

Cartographie des modes plasmons de surface, à l'échelle nanométrique, sur des particules isolées par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons résolue spatialement

J. Nelayah^{a,*}, O. Stéphan^a, M. Kociak^a, F. J. Garcia de Abajo^b, M. Tencé^a, L. Henrard^c, L. Pastoriza-Santos^d, L.M Liz-Marzan^d et C. Colliex^a

^a Laboratoire de Physique des Solides (UMR CNRS 8502), Bâtiment 510, Université Paris-Sud, 91405, Orsay, France

^b Instituto de Optica, CSIC, Serrano 121, 28006, Madrid, Espagne

^c Laboratoire de Physique du Solide, FUNDP, 61 rue de Bruxelles, 5000 Namur, Belgique

^d Departamento de Química Física, Universidade de Vigo, 36310, Vigo, Spain

Résumé – Ce travail illustre des récents développements expérimentaux et méthodologiques introduits dans le domaine de la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons dans le contexte d'un microscope électronique en transmission à balayage. Nous démontrons la possibilité de sonder les résonances plasmons de surface dans le domaine spectral du visible et du proche infrarouge, à l'échelle de quelques nanomètres et de cartographier le champ électromagnétique associé

1. Introduction

Les nanoparticules métalliques (NP's) d'or et d'argent, possèdent des propriétés optiques remarquables. En particulier, sous illumination électromagnétique, leur spectre d'absorption est caractérisé par la présence d'excitations collectives des électrons de conduction, les résonances plasmons de surface (SPR's). Les caractéristiques de ces plasmons dépendent, entre autre, de la taille de la particule par rapport à la longueur d'onde de l'onde incidente, de sa morphologie et de son environnement diélectrique. Dans le domaine spectral s'étendant de l'ultraviolet à l'infrarouge (UV – IR), où elles suscitent des nombreux intérêts scientifiques et industriels, les SPR's ont été étudiées principalement par des techniques optiques telles que la microscopie optique de champ proche. Toutefois, aucune technique n'atteint une résolution spatiale supérieure à quelques dizaines de nanomètre. Dans cette contribution, nous présentons la première cartographie, à l'échelle nanométrique, des SPR's dans la gamme spectrale UV - proche IR par EELS, dans le contexte d'un microscope électronique en transmission à balayage, couplé à une deconvolution post-acquisition des spectres pour améliorer la résolution en énergie [1]. En particulier, nous illustrons cette avancée méthodologique à travers l'étude, à l'échelle nanométrique, de la réponse optique de nanoprismes triangulaire d'argent et des nanodécadères d'or isolés. Au delà de ce tour de force expérimental, ces résultats constituent une avancée conceptuelle. Nous démontrons que la quantité physique mesurée est analogue (dans certaines géométries de diffusion) de la densité locale d'états locale électromagnétiques, quantité mesurée en microscopie de champ proche.

2. Echantillon et procédure expérimentale

Les nanoprismes triangulaire d'argent et les nanodécadères ont été synthétisés comme décrit en [2] et [3] respectivement. La taille des prismes varie en 30 et 300 nm sur le côté et ont une épaisseur typique de 10 nm. Le nanodécadères d'or font 40 à 60 nm de côté.

Les spectres EELS ont été acquis sur un STEM VG HB501 à une tension d'accélération de 100 kV, équipé d'un canon à émission de champ froid et d'un système de détection maison. La résolution spatiale est fixée par la taille de sonde de 1 nm avec une résolution spectrale comprise avec 0,35 – 0,45 eV. Les spectres ont été acquis dans le mode chronospectre – image (chronoSPIM) où le faisceau électronique est balayé, avec un incrément spatial constant (1 – 4 nm) à la surface de l'échantillon (typiquement 32 × 32 pixels). En chaque point du balayage, 50 – 70 sont acquis spectres dans la gamme d'énergie d'intérêt (en dessous de 50 eV) avec un temps d'acquisition de 2 – 3 ms en parallèle avec le signal de fond noir. Les spectres, en chaque pixel, sont ensuite réalignés avant d'être sommés. Une technique deconvolution, basée sur l'algorithme Richardson – Lucy, a ensuite été utilisée pour augmenter la résolution en énergie et le rapport signal sur fond. Après deconvolution, des pics à des énergies aussi basses que 1 eV sont clairement détectés. Une routine maison implémenté avec le logiciel d'analyse de données, IGOR Pro 5, est ensuite utilisé pour analyser chaque chronoSPIM et cartographier les principales caractéristiques (énergie, largeur, amplitude, ...) des modes détectés dans le domaine d'énergie d'intérêt.

3. Résultats

Sur les nanoprismes d'argent, la présence de quatre résonance de surface a été mise en évidence. L'intensité relative des différentes résonances montre une variation conséquente d'une position à l'autre sur la particule.

* Auteur à contacter : nelayah@lps.u-psud.fr – Tel : +33 (0)1 69 15 53 42

Comme illustré sur une particule de 78 nm de côté et de 10 nm d'épaisseur, l'amplitude EELS de ces modes montre une distribution de symétrie trois caractéristique de la forme triangulaire de la particule (Figure 1). Par ailleurs, sur le domaine UV – NIR, une décroissance linéaire de l'énergie avec le rapport d'aspect (longueur des côté / épaisseur) a été mise en évidence.

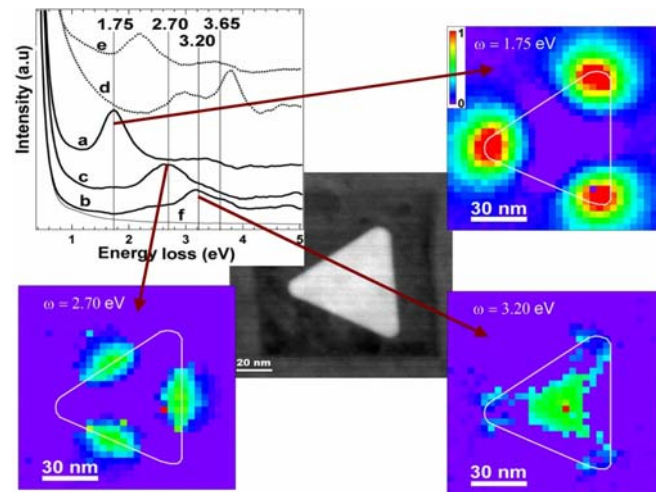


Figure 1. Distribution spatiale des trois premières résonances plasmons de surface, centrées à 1,75 , 2,70, et 3,20 eV respectivement, dans le spectre EELS d'un nanoprisme triangulaire d'argent de 78 nm de côté. Le contour de la particule, déduit de son image HAADF, est représenté par une ligne blanc. L'échelle en intensité est linéaire et exprimée en unité arbitraire.

Des expériences similaires on été menées sur des nanodécaèdres d'or (environ 50 nm de côté). Différentes résonances sont excitées en fonction de l'orientation relative de la particule par rapport à la direction incidente du faisceau électronique. Tous les modes détectés montrent une exaltation de leur intensité aux pointes.

4. Conclusion

Ces résultats illustrent l'amélioration significative apportée à l'imagerie des modes plasmons par la technique STEM – EELS, qui se positionne ainsi comme un outil puissant pour le développement de la nanophotonique.

5. Références

- [1] J. Nelayah et al., Nature Physics, (2007) doi:10.1038/nphys575
- [2] V. Bastys et al., Adv. Funct. Mater. **16**, (2006) 766.
- [3] A. Sánchez-Iglesias et al., Adv. Mater. **18** (2006) 2529.
- [4] A. Gloter et al., Ultramicroscopy **96** (2003) 385.
- [5] M. Kociak, O. Stephan, D. Taverna, J. Nelayah and C. Colliex, Proceedings of SPIE 5927 (2005) 592711.