.85 eV pour la mesure expérimentale. La plus grosse différence observable est surtout la largeur de ce pic. Dans le modèle classique, la largeur de la résonance est représentée par le paramètre Γ , lié au libre parcours moyen d'un électron de conduction dans le métal. Ce paramètre Γ est complexe à modéliser dans le cas de mesures d'ensemble et est une approximation.

Dans le cas du modèle semi-classique, la réponse optique est représentée par les forces d'oscillateur des transitions des différents électrons pris en compte dans le calcul (dans le cas de l'argent les électrons libres s et potentiellement quelques électrons d), qui sont ensuite convoluées par une gaussienne de largeur arbitrairement choisie. De plus, ces calculs sont effectués pour un agrégat d'une seule taille et dans un milieu homogène. Par conséquent si la valeur absolue du pic la fréquence de résonance plasmonique peut tout à fait être comparée entre théorie et expérience, ce n'est pas le cas de sa largeur.

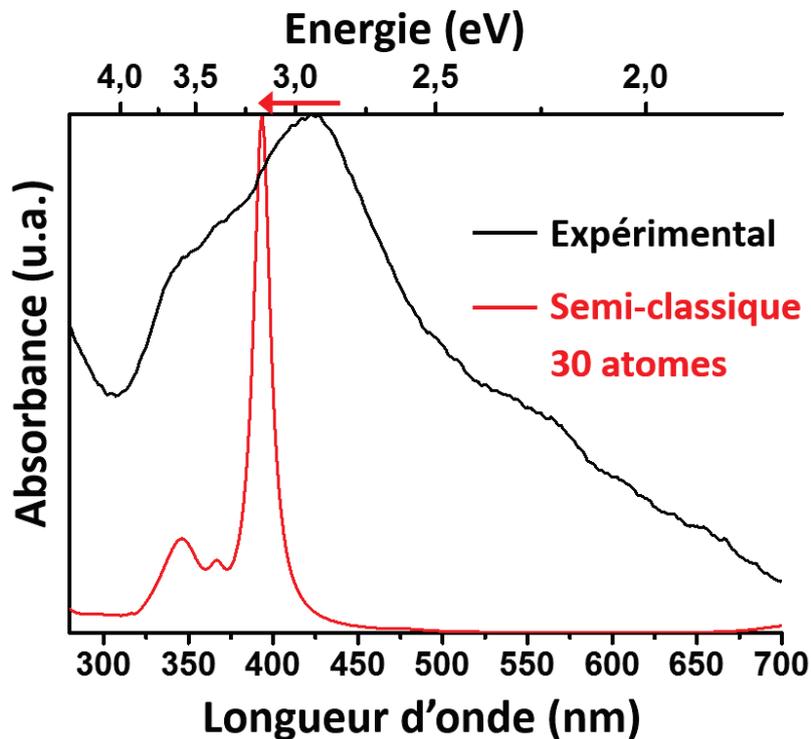


Figure 4.9: Comparaison entre un spectre en transmission optique de particules d'argent triés en taille (20-51 atomes) en matrice SiO_2 poreuse avec un $\epsilon_m = 2.19$, et un calcul semi-classique pour une particule d'argent de 30 atomes en matrice de silice homogène.

Le modèle classique de Mie utilisé jusqu'à présent avec les valeurs expérimentales de Johnson & Christie ne prévoit aucun changement de la position de la résonance du plasmon en fonction de la taille, et n'a donc plus de raison d'être utilisé si l'on veut étudier des effets de taille. Le modèle semi-classique quant à lui prend en compte les effets de surface, et peut donc potentiellement prévoir une éventuelle évolution de la réponse optique si l'on veut le comparer à des mesures expérimentales sur des agrégats d'argent plus petits. Des calculs ont été réalisés avec ce modèle et sont visibles sur la figure 4.9. On peut y voir le spectre d'absorption d'agrégats d'argent en matrice de silice triés en taille entre 20 et 51 atomes déjà présenté sur la figure 4.7 comparé à la réponse optique théorique calculée à l'aide du modèle semi-classique d'un agrégat d'argent de 30 atomes dans un milieu homogène de

silice. Pour ce spectre théorique, un effet de *spill-out* ainsi que la porosité locale à l'interface avec la matrice ont été pris en compte.

Si le spectre expérimental montre toujours un pic intense vers 430 nm, le calcul semi-classique prévoit une séparation des forces d'oscillateur sous la forme d'un épaulement et d'un décalage vers le bleu vers 390 nm du pic le plus intense. Cette dispersion des transitions et ce décalage sont dus à la couche des électrons délocalisés à l'extérieur de la particule qui devient prépondérante par rapport au coeur où les électrons libres sont écrantés par les électrons de la couche $4d$. On perd alors l'effet de la structure de bande. Il est clair que le modèle semi-classique n'est plus valable pour décrire la réponse optique d'agrégats dont le diamètre est inférieur à 2 nm, comme déjà montré par le passé par K.Charlé [34]. Ceci est dû au modèle du Jellium utilisé pour représenter le système, qui utilise des constantes diélectriques pour décrire la structure électronique. En dessous de cette taille limite d'environ 2 nm de diamètre, il est donc nécessaire d'utiliser une représentation moléculaire du système pour pouvoir comparer la théorie à l'expérience.

4.4.2 Comparaison au modèle *ab-initio*

Pour un modèle plus fin qui représenterait l'aspect moléculaire de nos agrégats d'argent, il est nécessaire de réaliser des calculs *ab-initio*. Les principes de ces calculs TD-DFT sont les mêmes que le modèle semi-classique présenté dans cette thèse, à savoir l'utilisation de la densité électronique comme variable pour représenter l'état fondamental du système. La différence se situe dans la représentation de ce système, qui est ici décrit par des orbitales atomiques représentées par des gaussiennes centrées sur les atomes. On utilise ensuite une fonctionnelle de densité pour approximer le terme d'échange-corrélation dans le calcul des énergies d'excitations. Dans ce travail réalisé par Franck Rabilloud et Romain Schira dans l'équipe "Physicochimie théorique" de l'ILM, une fonctionnelle hybride appelée wB97x, comportant une fraction d'échange Hartree-Fock, a été utilisée. La structure de l'agrégat d'argent est optimisée dans un premier temps en phase gazeuse, puis une seconde fois après avoir rajouté des éléments environnants.

La figure 4.10 montre des réponses linéaires de la structure électronique d'agrégats constitués de 20 atomes d'argent. Les bâtons visibles sur les spectres correspondent aux forces d'oscillateur des différentes transitions entre les orbitales atomiques, qui sont convoluées par une fonction Lorentzienne de largeur arbitraire afin de représenter l'élargissement homogène de ces oscillations et de mieux se rapprocher de la physique des résultats expérimentaux. Dans le cas de l'argent seul, ces forces d'oscillateur sont regroupées dans une seule transition, donnant lieu à un pic de résonance intense qui définit le plasmon dans une approche "bottom-up". Toutefois lorsque l'on rajoute dans la structure de l'agrégat une molécule de dioxygène, l'effet sera différent selon la nature de sa liaison avec le métal. Si l'on définit arbitrairement cette liaison comme étant une liaison faible en figeant la molécule d'O₂ à une distance suffisante de l'agrégat pour qu'aucun échange d'électron ait lieu entre les deux (figure

4.10b), la réponse optique de l'agrégat reste quasi inchangée. Si l'on place la molécule de telle sorte à ce qu'elle soit assez proche pour que leurs orbitales se recouvrent, que la molécule d' O_2 se dissocie, et que des liaisons fortes se forment (figure 4.10c), les forces d'oscillateur se dispersent et l'intensité du signal s'effondre.

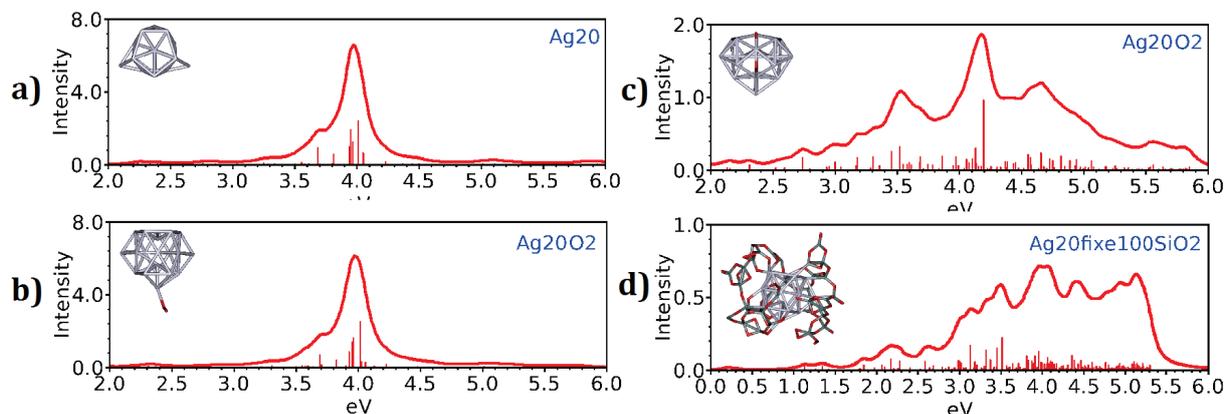


Figure 4.10: Réponse optique d'agrégats d'argent de 20 atomes calculés par TD-DFT. Les bâtons représentent les énergies d'excitation des différentes orbitales atomiques, tandis que l'enveloppe vient de la convolution Lorentzienne réalisée sur chacun de ces bâtons. **a)** Argent seul dans le vide. **b)** Argent + molécule de dioxygène liée faiblement. **c)** Argent + molécule dissociée de dioxygène liée fortement. **d)** Argent + optimisation de 100 molécules de SiO_2 autour. De forts échanges électroniques sont observés entre atomes d'oxygène et d'argent.

Un autre calcul a été lancé dans l'optique de représenter cette matrice de silice et son interaction avec l'agrégat d'argent. Pour cela, 100 molécules de SiO_2 ont été disposées autour d'un agrégat d'argent de 20 atomes préalablement optimisé seul. La structure de l'agrégat est d'abord fixée, puis on relaxe la silice. Les résultats montrent des recouvrements entre les orbitales atomiques de l'oxygène et de l'argent, ayant comme influence d'amortir très notablement tout effet de résonance plasmonique en éparpillant les forces d'oscillateur, comme visible sur les résultats préliminaires de la figure 4.10d.

4.5 Discussions

Une première série d'échantillons sans tri en tailles nous a permis d'observer l'élargissement homogène du pic de la résonance plasmonique de surface dû à la nature des mesures d'ensemble. La dispersion en taille, en forme, et en environnement rend ce type d'échantillons impossible à utiliser pour observer un effet quantique de taille, puisqu'il ne permet pas d'observer la réponse optique des petits agrégats dont la densité optique, proportionnelle au volume, est très faible. Une deuxième série d'échantillons triés en taille a donc été fabriquée à l'aide du QMS sur différentes gammes de taille filtrées. Les mesures de spectroscopie d'absorption montre un pic intense situé à la même fréquence de résonance plasmonique. Ce pic est toutefois plus fin que pour ceux observés lors de la première série,

probablement grâce à la baisse de la dispersion en taille des particules avec l'utilisation du QMS. Un second pic est visible sur certains échantillons de cette deuxième série à une longueur d'onde d'environ 330 nm. Ce pic est difficile à interpréter sans des mesures additionnelles et plus expansives sur de nouveaux échantillons.

Au terme de ces résultats de spectroscopie optique expérimentaux sur des agrégats d'argent en matrice de silice, il est clair que pour des agrégats dont le diamètre est supérieur à 2 nm, on retrouve le comportement attendu par les différents modèles théoriques qui ont une approche "top-down". Dès que l'on descend en dessous de cette taille limite, la représentation de la densité électronique par un gaz d'électrons ne fonctionne plus. Si l'on compare à la littérature, on ne voit toujours pas la transition observée sur les résultats historiques sur des petits agrégats d'argent [89, 32, 9] ou sur les calculs ab-initio. La raison possible est que ces mesures historiques ont été faites sur des agrégats dans un environnement mal contrôlé [89] ou interagissant peu [32, 9] avec les particules sur leur structure électronique, alors que nos mesures sont effectuées en matrice diélectrique solide. Toutefois, il est encore trop compliqué de représenter correctement la réponse optique d'un système d'agrégats en matrice diélectrique sans avoir recours à une simplification du milieu environnant. Une matrice diélectrique telle que la silice influe le comportement du métal. Des travaux sur cette modélisation de la silice sont nécessaires si l'on voit pouvoir relier les calculs ab-initio à l'expérience. Des hypothèses peuvent toutefois être émises. Il a été montré dans ces calculs moléculaires qu'un recouvrement des orbitales atomiques induit par des liaisons covalentes entre l'argent et l'oxygène aurait un effet d'amortissement de la résonance plasmonique conséquent. Or on observe expérimentalement un signal de résonance assez intense pour pouvoir supposer que nos agrégats sont bien protégés de l'oxydation, et que les atomes des molécules de SiO_2 constituant la matrice ne se lient pas aux atomes d'argent.

La matrice joue donc probablement un rôle important dans cette transition. Des éléments de réponse peuvent être apportés par les calculs de Franck Rabilloud qui représentent la matrice environnante par des molécules et pas par un milieu diélectrique homogène. Ils permettraient de visualiser la nature des transitions électroniques entre l'agrégat et la matrice. Une autre raison possible serait simplement le manque de mesures statistiques, selon les fenêtres de tailles transmises et leur largeur.

Il est cependant important de noter que les mesures et les calculs présentés ici sont une étude préliminaire, et qu'un approfondissement est nécessaire pour pouvoir tirer une quelconque conclusion. Avec la source par pulvérisation magnétron et le tri en taille de nouveau opérationnel suite aux incidents techniques ayant eu lieu lors de cette thèse, de nouveaux échantillons triés en masse vont pouvoir être fabriqués afin de compléter les mesures d'absorption des petits agrégats d'argent pour différentes gamme de taille filtrées, notamment sur des fenêtres de transmission plus étroites qui permettraient d'affiner la précision de nos mesures. Le travail de cette thèse aura toutefois pu prouver qu'une telle étude est possible en mettant en place le tri en taille, et en obtenant un signal d'absorption suffisant pour pouvoir voir d'éventuels effets quantiques de taille.

Chapitre 5

Mesure en spectroscopie électronique à perte d'énergie

5.1 Introduction

La spectroscopie électronique à pertes d'énergie (EELS, *Electron Energy Loss Spectroscopy*) est utilisée depuis longtemps pour observer une grande variété de systèmes, mais ce n'est que depuis quelques dizaines d'années que l'observation à l'aide de cette technique des plasmons de particules métalliques s'est développée. Beaucoup de recherches ont été menées afin d'optimiser les mesures expérimentales et de décrire la physique sous-jacente [90, 91, 52]. Toutefois ce n'est que récemment que les contraintes techniques qui empêchaient d'accéder au domaine des basses pertes d'énergies où le plasmon de l'argent est situé, essentiellement dûes à la forte diffusion élastique, ont été levées. Des résultats expérimentaux ont été obtenus sur des particules uniques d'argent de 18, 10 et 4 nm [92], puis plus tard sur des mesures d'ensemble d'agrégats d'argent composés de 13 atomes [93]. Des cartographies des différents modes de nanostructures ont également pu être observées [94]. Depuis, l'équipe "STEM" du Laboratoire de Physique des Solides (LPS) à Orsay est devenue l'une des spécialistes dans l'observation des modes de résonance plasmoniques en spectroscopie électronique sur particule unique [95].

Très récemment, des résultats sur des effets de tailles de petits agrégats d'argent ont été publiés par deux différentes équipes [96, 97]. Comme on peut le voir sur la figure 5.1, ils montrent un décalage vers le bleu de la fréquence de résonance du plasmon de surface lorsque la taille diminue pour des diamètres entre 20 et 3 nm. Toutefois, ces résultats sont controversés. Ils sont critiqués pour leur manque de prise en compte des différents phénomènes quantiques prédits par les modèles développés en optique qui deviennent non négligeables à ces tailles-là [98].

Dans le cadre du projet ANR *FitSprings*, une collaboration expérimentale entre l'équipe "Agrégats et Nanostructures" de l'ILM à Lyon dans lequel cette thèse a été réalisée et le LPS s'est formée. L'équipe à Lyon fabrique les échantillons et apporte ses connaissances sur la plasmonique en optique,

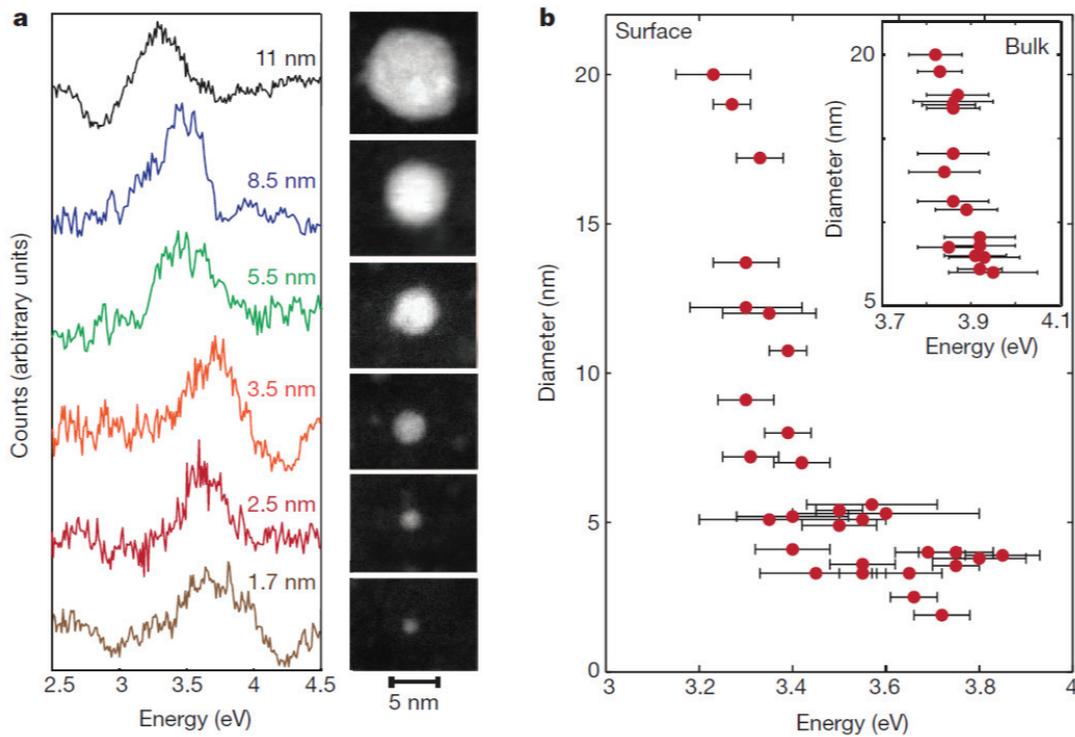


Figure 5.1: Résultats obtenus par Scholl et al. [96] sur des agrégats d'argent déposés sur un substrat de nitrure de silicium **a)** Spectres EELS montrant un décalage vers le bleu de la résonance de plasmon de surface lorsque la taille des particules diminue **b)** Positions en énergie des pics de la résonance de plasmon de surface et de volume en fonction de la taille des agrégats. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Raza et al. [97].

et l'équipe du LPS dirigée par Odile Stephan, s'occupe des mesures EELS qui sont menées par Mathieu Kociak et Alfredo Campos. Ce chapitre va donc présenter des résultats de spectroscopie électronique obtenus sur le même type de systèmes que ceux étudiés dans le chapitre 4 de cette thèse par spectroscopie optique, qui seront comparés et discutés.

5.2 Acquisition et traitement des données

5.2.1 Instrumentation

La spectroscopie électronique à pertes d'énergie s'effectue à l'aide d'un microscope électronique à transmission, dont un schéma simplifié est présenté sur la figure 5.2. Le but est de créer un faisceau d'électron monochromaté, qui puisse également être balayé sur toute une surface. Ces appareils opèrent généralement à très haut voltage (de 60 à 300 keV) afin de permettre aux électrons de traverser toute l'épaisseur de l'échantillon, qui doit être le plus fin possible (< 100 nm pour du TEM classique, < 20 nm pour de la haute résolution)[99]. Ensuite, plusieurs méthodes de détection per-

mettent d'avoir accès aux informations données par l'interaction des électrons avec le matériau étudié.

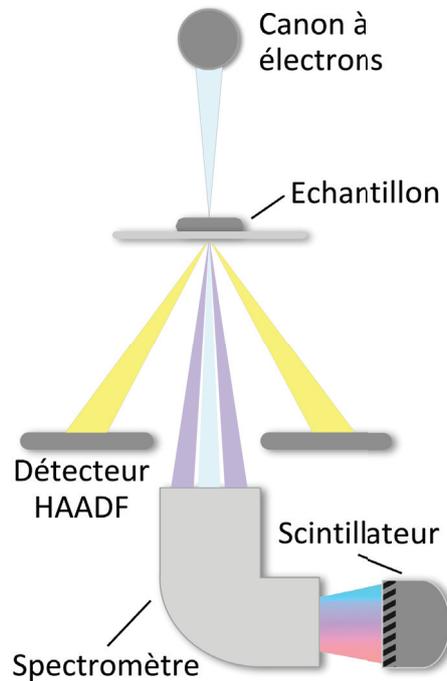


Figure 5.2: Schéma simplifié d'un microscope électronique à balayage équipé d'un spectromètre à perte d'énergie. La pointe génère les électrons, qui vont interagir avec l'échantillon. Puis d'un côté les électrons diffractés vont être récupérés par un détecteur HAADF, tandis que les électrons inélastiques vont être triés par énergie cinétique par le spectromètre.

Le microscope utilisé est un USTEM 200 développé par Nion. Il est équipé d'un canon à électron CFEG (*Cold Field Emission Gun*) pour créer les électrons et les accélérer, et d'un set de lentilles électrostatiques pour focaliser le faisceau sur l'échantillon. Enfin, des déflecteurs électromagnétiques permettent de balayer le faisceau sur toute une surface de l'échantillon, afin d'obtenir des cartographies de spectres de pertes d'énergie sur une large zone. Ces lentilles électrostatiques ne sont pas parfaites, et selon l'endroit où les électrons vont passer, elles ne les focaliseront pas exactement de la même manière. Cette erreur est appelée aberration sphérique, et peut fausser les résultats en transformant l'image d'un point en un cercle. C'est pourquoi un correcteur d'aberration de 5^{ème} ordre est installé sur le microscope afin de corriger ces artefacts.

Le faisceau d'électrons passe ensuite à travers l'échantillon, monté sur un porte-échantillon généralement très fin pour prendre le minimum de place dans l'enceinte. Selon la manière dont les électrons vont interagir avec le milieu, on va pouvoir soit faire de l'imagerie, soit de la spectroscopie, ou les deux à la fois. Côté détection, le microscope permet d'obtenir des images à l'aide d'un détecteur HAADF (*High-Angle Annular Dark Field*), il peut fonctionner en TEM haute-résolution pour observer les plans cristallins, et est surtout équipé d'un détecteur EELS. Ce dernier consiste

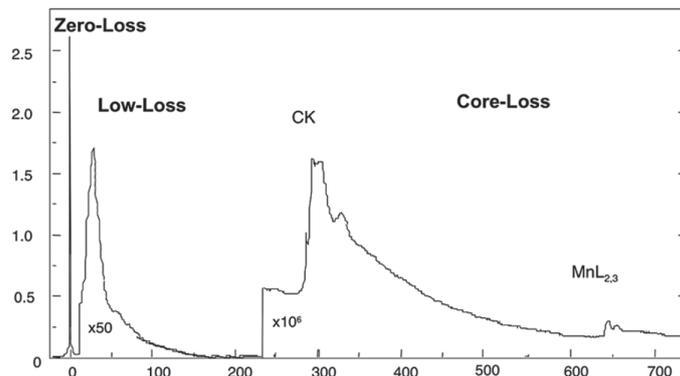


Figure 5.3: Spectre EELS typique, ici un nanotube de carbone rempli de manganèse. Les intensités des zones des faibles pertes et des pertes de cœur sont multipliées par 50 et 10^6 respectivement, montrant bien que le pic zéro pertes est le plus intense.

en un spectromètre constitué d'un prisme magnétique qui va dévier les électrons d'un angle différent selon leur énergie, qui vont ensuite être récoltés sur un scintillateur, et imagés par une caméra CCD (*Charge-Coupled Device*).

- La détection par HAADF permet d'obtenir des images en fond sombre en collectant les électrons ayant interagi de manière élastique avec l'échantillon, et étant diffractant d'un certain angle au cours du procédé. L'angle de diffraction est très sensible aux différences de numéro atomique de l'élément traversé, donnant à l'imagerie HAADF un contraste chimique. L'un des avantages de cette technique vient de son détecteur en forme d'anneau centré sur le faisceau, laissant les électrons non diffractés passer vers le spectromètre EELS et permettant ainsi l'utilisation des deux détecteurs en parallèle.
- Le spectromètre EELS consiste en une série de bobines magnétiques, envoyant les électrons diffusés inélastiquement sur un détecteur avec un angle différent selon leur énergie cinétique. Si l'on prend comme origine le point de chute des électrons n'ayant pas interagi avec l'échantillon (*Zero Loss Peak*, détaillé plus bas), le décalage ΔL par rapport à ce point sur la caméra CCD nous donnera la quantité d'énergie ΔE perdue par l'électron après calibration.
- Un détecteur *Bright Field* (BF) peut être utilisé à la place des deux autres. Le microscope est alors configuré pour fonctionner en TEM ou STEM Haute Résolution, qui donne des images résolues à l'échelle atomique. Le principal attrait est l'observation des plans atomiques des particules observées, obtenus par l'interférence entre le faisceau direct et celui diffracté, permettant d'identifier la structure des éléments observés ainsi que leur conformation. Ce mode de mesure n'a pas beaucoup été utilisé durant ce travail de thèse.

Low-loss et Core-loss

Après avoir traversé l'échantillon, les électrons n'ayant pas interagi, et ceux non diffractés ayant perdu de l'énergie vont être récoltés par le détecteur EELS. La gamme d'énergie débute à 0 eV (pas de pertes d'énergie) et s'étend au delà du keV. On peut en fait séparer ces gammes en deux zones distinctes :

- Les faibles pertes d'énergie ou *Low-Loss* (0-100 eV environ) correspondent entre autre au couplage avec un mode collectif du matériau observé et aux transitions interbandes. Les plasmons font partie de cette catégorie, c'est pourquoi la grande majorité des mesures qui nous intéressent dans cette thèse ont été réalisées dans cette gamme d'énergie.
- Les pertes d'énergie de cœur ou *Core-Loss* (> 100 eV environ) sont dûes à une interaction électron-électron avec un électron d'une couche de cœur du matériau. Elles permettent une analyse chimique et l'identification des atomes présents.[49]

Lecture d'un spectre-image

Les données acquises lors de ces mesures expérimentales forment un spectre-image. Ce spectre-image correspond à un ensemble de spectres de pertes d'énergie des électrons acquis à différents points d'une zone choisie divisée en blocs, chaque bloc correspondant à un spectre. Afin d'obtenir ce spectre-image, plusieurs étapes sont nécessaires, résumées sur la figure 5.4. Tout d'abord, le détecteur HAADF nous permet de visualiser très facilement les particules présentes dans l'échantillon grâce au contraste chimique qu'il propose. Sur une image à faible grossissement, on navigue sur la surface de l'échantillon pour sélectionner l'agrégat à étudier. On ajuste ensuite l'agrandissement et la focalisation sur celui-ci, puis on définit ensuite un spectre-image dans lequel la mesure sera réalisée. On choisit alors une zone d'intérêt sur l'image HAADF, que l'on va ensuite quadriller en imposant une résolution. Chaque pixel du quadrillage correspond à un spectre de perte d'énergie. Le microscope va ainsi balayer le faisceau d'électrons sur chaque pixel du spectre-image, nous donnant ainsi une cartographie spectrale de la zone d'intérêt choisie. Plus la résolution est grande, plus la mesure prendra du temps. Le temps d'acquisition, correspondant au temps de pose que le faisceau va passer sur chaque pixel, peut être paramétré. Augmenter ce temps d'acquisition permet d'augmenter l'intensité du signal EELS récolté, pouvant améliorer le rapport signal sur bruit. Toutefois, il faut faire attention au fait que durant la mesure, la particule peut dériver spatialement dans le microscope. Si cela arrive pendant l'acquisition d'un spectre EELS, le spectre image résultant sera faussé. Une fois notre spectre-image obtenu, on peut décider de regarder les spectres pixel par pixel, ou bien de moyenner le signal sur plusieurs pixels différents afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Moyenner sur un trop grand nombre de pixels fait cependant perdre la résolution spatiale à notre mesure.

Sur chacun de ces pixels, simultanément à l'acquisition du spectre EELS, le signal des électrons élastiques arrivant sur le détecteur HAADF est collecté. En représentant l'intensité de ce signal sur

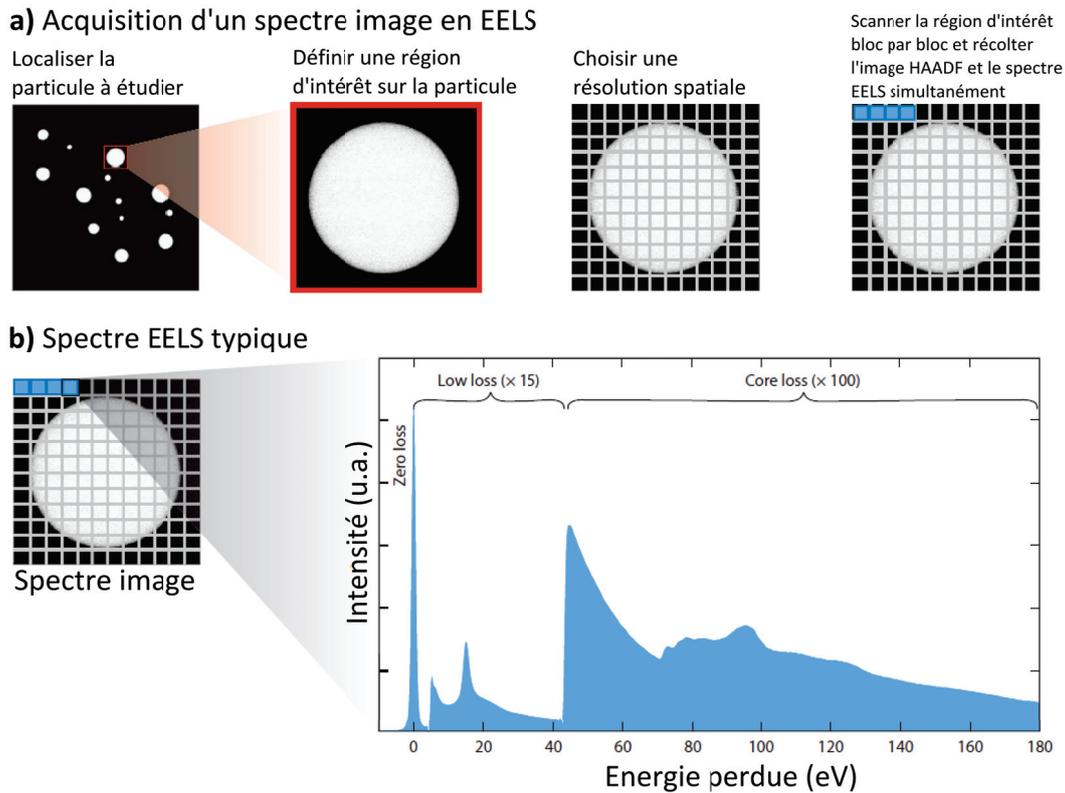


Figure 5.4: a) Schéma des différentes étapes nécessaires à l'acquisition des données d'un spectre image en EELS. a) Spectre EELS typique contenu dans un spectre image [100].

tous les pixels du spectre-image, on obtient une image HAADF de la zone balayée. Cette possibilité est l'une des grandes forces de ces mesures, puisqu'elle permet de rajouter une information sur la spatialité des pertes d'énergie visible sur les spectres. En associant l'information spectrale sur l'image HAADF, il est possible de réaliser des cartographies des différents phénomènes visibles sur les spectres. La figure 5.5 présente un exemple avec la résonance de plasmon de surface. Sur les spectres EELS mesurés, on voit un pic dont l'énergie correspond au plasmon de surface d'une particule sphérique. On regarde ensuite l'intensité de ce même pic sur tous les autres spectres composant le spectre-image. On applique alors un traitement de couleurs sur chaque bloc du spectre-image de manière à représenter les variations de l'intensité du pic de la résonance plasmonique en fonction de la position sur la particule. On obtient alors une cartographie du mode du plasmon de surface qui permet de visualiser sa localisation. C'est exactement ce que décrit le formalisme théorique EMLDOS présenté dans le chapitre 2. Dans le cas de la figure 5.5, le maximum d'intensité à la surface de la particule sphérique est bien mis en évidence. La résolution spatiale de cette technique dépend notamment de la taille de la pointe utilisée pour émettre les électrons, et des différentes aberrations du microscope pouvant être plus ou moins corrigées. On estime au final la résolution spatiale autour de quelques Ångströms.

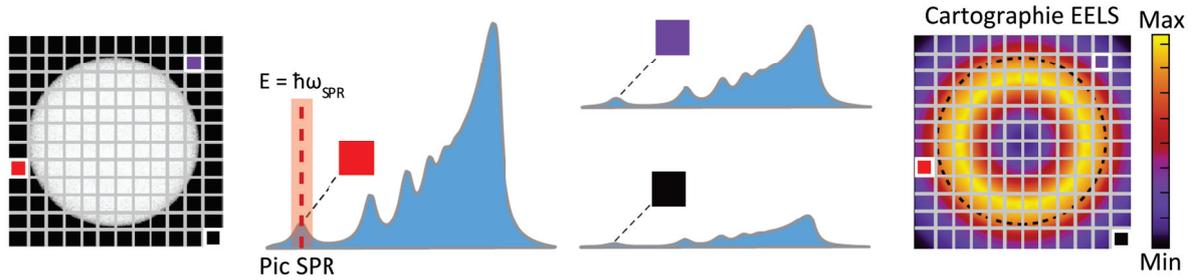


Figure 5.5: Schéma de principe de la cartographie d'un spectre-image. Après avoir choisi une énergie spécifique à un pic dans les spectres EELS, un code couleur est appliqué afin de représenter l'intensité de ce pic sur toute la particule au travers des spectres EELS mesurés pour chaque pixel du spectre-image[100].

5.2.2 Traitement des données EELS

La probabilité qu'un électron perde de l'énergie en interagissant avec la matière étant proportionnelle au volume traversé, une diminution de la taille des particules engendre une baisse de l'intensité des pics représentant les plasmons de surface et de volume. Ce ne serait pas problématique si ces pics n'étaient pas situés dans le signal de la queue d'un pic bien plus intense, le *Zero-Loss Peak* (ZLP). Ce pic correspond aux électrons n'ayant pas subi de pertes d'énergie, et sa largeur est la somme de plusieurs paramètres. Le plus important vient de l'élargissement énergétique naturel des électrons incidents, ne dépendant que de la pointe utilisée pour les générer et ne peut donc pas être corrigé. La largeur du ZLP est l'un des plus gros problèmes des expérimentateurs en EELS qui veulent observer des plasmons. Les électrons qui forment ce pic constituent la très grande majorité de la totalité des électrons transmis, de telle sorte que le ZLP continue à avoir une influence bien plus loin qu'à 0 eV. Les pics des plasmons se situant à proximité (< 20 eV), comme celui de l'argent vers 3 eV, se trouvent noyés dans cette queue du ZLP.

Afin de palier à ce problème, les données acquises lors d'une mesure EELS sont traitées par diverses méthodes afin d'atténuer l'effet de ce ZLP sur le signal :

- La première méthode est la déconvolution. C'est un algorithme numérique permettant de séparer le signal du ZLP du reste du spectre, d'affiner sa largeur à mi-hauteur, et de reconstituer le signal par la suite. Se faisant, l'influence de ZLP est amoindrie ainsi que sa queue, et le signal des autres pics ressort mieux. Plusieurs itérations de cet algorithme peuvent être réalisées, réduisant à chaque fois la largeur du ZLP. Toutefois, un trop grand nombre d'itérations peut dénaturer le signal originel, faisant apparaître des artefacts non-souhaités. La figure 5.6 montre bien l'effet de la déconvolution. Un nombre d'itérations de 3 déconvolutions sera effectué sur la majorité des résultats de ce chapitre.
- Il est également possible de soustraire à notre spectre mesuré sur une particule un signal pris à côté de celle-ci, représentant seulement la réponse du substrat et de la matrice. Dans certains

cas, une telle méthode permet de bien mettre en évidence des pics difficiles à voir même avec une déconvolution.

Néanmoins, ces méthodes peuvent dénaturer le signal et faire apparaître des pics qui ne correspondent à rien de physique. Il faut donc être prudent en les utilisant.

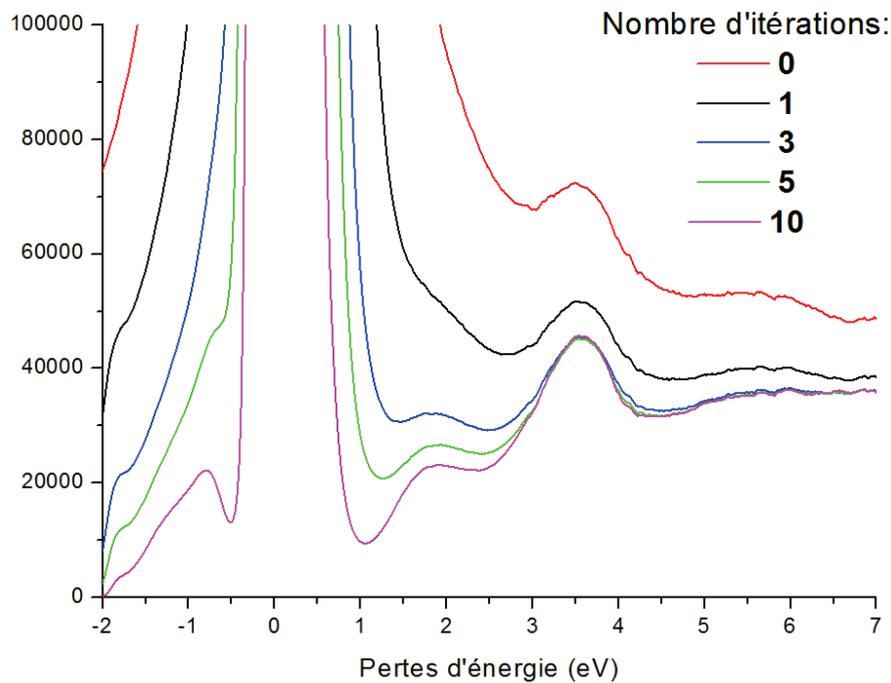


Figure 5.6: Effet de la déconvolution du ZLP sur un signal EELS expérimental d'un agrégat d'argent de 3.1 nm. Au fil des itérations, le Zero Loss Peak voit sa largeur diminuer, et le pic de la réponse de l'argent visible vers 3.8 eV est de plus en plus marqué. Toutefois, un trop grand nombre d'itérations fait apparaître un pic vers 2 eV qui n'était pas du tout présent au départ. Il faut donc trouver le bon équilibre pour garder l'information intacte.

Il convient également d'être prudent face aux rémanences. Le détecteur présente un effet d'hystérésis qui fait que le signal ne retombe pas directement à zéro après une mesure conséquente. Pour vérifier qu'un pic observable n'est pas dû à un effet de rémanence du *Zero Loss Peak* sur le détecteur, il suffit de prendre une mesure avec le *shutter* fermé (aucun électron n'arrive sur le détecteur). Si cette mesure présente des pics, il s'agit de rémanence, et on peut alors réaligner le faisceau afin que les électrons non-déviés tapent à un autre endroit et ne perturbent pas la mesure.

5.3 Résultats expérimentaux

5.3.1 Structure et contamination

Le rapport signal sur bruit obtenu lors d'une mesure EELS dépend de l'épaisseur traversée. Plus l'échantillon est épais, plus le signal induit par les pertes d'énergie sera intense. C'est pour cette raison qu'il a été décidé dans un premier temps d'effectuer des mesures sur des particules suffisamment grandes (diamètre > 3 nm) pour faciliter l'observation de leur réponse à une excitation électronique. Les agrégats ont été fabriqués à l'aide d'une source à vaporisation laser, décrite dans le chapitre 3. Une densité de particules d'environ 10 agrégats par μm^2 a également été définie afin d'éviter un phénomène de coalescence, ou bien que les propriétés électroniques d'une particule se couplent à celles d'une autre, modifiant leur réponse optique.

Les échantillons étant fabriqués à Lyon et les mesures réalisées à Orsay, un délai conséquent existe entre ces deux étapes. Il est nécessaire de protéger les agrégats de l'oxydation par l'air ambiant autant que possible. Il faut donc les recouvrir d'une couche protectrice. Historiquement dans l'équipe, les dépôts réalisés pour de la microscopie sont protégés par une fine couche de carbone. Toutefois, notre but est de pouvoir comparer les observations réalisées en spectroscopie électronique avec les mesures de spectroscopie UV-Visible, qui sont faites sur des agrégats dans une matrice de SiO_2 . Il faut donc un milieu environnant équivalent pour nos échantillons.

La solution initialement adoptée est la suivante : Sur un substrat de nitrure de silicium (Si_3N_4) ou de carbone mince épais de 3 nanomètres, on dépose une couche de silice de moins de 5 nm à l'aide d'un canon à électrons. Puis on dépose nos agrégats triés en taille, que l'on recouvre par une autre couche suffisamment épaisse de silice (initialement environ 8 nm). Pour finir, on rajoute une dernière fine couche de carbone. Ainsi construits, nos agrégats sont entourés d'un environnement homogène de SiO_2 , posés sur un substrat suffisamment fin, et recouverts d'une couche de carbone protectrice.

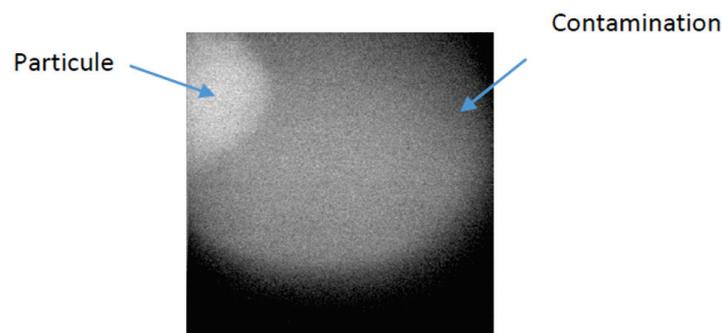


Figure 5.7: Image HAADF d'une zone contaminée par le carbone sous l'effet du faisceau d'électron du microscope. L'imagerie HAADF permettant un contraste chimique, on voit clairement une différence entre la particule (en blanc), la matrice et le substrat (en noir), et la zone contaminée par le carbone (en gris).

Cependant comme on peut l'observer sur l'image HAADF de la figure 5.7, après un certain

temps d'exposition au faisceau d'électron, le carbone au dessus de l'échantillon commence à contaminer l'échantillon. La contamination en microscopie électronique correspond à la déposition des composés carbonés sur la surface de l'échantillon exposée au faisceau d'électrons [101]. Pour qu'il y ait contamination, il faut que du carbone soit présent sous une forme ou une autre sur l'échantillon ou dans le microscope. En interagissant avec les électrons, le carbone va former des structures sur l'échantillon, résultant en une réduction de la lisibilité des mesures effectuées. Cet effet a été mis en évidence sur nos échantillons par des mesures *Core-Loss* permettant une analyse chimique qui montre un bien plus grand signal dû au carbone dans ces zones contaminées qu'ailleurs. Des techniques telles que l'*electron shower* permettent de réduire la contamination pendant un certains temps, mais n'est pas une solution viable sur une journée d'observations.

D'autres mesures ont donc été réalisées avec le même système mais sans déposer la couche finale de carbone. Elles montrent un signal des agrégats suffisant, il semblerait donc que les couches de SiO_2 soient suffisamment épaisses et homogènes pour bien protéger les agrégats contre l'oxydation, qui présenteraient une réponse très amortie s'ils étaient oxydés. C'est donc ce type de structure d'échantillons qui sera choisie pour la suite des mesures.

5.3.2 Analyse et statistiques

Des séries de mesures EELS ont été réalisées sur divers agrégats d'argent de différentes tailles, dont certains spectres EELS sont visibles sur la figure 5.8. Deux spectres sont montrés à chaque fois, provenant de deux régions d'intérêt différentes (ROI, *Region of Interest*). Une fois le spectre-image obtenu, on définit une région d'intérêt comme un ensemble de pixels dont les spectres EELS qu'ils contiennent vont être additionnés. On choisit alors une première zone d'intérêt sous forme d'anneau qui contient tous les spectres situés à la surface de la particule sphérique, et une autre zone d'intérêt sous forme de carré à l'intérieur de la particule. La première cherche à mettre en évidence le plasmon de surface, et la seconde le plasmon de volume.

Les résultats montrent une bonne intensité de signal permettant de visualiser sans problème les pics correspondants aux résonances de plasmon de surface et de volume. Les valeurs des énergies de ces résonances en fonction de la taille de l'agrégat sur lequel ils ont été observés sont regroupées dans le graphe 5.9. Si l'on compare avec les résultats obtenus par l'équipe de J.Dionne, présentés sur la figure 5.1 de l'introduction, les valeurs de l'énergie de ces pics se situent dans un domaine de 3.2 à 3.8 eV pour eux, et de 2.9 à 3.5 eV pour nous. Cette différence peut s'expliquer par l'environnement, leurs résultats ayant été obtenus pour des agrégats "nus" simplement déposés sur un substrat, tandis que nos particules sont encapsulées en matrice de silice. Le rapport signal/bruit de nos mesures est au moins aussi bon que dans les leurs. Cependant ils n'observent pas de plasmon de volume en dessous d'une taille de 5 nm, ce qui est le cas chez nous. L'énergie de la résonance de ce plasmon de volume est identique dans les 2 équipes, située à environ 3.85 eV en moyenne.

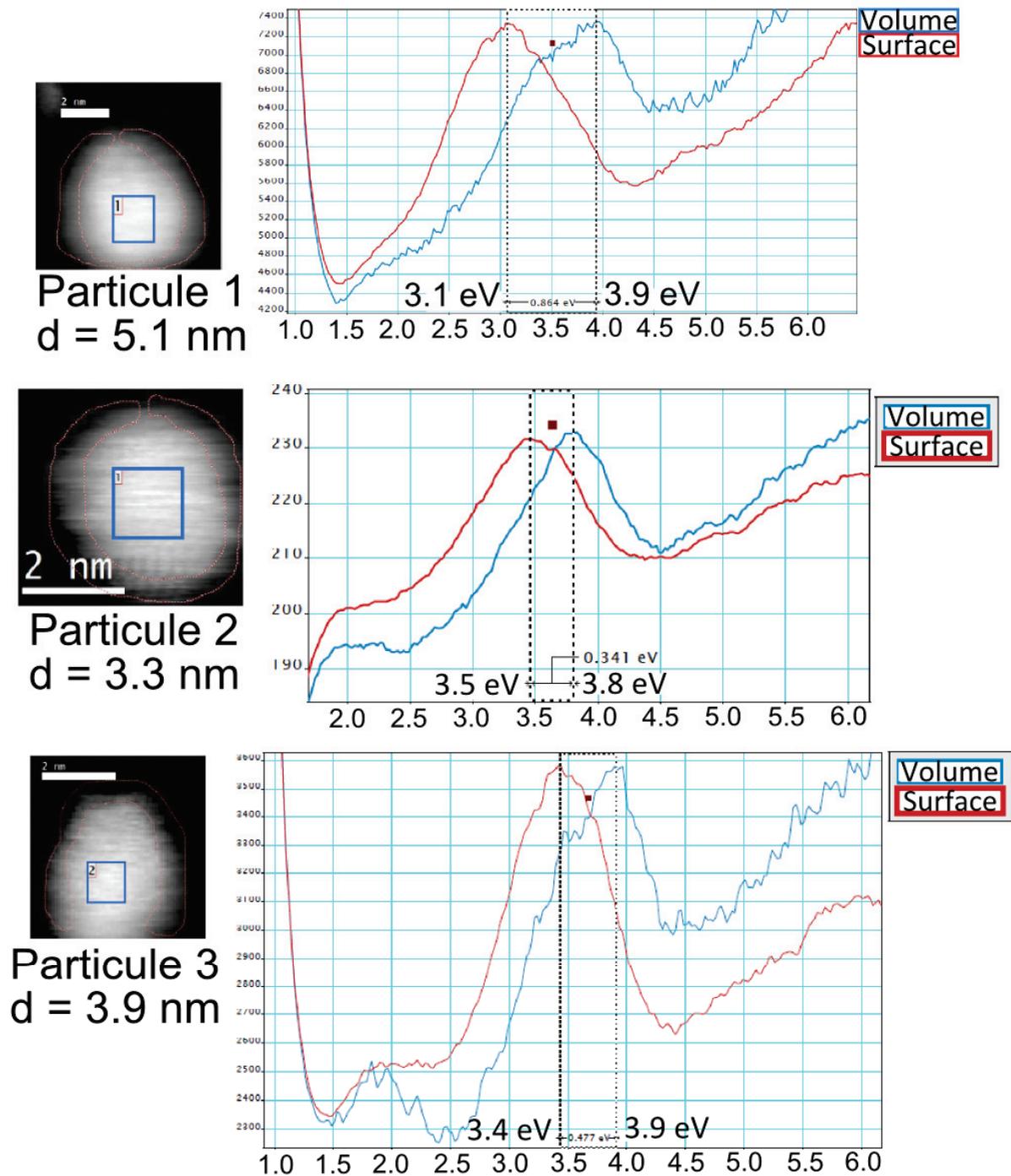


Figure 5.8: Exemples de spectres EELS mesurés sur des petites particules d'argent entre deux couches de SiO₂. Les courbes bleues viennent d'une région d'intérêt située à l'intérieur de la particule, tandis que les courbes rouges viennent d'une région d'intérêt située à la surface de la particule.

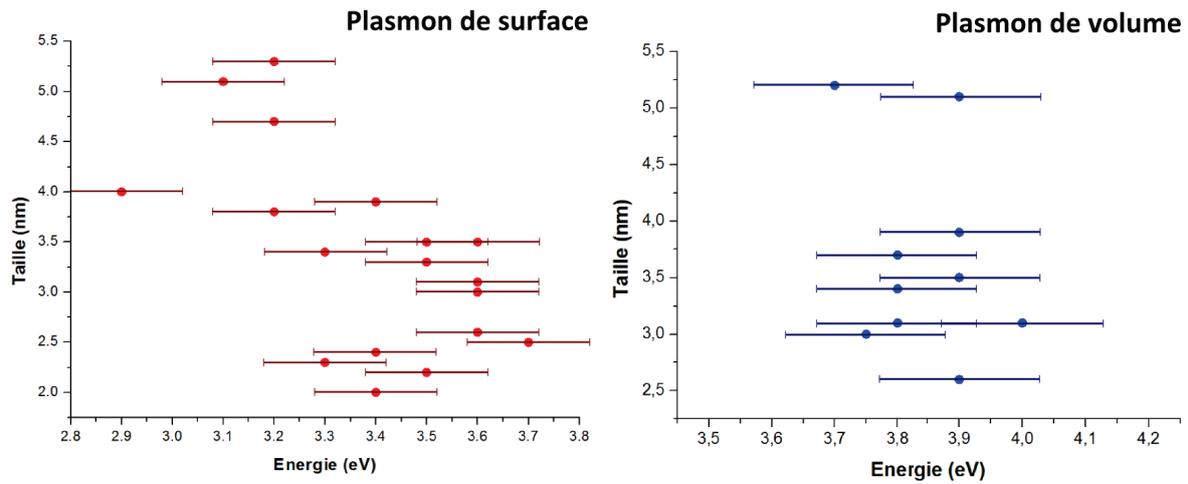


Figure 5.9: Graphe de l'énergie des modes de plasmon de surface et de volume mesurés en EELS sur plusieurs agrégats d'argent en matrice de silice en fonction de leur taille. Les barres d'erreur correspondent à la résolution spectrale du spectromètre EELS.

5.3.3 Modifications de l'échantillon par le faisceau d'électrons

Un constat rapide révèle une inconsistance sur la position du pic de la résonance du plasmon de surface dans nos mesures. Les valeurs de l'énergie de cette résonance ne semblent pas suivre une tendance particulière et varient beaucoup d'une particule à l'autre, voire sur des mesures effectuées sur le même agrégat. Les énergies du plasmon de surface et de volume de la particule 3 de la figure 5.8 sont regroupées dans le tableau 5.1 pour différentes mesures prises au cours du temps. On constate d'une part que plus le temps passe, plus la fréquence du SPR se décale vers le bleu. D'autre part, on observe également sur les images HAADF associées à ces spectres que le diamètre de la particule diminue au fil des mesures.

Diamètre (nm)	Plasmon de surface (eV)	Plasmon de volume (eV)
3.9	3.4	3.9
3.5	3.5	3.9
3.1	3.6	4.0
2.6	3.6	3.9

Table 5.1: Énergies des modes de plasmon de surface et de volume obtenues par plusieurs mesures EELS sur une particule d'argent en matrice de silice au cours d'une exposition prolongée dans le temps. La particule étudiée est la particule 3 visible sur la figure 5.8.

C'est en réalité le faisceau d'électrons, très focalisé et intense, qui endommage l'échantillon au cours du temps. L'énergie apportée par les procédés de diffusion inélastiques détériore la matière. Des images HAADF prises dézoomées par rapport aux mesures permettent de se rendre compte de l'évolution de la zone de balayage du faisceau d'électron, comme le montrent les images HAADF

sur la figure 5.10. Cette zone de mesure devient de plus en plus contrastée comparée au reste de l'échantillon au cours du temps, signifiant une modification physique. Sur la dernière image HAADF, l'agrégat a complètement disparu. L'hypothèse émise est que le faisceau retire la couche de matrice et détériore la particule, pour au final faire un trou de part en part du substrat de Si_3N_4 . Une mesure EELS sur la dernière image dans la zone sombre ne montre aucun signal significatif, prouvant qu'il s'agit bien là d'un trou.

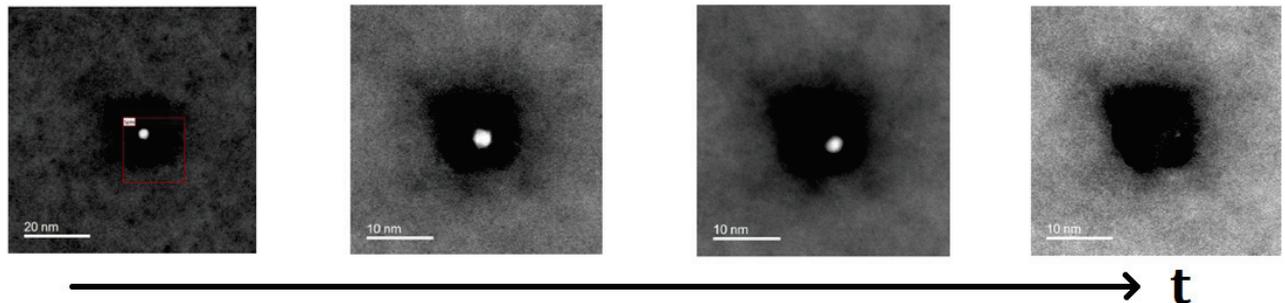


Figure 5.10: Série d'images HAADF montrant l'évolution d'une particule d'argent d'environ 3 nm (en blanc) dans une matrice de silice correspondant à la particule 3 de la figure 5.8 suite à une exposition prolongée dans le temps. Le balayage endommage la particule, de telle sorte qu'un contraste se forme entre la partie de l'environnement touché par le balayage autour de la particule et celle qui reste intacte. La zone devient de plus en plus sombre, jusqu'à ce que la particule disparaisse de l'image. Une mesure EELS dans la zone noire de la dernière image ne montre aucune réponse, signifiant un trou de part en part du substrat.

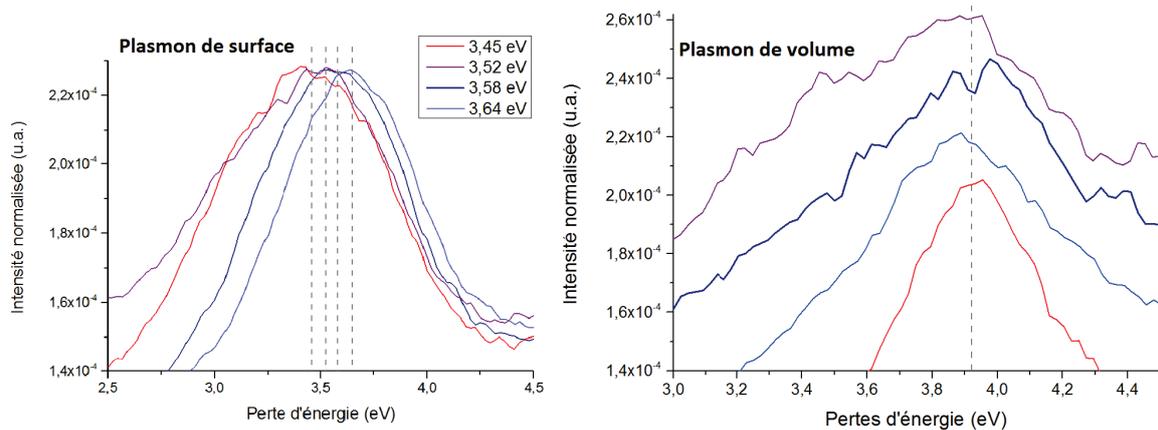


Figure 5.11: À gauche : Spectres EELS associés aux images HAADF de la figure 5.10 sur une région d'intérêt à la surface de la particule. Ils montrent le fréquence de la résonance du plasmon de surface qui se décale vers le bleu en même temps que l'environnement autour de la particule est de plus en plus endommagé, jusqu'à créer un trou à travers l'échantillon. À droite : Spectres EELS associés aux images HAADF de la figure 5.10 sur une région d'intérêt à l'intérieur de la particule. La position du pic de résonance du plasmon de volume ne bouge pas en fonction de l'état de l'environnement.

5.3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Au vu de ces observations, il est impossible de dire dans quel état précis se trouve l'environnement autour de la particule au moment de nos mesures. Or, un agrégat d'argent entouré de manière homogène de silice ne donne pas la même réponse qu'un agrégat posé sur une surface de silice (cas où on aurait retiré la couche du haut). Les disparités sur la fréquence de résonance du plasmon de surface des spectres de la figure 5.8 seraient donc dûes à l'instabilité de l'environnement dans lequel se trouvent les particules étudiées. Des spectres EELS associés aux images de la figure 5.10 ont été obtenus, et sont visibles sur la figure 5.11. On y voit le pic du plasmon de surface qui se décale vers les grandes énergies, correspondant à un décalage de la fréquence vers le bleu. On retrouve bien cette tendance dans les calculs théoriques visibles sur la figure 5.12 d'une particule passant d'un environnement de silice homogène à une particule posée sur une surface de silice, confirmant cette hypothèse du faisceau retirant la matrice. Ces calculs ont été réalisés à l'aide d'un modèle classique utilisant la théorie de Mie. Ce modèle ne prenant en compte aucun effet de taille, la position absolue des pics ne peut pas être comparée, seule la tendance observée en fonction du changement de l'environnement nous intéresse ici.

On peut également noter sur les spectres EELS expérimentaux que l'énergie du plasmon de volume ne change pas en fonction de la taille et de l'environnement de la particule. Ce n'est pas un comportement étonnant puisque la théorie décrit ce mode comme n'ayant aucune dépendance à ces paramètres. La valeur absolue de l'énergie de résonance de ce plasmon de volume est toutefois différente entre théorie et expérimental. Dans le chapitre 2, on a calculé que pour l'argent, cette énergie devait être de 3.8 eV, alors qu'on mesure sur nos spectres des valeurs tournant autour de 3.9 eV. Cependant ce décalage de 100 meV est également observé par Scholl et al. [96] et Raza et al [97] dans leurs mesures EELS sur des agrégats d'argent de tailles similaires.

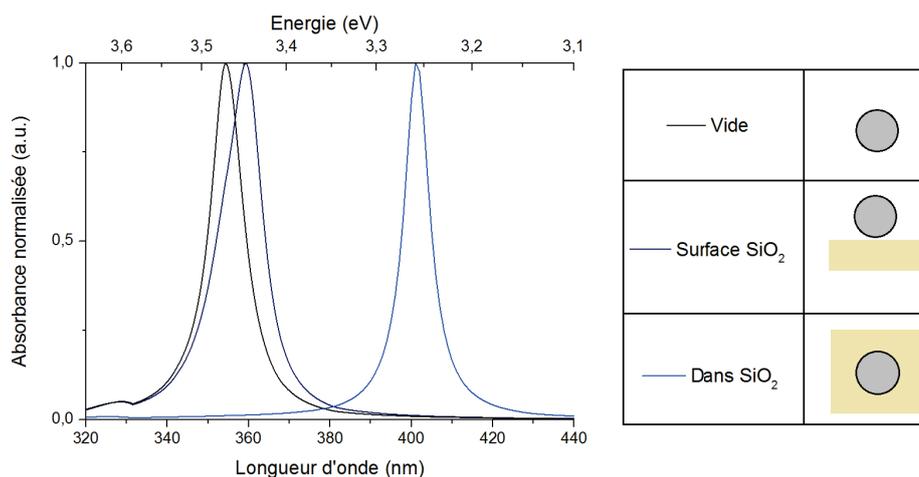


Figure 5.12: Calculs théoriques de l'absorption d'un agrégat d'argent réalisés à l'aide d'un modèle classique utilisant la théorie de Mie et les constantes diélectriques de Johnson & Christie [20] pour différents types d'environnement. La courbe noire correspond à un agrégat dans le vide, celle en bleu foncé à un agrégat posé sur une surface de silice, et celle en bleu clair à un agrégat noyé dans une matrice de silice homogène.

Afin de confirmer cette hypothèse, des échantillons ont été fabriqués avec une couche plus épaisse de matrice au dessus des agrégats d'argent d'environ 20 nm. Si le faisceau d'électrons a effectivement pour effet de retirer de la matrice, une couche épaisse devrait permettre à l'agrégat de rester dans un milieu homogène plus longtemps, et ne devrait pas voir sa réponse optique se modifier dans un premier temps. C'est effectivement ce que l'on observe sur les résultats de la figure 5.13. La position du pic du plasmon de surface ne bouge pas sur les différents spectres qui ont été pris durant 1h d'exposition au faisceau d'électrons. De plus, des images HAADF de la particule et de son environnement ont été acquises avant et après chaque mesure, et ne montrent aucune évolution notable de la taille, de la forme, ou de l'environnement.

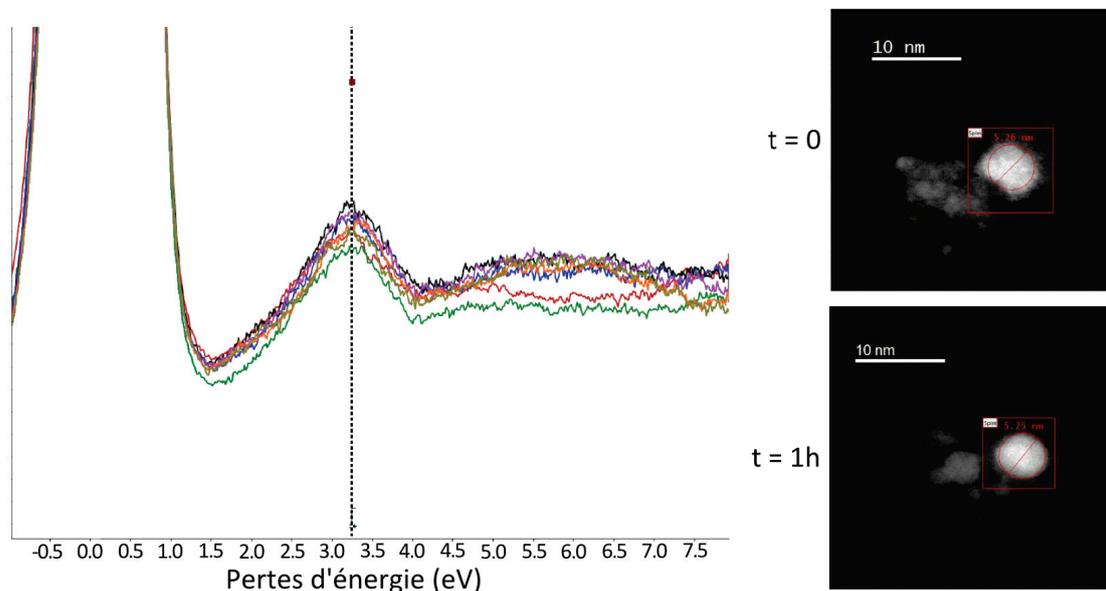


Figure 5.13: Spectres EELS mesurés sur une particule d'argent de 5 nm en matrice de silice sur une période de 1h. Sur les spectres, le pic correspondant à la résonance du plasmon de surface est indiqué et ne bouge pas. Les images HAADF associées à la particule étudiée sont également visibles au début et à la fin des mesures après 1h d'exposition au faisceau d'électrons.

5.3.4 Effets de forme

Des mesures EELS ont été réalisées au départ sur des échantillons dont les tailles étaient supérieures à 5 nm. On peut voir sur la figure 5.14 plusieurs spectres de perte d'énergie pris à différents endroits d'un agrégat de forme elliptique visible sur l'un de ces échantillons. Un de ces spectres a été mesuré dans une région d'intérêt située à l'intérieur de la particule, et montre un pic plasmonique assez large aux alentours de 3.9 eV, énergie à laquelle on s'attend à voir le plasmon de volume. Les deux autres spectres ont été mesurés sur les deux côtés de la particules, l'une sur le grand côté, l'autre sur le petit. Ils montrent également des pics correspondant à des modes de résonance de la particule, mais à différentes énergies. Ces pics correspondraient alors à la résonance plasmonique de surface

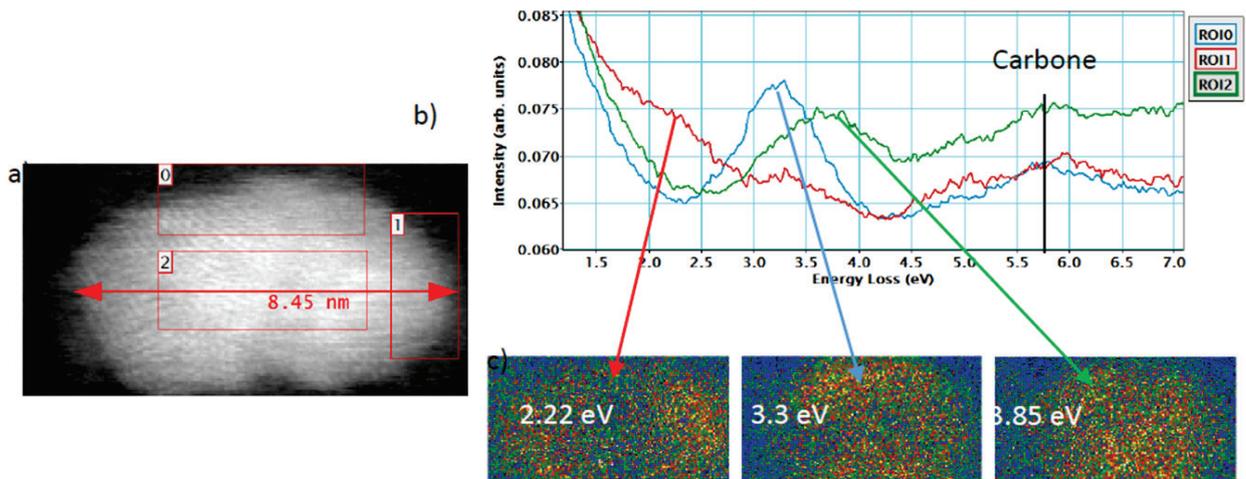


Figure 5.14: a) Image HAADF d’une particule d’argent déposée dans une matrice de silice recouverte d’une couche de carbone. b) Spectres EELS associés mesurés dans les régions d’intérêt mises en évidence sur l’image HAADF. Les courbes rouge et bleue correspondent à des mesures réalisées à la surface de l’agrégat, alors que la verte a été mesurée au centre de la particule. c) Cartographies EELS associées aux fréquences des pics visibles sur les 3 spectres EELS. On peut voir la dispersion spatiale des différents modes de résonance plasmonique (surface et volume) de la particule.

longitudinale et transversale, situées à différentes énergies dû à la différence de déplacement des électrons libres selon l’orientation du champ induit par l’excitation électronique. Des calculs théoriques de la section efficace d’absorption d’un agrégat d’argent elliptique de même rapport d’aspect que la particule observée expérimentalement (environ 0.5) ont été réalisés et sont visibles sur la figure 5.15.

Le décalage entre les deux modes est quasi identique entre la théorie et les mesures. Toutefois, la valeur absolue des fréquences de ces résonances ne peut pas être discutée ici à cause de la contamination induite par le carbone qui dénature l’environnement de la particule et ses propriétés électroniques, comme l’indique le plasmon de volume du carbone visible vers 6 eV. Pour autant, le bon accord avec les calculs signifie qu’il est possible pour des échantillons stables et non-contaminés de décrire et prédire les effets de forme des agrégats observés en EELS.

5.3.5 Comparaison à l’optique

Il est important de comparer les mesures obtenues par spectroscopie électronique à perte d’énergie avec des mesures obtenues par spectroscopie optique à transmission. Pour cela, il est nécessaire d’effectuer ces expériences sur des systèmes similaires. Les spectres présentés sur la figure 5.16 ont été obtenus sur des échantillons de nanoparticules d’argent en matrice de silice. La mesure EELS a été effectuée à la surface d’une particule unique de 5.1 nm de diamètre. Afin d’exclure tout effet de modification de l’environnement par le faisceau d’électrons, on vérifie au travers du contraste chimique d’une image HAADF que la zone de balayage n’a pas été touchée. La mesure optique a été

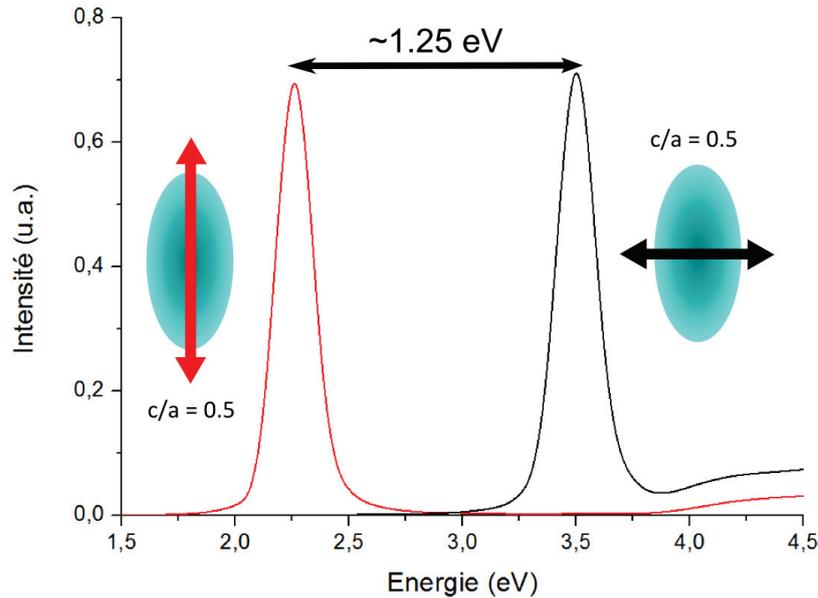


Figure 5.15: Calcul théorique de la section efficace d'absorption dans le modèle classique de la théorie de Mie d'un agrégat d'argent elliptique de rapport d'aspect 1/2 en matrice de silice. Les deux pics correspondent aux modes longitudinal et transverse du plasmon de surface.

réalisée sur un ensemble de particules non-triées en taille dont le diamètre moyen est de 5 nanomètres de diamètre.

La première constatation de cette comparaison est la position en fréquence du pic de résonance plasmonique qui est identique pour les deux mesures. La deuxième constatation est la largeur des pics, celui provenant de la mesure EELS étant plus large que celui de la mesure optique. Cela est en fait dû à la résolution spectrale du spectromètre électronique qui est d'environ 300 meV sur cette mesure. Des améliorations techniques du microscope sont prévues afin d'améliorer cette résolution spectrale. Un monochromateur va permettre d'enlever le *Zero-Loss Peak* des spectres mesurés, et ainsi s'affranchir du bruit qu'il génère dans le domaine des faibles pertes d'énergie.

5.4 Perspectives et discussions

Les résultats présentés ici ont permis de mettre en évidence à quel point il est complexe d'observer le spectre optique de si petites particules en EELS. Il a fallu en premier lieu comprendre les différents phénomènes observés (contamination, dégâts par le faisceau d'électrons), et adapter la fabrication des échantillons de manière à les supprimer. La phase d'optimisation de la structure des échantillons a été un gros travail. Il a fallu en premier lieu trouver les bons substrats, définir une densité correcte, éviter la contamination de la couche carbone tout en s'assurant que les agrégats ne s'oxydent pas, puis finalement trouver la bonne épaisseur de substrat pour éviter que l'environnement de la particule ne change trop pendant les mesures sous l'effet du faisceau d'électrons. Du côté du microscope

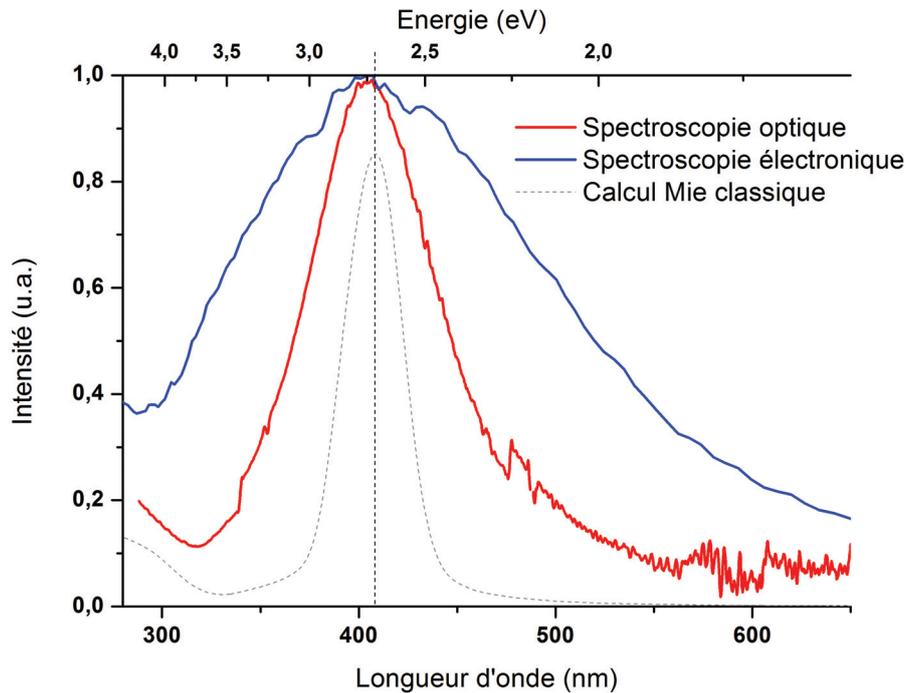


Figure 5.16: Comparaison d'un spectre EELS réalisé sur une particule d'argent de diamètre 5 nanomètres dans une matrice de SiO_2 , avec une mesure de spectroscopie optique de transmission sur un ensemble de particules d'argent de diamètre moyen de 5 nanomètres dans une matrice de SiO_2 .

électronique à transmission, il a également fallu trouver une calibration et une routine d'observation qui fonctionnent bien et permettent d'obtenir un rapport signal/bruit suffisamment bon pour pouvoir voir les résonances plasmoniques de la particule. Maintenant que ces paramètres ont été optimisés, il est possible d'observer des plasmons sur des particules d'argent de diamètre inférieurs à 3 nm. La figure 5.17 montre un spectre EELS obtenu sur un agrégat de 1.2 nm de diamètre, sur lequel les plasmons de surface et de volume sont observables, même si ce dernier est très bruité. L'environnement n'était toutefois pas stable lors de la mesure et l'échantillon a été endommagé par le faisceau. Le domaine de taille dans lequel la transition du comportement de la structure électronique apparait et qui nous intéresse dans cette thèse est donc maintenant accessible. Des mesures statistiques sur un plus grand nombre d'agrégats de tailles différentes sont d'ores et déjà prévues.

Les résultats obtenus sont en accord avec ce que l'on voit dans la littérature [96, 97], même si il est encore tôt de notre côté pour discuter du décalage vers le bleu de la fréquence de résonance du plasmon de surface que les autres équipes de recherche observent. Il nous manque encore beaucoup de mesures sur des systèmes stables qui ne changent pas sous le faisceau d'électrons pour pouvoir commencer une interprétation physique de ce que l'on observe. À propos de l'interprétation, les résultats obtenus dans la littérature utilisent des modèles controversés au niveau physique. L'équipe de J.Dionne [96] utilise un modèle qui prend en compte un certain nombre d'effets quantiques, basé

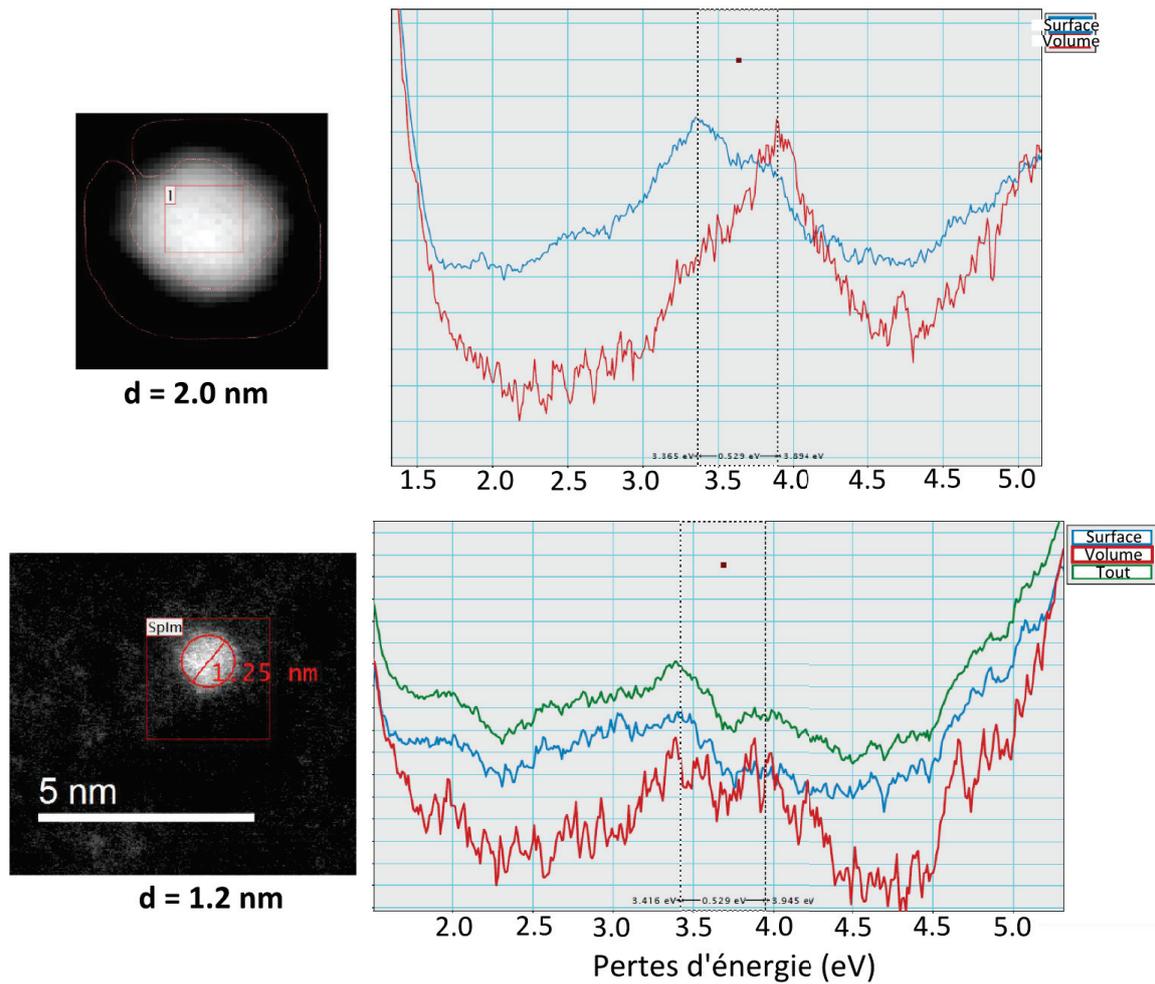


Figure 5.17: Spectres EELS obtenus sur un agrégat d'argent de 1.25 nm en matrice de silice. Les pics correspondants au plasmon de surface et de volume sont visibles, même si celui provenant du volume est bruité.

notamment sur les travaux de Genzel et Kraus [89, 102], mais que l'on retrouve également chez d'autres [103, 104]. Ce modèle permet de simplifier les calculs des niveaux énergétiques de l'agrégat en considérant sa densité électronique comme un puit de potentiel infini. Si les calculs réalisés avec ce modèle montrent effectivement un bon accord avec les résultats, c'est aussi parce que c'est un modèle *ad-hoc* qui a été conçu dans ce but. Il va d'ailleurs à l'encontre de ce qui a été vu dans les calculs *self-consistent* utilisant la mécanique quantique pour décrire les électrons [30, 39, 98]. Ces calculs montrent un débordement des électrons à l'extérieur du potentiel ionique représenté par un Jellium, phénomène appelé *spill-out*, qui induit un décalage vers le rouge de la fréquence de résonance du plasmon de surface [105]. Ce débordement des électrons est d'autant plus essentiel que la taille des agrégats est faible. Or, ce phénomène ne peut absolument pas apparaître dans un modèle comme

celui utilisé par Scholl et al. avec un puit de potentiel infini, on peut donc remettre son utilisation et l'interprétation de leurs résultats en question.

L'équipe de N.A.Mortensen [97] utilise de son côté un modèle hydrodynamique qui permet de considérer une densité électronique inhomogène qui varie en fonction de la taille, comme celui des travaux de R. Ruppin [106]). Cette hypothèse sur la densité électrique n'est là aussi introduite que pour correspondre aux résultats expérimentaux. D'une manière générale, tous ces différents modèles qui induisent des corrections plus ou moins justifiées peuvent complètement changer l'interprétation des résultats selon celui qu'on utilise, comme l'a déjà bien montré U. Kreibitz en 1985 [107].

La bonne concordance entre résultats obtenus en spectroscopie optique et électronique est également un point important, puisqu'elle permet d'affirmer ce que la théorie prédit, à savoir que les modes observés sont bien les mêmes dans ces deux techniques, malgré la différence dans l'outil utilisé pour les voir. Il est prévu que le microscope électronique utilisé au LPS pour ces mesures soit équipé dans une avenir proche d'un monochromateur. Il permettra de s'affranchir du bruit provenant du *Zero-Loss Peak* qui interfère avec les modes qui nous intéressent, et donc d'obtenir une meilleure résolution spectrale.

Conclusion

Initialement, le travail de cette thèse avait pour but de mettre en place un dispositif expérimental qui puisse fabriquer des nanoparticules en matrice de silice dont les paramètres (taille, forme, composition, environnement) seraient contrôlés. Par la suite, ces échantillons seraient caractérisés à l'aide de deux méthodes de spectroscopie, l'une optique sur des ensembles de particules, l'autre électronique sur des particules uniques, afin d'observer des possibles changements au niveau de la résonance plasmonique de surface qui seraient liés à la transition du comportement de la structure électronique.

Expérimentalement, il a été montré au cours de ce rapport toute la difficulté à mettre en place un procédé pour observer la structure électronique de petits agrégats d'argent, depuis leur fabrication jusqu'à leur caractérisation. Du côté des mesures de spectroscopie optique d'absorption, il est nécessaire de trier la distribution des tailles déposées sur l'échantillon le plus possible pour pouvoir observer un potentiel changement dans la réponse optique des agrégats les plus petits de la distribution. Un système de tri en taille a donc dû être installé et caractérisé de manière très précise de sorte à avoir un contrôle aussi bon que possible de la taille des particules étudiées. Au final, les spectres d'absorption obtenus montrent des bons signaux intenses, même pour des agrégats plus petits qu'1 nm, ce qui est très convaincant concernant la méthode de fabrication. À ce propos, il est important de noter les problèmes techniques qui sont survenus au cours de ce travail, et qui nous ont empêché de continuer à utiliser la source d'agrégats magnétron pendant plus d'une année. Mais malgré ce contre-temps conséquent par rapport aux objectifs initiaux, la faisabilité des mesures n'est plus à prouver et promet des résultats intéressants.

Du côté des mesures de spectroscopie électronique, la majorité du temps de travail a été passé à trouver la bonne routine de fabrication des échantillons pour qu'ils soient stables sous le faisceau d'électrons. Sans cette stabilité, il ne serait pas possible de s'assurer du bon contrôle des paramètres du système, ce qui est indispensable dans notre étude. L'équipe du LPS a également beaucoup travaillé pour trouver le bon mode de fonctionnement et d'acquisition des spectres EELS dans un domaine de perte d'énergie où un rapport signal/bruit suffisant n'est pas évident à avoir. Les mesures obtenues montrent pourtant des résultats tout à fait corrects, puisqu'elles permettent d'observer des excitations des plasmons de surface et de volume sur des particules uniques d'argent de diamètre inférieur à 2 nm en matrice solide, une prouesse technique indéniable.

Les deux outils que l'on souhaitait utiliser fonctionnent donc très bien, et ont déjà montré des résultats préliminaires intéressants. On obtient ainsi de nombreuses informations complémentaires sur nos systèmes, du signal des résonances plasmoniques à la géométrie des particules en passant par l'état de leur environnement. Il faut maintenant aller plus loin pour atteindre notre objectif initial qui est d'observer la transition et la discrétisation de la structure électronique. Plus de mesures de spectroscopie optique sur différentes gammes de taille triées permettrait d'étudier un potentiel effet ou décalage du pic du plasmon de surface qui n'a pour l'instant pas été vu. En spectroscopie électronique, plus de statistiques sur les tailles et formes des agrégats étudiés sur des échantillons stables sont nécessaires.

Une autre perspective intéressante afin d'étudier l'évolution de la structure électronique serait d'utiliser la fluorescence des agrégats d'argent, qui n'apparaît que lorsque la structure de bande laisse place à des niveaux d'énergie discrets où des gaps apparaissent. Toutefois, dans les résultats publiés, la méthode de fabrication ne permet pas de contrôler les paramètres tels que la taille ou l'environnement [5] ou bien utilisent des ligands qui modifient le comportement de l'agrégat d'argent [88]. Il serait intéressant d'effectuer le même genre d'étude de luminescence sur des agrégats fabriqués à l'aide de la source magnétron dont on contrôle bien la taille, la composition et l'environnement. Une collaboration est déjà prévue avec Joël Bellessa de l'Institut Lumière Matière à Lyon à ce sujet.

Du côté de la littérature, les résultats optiques obtenus ne montrent pas la discrétisation de la structure électronique au travers de la réponse optique comme ont pu l'observer Fedrigo et al. [9], probablement dû soit à la différence d'environnement entre notre système en matrice diélectrique à température ambiante et le leur en matrice de gaz rare à basse température, soit au fait que nos mesures n'ont pas été effectuées sur des gammes de tailles assez étroites. Les résultats expérimentaux en spectroscopie électronique à perte d'énergie sont plutôt en accord avec la littérature [96, 97]. Cependant, l'interprétation physique que l'on trouve dans ces publications sont contestables de par les modèles théoriques utilisés. En effet, ces derniers sont des modèles *ad-hoc* qui ont été conçus pour correspondre à ce que l'on observait expérimentalement il y a 30 ans [107]. Il est nécessaire d'utiliser des modèles *self-consistent* pour bien décrire la nature quantique de la structure électronique de ce système.

C'est là que le travail effectué dans le cadre de cette thèse cherche à apporter une vision complète de l'ensemble d'agrégats d'argent en matrice étudié. D'une part du côté expérimental, qui doit contrôler et donner le plus d'informations possible sur les paramètres du système (taille, forme, environnement, stabilité). De cette manière, on peut ensuite utiliser les modèles théoriques qui utilisent des calculs *self-consistent* avec différentes approches comme ceux de Jean Lermé [39], Franck Rabilloud [44] et Hans Weissker [47], pour y injecter toutes les connaissances que l'on a sur notre système pour ainsi le décrire le plus précisément possible. L'objectif final étant bien sûr d'essayer de prédire l'évolution de la structure électronique des ces petits agrégats en matrice en fonction de ces paramètres.

Bibliographie

- [1] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, “Biosensing with plasmonic nanosensors,” *Nature materials*, vol. 7, no. 6, pp. 442–453, 2008.
- [2] D. Boyer, “Photothermal Imaging of Nanometer-Sized Metal Particles Among Scatterers,” *Science*, vol. 297, pp. 1160–1163, Aug. 2002.
- [3] X. Huang and M. A. El-Sayed, “Plasmonic photo-thermal therapy (PPTT),” *Alexandria Journal of Medicine*, vol. 47, pp. 1–9, Mar. 2011.
- [4] G. A. Sotiriou, F. Starsich, A. Dasargyri, M. C. Wurnig, F. Krumeich, A. Boss, J.-C. Le-roux, and S. E. Pratsinis, “Photothermal Killing of Cancer Cells by the Controlled Plasmonic Coupling of Silica-Coated Au/Fe₂O₃ Nanoaggregates,” *Advanced Functional Materials*, vol. 24, pp. 2818–2827, May 2014.
- [5] L. A. Peyser, “Photoactivated Fluorescence from Individual Silver Nanoclusters,” *Science*, vol. 291, pp. 103–106, Jan. 2001.
- [6] M. Notarianni, K. Vernon, A. Chou, M. Aljada, J. Liu, and N. Motta, “Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells,” *Solar Energy*, vol. 106, pp. 23–37, Aug. 2014.
- [7] S. Schlücker, “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy : Concepts and Chemical Applications,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, pp. 4756–4795, May 2014.
- [8] U. Heiz and U. Landman, *Nanocatalysis*. Berlin : Springer, 2007. OCLC : 85377204.
- [9] S. Fedrigo, W. Harbich, and J. Buttet, “Collective dipole oscillations in small silver clusters embedded in rare-gas matrices,” *Physical Review B*, vol. 47, pp. 10706–10715, Apr. 1993.
- [10] S. Lecoultre, A. Rydlo, J. Buttet, C. Félix, S. Gilb, and W. Harbich, “Ultraviolet-visible absorption of small silver clusters in neon : Ag_n (n = 1–9),” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 18, p. 184504, 2011.
- [11] H.-C. Weissker, H. B. Escobar, V. D. Thanthirige, K. Kwak, D. Lee, G. Ramakrishna, R. L. Whetten, and X. López-Lozano, “Information on quantum states pervades the visible spectrum of the ubiquitous Au₁₄₄(SR)₆₀ gold nanocluster,” *Nature Communications*, vol. 5, Apr. 2014.
- [12] H. Haberland, ed., *Clusters of atoms and molecules : theory, experiment, and clusters of atoms ; with 14 tables*. No. 52 in Springer series in chemical physics, Berlin : Springer, 1994. OCLC : 59856277.

- [13] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*. No. 25 in Springer series in materials science, Berlin ; New York : Springer, 1995.
- [14] F. Wooten, *Optical properties of solids*. Academic press, 1972.
- [15] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*. Fort Worth : Saunders College Publ. [u.a.], internat. ed., 21. print ed., 1976.
- [16] C. Kittel and C. Y. Fong, *Quantum theory of solids*. New York : Wiley, 2nd rev. print ed., 1987.
- [17] R. A. Ferrell, “Predicted Radiation of Plasma Oscillations in Metal Films,” *Physical Review*, vol. 111, pp. 1214–1222, Sept. 1958.
- [18] M. Fox, *Optical properties of solids*. No. 3 in Oxford master series in condensed matter physics, Oxford ; New York : Oxford University Press, 2001.
- [19] B. R. Cooper, H. Ehrenreich, and H. R. Philipp, “Optical Properties of Noble Metals. II.,” *Physical Review*, vol. 138, no. 2A, p. A494, 1965.
- [20] P. B. Johnson and R.-W. Christy, “Optical constants of the noble metals,” *Physical review B*, vol. 6, no. 12, p. 4370, 1972.
- [21] G. Mie, “Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen,” *Annalen der Physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [22] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. Weinheim : Wiley-VCH, 1983.
- [23] S. Berthier and E. Guyon, *Optique des milieux composites*. Paris : Polytechnica, 1993. OCLC : 29422311.
- [24] J. C. M. Garnett, “Colours in Metal Glasses and in Metallic Films,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 203, pp. 385–420, Jan. 1904.
- [25] B. Palpant, *Effets de taille dans la réponse optique d’agrégats de métaux nobles en matrice : étude expérimentale et interprétation théorique*. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 1998.
- [26] R. Gans, “Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen,” *Annalen der Physik*, vol. 342, no. 5, pp. 881–900, 1912.
- [27] N. Grillet, *Réponse optique de nano-objets uniques d’argent : couplage plasmonique et photo-oxidation*. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2011.
- [28] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, and M. Vollmer, “Width of cluster plasmon resonances : Bulk dielectric functions and chemical interface damping,” *Physical Review B*, vol. 48, pp. 18178–18188, Dec. 1993.
- [29] E. Cottancin, M. Broyer, M. Pellarin, and J. Lermé, *Handbook of Nanophysics : Nanoelectronics and Nanophotonics*. 2010.

- [30] M. Brack, "The physics of simple metal clusters : self-consistent jellium model and semiclassical approaches," *Reviews of Modern Physics*, vol. 65, pp. 677–732, July 1993.
- [31] N. D. Lang and W. Kohn, "Theory of metal surfaces : charge density and surface energy," *Physical Review B*, vol. 1, no. 12, p. 4555, 1970.
- [32] J. Tiggesbäumker, L. Köller, K.-H. Meiwes-Broer, and A. Liebsch, "Blue shift of the Mie plasma frequency in Ag clusters and particles," *Physical Review A*, vol. 48, pp. R1749–R1752, Sept. 1993.
- [33] W. Harbich, S. Fedrigo, and J. Buttet, "The optical absorption spectra of small Silver clusters ($n=8-39$) embedded in rare gas matrices," *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, vol. 26, pp. 138–140, Mar. 1993.
- [34] K.-P. Charlé, L. König, S. Nepijko, I. Rabin, and W. Schulze, "The Surface Plasmon Resonance of Free and Embedded Ag-Clusters in the Size Range $1,5 \text{ nm} < D < 30 \text{ nm}$," *Crystal Research and Technology*, vol. 33, pp. 1085–1096, Oct. 1998.
- [35] A. Liebsch, "Surface plasmon dispersion of Ag," *Physical review letters*, vol. 71, no. 1, p. 145, 1993.
- [36] V. V. Kresin, "Collective resonances in silver clusters : Role of d electrons and the polarization-free surface layer," *Physical Review B*, vol. 51, no. 3, p. 1844, 1995.
- [37] E. Cottancin, G. Celep, J. Lermé, M. Pellarin, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, and M. Broyer, "Optical Properties of Noble Metal Clusters as a Function of the Size : Comparison between Experiments and a Semi-Quantal Theory," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 116, pp. 514–523, Sept. 2006.
- [38] J. Lermé, B. Palpant, B. Prével, M. Pellarin, M. Treilleux, J. L. Vialle, A. Perez, and M. Broyer, "Quenching of the size effects in free and matrix-embedded silver clusters," *Physical review letters*, vol. 80, no. 23, p. 5105, 1998.
- [39] J. Lermé, "Introduction of quantum finite-size effects in the Mie's theory for a multilayered metal sphere in the dipolar approximation : application to free and matrix-embedded noble metal clusters," *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, vol. 10, no. 2, pp. 265–277, 2000.
- [40] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov. 1964.
- [41] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov. 1965.
- [42] V. Bonacić-Koutecky, V. Veyret, and R. Mitrić, "Ab initio study of the absorption spectra of Ag_n ($n=5-8$) clusters," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, no. 22, p. 10450, 2001.
- [43] M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, A. Rydlo, S. Lecoultré, F. Conus, V. Rodrigues, and C. Félix, "Optical absorption of small silver clusters : Ag_n , ($n=4-22$)," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, no. 19, p. 194108, 2008.

- [44] F. Rabilloud, “UV-visible absorption spectra of metallic clusters from TDDFT calculations,” *The European Physical Journal D*, vol. 67, Jan. 2013.
- [45] L. Serra and A. Rubio, “Core polarization in the optical response of metal clusters : generalized time-dependent density-functional theory,” *Physical review letters*, vol. 78, no. 8, p. 1428, 1997.
- [46] F. Rabilloud, “Assessment of the Performance of Long-Range-Corrected Density Functionals for Calculating the Absorption Spectra of Silver Clusters,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 117, pp. 4267–4278, May 2013.
- [47] H.-C. Weissker, R. L. Whetten, and X. López-Lozano, “Optical response of quantum-sized Ag and Au clusters – cage vs. compact structures and the remarkable insensitivity to compression,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 24, p. 12495, 2014.
- [48] J. Tersoff and D. R. Hamann, “Theory of the scanning tunneling microscope,” in *Scanning Tunneling Microscopy*, pp. 59–67, Springer, 1985.
- [49] M. Kociak and O. Stéphan, “Mapping plasmons at the nanometer scale in an electron microscope,” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 11, p. 3865, 2014.
- [50] K. Joulain, R. Carminati, J.-P. Mulet, and J.-J. Greffet, “Definition and Measurement of the Local Density of Electromagnetic States close to an interface,” *Phys. Rev. B.*, Sept. 2003.
- [51] F. G. De Abajo, “Optical excitations in electron microscopy,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, no. 209, 2010.
- [52] A. Rivacoba, N. Zabala, and J. Aizpurua, “Image potential in scanning transmission electron microscopy,” *Progress in Surface Science*, vol. 65, pp. 1–64, Sept. 2000.
- [53] R. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. springer ed., 1986.
- [54] H. Haberland, “Thin films from energetic cluster impact : A feasibility study,” *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 10, p. 3266, Sept. 1992.
- [55] M. Hillenkamp, G. di Domenicantonio, and C. Félix, “Monodispersed metal clusters in solid matrices : A new experimental setup,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 77, no. 2, p. 025104, 2006.
- [56] R. Alayan, *Agrégats triés en masse déposés sur une surface : Morphologie des particules et organisation*. PhD thesis, 2007.
- [57] H. Haberland, M. Karrais, and M. Mall, “A new type of cluster and cluster ion source,” *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, vol. 20, pp. 413–415, Mar. 1991.
- [58] W. de Heer, “The physics of simple metal clusters : experimental aspects and simple models,” *The American Physical Society*, vol. 65, pp. 611–659, July 1993.
- [59] K. Bromann, C. Felix, H. Brune, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet, and K. Kern, “Controlled Deposition of Size-Selected Silver Nanoclusters,” *Science*, vol. 274, pp. 956–958, Nov. 1996.
- [60] R. E. Smalley, “Laser Studies of Metal Cluster Beams,” *Laser Chemistry*, vol. 2, no. 3-4, pp. 167–184, 1983.

- [61] W. C. Wiley and I. H. McLaren, "Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution," *Review of Scientific Instruments*, vol. 26, no. 12, p. 1150, 1955.
- [62] D. Gerlich, *Inhomogeneous RF fields*. 1992.
- [63] A. Reuben, G. Smith, P. Moses, A. Vagov, M. Woods, D. Gordon, and R. Munn, "Ion trajectories in exactly determined quadrupole fields," *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 154, pp. 43–59, May 1996.
- [64] N. McLachlan, *Theory and Application of Mathieu Functions*. paperback ed., 1964.
- [65] D. J. Douglas, A. J. Frank, and D. Mao, "Linear ion traps in mass spectrometry," *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 24, pp. 1–29, Jan. 2005.
- [66] C. Meyer, *Low temperature spectroscopy; optical properties of molecules in matrices, mixed crystals, and frozen solutions*. New York : American Elsevier Pub. Co, 1971.
- [67] J. Bennett, S. Graham, and B. Mile, "Infrared spectra of free radicals prepared in a rotating cryostat : the spectra of CO₂, Cl₃ and CH₃O," *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Spectroscopy*, vol. 29, pp. 375–383, Feb. 1973.
- [68] E. Whittle, D. A. Dows, and G. C. Pimentel, "Matrix Isolation Method for the Experimental Study of Unstable Species," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 22, no. 11, p. 1943, 1954.
- [69] T. Welker and T. P. Martin, "Optical absorption of matrix isolated Li, Na, and Ag clusters and microcrystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 70, no. 12, p. 5683, 1979.
- [70] H. Abe, W. Schulze, and B. Tesche, "Optical properties of silver microcrystals prepared by means of the gas aggregation technique," *Chemical Physics*, vol. 47, pp. 95–104, Mar. 1980.
- [71] D. M. Lindsay, F. Meyer, and W. Harbich, "Neutralization and matrix deposition experiments on mass-selected silver atoms and clusters," *Zeitschrift fur Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, vol. 12, pp. 15–18, Mar. 1989.
- [72] O. Varnavski, G. Ramakrishna, J. Kim, D. Lee, and T. Goodson, "Critical Size for the Observation of Quantum Confinement in Optically Excited Gold Clusters," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, pp. 16–17, Jan. 2010.
- [73] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafiqullin, I. Vezmar, and R. L. Whetten, "Optical Absorption Spectra of Nanocrystal Gold Molecules," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, pp. 3706–3712, May 1997.
- [74] M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, M. Broyer, J. L. Rousset, M. Treilleux, and P. Mélinon, "Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters," *Physical Review B*, vol. 67, Apr. 2003.
- [75] B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J. L. Vialle, and M. Broyer, "Optical properties of gold clusters in the size range 2–4 nm," *Physical Review B*, vol. 57, pp. 1963–1970, Jan. 1998.

- [76] M. Hillenkamp, G. D. Domenicantonio, O. Eugster, and C. Félix, “Instability of Ag nanoparticles in SiO₂ at ambient conditions,” *Nanotechnology*, vol. 18, p. 015702, Jan. 2007.
- [77] A. Hilger, N. Cüppers, M. Tenfelde, and U. Kreibig, “Surface and interface effects in the optical properties of silver nanoparticles,” *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, vol. 10, no. 1, pp. 115–118, 2000.
- [78] A. Hilger, M. Tenfelde, and U. Kreibig, “Silver nanoparticles deposited on dielectric surfaces,” *Applied Physics B : Lasers and Optics*, vol. 73, pp. 361–372, Sept. 2001.
- [79] U. Kreibig, G. Bour, A. Hilger, and M. Gartz, “Optical Properties of Cluster–Matter : Influences of Interfaces,” *physica status solidi (a)*, vol. 175, pp. 351–366, Sept. 1999.
- [80] U. Kreibig, M. Gartz, A. Hilger, and R. Neuendorf, “Interfaces in nanostructures : optical investigations on cluster-matter,” *Nanostructured Materials*, vol. 11, pp. 1335–1342, Nov. 1999.
- [81] A. Hilger, *Grenzflächen-Analyse durch Mie-Plasmon-Spektroskopie an Edelmetallclustern*. PhD thesis, RWTH Aachen, 2001.
- [82] J. Blanc, V. Bonacić-Koutecký, M. Broyer, J. Chevalere, P. Dugourd, J. Koutecký, C. Scheuch, J. P. Wolf, and L. Wöste, “Evolution of the electronic structure of lithium clusters between four and eight atoms,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 96, no. 3, p. 1793, 1992.
- [83] F. Conus, J. T. Lau, V. Rodrigues, and C. Félix, “High sensitivity absorption measurement of small metal clusters embedded in an argon matrix,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 77, no. 11, p. 113103, 2006.
- [84] A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. D. Fatti, F. Vallée, J. Lermé, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Maillard, M. P. Pileni, and M. Treguer, “Electron-Phonon Scattering in Metal Clusters,” *Physical Review Letters*, vol. 90, Apr. 2003.
- [85] T. Lünskens, P. Heister, M. Thämer, C. A. Walenta, A. Kartouzian, and U. Heiz, “Plasmons in supported size-selected silver nanoclusters,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 27, pp. 17541–17544, 2015.
- [86] P. Zijlstra and M. Orrit, “Single metal nanoparticles : optical detection, spectroscopy and applications,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 74, p. 106401, Oct. 2011.
- [87] C. Félix, C. Sieber, W. Harbich, J. Buttet, I. Rabin, W. Schulze, and G. Ertl, “Fluorescence and excitation spectra of Ag₄ in an argon matrix,” *Chemical Physics Letters*, vol. 313, pp. 105–109, Nov. 1999.
- [88] J. Zheng, P. R. Nicovich, and R. M. Dickson, “Highly Fluorescent Noble-Metal Quantum Dots,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 58, pp. 409–431, May 2007.
- [89] L. Genzel, T. P. Martin, and U. Kreibig, “Dielectric function and plasma resonances of small metal particles,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter and Quanta*, vol. 21, pp. 339–346, Dec. 1975.

- [90] P. E. Batson, "Surface Plasmon Coupling in Clusters of Small Spheres," *Physical Review Letters*, vol. 49, pp. 936–940, Sept. 1982.
- [91] F. J. García de Abajo, "Relativistic energy loss and induced photon emission in the interaction of a dielectric sphere with an external electron beam," *Physical Review B*, vol. 59, pp. 3095–3107, Jan. 1999.
- [92] F. Ouyang, P. E. Batson, and M. Isaacson, "Quantum size effects in the surface-plasmon excitation of small metallic particles by electron-energy-loss spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 46, no. 23, p. 15421, 1992.
- [93] M.-H. Schaffner, F. Patthey, and W.-D. Schneider, "Size-selected Ag_n and Cu_n clusters supported on $\text{MgO}(100)$ films," *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, vol. 9, no. 1, pp. 609–612, 1999.
- [94] M. Bosman, V. J. Keast, M. Watanabe, A. I. Maarroof, and M. B. Cortie, "Mapping surface plasmons at the nanometre scale with an electron beam," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 165505, Apr. 2007.
- [95] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, F. J. García de Abajo, M. Tencé, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, and C. Colliex, "Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle," *Nature Physics*, vol. 3, pp. 348–353, May 2007.
- [96] J. A. Scholl, A. L. Koh, and J. A. Dionne, "Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles," *Nature*, vol. 483, pp. 421–427, Mar. 2012.
- [97] S. Raza, N. Stenger, S. Kadkhodazadeh, S. V. Fischer, N. Kostesha, A.-P. Jauho, A. Burrows, M. Wubs, and N. A. Mortensen, "Blueshift of the surface plasmon resonance in silver nanoparticles studied with EELS," *Nanophotonics*, vol. 2, Jan. 2013.
- [98] H. Haberland, "Looking from both sides," *Nature*, vol. 494, pp. E1–E2, Feb. 2013.
- [99] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science*. New York : Springer, 2nd ed ed., 2008.
- [100] C. Cherqui, N. Thakkar, G. Li, J. P. Camden, and D. J. Masiello, "Characterizing Localized Surface Plasmons Using Electron Energy-Loss Spectroscopy," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 67, pp. 331–357, May 2016.
- [101] S. J. Randolph, J. D. Fowlkes, and P. D. Rack, "Focused, Nanoscale Electron-Beam-Induced Deposition and Etching," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 31, pp. 55–89, Sept. 2006.
- [102] W. A. Kraus and G. C. Schatz, "Plasmon resonance broadening in small metal particles," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, no. 12, p. 6130, 1983.
- [103] A. A. Lushnikov and A. J. Simonov, "Surface plasmons in small metal particles," *Zeitschrift für Physik*, vol. 270, pp. 17–24, Mar. 1974.

- [104] D. M. Wood and N. W. Ashcroft, “Quantum size effects in the optical properties of small metallic particles,” *Physical Review B*, vol. 25, pp. 6255–6274, May 1982.
- [105] W. Ekardt, “Work function of small metal particles : Self-consistent spherical jellium-background model,” *Physical Review B*, vol. 29, pp. 1558–1564, Feb. 1984.
- [106] R. Ruppin, “Optical properties of a metal sphere with a diffuse surface,” *Journal of the Optical Society of America*, vol. 66, p. 449, May 1976.
- [107] U. Kreibig and L. Genzel, “Optical absorption of small metallic particles,” *Surface Science*, vol. 156, pp. 678–700, June 1985.