

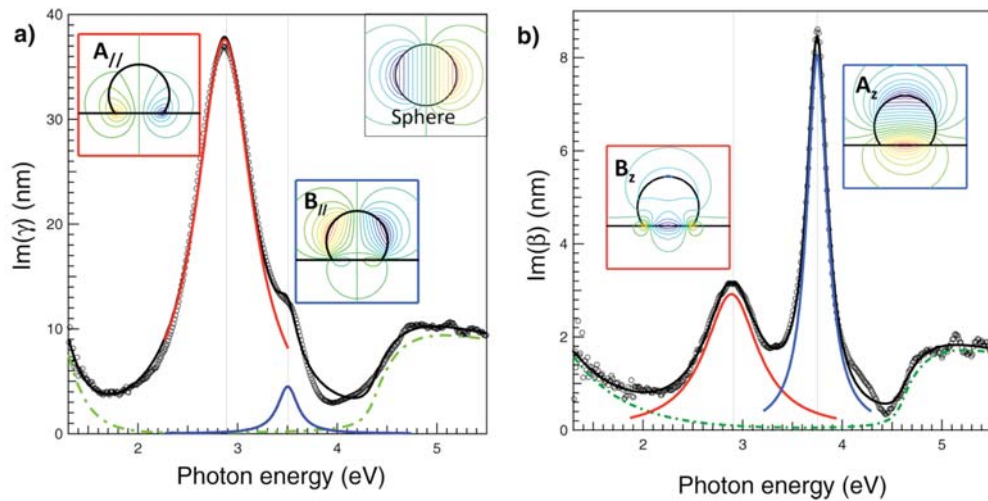
## Comment révéler les modes géométriques de résonances plasmon dans des nanoparticules ?

**La capacité de la lumière UV-visible à sonder des nanoobjets métalliques au travers d'excitations plasmon et ceci à des échelles de tailles bien inférieures à la longueur d'onde est un des moteurs du développement actuel de la nanoplasmonique. Un des enjeux est de caractériser finement les phénomènes de mouillage à l'échelle nanométrique au travers de ces résonances collectives. Des chercheurs de l'INSP, en collaboration avec le Norwegian University of Science and Technology, ont développé une méthodologie d'analyse permettant de remonter directement à la réponse diélectrique de particules déposées sur un substrat solide en termes d'oscillateurs amortis. Combinée à des modélisations diélectriques, son application à des nanoparticules métalliques supportées par des surfaces d'oxydes variés a permis de démontrer l'universalité des modes géométriques de polarisation des nanoobjets et de mieux en comprendre la nature.**

La réponse plasmonique de nanoparticules d'Ag, Au et Zn supportées par des substrats d'oxydes, soit à grande bande interdite ( $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ ) soit de type semi-conducteur ( $\text{ZnO}(0001)$ ,  $\text{TiO}_2(110)$ ), a été sondée par spectroscopie de réflectivité différentielle lors de l'évaporation du métal. La mise au point d'un montage expérimental spécifique permettant l'acquisition simultanée des signaux en polarisation s et p à des échelles de temps de la dizaine de millisecondes a permis une analyse des propriétés optiques intrinsèques des films minces de nanoobjets. Celles-ci sont définies par deux épaisseurs diélectriques ou susceptibilités d'interface dans les directions parallèle et perpendiculaire à la surface. L'idée est de les obtenir en inversant numériquement les équations donnant les coefficients de réflexion au moyen de la relation de Kramers-Kronig entre parties réelles et imaginaires des susceptibilités. L'avantage de l'approche est d'éliminer la contribution optique du substrat dans le signal différentiel et de démêler les comportements diélectriques suivant les deux directions de l'espace. La méthodologie a été testée sur des spectres simulés avant application à des cas expérimentaux et sa cohérence a été vérifiée a posteriori au travers de règles de somme.

Pour l'ensemble des systèmes étudiés expérimentalement, les différentes contributions plasmoniques sont ainsi mises en évidence en décomposant les susceptibilités d'interface en une somme finie d'oscillateurs harmoniques amortis (Figure 1). Des simulations diélectriques fondées sur des formes d'objets de type sphère ou sphéroïde tronqués permettent d'attribuer les différentes bandes expérimentales à des modes propres de polarisation de la charge. Ces modes de nature géométrique se retrouvent pour tous les métaux et substrats étudiés. Alors que le comportement volumique de type Drude pour l'Ag, l'Au et le Zn est très similaire, l'analyse a démontré l'importance cruciale du positionnement des transitions interbandes dans la structuration des spectres optiques et la visibilité des modes propres. L'argent et l'or, les deux métaux de la plasmonique, donnent lieu à des modes résonants caractéristiques d'un comportement d'électrons libres. De façon surprenante, les nanoparticules de zinc développent un mode de polarisation marqué sur électrons liés. L'évolution des paramètres des oscillateurs a permis d'analyser simplement la mise en équilibre des objets, le facteur de forme des particules, les effets de polydispers-

sité, d'amortissement d'interface et de distinguer les phases de croissance/coalescence. Au-delà de l'étude des modes plasmon, l'extraction des susceptibilités d'interface met en lumière, pour les substrats semi-conducteurs, des structures induites par le dépôt au niveau du gap. Celles-ci sont attribuées à des effets de courbure de bandes dus au transfert de charge entre le métal et l'oxyde.



**Figure 1**

*Epaisseur diélectrique (ou susceptibilité d'interface) parallèle (Fig. a) et perpendiculaire (Fig. b.) à la surface du substrat. Ces grandeurs sont extraites à partir des spectres expérimentaux de réflectivité différentielle pour un dépôt d'Ag sur alumine. En plus des transitions interbandes (traits verts), la décomposition en oscillateurs harmoniques (traits rouges et bleus) fait apparaître 4 modes principaux de polarisation dénotés A//, B//, Az, Bz pour des particules proches de la forme d'équilibre de sphère tronquée. Les tracés d'équipotentielles font apparaître les charges de polarisation qui se distinguent nettement de celles de la sphère dans le vide (encart Fig. a).*

La méthodologie proposée facilite la lecture de la réponse optique de nanoparticules supportées quel que soit le métal et le substrat. Une des perspectives est son emploi dans l'étude du mode de croissance, de la formation d'interface métal/semi-conducteur et d'adsorbats.

### Références

"Interfacial susceptibilities in nanoplasmonics via inversion of Fresnel coefficients"  
 R. Lazzari, I. Simonsen, J. Jupille  
*Plasmonics*, 9, 261 (2014)

"Model-free unraveling of supported nanoparticles plasmon resonance modes"  
 R. Lazzari, J. Jupille, R. Cavallotti, I. Simonsen  
*Phys. Chem. C*, 118, 7032 (2014)

### Contact

Rémi Lazzari : lazzari@insp.jussieu.fr