

Propriétés optiques des surfaces

De l'effet Raman exalté de surface à la plasmonique

Optical surface properties: from surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) to plasmonics

Jean Aubard et Nordin Félidj

Les premières observations d'un spectre Raman exalté de surface ont été faites au milieu des années 70, par l'équipe de Fleischman, dans l'étude de la pyridine adsorbée à la surface d'une électrode d'argent soumise à des cycles d'oxydo-réduction. Quelques années plus tard, un phénomène analogue a été mis en évidence par l'équipe de Creighton dans des solutions de nanoparticules colloïdales d'argent et d'or agrégées. Il a fallu cependant attendre le début des années 90 pour qu'une approche théorique satisfaisante soit proposée. Ainsi, il est aujourd'hui établi que la DRES (diffusion Raman exaltée de surface) trouve principalement son origine dans un phénomène d'amplification des champs électromagnétiques incident et diffusé (mécanisme dit *électromagnétique*). Cette amplification est associée à l'excitation et l'entrée en résonance de modes électromagnétiques intitulés *résonances plasmon*, qui correspondent à des oscillations collectives des électrons de conduction. Ces résonances peuvent être localisées sur les particules ou se propager aux interfaces métal/diélectrique. Les résonances PSL (plasmons de surface localisés) entraînent l'apparition de bandes d'absorption et de diffusion très intenses qui « s'étalent » depuis l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge et dont la position dépend de la nature du métal constituant les particules, de leur taille et de leur forme, ainsi que de la constante diélectrique de leur environnement. Le champ électromagnétique au voisinage des particules peut être amplifié de plusieurs ordres de grandeur (jusqu'à 10^3 - 10^4 , on parle alors de « points chauds » localisés sur les nanoparticules) engendrant une exaltation du spectre de diffusion Raman (qui augmente localement comme la puissance 4^e du champ, c'est-à-dire jusqu'à 10^{14}) de molécules sondes adsorbées sur les particules, permettant d'envisager la détection de la molécule unique !

Depuis plusieurs années, notre groupe s'intéresse aux mécanismes et aux substrats à l'origine de la diffusion Raman exaltée de surface, ainsi qu'aux applications de cette méthode. La spectroscopie DRES peut en effet être appliquée dans des domaines aussi variés que l'analyse de films ultra-minces de revêtements organiques, la caractérisation de matériaux organiques de surface (polymères conducteurs) présents à l'état de traces, la détection de molécules biologiques greffées sur des substrats 2D, mais également l'optique guidée à l'échelle mésoscopique, en maîtrisant la propagation et le guidage des plasmons sur des structures bien contrôlées. À plus long terme, on peut envisager des applications dans le domaine de la plasmonique moléculaire, de la nanooptique et de la microélectronique (transport et stockage optique de l'information).

Pour envisager ces applications, il a été nécessaire de développer des substrats métalliques (or, argent, cuivre) présentant des aspérités de surface à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres, comme les électrodes « rugosifiées », les solutions de particules colloïdales agrégées ou les monocouches à haute densité de particules immobilisées sur des surfaces de verre fonctionnalisées. Cependant, la principale difficulté inhérente à l'utilisation de ces substrats provient de la maîtrise incomplète de leur état de surface, ce qui conduit souvent à des résultats non reproductibles d'une expérience à l'autre !

Les réseaux de nanoparticules obtenus par la technique de lithographie par faisceaux d'électrons sont à cet égard d'un grand intérêt dans le cadre des études de l'effet DRES. Ces réseaux sont en effet composés de nanoparticules identiques, dont la taille, la forme et la distance interparticule sont contrôlées, de telle sorte qu'il est possible d'ajuster très précisément la fréquence de leur résonance plasmon aux longueurs d'ondes d'émission des lasers usuels.

L'étude des mécanismes à l'origine de l'effet DRES a connu un regain d'intérêt grâce à l'utilisation de ces substrats organisés. Actuellement, quelques laboratoires dans le monde s'y consacrent. Citons l'équipe du professeur Van Duyne (États-Unis), précurseur dans les années 70, ou encore l'équipe de M. Khal (Suède), qui tentent de corréler les propriétés optiques de nanostructures métalliques au gain Raman générés par ces matériaux [1].

À l'aide de ces réseaux, on peut donc envisager d'étudier séparément l'influence des principaux paramètres sur l'effet DRES : la géométrie des nanoparticules (taille et forme), le rôle des interactions entre particules et de l'environnement (nature du substrat). Ainsi, ces réseaux lithographiques de nanoparticules nous ont permis de clarifier quelques aspects pratiques et théoriques des mécanismes à l'origine de l'effet DRES :

- estimation et optimisation du gain Raman en fonction de la longueur d'onde d'excitation,
- mise en évidence de la nature du substrat plan sur les gains Raman,
- estimation du gain électromagnétique, généré par un réseau de particules, par microscopie tunnel optique à balayage (PSTM ou « photon scanning tunneling microscopy ») et comparaison avec les gains déduits des spectres DRES,
- mise en évidence et analyse de la contribution des différentes résonances, dipolaires et multipolaires, à l'exaltation des spectres Raman.

Très récemment, nous avons développé un dispositif destiné à imager les plasmons de surface des réseaux de nanoparticules par diffusion Raman en champ lointain. À notre connaissance, seule l'équipe de S. Emory a mis au point cette technique d'imagerie, pour tenter d'observer quelles sont les particules actives en DRES, en fonction de la longueur d'onde [2]. Le montage que nous avons développé permet une cartographie Raman des plasmons de surface. Cette approche permet de déterminer, par exemple, si seul un très petit nombre de particules (les fameux « points chauds ») sont actives en diffusion Raman exaltée de surface. Dans ces conditions, l'imagerie Raman peut représenter une alternative intéressante par rapport aux techniques optiques en champ proche utilisées pour cartographier les plasmons de surface (figure 1). À moyen terme, ce dispositif pourrait servir à des applications tournées vers l'optique guidée à l'échelle mésoscopique (nano-optique), pour l'étude du stockage et du transport de l'information.

Last but not least, ces études nous ont ouvert un nouveau champ d'intérêt, celui de la *plasmonique moléculaire*. Le couplage entre phénomènes moléculaires et phénomènes plasmoniques a été récemment mis en évidence.

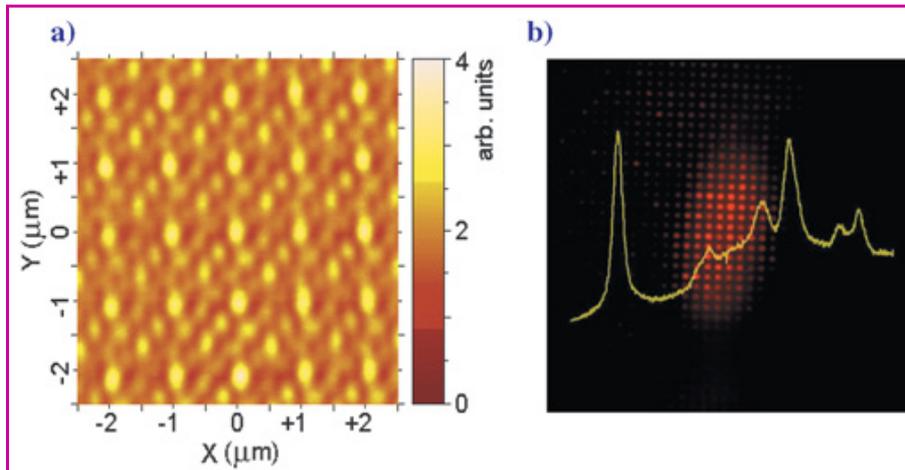


Figure 1 - a) Image PSTM (« photon scanning tunneling microscopy ») d'un réseau de particules d'or sur ITO (« indium tin oxide », oxyde d'indium dopé à l'étain) ; b) Image Raman, obtenue à partir du spectre de DRRES (diffusion Raman résonante exaltée de surface) du bleu de méthylène excité à 647 nm, du même réseau de nanoparticules oblongues (ellipsoïdes aplaties).

Le premier système hybride, proposé par l'équipe de W.L. Barnes, concerne la fabrication d'un système multicouche constitué d'un film mince d'un composé donneur, d'un film d'argent d'une centaine de nanomètres d'épaisseur et d'un film d'une molécule fluorescente (l'accepteur). Le donneur absorbe la lumière et la transmet à l'accepteur grâce à l'excitation des plasmons de surface du film d'argent [3-4]. L'énergie transmise pour exciter la fluorescence de l'accepteur est supérieure à 70 % (par rapport à l'énergie incidente) sur des distances 15 à 20 fois plus grandes que celles correspondant au maximum de fluorescence (typiquement une dizaine de nanomètres) dans un transfert de type FRET (« Förster resonance electron transfer »). D'autres systèmes hybrides consistent à moduler, voire éteindre la résonance plasmon, en jouant sur les propriétés physiques ou physico-chimiques de la molécule déposée sur le substrat métallique. Les travaux les plus aboutis dans ce domaine ont été effectués par le groupe de Z. Wang. Ces auteurs ont observé un déplacement de la résonance plasmon de particules d'argent d'une trentaine de nanomètres, en modifiant le dopage d'un semi-conducteur (WO_3) déposés sur les particules [5].

Dans notre laboratoire, des expériences menées en collaboration avec le groupe de nanoélectrochimie dans le domaine de la plasmonique moléculaire ont consisté à déposer un film de polymère conducteur (la polyaniline) sur un réseau de nanoparticules lithographiques, afin de moduler de façon continue la résonance plasmon, voire de l'éteindre de façon réversible, en jouant sur le potentiel appliqué au polymère. L'utilisation de ce système hybride ouvre la voie au développement de composants plasmoniques actifs, pour le transport, le stockage et le traitement de l'information à l'échelle submicronique.

Références

- [1] a) Zhang X., Yonzon C.R., Young M.A., Stuart D.A., Van Duyne R.P., *IEEE Proc. - Nanobiotechnol.*, **2005**, *152*, p. 195 ; b) Haynes C.L., McFarland A.D., Van Duyne R.P., *Anal. Chem.*, **2005**, *77*, p. 338A; c) Haynes C.L., McFarland A.D., Zhao L., Van Duyne R.P., Schatz G.C., Gunnarsson L., Prikulis J., Kasemo B., Käll M., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, p. 7337.
- [2] Nie S., Emory S., *Science*, **1997**, *275*, p. 1102.
- [3] Barnes W. *et al.*, *Science*, **2004**, *306*, p. 1002.
- [4] Barnes W. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, p. 2986.
- [5] Wang Z. *et al.*, *Advanced Materials*, **2003**, *15*, p. 1285.



J. Aubard

Jean Aubard est professeur, Nordin Félidj est maître de conférences à l'ITODYS (Université Paris 7)*

* ITODYS, Université Paris 7, 1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris.

Courriels : jean.aubard@univ-paris-diderot.fr, felidj@univ-paris-diderot.fr



N. Félidj

EDP Sciences vous rappelle que
tous les membres de la SFC,
 bénéficient de **30 % DE REMISE,**
 sur **TOUS LES LIVRES** du catalogue !
 Visitez notre site **www.edpsciences.org**
 L'éditeur partenaire des communautés scientifiques

