



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité : Physique & NanoPhysique

Présentée et soutenue par Khaldoun ABDUL KADER

Le 30 janvier 2014

Etude du phénomène de la transition de spin dans les couches
ultra-minces à l'aide des plasmons de surface

Ecole doctorale : Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche : Laboratoire de Chimie de Coordination

Directeurs de Thèse : Azzedine BOUSSEKSOU et Gábor MOLNÁR

Membres du jury :

M. Jean-François LETARD, Directeur de Recherche au CNRS, Bordeaux, Rapporteur

M. Jean-Christophe LACROIX, Professeur à l'Université de Paris VII, Paris, Rapporteur

M. Talal MALLAH, Professeur à l'Université de Paris-Sud XI, Paris, Examineur

M. Lionel CALMELS, Professeur à l'Université de Toulouse III, Toulouse, Examineur

M. Azzedine BOUSSEKSOU, Directeur de Recherche au CNRS, Toulouse, Directeur de thèse

M. Gábor MOLNÁR, Directeur de Recherche au CNRS, Toulouse, Co-Directeur de thèse

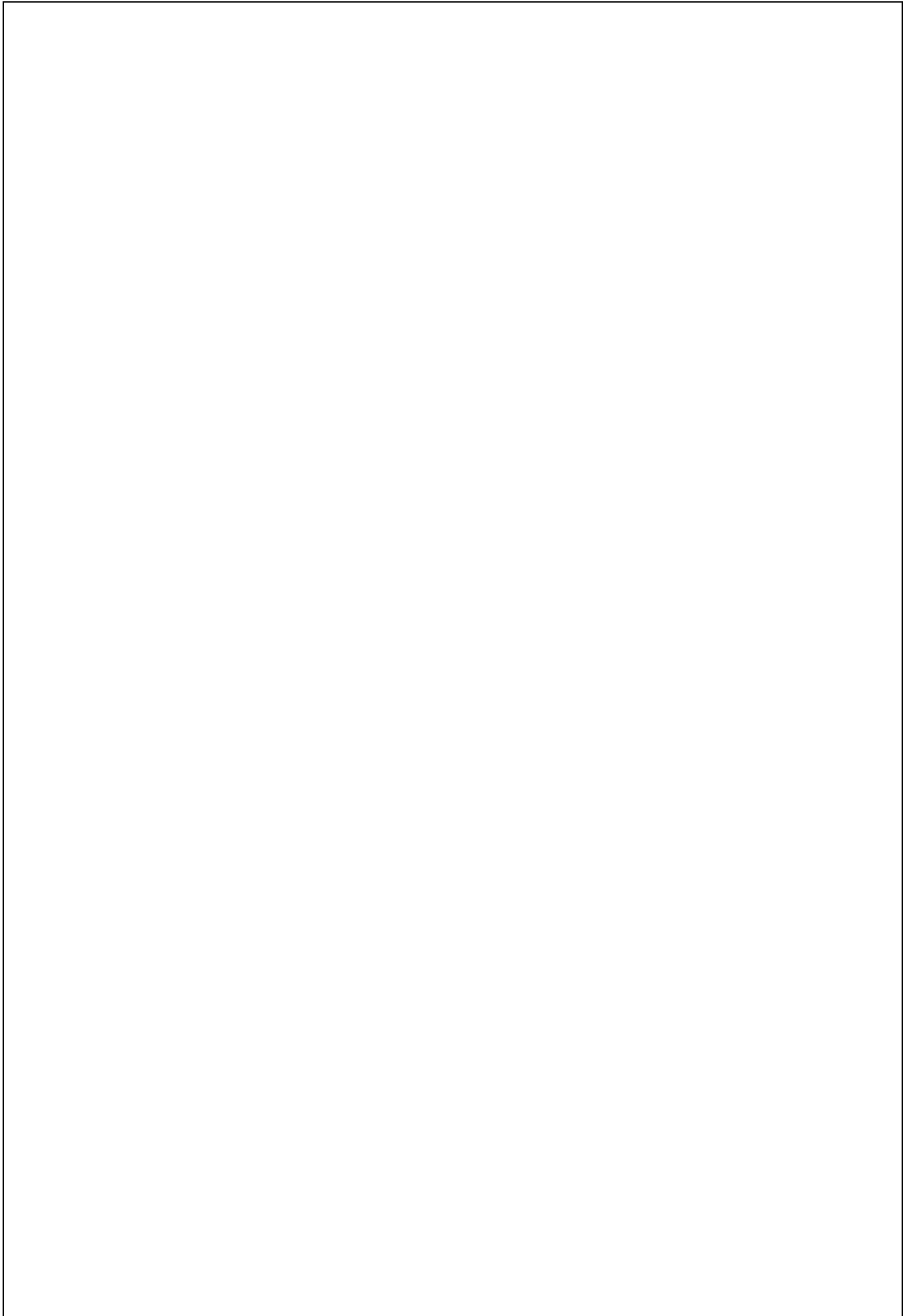


Table des Matières

THÈSE.....	1
EN VUE DE L'OBTENTION DU.....	1
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE.....	1
TABLE DES MATIERES	1
RESUME.....	5
INTRODUCTION GENERAL ET OBJECTIF DE LA THESE	6
CHAPITRE I.....	9
INTRODUCTION A LA TRANSITION DE SPIN ET A LA PLASMONIQUE	9
I.1 Introduction aux matériaux moléculaires à transition de spin	9
I.1.i Phénomène de transition de spin	9
a) Historique.....	9
b) La théorie du champ cristallin	10
c) Diagramme configurationnel de la molécule à transition de spin	12
d) Thermodynamique de la transition de spin.....	14
e) Méthodes classiques pour détecter la transition de spin	20
I.1.ii Différentes techniques pour détecter la transition de spin à l'échelle nanométrique	21
a) Sondes fluorescentes	21
b) La diffraction optique	22
I.1.iii Choix des matériaux à transition de spin et description de leur structure et de leurs propriétés	23
a) Les composés de la famille des triazoles	24
b) Les composés de la famille des clathrates d'Hofmann.....	25
I.2 Introduction à la plasmonique.....	28
I.2.i Propriétés optiques des métaux	29
a) Théorie électrodynamique classique des métaux.....	29
b) Le modèle de Drude – Sommerfeld.....	31
I.2.ii Résonances plasmoniques	35
a) Plasmons de volume (PV).....	35
b) Plasmons de surface délocalisés (SPP).....	35
c) Plasmons de surface localisés (LSP)	37
I.2.iii Quelques applications des plasmons de surface.....	38
a) Capteurs chimiques.....	38
b) Bio-médecine.....	38

c) Energie solaire	39
d) Technologies de l'information.....	39
e) Spectroscopie Raman.....	40
CHAPITRE II.....	41
ETUDE DE LA TRANSITION DE SPIN A L'AIDE DES PLASMONS DE SURFACE LOCALISES	41
II.1 Absorption et diffusion de la lumière par des nanoparticules d'or : considérations théoriques.....	41
a) Théorie de Mie.....	42
b) Théorie de Gans.....	47
c) Conclusion partielle	52
II.2 Fabrication des capteurs plasmoniques LSPR.....	53
a) Méthodes de fabrication des capteurs plasmoniques LSPR	53
b) Protocole d'élaboration des capteurs plasmoniques LSPR	56
c) Caractérisations topographiques des substrats LSPR	59
II.3 Caractérisation des propriétés optiques des capteurs LSPR	62
a) Montage de la spectroscopie d'extinction à température variable.....	62
b) Influence de la polarisation de la lumière sur la résonance plasmonique.....	65
c) Influence de la géométrie des nanostructures sur la résonance plasmonique.....	67
d) Sensibilité des capteurs LSPR	68
e) Effet de la température sur la résonance plasmonique.....	70
II.4 Etude de la transition de spin des couches minces du composé 1	71
a) Caractérisation AFM des couches minces	71
b) Influence de l'épaisseur du dépôt sur la résonance plasmonique.....	73
c) Etude de la transition de spin thermo-induite	74
d) Commutation de l'état de spin par effet photo-thermique.....	78
II.5 Etude de la transition de spin des couches minces du composé 2	82
a) Elaboration des couches minces du composé 2 par la méthode couche-par-couche....	82
b) Influence de l'épaisseur du dépôt sur la résonance plasmonique.....	84
c) Etude de la transition de spin thermo-induite	86
II.6 Spectroscopie Raman.....	90
a) Quelques notions théoriques et montage expérimental	91
b) Spectres Raman non-exaltés	94
c) Spectres Raman exaltés (SERS)	96
II.7 Conclusions et perspectives	99
CHAPITRE III	101
ETUDE DE LA TRANSITION DE SPIN A L'AIDE DES PLASMONS DE SURFACE DELOCALISES	101
III.1 Plasmons de surface délocalisés : considérations théoriques.....	101

a) Interface métal-diélectrique	102
b) Courbe de dispersion et couplage plasmon – polariton	106
c) Techniques de couplage	107
d) Modélisation des courbes de réflectivités par les équations de Fresnel	109
e) Simulation de l'effet de la température sur l'angle de résonance plasmonique	113
III.2 Dispositif expérimental de SPR à température variable.....	116
a) Montage expérimentale SPR.....	116
b) Etude thermo-induite du système prisme/titane/or sans dépôt	123
c) Etude thermo-induite du système prisme/titane/or/PMMA	124
III.3 Etude de la transition de spin des couches minces du composé 1	125
a) Caractérisation AFM de la couche mince	125
b) Influence de l'épaisseur du dépôt sur l'angle de résonance plasmonique	126
c) Etude de la transition de spin thermo-induite	128
d) Etude de la transition de spin thermo-induite du composé {Fe(hptrz) ₃ }(triflate) ₂	135
III.4 Etude de la transition de spin des couches minces du composé 2	136
a) Etude de la croissance des couches minces par SPR	136
b) Effets d'adsorption des molécules invitées sur la résonance plasmonique	140
c) Etude de la transition de spin thermo-induite	142
III.5 Conclusions.....	143
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	145
BIBLIOGRAPHIE	148
ANNEXES.....	155
Annexe 1 : Liste des publications	155
Annexe 2 : Fonctions Riccati – Bessel.....	156
Annexe 3 : Photo et schéma du dispositif LSPR avec les différents réseaux de nanobâtonnets d'or.....	157
Annexe 4 : Programme Octave pour l'ajustement des spectres d'extinction LSPR.....	158
Annexe 5 : Programme Octave de traitement des images SPR et de simulation des spectres SPP	160
Annexe 6 : Etude SPR des dépôts du composé 2 à différentes longueurs d'onde.....	163

Résumé : Etude du phénomène de la transition de spin dans les couches ultra-minces à l'aide des plasmons de surface

Depuis de nombreuses années, l'idée qu'une molécule ou un ensemble de molécules puissent servir comme élément actif dans un dispositif électronique ou photonique stimule de plus en plus l'activité scientifique des chercheurs à l'échelle mondiale. Certains complexes de métaux de transition présentent un phénomène de bistabilité moléculaire, ce sont les matériaux à transition de spin (TS). Le changement de l'état de spin s'accompagne d'une modification des propriétés physiques de la molécule telles que les propriétés magnétiques, optiques, électriques et mécaniques. Cependant, la détection de la transition de spin dans ces matériaux pose de grandes difficultés à l'échelle nanométrique (couches minces, nanoparticules, ...), en raison de la faible quantité de matière sondée d'une part, et d'autre part, par la résolution spatiale limitée des techniques utilisées. Pour palier ces difficultés, de nouvelles méthodes sont développées dans le cadre de cette thèse pour étudier ces matériaux à l'échelle nanométrique. Elles sont basées sur le phénomène de résonances des plasmons de surface localisés et des plasmons de surface délocalisés. Ces dispositifs plasmoniques, couches minces ou nano-objets d'or, nous ont permis de suivre la variation du changement d'indice de réfraction optique qui accompagne la TS. Ainsi, dans ce travail de thèse, nous avons pu, pour la première fois, détecter expérimentalement le phénomène de transition de spin dans des couches très minces (jusqu'à 7 nm) de différents matériaux mettant en évidence une variation de l'indice de réfraction de l'ordre de 10^{-1} - 10^{-2} . De plus, nous avons montré que ces nano-objets hybrides métalliques/moléculaires peuvent être utilisés comme "dispositifs plasmoniques actifs" en modulant le signal plasmonique par un effet photo-thermique.

Abstract : Investigation of the spin crossover phenomenon in ultra-thin layers by surface plasmons

Recently, nano-objects and thin films displaying molecular spin crossover phenomenon have attracted much attention for their possible application as an active element in electronic or photonic devices. The change of the spin state is accompanied by a change in various physical properties of this molecule such as magnetic, optical, electrical and mechanical properties. However, the detection of the spin crossover in these materials at the nanoscale (thin films, nanoparticles, ...) makes for great difficulties, due to the small amount of the probed material, as well as due to the limited spatial resolution of the usual detection methods. To overcome these problems new methods have been developed in this thesis to study these materials at the nanoscale. Our approach is based on the resonance phenomena of localised surface plasmons and surface plasmon polaritons. These techniques use thin noble metal layers or patterned nanorod arrays, which allowed us to detect the refractive index change accompanying the spin crossover. In this thesis work, for the first time, we have been able to detect the spin crossover phenomenon in nanometric layers (down to 7 nm) for different materials, highlighting a refractive index variation of 10^{-1} - 10^{-2} . In addition, we have shown that the molecular spin state switching can be very efficiently triggered by a photo-thermal effect (plasmonic heating), which - in turn - allows for an active tuning of the plasmon resonance.

Introduction général et objectif de la thèse

Depuis de nombreuses années, l'idée qu'une molécule ou un ensemble de molécules (matériau moléculaire) puissent servir comme élément actif dans un dispositif électronique ou photonique stimule de plus en plus l'activité scientifique des chercheurs à l'échelle mondiale. Parmi les molécules étudiées dans ce but, certains complexes de métaux de transition présentent un phénomène de bistabilité moléculaire, ce sont les matériaux à transition de spin (TS). (1) Ces matériaux à TS peuvent basculer de façon réversible et contrôlable, d'un état de spin à un autre, sous l'action de contraintes externes telles que la température, l'irradiation lumineuse, une pression ou un champ magnétique. Le changement de l'état de spin s'accompagne d'une modification des propriétés physiques de la molécule telles que les propriétés magnétiques, optiques, électriques et mécaniques.

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié des matériaux à TS qui ont des propriétés de bistabilité avec hystérésis proche de la température ambiante. La présence d'hystérésis permet d'entrevoir de nombreuses applications dans des dispositifs d'affichages, de stockage d'information, des capteurs, et en photonique. Pour intégrer ces matériaux à TS dans ces applications, beaucoup de travaux ont été effectués pour élaborer des couches minces et des nanostructures à TS. (2) Cependant, à l'échelle nanométrique, ces matériaux peuvent présenter des propriétés physiques qui s'éloignent de celles du composé massif (macroscopique). En particulier, l'hystérésis qui accompagne la TS est modifiée lors de la réduction de taille du matériau : nous observons un décalage de la température d'équilibre ou/et une modification de la largeur de la boucle d'hystérésis.

La détection de la transition de spin de ces matériaux à l'échelle nanométrique (couches minces, nanoparticules, ...) pose de nouveaux défis, en raison, d'une part, de la faible quantité de matière sondée, et d'autre part, de la résolution spatiale limitée des techniques habituellement utilisées telles que la spectroscopie Mössbauer, les spectroscopies vibrationnelles et électroniques, et les mesures magnétiques. De toute évidence, de nouvelles méthodes doivent être développées pour répondre à ces attentes, d'où le **premier objectif** de cette thèse : explorer les outils de la nanophotonique qui permettent de mesurer la variation du changement d'indice de réfraction optique qui accompagne la TS. En effet, la nanophotonique offre un choix vaste d'outils, telles que les guides d'onde, les réseaux de diffraction, les capteurs plasmoniques, etc. Dans cette thèse, nous avons choisi d'utiliser les méthodes de

détection plasmoniques. Pourquoi ces méthodes ? Car elles ont une très grande sensibilité à la variation de l'indice de réfraction à l'échelle nanométrique. Lors de cette thèse, deux techniques plasmoniques ont été utilisées : les plasmons de surface localisés (LSP de l'anglais Localized Surface Plasmon) et les plasmons de surface délocalisés (SPP de l'anglais Surface Plasmon Polariton). La propriété qui nous intéresse, et qui a été négligée presque totalement dans la littérature, est la variation considérable de la partie réelle de l'indice de réfraction entre l'état haut spin (HS) et bas spin (BS) : $\Delta n = n_{HS} - n_{BS}$. Ce changement est lié essentiellement au changement de volume qui accompagne toujours la TS ; typiquement 1 - 10 % conduisant à une variation d'indice de réfraction de 10^{-1} - 10^{-2} .

Le **deuxième objectif** de cette thèse, complémentaire du premier, vise à utiliser la variation de l'indice de réfraction de ces matériaux bistables pour moduler un signal plasmonique. Autrement dit, au lieu d'utiliser des plasmons de surface pour détecter la TS, nous allons utiliser le phénomène de la TS pour moduler les propriétés plasmoniques. Nous parlons alors d'un « dispositif plasmonique actif ». Ce type d'élément actif est actuellement très recherché car la capacité de contrôler les propriétés plasmoniques par différents stimuli externes est une condition préalable pour de nombreuses applications, telles que la commutation et la modulation des signaux dans les circuits plasmoniques ou dans les capteurs plasmoniques. (3; 4)

Suivant ces objectifs, ce manuscrit comporte trois chapitres :

Le premier chapitre est une **introduction** au phénomène de la **transition de spin** et à la **plasmonique**. Ce chapitre est divisé en deux sous-chapitres. Dans le premier sous-chapitre (I.1), nous introduisons les notions de bases et une description générale du phénomène de transition de spin. Ensuite, nous présenterons les diverses stratégies récemment développées par notre équipe pour détecter la transition de spin à l'échelle nanométrique. Enfin, nous présenterons la structure et les propriétés des matériaux bistables utilisés dans cette thèse. Dans le deuxième sous-chapitre (I.2), nous présenterons les bases théoriques concernant la réponse optique d'un métal. Ensuite, nous présenterons un bref état de l'art concernant les plasmons de surface. Enfin, nous décrirons quelques unes des nombreuses applications technologiques mettant en œuvre des plasmons de surface dans divers domaines.

Le deuxième chapitre de cette thèse est consacré à l'étude de la transition de spin des matériaux bistables à l'aide des **plasmons de surface localisés**. Ce chapitre est divisé en six

sous-chapitres. Dans le premier sous-chapitre (*II.1*), nous utiliserons les théories de Mie et de Gans pour calculer les sections efficaces d'absorption, de diffusion, et d'extinction de la lumière par des nanoparticules de différentes tailles, formes, et structures et estimer l'effet de la TS sur ces propriétés. Dans le deuxième sous-chapitre (*II.2*), nous présenterons le protocole de fabrication et la caractérisation de nos capteurs plasmoniques LSP. Dans le troisième sous-chapitre (*II.3*), nous présenterons le montage expérimental de spectroscopie d'extinction que nous avons utilisé pour étudier les propriétés de ces capteurs plasmoniques. Les deux sous-chapitres suivants (*II.4 et II.5*) seront consacrés à l'étude de la transition de spin thermo-induite par cette nouvelle technique dans des couches minces et des nano-objets de deux composés bistables : le premier composé est de la famille des triazoles $\{\text{Fe}(\text{hptrz})_3\}(\text{OTs})_2$ (*composé 1*), et le second est de la famille des clathrates de Hofmann $\{\text{Fe}(\text{bpac})\}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (*composé 2*). Ensuite, nous présenterons un effet photo-thermique original sur les capteurs plasmoniques du *composé 1* mettant en évidence une vraie synergie entre la TS et la résonance plasmonique dans ces dispositifs. Enfin, le sixième sous-chapitre (*II.6*) sera consacré à l'étude par spectromètre Raman des deux composés en utilisant l'effet d'exaltation des plasmons de surface sur la diffusion Raman (effet SERS).

Le troisième chapitre de cette thèse est consacré à l'étude de la transition de spin des matériaux bistables à l'aide des **plasmons de surface délocalisés**. Nous présenterons tout d'abord (*III.1*) les aspects théoriques et le principe d'excitation des plasmons de surface délocalisés, et ensuite nous réalisons quelques simulations en se basant sur les équations de Fresnel et nous calculons l'effet de la TS sur les spectres SPR. Dans le deuxième sous-chapitre (*III.2*), nous présenterons un montage expérimental original que nous avons développé pour la spectroscopie SPP. Enfin, des résultats obtenus sur des couches minces de différents composés (Fe – triazoles et clathrates de Hofmann) à transition de spin seront présentés et nous discuterons également l'effet de réduction de taille sur ces dispositifs.

Ce manuscrit se terminera par une conclusion générale qui reprendra les principaux résultats obtenus, puis des perspectives de recherches seront proposées dans la continuité de ce travail.

Chapitre I

Introduction à la transition de spin et à la plasmonique

Dans ce chapitre, nous proposons une introduction au phénomène de la transition de spin et à la plasmonique. Le chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, nous introduisons les notions de bases et une description générale du phénomène de la transition de spin. Ensuite, nous présentons les expériences réalisées, dans notre équipe, pour détecter la TS à l'échelle nanométrique. Enfin, nous rappelons les propriétés des matériaux à TS que nous avons utilisé dans cette thèse. Dans la deuxième partie, nous abordons les notions élémentaires sur les propriétés optiques des métaux. Ensuite, nous présentons les principes fondamentaux de la plasmonique. Enfin, nous décrivons quelques unes des nombreuses applications technologiques mettant en œuvre des plasmons de surface dans divers domaines.

I.1 Introduction aux matériaux moléculaires à transition de spin

Ce premier sous-chapitre est divisé en trois parties. La première partie (I.1.i) a pour objectif d'expliquer l'origine du phénomène de la transition de spin et en particulier le rôle essentiel de la force du champ de ligands, de l'entropie vibrationnelle et des interactions élastiques. Ensuite, nous présentons les principales méthodes conventionnelles utilisées pour l'étude des matériaux à TS. La deuxième partie (I.1.ii) a pour objectif de présenter les différentes techniques émergentes utilisées pour étudier la transition de spin à l'échelle nanométrique. Enfin, nous présenterons dans la dernière partie (I.1.iii) des matériaux à TS que nous avons étudié dans cette thèse.

I.1.i Phénomène de transition de spin

a) Historique

La transition de spin a été observée, pour la première fois en 1931, par Cambi et *al.* dans une solution de dithiocarbamates de Fe^{III} . (5; 6) Par la suite, en 1963, Madeja et König entreprirent une étude systématique de l'effet de la variation des groupements anioniques X^- dans les systèmes type $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{X})_2]$ et finirent par mettre en évidence une dépendance du

comportement magnétique en fonction de la température. (7) Parallèlement, en 1964, Baker et Bobonich mirent en évidence la première transition de spin d'un complexe de Fe^{II} à l'état solide avec le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. (8) Cette même année, Ewald et al. (9) introduirent la notion de « spin crossover » (transition de spin), dans le cadre de la théorie du champ de ligands, pour un changement d'état de spin se produisant dans certains complexes de métaux de transition. Conventuellement, la notion de « transition de spin » est utilisée pour décrire les transitions de spin du premier ordre, tandis que la notion de « conversion de spin » est utilisée pour décrire des comportements plus graduels. Cependant, le premier est souvent utilisé (de façon quelque peu abusive) pour tout type de changement d'état de spin. Ce phénomène a fait l'objet de nombreuses publications scientifiques, il a été observé sur différents cations métalliques de configurations électroniques $3d^4 - 3d^7$ qui sont complexés par des ligands formant une symétrie octaédrique, tels que les ions Fe^{III} ($3d^5$), (10) Co^{II} ($3d^7$), (11) Co^{III} ($3d^6$), (12) Mn^{II} ($3d^5$), (12) Mn^{III} ($3d^4$), (12) Cr^{II} ($3d^4$) (12) et surtout l'ion Fe^{II} ($3d^6$) qui présente le plus grand nombre d'études. (13; 14; 15) Dans cette thèse, les études se focaliseront uniquement sur des complexes du cation Fe^{II} .

b) La théorie du champ cristallin

La théorie du champ cristallin est un modèle électrostatique pour décrire la distribution électronique dans les couches de valence d ou f de l'ion métallique pour divers symétries environnantes. (16) Dans ce modèle sont considérés d'une part les interactions entre l'ion métallique et les ligands comme purement électrostatiques, d'autre part les ligands comme des charges ponctuelles déterminant la symétrie du champ électrostatique extérieur qui agit sur l'ion métallique, puis la configuration électronique de l'ion métallique est pris en compte explicitement. Ce modèle est relativement simple et permet une approche qualitative et une première explication au phénomène de transition de spin. Dans ce cadre, il a été montré que certains métaux de la première série de transition, de configuration électronique $3d^n$ ($4 < n < 7$), peuvent exister dans deux états électroniques fondamentaux selon la force du champ cristallin : l'état HS (Haut Spin) et l'état BS (Bas Spin). L'effet d'un champ octaédrique provoque l'éclatement des niveaux d'énergie des orbitales d (dégénérés dans le cas de l'ion libre) en deux niveaux d'énergie : un premier niveau t_{2g} comportant trois orbitales non liantes et triplement dégénérés (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) et un second e_g^* composé de deux orbitales anti-liantes et doublement dégénérés (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) comme le montre la *figure 1.1*. Ces deux niveaux sont séparés par un éclatement de $\Delta = 10 Dq$, qui caractérise la force du champ de ligands. Cet

éclatement dépend de la nature de l'ion, des ligands qui l'entourent, et de la distance métal-ligand (R).

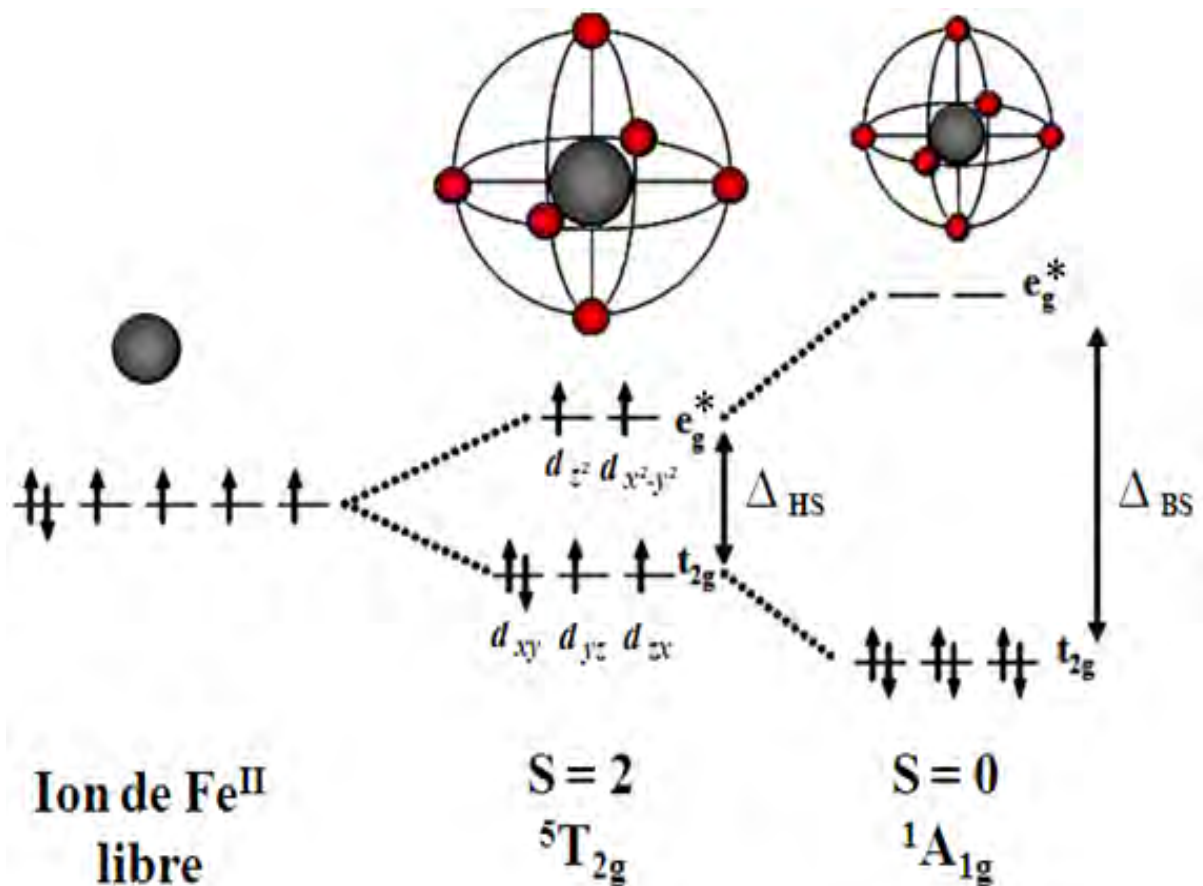


Figure I.1 : Levée de dégénérescence et configuration électronique des deux états HS et BS dans le cas d'un complexe octaédrique du Fe^{II} .

Pour des systèmes comptant plus d'un électron d, la répulsion électron-électron (énergie d'appariement Π) doit être aussi considérée en même temps que la force du champ de ligand.

Dans le cas du Fe^{II} de configuration électronique d^6 , deux cas limites sont envisageables en fonction de la force du champ de ligands (Figure I.1), conduisant aux états fondamentaux 1A_1 et 5T_2 comme le montre le diagramme de Tanabe-Sugano (Figure I.2). (16; 17)

- Quand $\Pi > 10 Dq$ (champ cristallin faible) : les électrons d se répartissent sur les deux niveaux t_{2g} et e_g^* en respectant la règle de Hund du maximum de spins parallèles. Le spin total est $S = 2$ et la configuration électronique énergétiquement la plus favorable est celle de l'état HS paramagnétique ${}^5T_2 (t_{2g})^4 (e_g^*)^2$.

- Quand $\Delta < 10 Dq$ (champ cristallin fort) : les électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} de plus basse énergie, en violant la règle de Hund. Le spin total est $S = 0$ et le complexe est dans l'état BS diamagnétique $^1A_1 (t_{2g})^6$. Notons que le spin peut être différent de zéro dans le cas des autres états d'oxydation du Fer.

Le diagramme de Tanabe-Sugano de la *figure I.2* montre l'ensemble des termes spectroscopiques correspondant aux niveaux fondamentaux et excités d'un ion d^6 dans un environnement octaédrique en fonction de la force du champ de ligand Δ . Pour des complexes avec un champ de ligand proche de la valeur critique (Δ_{critique}), une perturbation extérieure peut provoquer le changement du paramètre Δ et induire un changement d'état de spin.

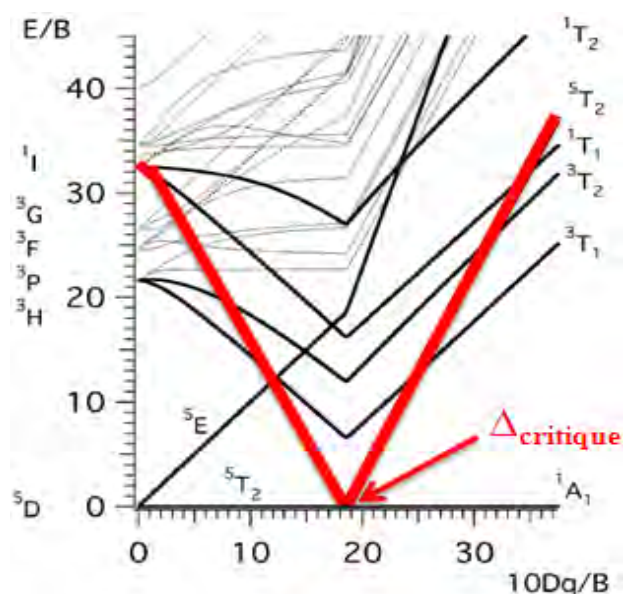


Figure I.2 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion métallique d^6 dans un champ de ligand octaédrique. (16; 17)

c) Diagramme configurationnel de la molécule à transition de spin

La présence de deux configurations nucléaires différentes pour l'état HS et l'état BS implique une différence importante dans les propriétés vibrationnelles des molécules. Dans une approche classique de l'approximation d'un mode de vibration harmonique unique, nous pouvons représenter les deux états moléculaires par deux puits de potentiel dans un diagramme configurationnel comme le montre la *figure I.3*. (13)

Les liaisons de coordination métal-ligand des complexes Fe^{II} HS sont substantiellement plus faibles et leur longueur plus grande que pour les complexes Fe^{II} BS (1,9 – 2,0 Å dans l'état BS et 2,1 – 2,2 Å dans l'état HS, soit un changement d'environ 10%).

La question suivante est de savoir, comment évolue la force du champ de ligand lorsqu'un complexe passe de l'état HS à l'état BS ?

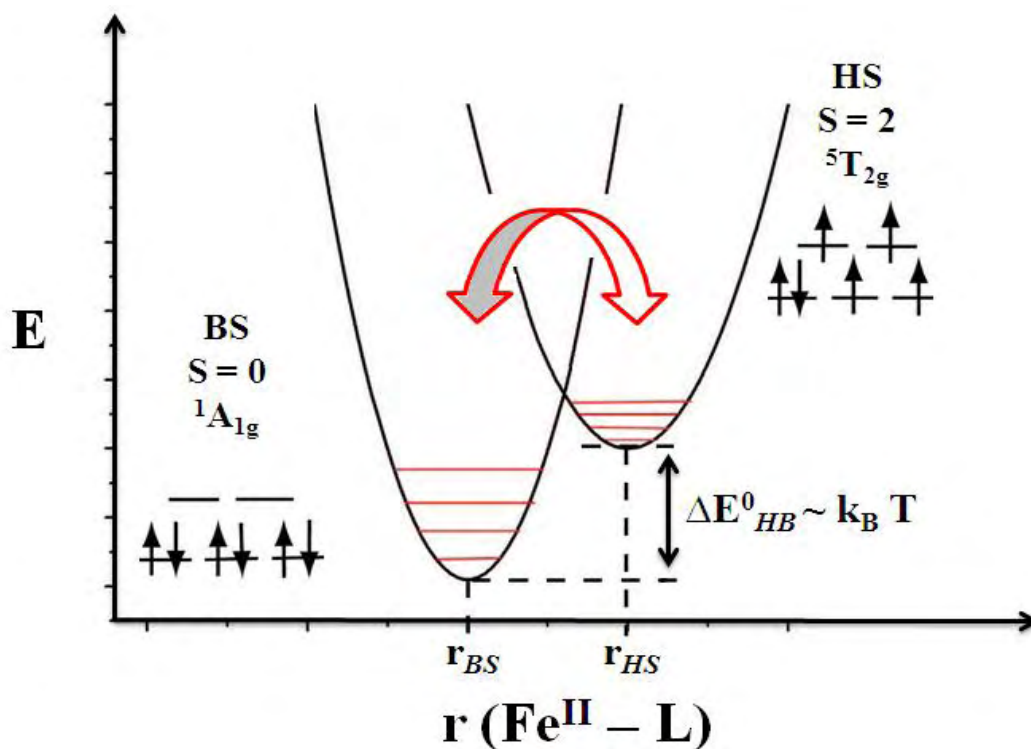


Figure I.3 : Représentation schématique du diagramme configurationnel des deux états moléculaires BS et HS pour des complexes de Fe^{II} en fonction de la distance métal-ligand.

Le rapport des forces de champ de ligand entre les deux états de spin est donné par l'équation :

$$\frac{10 Dq^{BS}}{10 Dq^{HS}} = \left(\frac{r_{HS}}{r_{BS}}\right)^n \quad (I.1)$$

où r_{HS} et r_{BS} sont respectivement les distances métal-ligand moyennes dans les états HS et BS et $n = 5 - 6$. En considérant les valeurs moyennes $r_{BS} = 2,0 \text{ \AA}$ et $r_{HS} = 2,2 \text{ \AA}$ et $n = 6$, ce rapport est estimé à $\sim 1,77$. (16)

En se basant sur le diagramme de la *figure I.2* et la *figure I.3*, du fait que $10 Dq$ dépend de la longueur de liaison métal-ligand et comme Π varie peu avec la température, la différence d'énergie $\Delta E^0_{HB} = E^0_{HS} - E^0_{BS}$ peut être estimée en fonction de $10 Dq^{HS}$ ou $10 Dq^{BS}$ comme le montre la *figure I.4* :

- Pour $10 Dq^{HS} < 10000 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E_{HB}^0 < 0 \text{ cm}^{-1}$, l'état fondamental HS est thermodynamiquement stable à toute température.
- Pour $10 Dq^{BS} > 23000 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E_{HB}^0 > 2000 \text{ cm}^{-1}$, l'état fondamental BS reste stable pour des très hautes températures.
- L'intervalle $10 Dq^{HS} = 11000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$ et $10 Dq^{BS} = 19000 - 22000 \text{ cm}^{-1}$, où $\Delta E_{HB}^0 = 0 - 2000 \text{ cm}^{-1}$, correspond à l'intervalle de champ de ligand pour lequel le phénomène de transition de spin thermo-induite peut avoir lieu. (16)

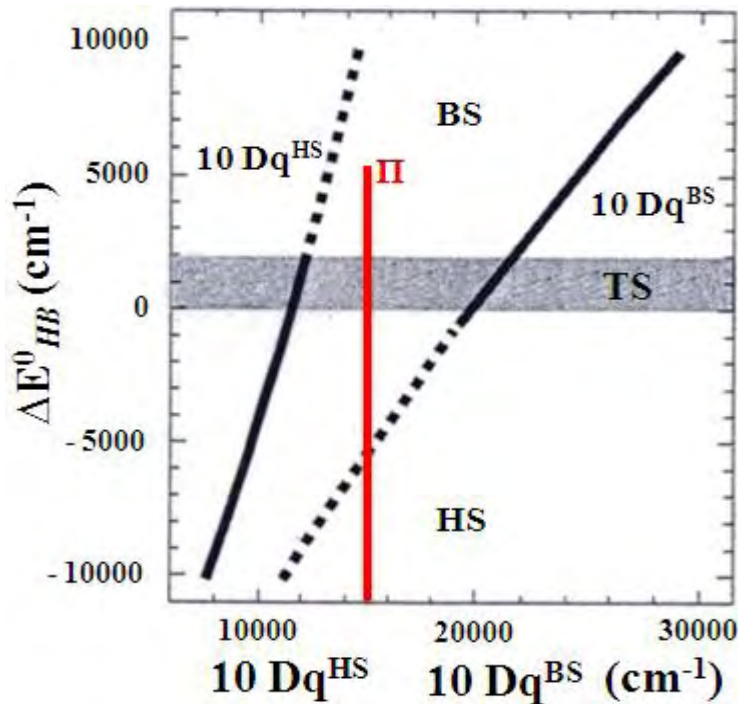


Figure I.4 : Zones de stabilité des états HS et BS en fonction de la force du champ de ligand. (16)

Pour conclure, la condition pour que la transition de spin thermique se produise est que la différence d'énergie entre les états BS et HS soit de l'ordre des énergies thermiquement accessibles $\Delta E_{HB}^0 \sim k_B T$, ce qui se produit uniquement pour des valeurs de champs de ligands bien spécifiques.

d) Thermodynamique de la transition de spin

Au fil des années, il a été montré que différentes perturbations extérieures telles la pression, (18; 19; 20) le champ magnétique, (21) l'action de la lumière, (22) et la température (la plus étudiée) pouvaient induire une transition de spin. Dans ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à modifier l'état de spin des matériaux à TS par un effet thermo-induit.

- **Systèmes sans interactions intermoléculaires**

Une approche thermodynamique va mettre en relief certains facteurs dominants dans le mécanisme de la TS thermique. Un système thermodynamique, en contact avec un bain parfait isotherme et isobare qui atteint son état d'équilibre, est caractérisé par son énergie libre de Gibbs G (ou enthalpie libre) :

$$G = F + PV = H - TS = U + PV - TS \quad (I.2)$$

avec F étant l'énergie libre de Helmholtz, H l'enthalpie, S l'entropie, U l'énergie interne, T la température, P la pression et V le volume du système.

Les expressions des variations de l'enthalpie, de l'entropie et de l'énergie libre de Gibbs entre les états HS et BS sont :

$$\Delta H = H_{HS} - H_{BS} \quad (I.3)$$

$$\Delta S = S_{HS} - S_{BS} \quad (I.4)$$

$$\Delta G = G_{HS} - G_{BS} \quad (I.5)$$

Se déduit alors :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (I.6)$$

Lorsque les proportions de molécules dans les états HS et BS sont égales, la température d'équilibre $T_{1/2}$ définie par $\Delta G = 0$ s'écrit :

$$T_{1/2} = \Delta H / \Delta S \quad (I.7)$$

ΔH et ΔS doivent être de même signe puisque $T_{1/2}$, donnée en Kelvin (K), est toujours positive.

La variation d'entropie peut être estimée en prenant en compte les contributions électroniques, vibrationnelles, configurationnelles, rotationnelles et translationnelles. Ces deux dernières pouvant être exclues si nous considérons le complexe à l'état solide. De plus, en absence de désordre d'orientation, le terme configurationnel est aussi exclu. L'entropie est composée alors en deux contributions, une électronique (ΔS_{el}) et l'autre vibrationnelle (ΔS_{vib}) :

$$\Delta S = \Delta S_{el} + \Delta S_{vib} + \cancel{\Delta S_{rot}} + \cancel{\Delta S_{transl}} + \cancel{\Delta S_{conf}} \quad (I.8)$$

ΔS_{el} est elle-même la somme de contributions dues à des changements d'état de spin et de moment orbitalaire :

$$\Delta S_{el} = \Delta S_{el}^{spin} + \Delta S_{el}^{orb} \quad (I.9)$$

où

$$\Delta S_{el}^{spin} = R \ln (2S_{HS} + 1 / 2S_{BS} + 1) \quad (I.10)$$

$$\Delta S_{el}^{orb} = R \ln (2L_{HS} + 1 / 2L_{BS} + 1) \quad (I.11)$$

Dans le cas de complexe du Fe^{II} , une transition de l'état BS (1A_1) vers l'état HS (5T_2), implique $\Delta S_{el}^{spin} = R \ln 5 = 13,38 J mol^{-1} K^{-1}$ et $\Delta S_{el}^{orb} = R \ln 3 = 9,13 J mol^{-1} K^{-1}$.

En symétrie octaédrique parfaite, ΔS_{el}^{spin} et ΔS_{el}^{orb} doivent être prises en compte, mais dans la réalité, la symétrie autour de l'ion métallique Fe^{II} est plus basse, la dégénérescence d'origine orbitalaire est levée et ΔS_{el}^{orb} peut être négligée et nous avons la relation suivante :

$$\Delta S_{el} \approx \Delta S_{el}^{spin} \quad (I.12)$$

Expérimentalement, des mesures calorimétriques ont été effectuées sur des complexes d'ion Fe^{II} (*Figure I.5*) et les valeurs de ΔS pour des changements d'état de spin complètes se situent entre 40 et 90 $J mol^{-1} K^{-1}$. (23) Ces valeurs expérimentales sont très supérieures aux 13,38 $J mol^{-1} K^{-1}$ correspondant à la variation de l'entropie d'origine électronique. La contribution restante vient alors des variations des fréquences de vibrations moléculaires. Ainsi, la différence de la valeur totale de l'entropie obtenue expérimentalement et l'entropie d'origine électronique déterminent la contribution vibrationnelle dont le rôle est prépondérant. (24) Étant donné que ΔS_{el} et ΔS_{vib} sont toujours positives, ΔS peut être considérée comme la force motrice de la transition de spin, le terme $T\Delta S$ modulant la différence d'énergie libre entre G_{HS} et G_{BS} . Les paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS associés à la transition de spin sont obtenus directement à partir des mesures calorimétriques pour lesquelles une anomalie de capacité calorifique à pression constant (C_p) est observée autour de $T_{1/2}$ (*Figure I.5*).

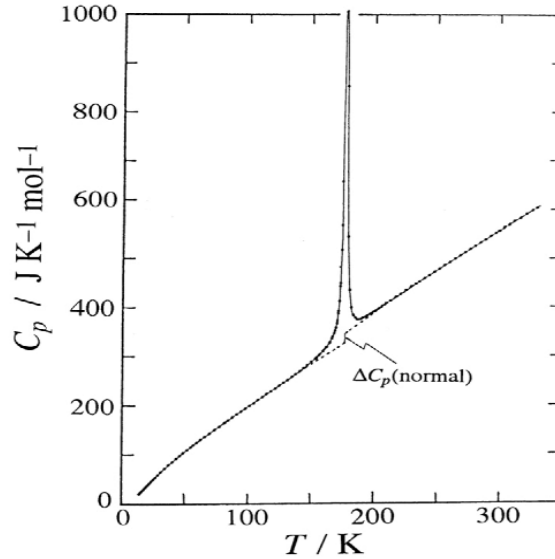


Figure 1.5 : Capacité calorifique à pression constante pour le complexe $[Fe^{II}(phen)_2(NCS)_2]$. (24)

- **Systèmes avec interactions moléculaires**

Lorsque les molécules se trouvent à l'état solide, les interactions intermoléculaires jouent un rôle important dans les caractéristiques de la transition de spin. L'une des approches thermodynamiques les plus connues tenant compte des interactions intermoléculaires est le modèle thermodynamique de Slichter et Drickamer. (20) L'équation de l'enthalpie libre de Gibbs est définie par l'équation :

$$G(T, P, \gamma) = \gamma_{HS} G_{HS} + (1 - \gamma_{HS}) G_{BS} + \Gamma \gamma_{HS}(1 - \gamma_{HS}) - T S_{mél} \quad (I.13)$$

où

$$S_{mél} = R [\gamma_{HS} \ln(\gamma_{HS}) + (1 - \gamma_{HS}) \ln(1 - \gamma_{HS})] \quad (I.14)$$

avec γ_{HS} le nombre moyen de molécules dans l'état haut spin (appelée aussi fraction haut spin), $S_{mél}$ représente l'entropie de mélange entre des molécules à l'état HS et BS dans un mélange idéal, et Γ représente les interactions intermoléculaires.

À l'équilibre thermodynamique, la condition $\Delta G(T, P, \gamma) = 0$, permet d'exprimer directement T en fonction de γ_{HS} et nous obtenons l'équation suivante :

$$T(\gamma_{HS}) = \{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma_{HS})\} / \{R \ln[(1 - \gamma_{HS}) / \gamma_{HS}] + \Delta S\} \quad (I.15)$$

La figure 1.6 présente la variation de T en fonction de la fraction molaire γ_{HS} en considérant trois valeurs pour la coopérativité ; $\Gamma = 104 \text{ cm}^{-1}$ ($< 2 R T_{1/2}$), $\Gamma = 208,5 \text{ cm}^{-1}$ ($= 2 R T_{1/2}$) et Γ

$= 300 \text{ cm}^{-1}$ ($> 2 R T_{1/2}$). L'importance de ces interactions sur le comportement physique du matériau peut être quantifiée à partir du rapport $\Gamma / 2 R T_{1/2}$. (25)

Comme le montre la *figure I.6*, le changement d'état de spin peut se produire selon différentes formes qui traduisent la présence d'une forte coopérativité ou non.

Les TS graduelles correspondent à des systèmes dont les centres actifs sont en interaction très faible (*Figure I.6 (a)*). Chaque site métallique subit alors le phénomène de TS indépendamment de ses sites voisins. Par contre, une TS abrupte est le signe d'un système beaucoup plus coopératif possédant des interactions très fortes (*Figure I.6 (b)*), d'origine élastique qui est donc directement lié au changement de volume des molécules lors de la TS. (26; 27; 28; 29) Chaque site métallique est fortement lié aux autres sites et subit l'influence du changement d'état de spin de ces derniers. En phase liquide, le changement d'état de spin est toujours très graduel et s'effectue selon une statistique de Boltzmann. En phase solide, une TS graduelle peut être encore modélisable par un peuplement de type Gibbs-Boltzmann.

D'un point de vue structural, le solide doit pouvoir s'adapter aux variations des longueurs de liaisons métal-ligand au cours de la TS pour que les molécules ou les sites métalliques puissent coexister au sein du même réseau cristallin. (30) Diverses observations structurales montrent que les TS abruptes sont accompagnées par des variations discontinues des paramètres de maille cristallographique. (31) Par contre, les TS graduelles sont accompagnées par des variations continues des paramètres de maille dans le même réseau cristallographique. (31)

Certaines TS peuvent présenter un cycle d'hystérésis (*Figure I.6 (c)*), de largeur $\Delta T_{1/2}$ variable selon les composés avec :

$$\Delta T_{1/2} = T_{1/2}^{\uparrow} - T_{1/2}^{\downarrow} \quad (I.16)$$

où $T_{1/2}^{\uparrow}$ et $T_{1/2}^{\downarrow}$ sont respectivement les températures de transition dans les modes de chauffage (BS \rightarrow HS) et de refroidissement (HS \rightarrow BS) à $\gamma_{\text{HS}} = 1/2$. Le cycle d'hystérésis thermique confère au matériau un intérêt considérable en vue d'application technologique comme des dispositifs d'affichage ou de stockage de l'information.

Notons aussi que des matériaux bistables peuvent avoir des TS incomplètes, le plus souvent dans la région des basses températures. Dans certains cas, ce comportement peut être

interprété en termes de cinétique de transition. À basse température, les cinétiques de transition allant de l'état HS vers l'état BS, seraient suffisamment lentes pour autoriser un phénomène de « freezing », c'est-à-dire de blocage de l'état HS par un effet de trempe. Dans ce cas, cette transition incomplète peut devenir complète par l'application d'une pression. (32)

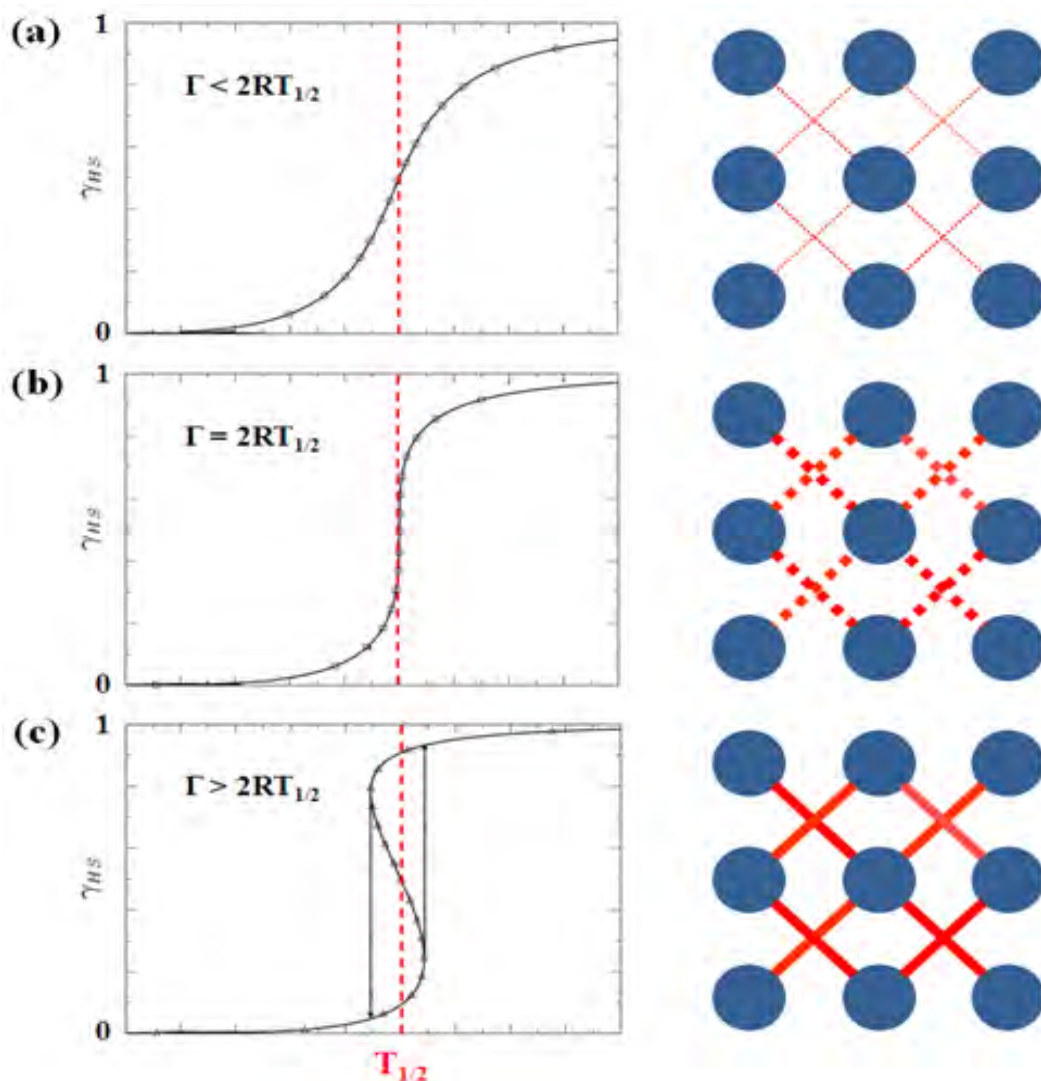


Figure 1.6 : Variation de la fraction molaire γ_{HS} en fonction de la température pour différentes valeurs de Γ : (a) $\Gamma < 2 R T_{1/2}$: TS graduelle (système peu coopératif), (b) $\Gamma = 2 R T_{1/2}$: TS abrupte (système coopératif), (c) $\Gamma > 2 R T_{1/2}$: TS abrupte avec cycle d'hystérésis (système très coopératif). Ces courbes ont été tracées avec les valeurs $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ selon l'équation 1.15. (25)

Enfin, quelques TS peuvent se produire en deux étapes. Elles sont caractérisées par deux températures de transition et un plateau plus ou moins étendu selon les composés. L'origine de ce phénomène n'est pas identique suivant les composés. D'une part, ce phénomène peut être lié à la présence de deux sites cristallographiques non équivalents dans la maille principale. (33) D'autre part, ce phénomène peut exister pour des systèmes bi ou

polynucléaires, pour lesquels l'environnement des ions métalliques est identique, mais le changement d'état de spin d'un ion métallique freine celui de ses proches voisins. (34)

e) Méthodes classiques pour détecter la transition de spin

Les complexes à TS subissent des variations drastiques au niveau de leur structure cristallographique, mais aussi au niveau des propriétés électroniques, vibrationnelles, magnétiques et optiques. La détection de la TS peut être mise en œuvre d'une manière simple en mesurant la fraction molaire de l'état HS (γ_{HS}) ou l'état BS (γ_{BS}), en fonction des différents paramètres extérieurs contrôlables (T, P, B, ...). Le suivi de la TS peut être réalisé par plusieurs techniques :

1. La mesure de la **susceptibilité magnétique** (χ_M) en fonction de la température est sans doute la plus utilisée pour des raisons historiques dans le but de caractériser les complexes à TS. (23; 15) Cependant, le plus souvent nous présentons $\chi_M T$ en fonction de T. En effet, pour un paramagnétique $\chi_M T$ est une constante à toute température (loi de Curie). Cette représentation permet donc pour un composé à TS de mieux localiser la température de transition. Le produit $\chi_M T$ pour un matériau à TS est déterminé par la dépendance en température des contributions χ_{HS} et χ_{BS} , selon l'équation :

$$\chi_M(T) = \gamma_{HS}(T) \chi_{HS} + (1 - \gamma_{HS}(T)) \chi_{BS} \quad (I.17)$$

Connaissant les susceptibilités des états HS et BS purs, γ_{HS} (ou γ_{BS}) peut être donc facilement déterminée et représentée en fonction de T pour obtenir la courbe de la TS.

2. La **spectrométrie Mössbauer** (15; 23; 35) est une méthode standard pour la caractérisation des composés à TS, en particulier dans le cas du ^{57}Fe , basée sur l'absorption nucléaire résonante des photons γ . Le déplacement isomérique δ et l'éclatement quadripolaire ΔE_Q sont les paramètres qui caractérisent les deux états HS et BS. Les fractions γ_{HS} et γ_{BS} sont obtenues à partir de la fraction résonante (\approx air sous la courbe) des spectres Mössbauer des états HS et BS.

3. Les mesures de **spectroscopiques vibrationnelles** sont également utilisées pour caractériser les complexes à TS : il s'agit de la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge. (36; 37; 38; 39) Chaque état de spin peut être caractérisé car les fréquences de vibrations métal-ligand sont de plus hautes énergies dans l'état BS que dans l'état HS, étant donné l'élongation des liaisons Fe-ligand lors de la transition BS \rightarrow HS.

4. Les mesures cristallographiques sur des monocristaux ou sur poudre, telles que la diffraction des rayons X permettent d'obtenir une structure cristallographique distincte suivant l'état de spin. En particulier, l'élongation des distances métal-ligand et donc l'augmentation de volume (1 à 15 %) dans l'état HS et les distorsions angulaires sont très caractéristiques. (31; 40)

5. Les mesures de réflectivité ou d'absorption optique sont basées sur les changements de propriétés optiques des matériaux lors de la TS. (16; 41) En effet, pour de nombreux systèmes, les bandes d'absorption sont dues aux transitions entre les états électroniques des centres métalliques. Pour des raisons évidentes, différentes bandes apparaissent dans les états électroniques HS et BS. Ainsi, l'état HS du cation métallique de Fe^{II} est généralement peu coloré par rapport à celui de l'état BS. Cependant, ces changements peuvent être occultés, même par l'œil, par l'absorption des ligands ou par des bandes de transfert de charge.

I.1.ii Différentes techniques pour détecter la transition de spin à l'échelle nanométrique

Dans cette thèse, nous nous orientons vers l'utilisation de nouvelles techniques de détection optiques et en particulier vers des techniques qui permettent de mesurer la variation de la permittivité diélectrique (changement de l'indice optique) des matériaux à transition de spin dans des couches minces (< 100 nm). Ces techniques de détection sont les spectroscopies des plasmons de surface localisés (LSPR, chapitre II) et des plasmons de surface délocalisés (SPP, chapitre III). En effet, les méthodes citées précédemment deviennent très limitées pour étudier ces matériaux à l'échelle nanométrique, en raison de la faible quantité de matière sondée et d'autre part de leur résolution spatiale limitée. A cause de ces problèmes, de nouvelles approches expérimentales ont été développées. Chaque méthode a ses propres avantages et limitations, et des développements sont encore nécessaires. Les deux paragraphes suivants décrivent deux techniques de détection à l'échelle nanométrique développées dans notre équipe :

a) Sondes fluorescentes

Dans le cadre du travail de thèse de Carlos Quintero (2012), (42) l'utilisation d'une sonde fluorescente s'est avéré une méthode très sensible pour détecter avec un fort contraste les propriétés d'un nano-objet unique. Le principe consiste à associer un composé à TS avec un agent fluorescent approprié de telle sorte que la longueur d'onde de l'excitation et/ou la longueur d'onde d'émission du fluorophore se superpose avec la longueur d'onde

d'absorption du complexe dans un de ces deux états de spin. Par exemple, le luminophore acridine orange a été utilisé comme dopant avec le complexe $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ comme le montre la *figure I.7 (a)*. La *figure I.7 (b)*, présente la variation thermique de l'intensité de fluorescence mesurée à une longueur d'onde de 550 nm pour un nano-objet isolé. Cette variation d'intensité a permis de suivre l'état de spin du nano-objet, l'intensité de luminescence étant plus importante dans l'état HS.

Cette technique nous permet de suivre en parallèle sur de nombreux objets isolés les propriétés de transition de spin par un microscope optique via une simple mesure de fluorescence.

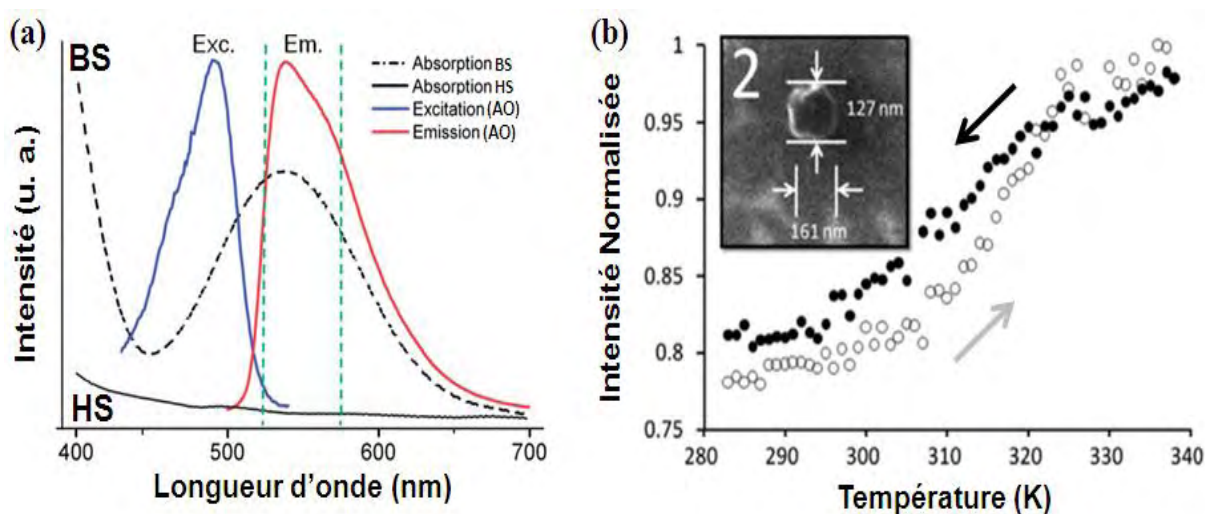


Figure I.7 : (a) Spectres d'excitation et d'émission de l'acridine orange (AO) et spectres d'absorption du composé $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ dans les états HS et BS. (b) Variation thermique normalisée de la luminescence à 550 nm d'un nano-objet du composé $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ dopé à l'acridine orange. L'image MEB insérée montre la géométrie du nano-objet étudié. (42)

b) La diffraction optique

Une deuxième technique, utilisée dans notre équipe, pour détecter la TS à l'échelle nanométrique, est la diffraction optique. Ce travail a été effectué dans le cadre de la thèse d'Amal Akou (2012). (43) Cette technique consiste à mesurer la variation de l'efficacité de diffraction d'un réseau de motifs de matériaux bistables lors de la transition de spin. Ces mesures nous permettent via le changement de l'indice de réfraction du matériau de suivre son changement d'état de spin. A titre d'exemple, l'intensité de la lumière diffractée par un réseau de lignes du composé $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ à TS, a été suivi en fonction de la température (*figure I.8*).

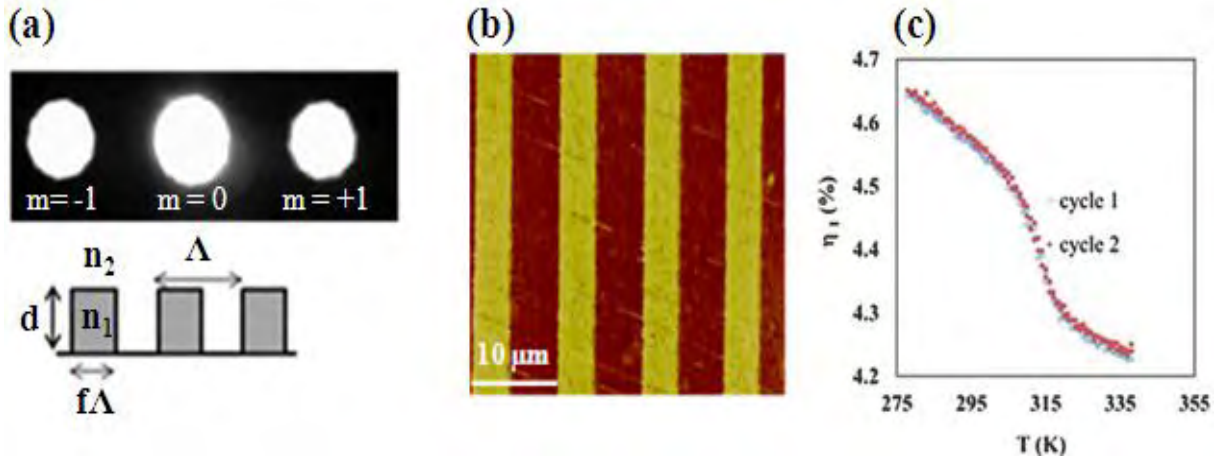


Figure 1.8 : (a) Taches de diffraction aux différents ordres ($m = 0$ et ± 1) issues d'un réseau de lignes du composé $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ (période $\Lambda = 10 \mu\text{m}$, taux de remplissage $f = 0,5$ et épaisseur $d = 150 \text{ nm}$) et schéma du réseau. (b) Image AFM du réseau. (c) Variation thermique de l'efficacité de diffraction ($\lambda = 700 \text{ nm}$, $m = 1$) de ce réseau lors de deux cycles thermiques successifs. (43)

L'allure des courbes correspond à la superposition de l'effet de la TS (hystérésis) et de la dilatation thermique du matériau (variation linéaire). La partie réelle de l'indice de réfraction a pu être calculée dans les deux états de spin, à partir des résultats de la *figure 1.8 (c)*, où l'efficacité diffracté de ces réseaux est reliée à leur indice optique par l'équation suivante :

$$\eta_{m \neq 0} = \left(\frac{\sin(m \pi f) \sin(\pi \Delta n d / \lambda)}{m \pi / 2} \right)^2 \quad (I.18)$$

Le calcul nous donne $n = 1,553$ pour l'état BS et $n = 1,542$ pour l'état HS, soit une variation de $\Delta n_{BH} \approx 10^{-2}$. Cette variation importante de l'indice de réfraction laisse entrevoir des applications dans le domaine de la nano-photonique qui seront abordées dans la section I.2.

I.1.iii Choix des matériaux à transition de spin et description de leur structure et de leurs propriétés

Les matériaux à transition de spin peuvent être moléculaires (mono, bi ou poly-nucléaires) ou ils peuvent former des réseaux de coordination monodimensionnels (chaines), bidimensionnels (feuilles) ou tridimensionnels. En particulier, récemment plusieurs travaux se sont orientés vers la synthèse de réseaux de coordinations, afin d'obtenir des systèmes plus coopératifs. Actuellement, deux grandes familles de réseaux de coordination (aussi appelés polymères de coordination) à transition de spin sont au centre de l'intérêt des chercheurs : les composés de la « famille des triazoles » (44; 45; 46; 47) (composés monodimensionnels) et les composés de la « famille des clathrates d'Hofmann » (composés bi- ou tridimensionnels). (48)

a) Les composés de la famille des triazoles

La « famille des triazoles » est l'une des familles de composés les plus étudiées dans la littérature dans le domaine de la TS. Le premier composé unidimensionnel (1D) à transition de spin de cette famille, $\{\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\}(\text{BF}_4)$ où Htrz : 1,2,4-triazole et trz^- : l'ion triazolate, a été rapporté par Haasnot en 1977. (49) Ces matériaux sont constitués de chaînes linéaires au sein desquelles l'ion métallique Fe^{II} est lié par trois ligands pontant chaque voisin comme le montre la *figure 1.9 (a)*.

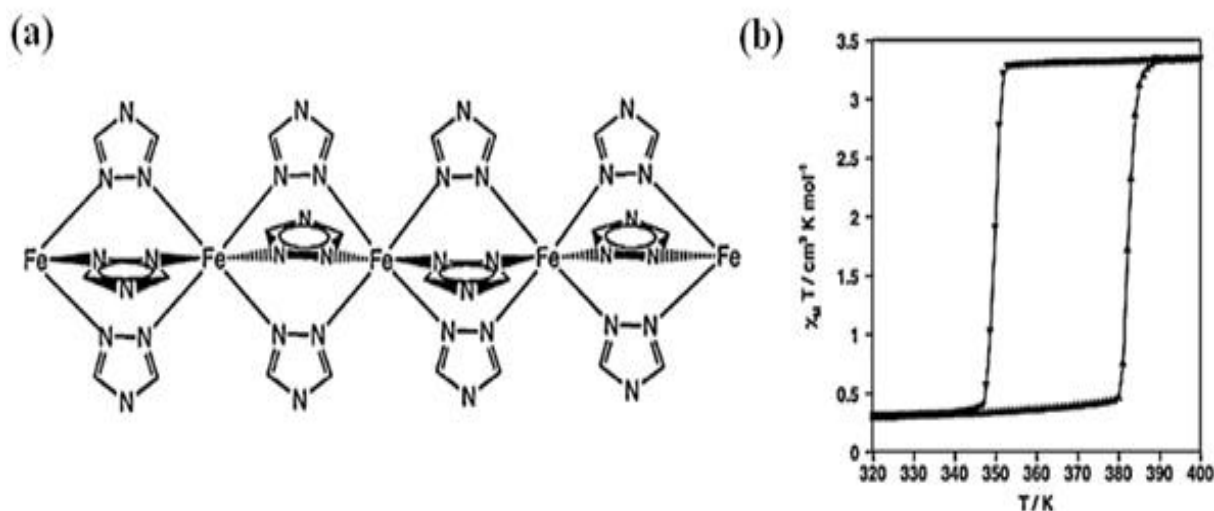


Figure 1.9 : (a) Structure du composé $\{\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\}(\text{BF}_4)$. (b) Mesure de la susceptibilité magnétique de ce composé. (49)

Les systèmes de cette famille présentent souvent des transitions de spin abruptes avec possibilité de très large hystérésis (*Figure 1.9 (b)*). Cette coopérativité élevée peut s'expliquer par les courtes distances métalliques Fer-Fer et par la rigidité des ligands triazole.

Dans notre groupe, nous nous sommes intéressés à cette famille de composés $\{\text{Fe}(\text{Rtrz})_3\}(\text{X})_2$ où R est un substituant du ligand triazole et X est un anion : tosylate, triflate, etc. Notamment, des nanoparticules (50; 51), des films minces (43; 52; 53) et des nanostructures (42) de ces matériaux ont été obtenus dans le cadre de la thèse d'Illia Gural'skyi (2012).

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés en particulier au composé $\{\text{Fe}(\text{hptrz})_3\}(\text{OTs})_2$ où hptrz : 4-heptyl-1,2,4-triazole et OTs l'anion tosylate (*Figure 1.10 (a)*). Les mesures magnétiques, de ce composé à l'état massif (*Figure 1.10 (b)*), montrent que ce complexe présente une transition de spin avec des températures de transition $T_{1/2}^{\downarrow} = 304 \text{ K}$ et $T_{1/2}^{\uparrow} = 326 \text{ K}$ pour la forme hydratée et $T_{1/2}^{\downarrow} = 300 \text{ K}$ et $T_{1/2}^{\uparrow} = 311 \text{ K}$ pour la forme

déshydratée. Nous observons clairement un changement de couleur en passant de l'état BS (violet) à l'état HS (transparent) comme le montrent les figures I.10 (c) et (d).

Dans la suite de ce manuscrit, ce matériau à transition de spin $\{\text{Fe}(\text{hptrz})_3\}(\text{OTs})_2$ sera nommé *composé I*.

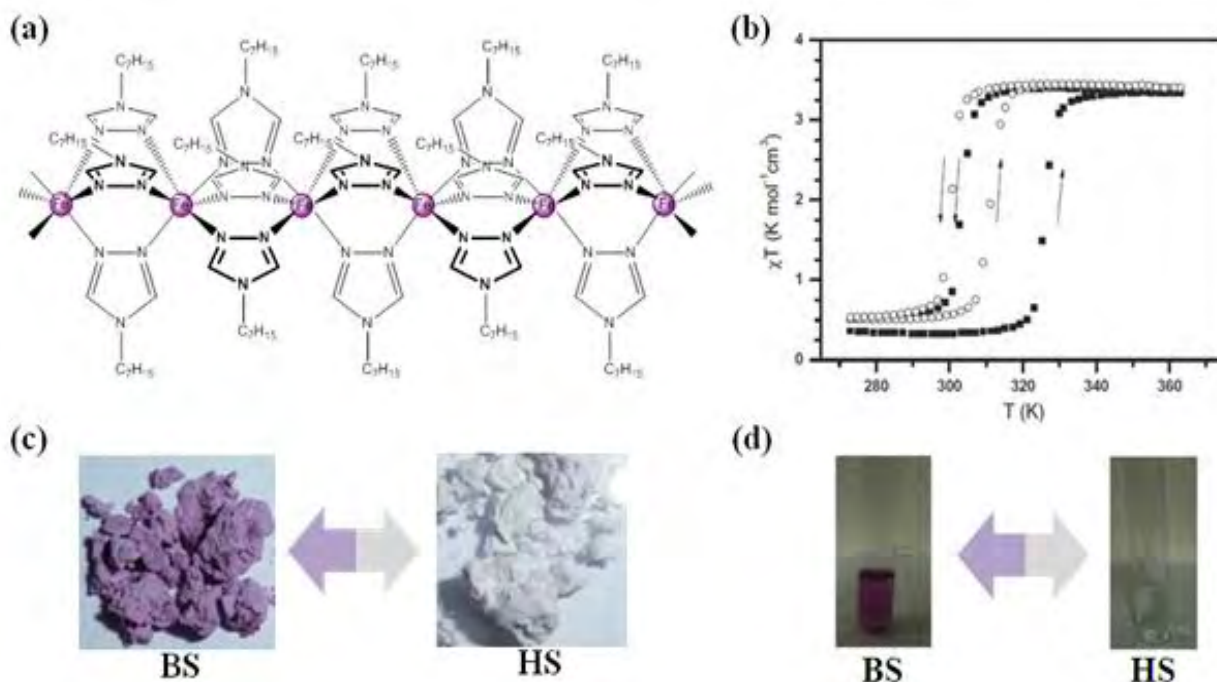


Figure I.10 : (a) Structure des chaînes cationiques du composé I. (b) Mesure magnétique sous formes hydratée (■) et déshydratée (○) du composé I à l'état massif. (c) Photographie du composé I à l'état massif dans ses deux états de spin : BS et HS. (d) Photographie du composé I en solution dans le chloroforme dans ses deux états de spin : BS et HS.

b) Les composés de la famille des clathrates d'Hofmann

La nécessité d'optimiser la communication entre les centres métalliques actifs présentant une transition de spin a poussé la recherche vers de nouvelles voies synthétiques, non seulement pour l'obtention de systèmes plus rigides, mais également pour l'obtention de systèmes plus versatiles du point de vue chimique et structural.

En particulier, des systèmes hétéro-nucléaires présentant une architecture du type clathrate de Hofmann $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})\}[\text{M}(\text{CN})_4]$ où M est le métal Pt, Ni ou Pd et L est un ligand organique (pyridine, pyrazine, ...), ont été développés (essentiellement) par l'équipe de José A. Real. Ces composés peuvent être bi- ou tri-dimensionnels (2D, 3D) selon le type de ligands. (54) La figure I.11 montre quelques exemples des ligands utilisés. Ces matériaux ont stimulé l'intérêt

des chimistes puisque des molécules invitées (benzène, pyrrole, ...) peuvent s'insérer dans les cavités du réseau cristallin.

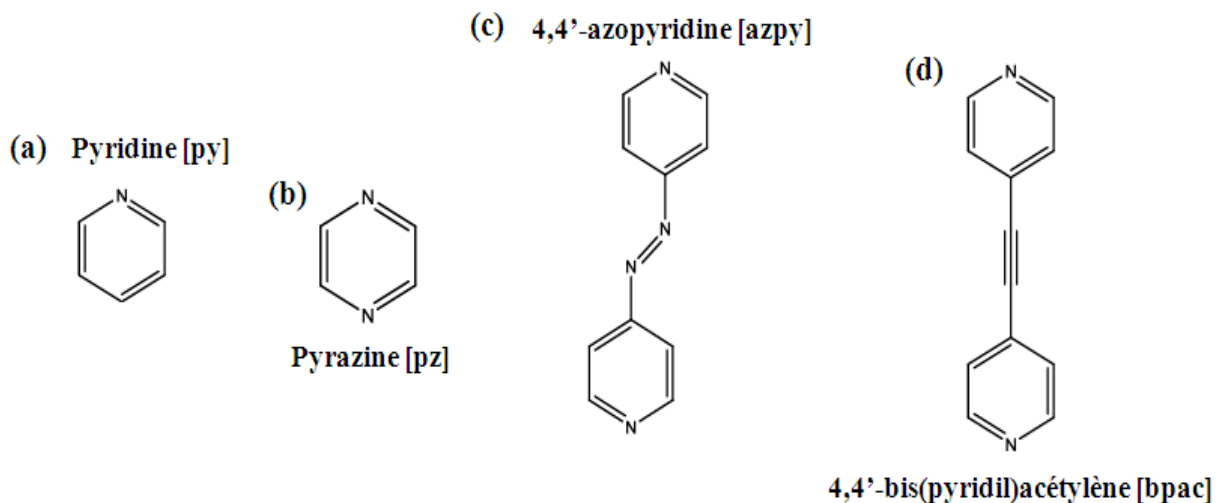


Figure I.11: Schéma représentant les structures de quelques ligands *L* utilisés pour la construction des réseaux du type clathrates d'Hofmann à TS.

Durant ces dernières années, la chimie des composés du type clathrates d'Hofmann dans le contexte de l'étude de la transition de spin et des propriétés d'adsorption (55) ainsi que de la mise en forme de ces matériaux sous forme de couches minces (56; 57; 58; 59) ou de nanoparticules (60; 61; 62; 63) ont été fortement développées.

Dans ce manuscrit, nous nous intéressons principalement au ligand 4,4'-bis(pyridil)acétylène (bpac) qui par sa triple liaison confère au système un caractère rigide. (64) La figure I.12 montre la structure et le comportement magnétique des différents analogues $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpac})\}[\text{M}(\text{CN})_4]$ où $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ou Ni . Le comportement magnétique est comparable dans le cas des deux analogues de platine et de palladium. Sous forme hydratée, le complexe avec le palladium présente une boucle d'hystérésis de 20 K centrée à 318 K ($T_{1/2}^{\downarrow} = 308$ K et $T_{1/2}^{\uparrow} = 328$ K), tandis qu'avec le platine la transition est centrée à 303 K. Après la déshydratation, la transition s'effectue avec une hystérésis de 57 K centrée à 288 K pour le composé avec du palladium et de 68 K centrée à 282 K pour celui avec du platine. Ces données révèlent une forte coopérativité dans ces systèmes. Dans le cas de l'analogue de Ni, la transition s'effectue d'une façon graduelle et incomplète. Cette différence de comportement semble être liée à des modifications structurales qui ont pour origine un plus petit rayon ionique dans le cas du Ni.

Il a été également montré que la synthèse des composés $\{Fe^{II}(bpac)\}[M(CN)_4] \cdot G_z$ par différents protocoles expérimentaux mène à l'obtention de composés avec différents teneurs (z) en molécule invitée (G) et de différentes propriétés de TS. (64)

Dans la suite de ce manuscrit, ce matériau à transition de spin $\{Fe^{II}(bpac)\}[Pt(CN)_4]$ sera nommé *composé 2*.

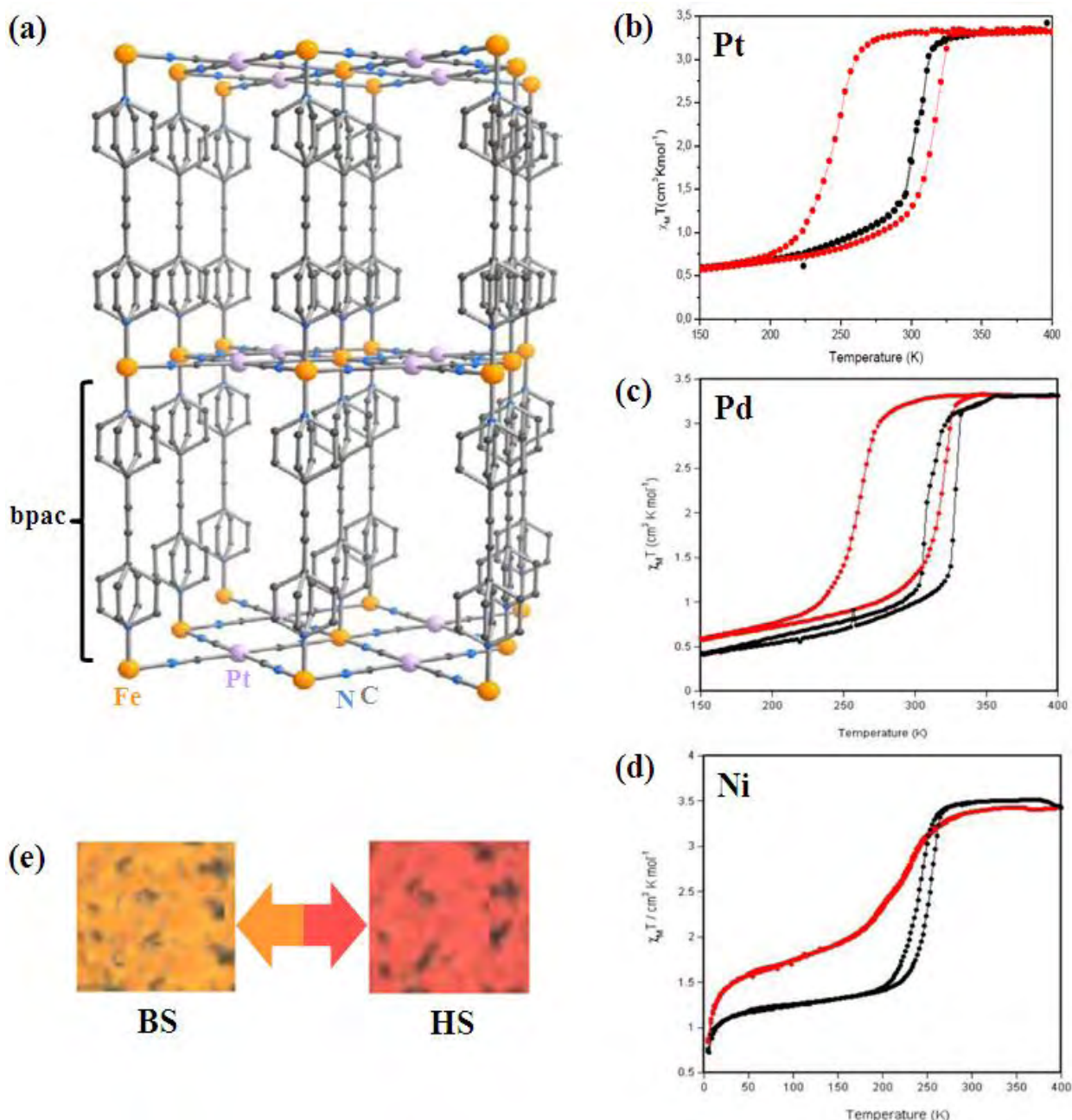


Figure I.12 : (a) Schéma de la structure cristalline du composé $\{Fe^{II}(bpac)\}[Pt(CN)_4]$ (64). Etude magnétique des composés $\{Fe^{II}(bpac)\}[M(CN)_4]$ pour trois différents métaux (b) $M = Pt$, (c) $M = Pd$, (d) $M = Ni$ sous formes hydratée (courbes noires) et déshydratée (courbes rouges). (e) Photographie du composé massif $\{Fe^{II}(bpac)\}[Pt(CN)_4]$ dans ses deux états de spin.

I.2 Introduction à la plasmonique

Du point de vue de la physique du solide, les phénomènes d'interaction lumière-matière sont bien connus dans les métaux. (65; 66) Par contre, le comportement de ces matériaux à l'échelle réduite est différent de celui obtenu à plus grande échelle. En effet, ces matériaux aux dimensions nanométriques suscitent actuellement un intérêt considérable et nous constatons une progression constante du nombre de publications dans ce domaine (Figure I.13).

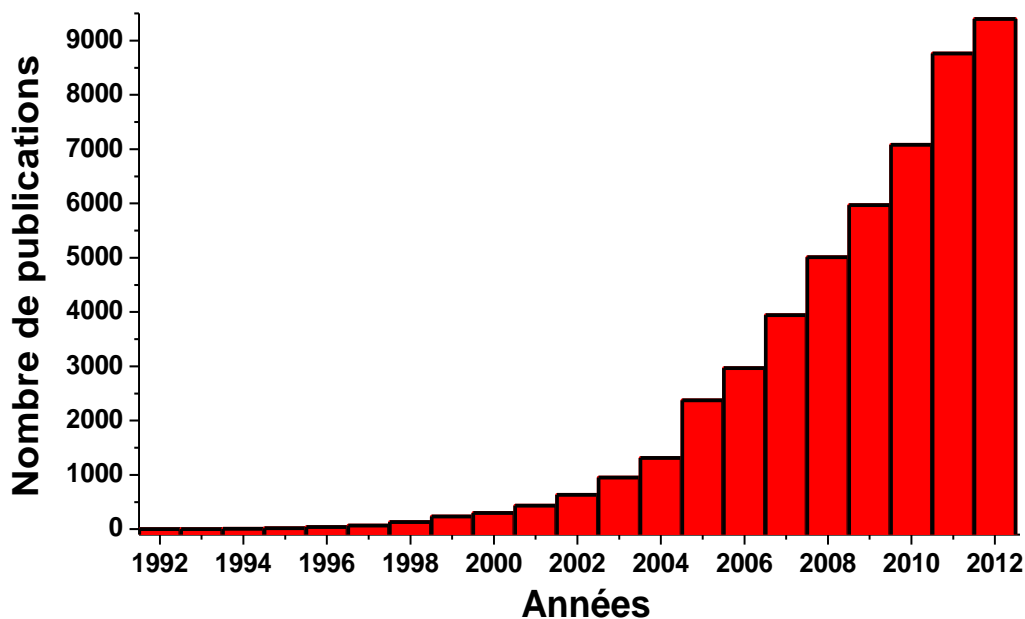


Figure I.13 : Nombre de publications comportant les mot-clés « Gold and Nanoparticle » relevées sur le site d'ISI Web of Knowledge (Topic) en 2013.

La résonance des plasmons de surface constitue actuellement l'une des propriétés les plus étudiées des nanostructures et des couches minces métalliques. En effet, lorsque la taille du métal est réduite à quelques nanomètres, les propriétés optiques sont considérablement modifiées par l'apparition de plasmons de surface résultant de l'oscillation collective du nuage électronique d'une part et d'autre part de la carcasse ionique positive du métal. Le comportement qui en résulte s'en trouve complètement différent de celui du métal massif. Notamment, les plasmons de surface permettent de concentrer, d'amplifier et de manipuler la lumière à l'échelle nanométrique. Ils ont été exploités pour améliorer les effets optiques ou activer divers processus de manière contrôlée. Dans notre cas, nous allons utiliser les plasmons de surface pour détecter et/ou déclencher le phénomène de transition de spin dans des couches minces et d'autres nano-objets des réseaux de coordination bistables.

Le but de ce sous-chapitre est de d'abord quelques notions sur les plasmons de surface. Tout d'abord (I.2.i), nous introduisons les notions élémentaires sur les propriétés optiques des métaux dans leur état massif, en particulier celles de l'or. Ensuite, nous présenterons la fonction diélectrique qui sera décrite dans le cadre d'une approche classique. Cette fonction diélectrique caractérise la réponse du métal à une excitation lumineuse. Ensuite (I.2.ii), nous présentons les différentes formes des plasmons de surface (volumiques, localisés ou délocalisés). Enfin, quelques exemples d'applications technologiques des plasmons de surface dans divers domaines viendront conclure cette section (I.2.iii).

I.2.i Propriétés optiques des métaux

a) Théorie électrodynamique classique des métaux

Dans l'approche électrodynamique classique, la propagation des ondes électromagnétiques est régie par les équations de Maxwell. Pour un milieu donné, les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (I.19)$$

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho_{\text{libre}} \quad (I.20)$$

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}} \vec{E} = - \frac{\partial}{\partial t} \vec{B} \quad (I.21)$$

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}} \vec{H} = \vec{J}_{\text{libre}} + \frac{\partial}{\partial t} \vec{D} \quad (I.22)$$

Ces équations décrivent la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu en liant le champ électrique \vec{E} , le champ magnétique \vec{H} , l'induction magnétique \vec{B} et le déplacement électrique \vec{D} . De plus, nous nous plaçons dans le cadre de l'étude des métaux qui ont des électrons libres et interviennent également le courant électrique libre \vec{J}_{libre} et la densité de charge libre ρ_{libre} . Les vecteurs des champs excitateurs, électrique et magnétique (\vec{E} et \vec{H}) sont également reliés aux autres vecteurs (\vec{D} et \vec{B}) par les relations constitutives :

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (I.23)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (I.24)$$

où μ_0 ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$) et ϵ_0 ($\epsilon_0 = 8,85418782 \cdot 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2$) sont respectivement la permittivité et la perméabilité du vide. La permittivité relative (ϵ_r) représente la réponse en polarisation d'un milieu soumis à un champ électrique. La perméabilité relative (μ_r) représente la réponse d'un milieu soumis à un champ magnétique.

En remplaçant les deux équations (I.23 et I.24) dans (I.21 et I.22), et en faisant \overline{Rot} (I.21) et \overline{Rot} (I.22), nous obtiendrons les équations de propagation :

$$\Delta \vec{E} - \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \mu_r \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \overline{grad} \rho_{libre} + \mu_0 \mu_r \frac{\partial}{\partial t} \vec{J}_{libre} \quad (I.25)$$

$$\Delta \vec{H} - \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \mu_r \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{H} = -\overline{rot} \vec{J}_{libre} \quad (I.26)$$

Les solutions des équations (I.25) et (I.26) sont de la forme :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (I.27)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = H_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (I.28)$$

Nous considérons qu'il n'y a pas d'accumulation de charge dans le métal ($\rho = 0$), ce qui va simplifier l'équation (I.25).

De plus, dans un milieu, la lumière se propage avec une relation entre son vecteur d'onde \vec{k} et sa pulsation ω , tel que :

$$|\vec{k}|^2 = \varepsilon \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \quad (I.29)$$

où c ($3 \cdot 10^8$ m/s) est la vitesse de la lumière dans le vide, et ε est la permittivité (ou bien la fonction diélectrique) complexe du milieu. Nous pouvons écrire ε de façon suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2 = \tilde{n}^2 = (n + i k)^2 \quad (I.30)$$

avec \tilde{n} l'indice optique complexe, n l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction. Ensuite, il est aisé de remonter aux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique grâce aux deux relations suivantes :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (I.31)$$

$$\varepsilon_2 = 2 n k \quad (I.32)$$

Pour relier la permittivité relative complexe du matériau et sa conductivité, il est nécessaire d'introduire la loi d'Ohm :

$$\vec{J}_{libre} = \sigma \vec{E} \quad (I.33)$$

où σ est la conductivité électrique du milieu.

En injectant les équations I.28, I.29, I.33 dans l'équation I.25, et en utilisant les équations de Maxwell, on arrive à la relation suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r + i \left(\frac{\sigma(\omega)}{\omega \varepsilon_0} \right) \quad (I.34)$$

où ε_r représente la permittivité relative du milieu qui inclut la contribution des électrons de liaison à la polarisabilité. Cette permittivité prend une valeur égale à 1 ($\varepsilon_r = 1$) si seuls les électrons de la bande de conduction contribuent à la fonction diélectrique.

$\varepsilon(\omega)$ permet de décrire les propriétés optiques du métal, notamment ses coefficients d'absorption et de diffusion ainsi que sa fréquence plasma. Si $\varepsilon(\omega)$ nous renseigne sur les propriétés d'un milieu, ici un métal, en revanche la constante diélectrique ne renseigne pas sur la description microscopique de l'interaction onde électromagnétique – métal. Pour cela, nous disposons d'un modèle simple datant du début du XX^{ème} siècle « le modèle de Drude – Sommerfeld » ou bien « le modèle de Drude – Lorentz ». (67)

b) Le modèle de Drude – Sommerfeld

Seulement trois ans après la découverte de l'électron par J. J. Thomson en 1887, P. Drude a développé un modèle pour décrire la conduction d'électricité et de chaleur dans les métaux. Dans ce modèle, le métal est considéré comme un gaz d'électrons libres évoluant dans un réseau d'ions métalliques lourds et immobiles. (68) Dans son modèle, Drude a appliqué la théorie cinétique des gaz aux électrons. En utilisant le principe fondamental de la mécanique classique, nous pouvons décrire le mouvement d'un électron par la relation suivante :

$$m_{eff} \frac{d\vec{\mu}}{dt} + m_{eff} \Gamma \vec{\mu} = -e \vec{E} \quad (I.35)$$

où m_{eff} ($9,1093826 \cdot 10^{-31}$ kg) représente la masse effective de l'électron, μ sa vitesse et e ($-1,60217653 \cdot 10^{-19}$ C) sa charge. Le second terme, $m_{eff} \Gamma \mu$ peut être considéré comme une force de viscosité qui représente différentes interactions comme les collisions inélastiques des électrons libres, mais aussi le couplage électron-phonon. Donc Γ est la constante d'amortissement correspondant à cette viscosité. Le troisième terme, $-e \vec{E}$ est la force due au

champ électrique extérieur appliqué sur le matériau. Nous posons \vec{E} et μ sous la forme suivant :

$$\vec{E}(\omega) = E_0 e^{-i\omega t} \quad (I.36)$$

$$\mu = \mu_m e^{-i\omega t} \quad (I.37)$$

En remplaçant les équations I.36 et I.37 dans I.35, nous obtenons les équations suivantes :

$$(-i\omega m_{eff} + \Gamma m_{eff}) \mu_m e^{-i\omega t} = -e E_0 e^{-i\omega t} \quad (I.38)$$

et

$$\mu_m = \frac{-e}{\Gamma m_{eff} - i\omega m_{eff}} E_0 \quad (I.39)$$

Ensuite, nous écrivons le courant électrique (j) comme la résultante du mouvement de tous les électrons, et nous en déduisons :

$$j = -e n \mu = \frac{n e^2}{\Gamma m_{eff} - i\omega m_{eff}} E_0 = \sigma(\omega) E_0 \quad (I.40)$$

où

$$\sigma(\omega) = \frac{n e^2}{\Gamma m_{eff} - i\omega m_{eff}} \quad (I.41)$$

Enfin, en posant la valeur de $\sigma(\omega)$ obtenue dans l'équation I.34, nous obtiendrons la relation finale de la permittivité sous forme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r - \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \right) = \varepsilon_r - \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \right) + i \left(\frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \right) \quad (I.42)$$

avec

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_m e^2}{\varepsilon_0 m_{eff}}} \quad (I.43)$$

où n_m ici est la densité électronique du métal ($n_{Au} = 5,9 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$), ω la fréquence de l'onde électromagnétique incident, et ω_p est appelée fréquence plasma du métal. Pour les fréquences de la gamme du visible-infrarouge, nous avons $\omega \gg \Gamma$. Nous pouvons alors exprimer les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sous la forme :

$$\text{Re} [\varepsilon (\omega)] = \varepsilon_1(\omega) \approx 1 - \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \quad (I.44)$$

et

$$\text{Im} [\varepsilon (\omega)] = \varepsilon_2(\omega) \approx \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^3} \right) \Gamma \quad (I.45)$$

Nous présentons dans la *figure I.14* une comparaison entre les parties réelles (*Figure I.14 (a)*) et imaginaires (*figure I.14 (b)*) des fonctions diélectriques expérimentales $\varepsilon(\omega)$ de l'or, obtenue à partir des mesures en réflexion et en transmission sur des films d'or, pour différentes longueurs d'onde rapportées par Johnson & Christy (69) et Palik (70) et du modèle de Drude. Nous remarquons une certaine dispersion dans les données expérimentales des deux auteurs (J&C et Palik), en particulier pour la partie imaginaire, liée aux incertitudes des mesures. Nous constatons également que le modèle de Drude reproduit bien les mesures expérimentales dans la région spectrale de basse énergie ($E \leq 2$ eV). Les valeurs obtenues dans le proche infrarouge permettent donc d'extraire ω_p ainsi que Γ d'après les équations I.44 et I.45. Par contre, nous observons un écart significatif du modèle de Drude pour des énergies plus élevées, en particulier pour la partie imaginaire *figure I.14 (b)*. Ces écarts proviennent en premier lieu du fait que les transitions interbandes ne sont pas prises en compte par le modèle de Drude.

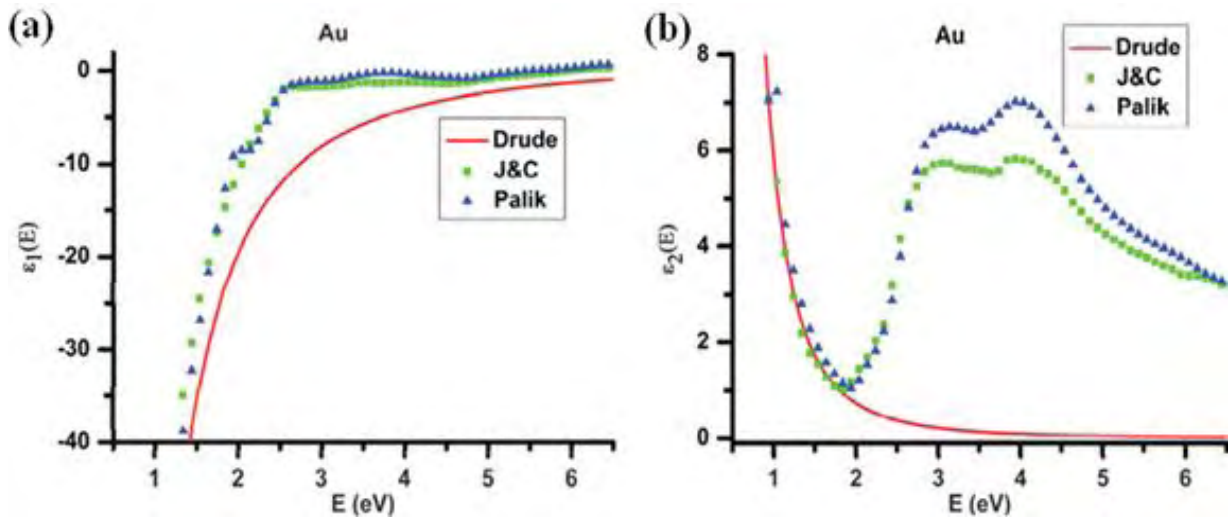


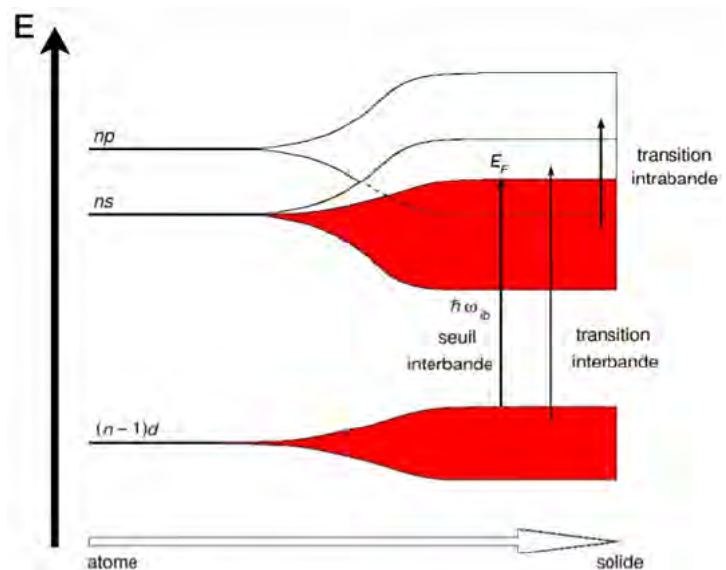
Figure I.14 : Comparaison des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la fonction diélectrique (ε_1 et ε_2) obtenues pour l'or à partir du modèle de Drude (lignes rouges) et des mesures expérimentales de Johnson & Christy (carrés verts) (69) et Palik (triangles bleus) (70).

En général, les métaux possèdent deux types d'électrons : les électrons de cœur (dit aussi bande de valence) et les électrons de la bande de conduction. Ces derniers peuvent être décrits comme formant un gaz d'électrons libres. Les densités des ions positifs et des électrons de

conduction du métal sont égales et occupent le même volume, ils forment ce que nous l'appelons « un plasma électronique ». Quand un métal est illuminé par une onde électromagnétique, le champ électrique provoque des oscillations collectives transversales des électrons du plasma qui sont appelées « plasmons ». Ces oscillations peuvent entrer en résonance avec une onde électromagnétique extérieure. Nous parlons alors de la « résonance des plasmons ». Ce dernier terme va être expliqué plus en détail dans la partie suivante (I.2.ii). Cependant, décrire les propriétés optiques des métaux à partir du modèle de Drude, en faisant intervenir seulement la réponse des électrons libres, n'est plus valable pour les métaux nobles où les électrons liés (électrons de la bande de valence) jouent également un rôle dans l'interaction onde électromagnétique-métal. Nous observons sur la *figure I.15* la structure de bande des métaux nobles pour un solide massif.

Des transitions interbandes des niveaux de cœur peu profonds appartenant à la bande d vers des niveaux de la bande de conduction (sp) situés au dessus du niveau de Fermi sont mises en jeu à partir d'un seuil d'énergie $\hbar \omega_{ib}$. Ce seuil est suffisamment bas pour être atteint avec des photons, dans le domaine spectral du visible et du proche UV. Il n'est donc pas possible d'exciter des plasmons au dessus de ce seuil d'énergie interbande égal à environ 2 eV pour l'or et 4 eV pour l'argent. L'énergie électromagnétique est absorbée par cette transition interbande, ce qui se traduit par une augmentation de la partie imaginaire de la permittivité relative $\epsilon(\omega)$. Nous observons aussi dans la *figure I.15*, l'existence de transitions intrabandes qui contribuent, avec les transitions interbandes, à la désexcitation non-radiative des plasmons par la création de paires électron-trou.

Figure I.15 : Schéma représentant l'évolution de la structure électronique caractéristique des métaux nobles, allant des niveaux discrets d'énergie de l'atome vers les bandes d'énergie à l'état massif. Les deux types de transitions schématisées (intrabande et interbande) correspondent à des énergies de photons dans les domaines de l'IR, du visible ou du proche UV. $\hbar \omega_{ib}$ désigne l'énergie du seuil des transitions interbandes. (71)



I.2.ii Résonances plasmoniques

Dans la section précédente *I.2.i*, nous avons montré que la réponse optique d'un métal noble massif était guidée par sa fonction diélectrique elle-même (en fonction de la nature des transitions intrabandes et interbandes). En partant de ces propriétés pour les métaux massifs, nous présenterons dans ce qui suit la conséquence des ondes électromagnétiques sur des nanostructures de métaux nobles. Le confinement leur confère de nouvelles propriétés optiques que sont les résonances des plasmons de surface (SPR de l'anglais Surface Plasmon Resonance). L'excitation collective des électrons de conduction prend trois formes différentes, selon que nous considérons un métal infini (plasmons de volume), un métal semi-infini (plasmons de surface délocalisés) ou une nanoparticule (plasmons de surface localisés).

a) Plasmons de volume (PV)

Le modèle de Drude nous a amené à considérer un mode d'excitation collectif des électrons de conduction dans des métaux massifs. Le quantum d'énergie associé à ce mode d'excitation constitue les plasmons de volume (PV) dont la pulsation est donnée par l'équation *I.43*. Ce mode peut être excité par exemple par perte d'énergie d'électrons, donnant naissance à une onde longitudinale (compression / dilatation de la densité électronique) afin de relaxer l'énergie acquise. (72) Comme l'énergie de ces plasmons est de l'ordre de 10 à 20 eV, la fréquence plasma se trouve dans l'ultra violet (UV). Il n'est donc pas possible d'exciter des modes plasmons de volume avec une excitation optique dans le visible. Il est cependant possible de les exciter en utilisant des électrons ou des rayons X pour « bombarder » un film métallique suffisamment fin.

b) Plasmons de surface délocalisés (SPP)

Lorsque le métal n'est plus infini, mais limité par une surface (film mince métallique déposé sur un diélectrique), un autre type d'excitation collective des électrons de conduction est alors possible : les plasmons de surface délocalisés. Des fluctuations longitudinales de la densité électronique de surface se propagent le long de l'interface diélectrique-métal d'une manière couplée avec une onde électromagnétique évanescente (décroissance exponentiel en énergie de chaque côté de l'interface). Ces plasmons, appelés aussi plasmons-polaritons de surface (SPP), sont donc confinés à l'interface métal-diélectrique et peuvent se propager sur les distances pouvant atteindre plusieurs micromètres. Leurs modes d'excitation sont établis en appliquant les conditions de continuité aux équations de Maxwell au niveau de l'interface

(plus de détails dans la section III.1). (73) Nous pouvons montrer que cette excitation de surface obéit à la relation de dispersion suivante :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\omega) \varepsilon_d(\omega)}{\varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d(\omega)}} \quad (I.46)$$

avec k_x qui désigne la composante du vecteur d'onde parallèle à la surface. ε_m et ε_d sont respectivement les fonctions diélectriques du métal et du matériau diélectrique.

La *figure I.16 (a)* illustre la courbe de dispersion qui se situe en dessous de la courbe de dispersion de la lumière sans jamais la couper. Les SPP ne peuvent donc pas être excités directement par la lumière incidente sur l'interface. Cette difficulté peut cependant être surmontée en modifiant le vecteur d'onde de la lumière à l'aide d'un système de couplage, comme un réseau gravé sur la surface métallique (74) ou bien par un prisme (75) (*Figure I.16 (b)*).

Ces plasmons de surface délocalisés seront utilisés pour détecter les propriétés de matériaux à transition de spin à l'échelle nanométrique, ce que nous décrirons dans le chapitre III de cette thèse.

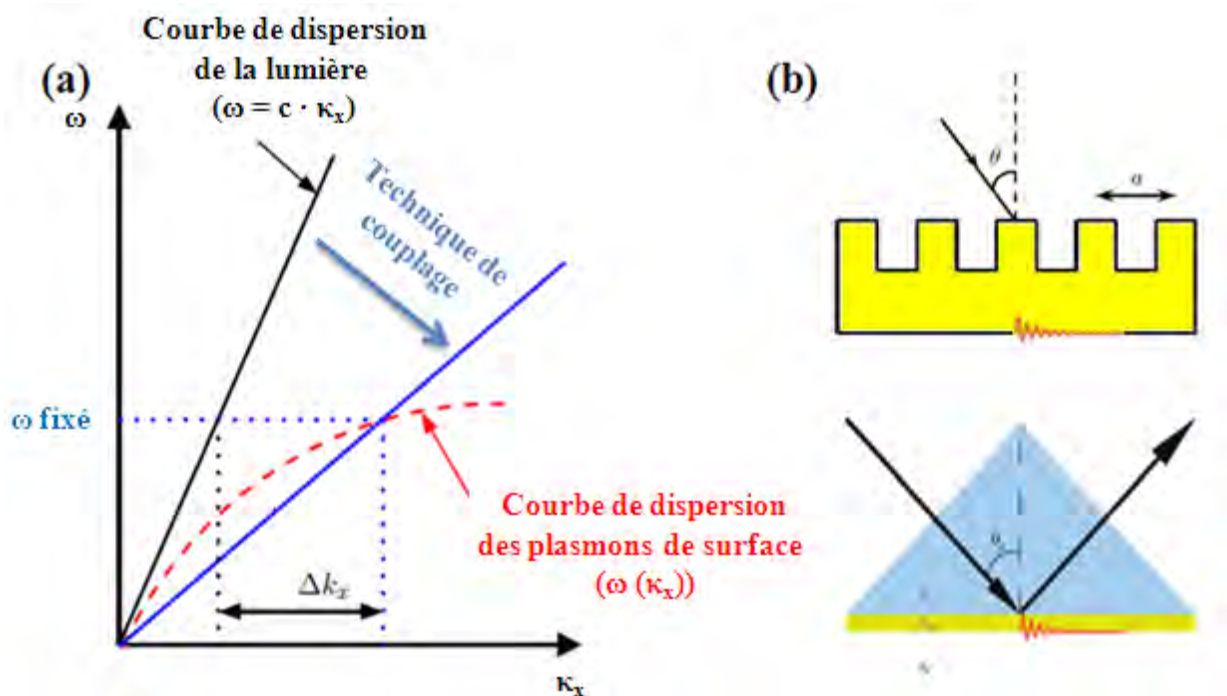


Figure I.16 : (a) Courbe de dispersion de la lumière (dans le vide) et celles des plasmons de surface. (b) Schémas de deux techniques de couplage optique : par un réseau métallique ou par un prisme. La conséquence du couplage sur le vecteur d'onde est illustrée en (a) par la ligne bleue.

c) Plasmons de surface localisés (LSP)

Un autre type de plasmons de surface directement lié à la présence d'une interface métal-diélectrique peut être exploité : ce sont les plasmons de surface localisés (LSP). A l'inverse des plasmons de surface délocalisés, les LSP sont en fait confinés à l'échelle d'une nanoparticule métallique. Le champ électromagnétique associé aux plasmons de surface localisés est la somme d'un nombre discret de modes propres dus à ces résonances localisées pour une géométrie donnée. Ces plasmons présentent un fort confinement du champ électromagnétique au voisinage de ces particules sur des distances nanométriques. Les LSP se distinguent par les propriétés suivantes :

- Il existe un nombre dénombrable de modes propres pour une géométrie donnée.
- Ils peuvent être directement couplés avec la lumière et ne nécessitent pas de système de couplage (*Figure I.17*).
- Ils présentent un confinement du champ électromagnétique au voisinage des particules avec un gain en amplitude par rapport au champ excitateur.

Une façon de mettre en évidence les résonances LSP en champ lointain consiste à mesurer les sections efficaces d'absorption (*équation I.47*) ou de diffusion (*équation I.48*) du matériau. Ces deux phénomènes (diffusion et absorption) forment l'extinction (*équation I.49*).

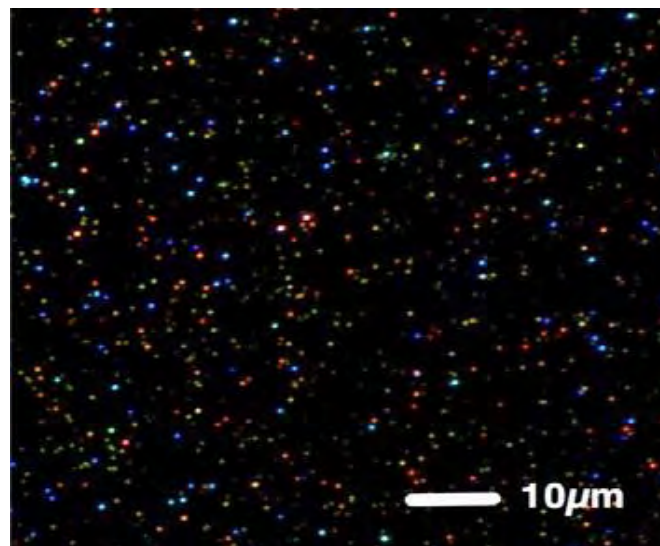


Figure I.17 : Image en champ sombre d'un ensemble de particules d'or dispersées aléatoirement. Chaque couleur correspond à une résonance de plasmon particulière. (76)

Les termes de diffusion et d'absorption peuvent être déduits (dans certains cas spécifiques, voir chapitre II.1) à l'aide de la théorie de Mie (77):

$$C_{abs} = 4x\pi a^2 \operatorname{Im} \left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \right) \quad (I.47)$$

$$C_{diff} = \frac{8}{3} x^4 \pi a^2 \left| \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \right|^2 \quad (I.48)$$

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{diff} \quad (I.49)$$

avec $x = \frac{2\pi n a}{\lambda}$ où n est l'indice du milieu environnant, λ est la longueur d'onde de la lumière incidente et a est le rayon de la particule métallique supposée sphérique. Nous utiliserons ces plasmons de surface localisés pour suivre le changement de l'indice de réfraction des nano-objets des matériaux à transition de spin lors de la transition, mais aussi pour induire la transition via l'énergie absorbée par des plasmons, ce que nous décrirons dans le chapitre II de cette thèse.

I.2.iii Quelques applications des plasmons de surface

La littérature rapporte des centaines d'applications potentielles des plasmons de surface dans des domaines aussi nombreux que variés. Dans cette partie, nous présenterons certaines de ces applications dans les domaines des capteurs chimiques, de la bio-médecine, de l'énergie solaire, de la technologie de l'information et de la spectroscopie Raman.

a) Capteurs chimiques

Le phénomène SPR est utilisé pour la détection, l'identification et la quantification des molécules diverses. La présence d'une onde évanescente, qui est confinée près de la surface du capteur, est très sensible à toute variation d'indice de réfraction liée à la présence de ces molécules à sa surface. Ces capteurs physiques deviennent des capteurs chimiques par immobilisation d'un composant chimique actif. Lors d'insertion des molécules actives, les plasmons de surface vont détecter un changement d'indice de réfraction. Ce changement d'indice est représenté par un décalage spectral de la résonance plasmonique. L'analyse des signaux des plasmons de surface permettent non seulement de détecter les molécules, mais aussi d'établir la nature et la concentration de ces molécules ayant interagi avec les capteurs SPR. (78; 79; 80; 81)

b) Bio-médecine

Les applications en bio-médecine sont certainement les plus développées en raison des caractéristiques compatibles au milieu médical que présentent certains métaux nobles (Au),

les rendant particulièrement utiles dans ces domaines. La taille nanométrique des nanoparticules est comparable à celle de certains organismes et espèces biologiques comme les enzymes, les antigènes, les anticorps, les virus, les chaînes d'ADN, etc. Par conséquent, il est possible pour les nanoparticules d'interagir séparément avec ces espèces dans le but d'obtenir une meilleure efficacité et spécificité des traitements médicaux associés. (82; 83; 84) A titre d'exemple, l'application des plasmons probablement la plus étudiée est la destruction photo-thermique des tumeurs. Le traitement de ces tumeurs se fait par irradiation lumineuse. Ces irradiations consistent à utiliser le proche infrarouge pour exciter des plasmons avec une bonne pénétration dans la peau et ainsi brûler le cœur de la cellule cancéreuse. Autrement dit, les capteurs LSPR injectées dans les tumeurs se chauffent sous l'irradiation et cuisent littéralement les cellules environnantes. Ce traitement est très efficace, dans certains cas 30% des cancers ont pu être guéris. (85)

c) Energie solaire

Le développement des cellules photovoltaïques est un défi énergétique majeur du XXI^{ème} siècle. L'augmentation du rendement des cellules solaires, notamment organiques, passe par un meilleur contrôle de leur bande d'absorption optique. Une approche consiste à utiliser des nanoparticules métalliques nobles (or ou argent) dont la bande d'absorption de plasmons de surface se situe dans le VIS-NIR. Les propriétés optiques exceptionnelles de ces nanoparticules liées à la présence de cette bande de plasmons de surface localisés peuvent conduire à l'exaltation locale d'une onde électromagnétique incidente. Ce champ électromagnétique exalté pourrait également avoir une forte influence sur le rendement des cellules photovoltaïques par confinement de l'onde électromagnétique incidente, en augmentant l'absorption photonique et en générant un taux accru d'excitons dans l'hétérojonction active de la cellule organique. (86)

d) Technologies de l'information

Dans les technologies de l'information, la plupart des applications plasmoniques sont réalisées avec les plasmons de surface délocalisés qui permettent de confiner et guider la lumière à des échelles réduites (sous la limite de diffraction). Il n'en reste pas moins que les plasmons de surfaces localisés sont exploités dans la manipulation de la lumière pour la lecture et l'écriture de l'information sur des tailles sub-longueur d'onde. Des dispositifs optiques comme les nano-antennes, les lentilles et les résonateurs sont conçus et améliorés en exploitant la forte concentration de la lumière induite par l'excitation de ces plasmons de

surface. (87; 88) Une modulation « active » des propriétés plasmoniques est également une propriété très recherchée. (3; 4; 89; 90)

e) Spectroscopie Raman

En spectroscopie Raman, les nanoparticules métalliques sont largement utilisées comme substrats pour exalter la sensibilité de la technique grâce à la concentration et l'amplification locale à la fois du champ laser incident et du champ de diffusion Raman autour des nanoparticules (91). Cet effet SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy en anglais) se traduit donc par une augmentation de la section efficace de la diffusion Raman des molécules adsorbées sur les substrats à base de nanoparticules de métaux (Au, Ag, ...) augmentant ainsi le potentiel de cette technique dans l'analyse chimique (92) et les applications biologiques (93). Une variation très intéressante de cette technique utilise une pointe métallisée (Au/ Ag) pour exalter la diffusion Raman (Figure I.18) avec une résolution spatiale très élevée (quelques dizaines de nanomètres). Il s'agit de l'effet TERS (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy en anglais). (76; 94)

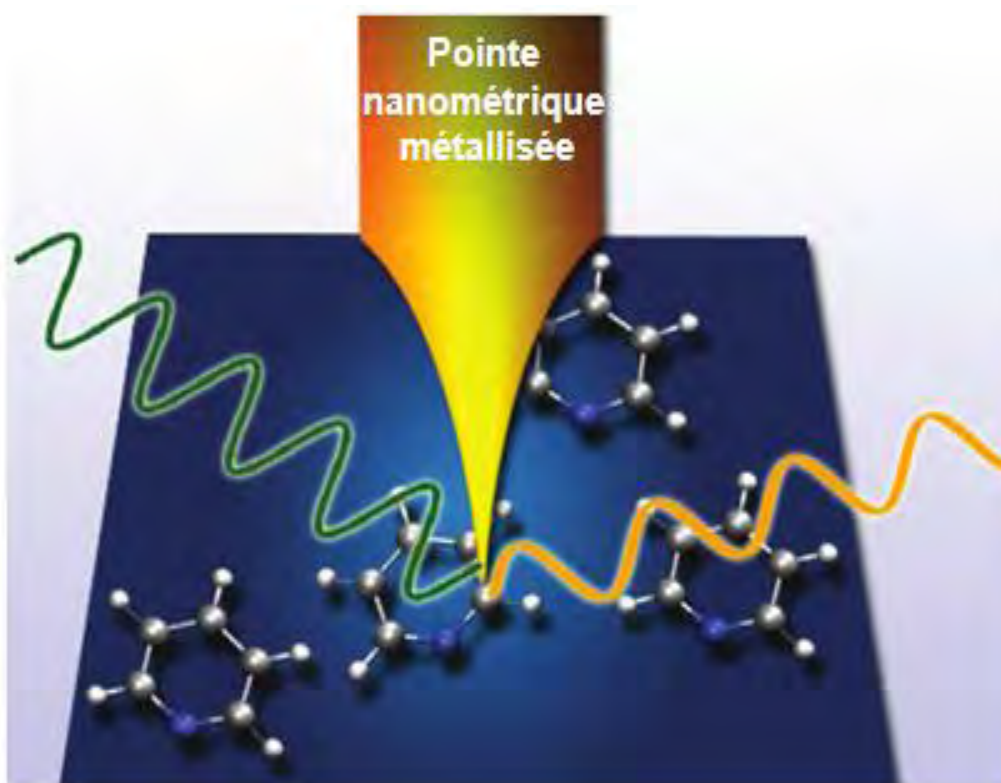


Figure I.18 : Schéma de l'effet TERS. (94)

Chapitre II

Etude de la transition de spin à l'aide des plasmons de surface localisés

Ce chapitre est consacré à l'étude de la transition de spin des matériaux bistables à l'aide des plasmons de surface localisés (LSPR). Dans la première partie, nous utilisons des approches théoriques classiques (théorie de Mie et Gans) pour calculer les sections efficaces d'absorption, de diffusion, et d'extinction de la lumière par des nanoparticules d'or de différentes tailles et formes. Le but de ces simulations est d'estimer la réponse optique de ces capteurs plasmoniques avec le phénomène de la transition de spin. Ensuite, nous présentons le protocole de fabrication et la caractérisation par MEB et AFM de nos capteurs plasmoniques LSPR. Dans la troisième partie, nous présentons le montage expérimental de spectroscopie d'extinction que nous avons utilisé pour caractériser les propriétés des capteurs plasmoniques. Les deux parties suivantes décrirons l'étude de la transition de spin par cette nouvelle technique que nous avons appliquée sur des couches minces de deux composés à TS : le premier composé est de la famille des triazoles $\{\text{Fe}(\text{hptrz})_3\}(\text{OTs})_2$ (*composé 1*), et le second est de la famille des clathrates de Hofmann $\{\text{Fe}(\text{bpac})\}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (*composé 2*). Nous présentons également l'effet photo-thermique d'un laser sur le *composé 1* déposé sur un substrat LSPR. Nous terminons ce chapitre par des résultats obtenus par spectrométrie Raman sur des dispositifs plasmoniques (effet SERS).

II.1 Absorption et diffusion de la lumière par des nanoparticules d'or : considérations théoriques

L'approximation de Rayleigh (ou quasi-statique) est une approximation où la taille d'une particule est très petite ($\lambda/r > 20$ où r est le rayon de la particule) devant la longueur d'onde de la lumière incidente. Dans ce cas, la diffusion de la lumière par les particules est très faible. Inversement, lorsque la taille des particules devient supérieure à quelques dizaines de nanomètres, la diffusion de la lumière par les particules n'est plus négligeable devant l'absorption et l'extinction est donc due à ces deux contributions. Dans ce cas, l'approximation quasi-statique n'est plus valable et les effets de retard du champ incident

doivent être pris en compte dans l'interaction entre l'onde électromagnétique incidente et la particule : à un instant donné le champ électromagnétique ne peut plus être considéré constant dans la particule.

Dans le cas de particules de forme plus complexe et déposées de façon arbitraire, les calculs analytiques deviennent très délicats et il devient nécessaire d'utiliser des méthodes numériques plus puissantes pour reproduire les spectres d'extinction, d'absorption et de diffusion des nanoparticules. (95) A titre d'exemple, nous trouvons dans la littérature l'approximation des dipôles discrets (Discret-Dipole Approximation (DDA)) (96) ou l'utilisation de la méthode des éléments finis (Finite Element Method (FEM)) (97). Ici, nous présentons deux modèles théoriques qui ont été développés pour des géométries de nanoparticules simples, sphériques (théorie de Mie) et ellipsoïdales (théorie de Gans), diluées dans un milieu homogène. Nous présentons aussi l'influence de la forme, de la taille, et de la constante diélectrique de l'environnement sur la réponse optique des nanoparticules d'or.

a) Théorie de Mie

En 1908, Gustav Mie a développé la théorie de l'interaction d'une onde électromagnétique avec des nanoparticules sphériques, pour expliquer le spectre d'absorption de suspensions colloïdales de particules d'or dans l'eau. (77) Ce modèle utilise un développement multipolaire du champ électromagnétique pour résoudre les équations de Maxwell avec les conditions aux limites imposées par la géométrie du système. (98) Pour cela, nous considérons une nanoparticule métallique sphérique avec un rayon r et une permittivité diélectrique complexe $\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2$ dans un milieu de constante diélectrique ϵ_m soumise à une onde plane monochromatique se propageant selon l'axe (z) et polarisée linéairement selon la direction (y) comme le montre la *figure II.1*.

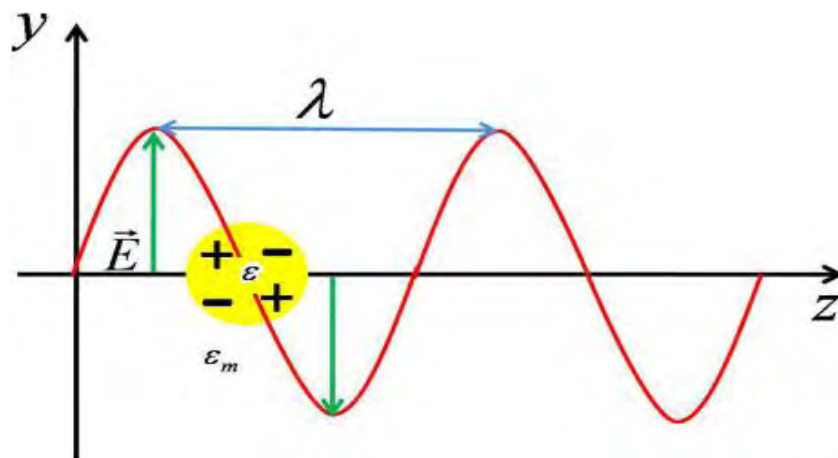


Figure II.1 : Inhomogénéité de la polarisation dans une particule de grande taille (par rapport à la longueur d'onde de l'onde excitatrice) et apparition d'une contribution quadripolaire.

La solution de Mie décrit l'onde diffusée par la particule métallique comme une superposition linéaire d'ondes sphériques divergentes. Chaque particule rayonne comme un multipôle électrique d'amplitude « a_l » et magnétique d'amplitude « b_l ». Les expressions des sections efficaces de diffusion (équation II.1), d'extinction (équation II.2), et d'absorption (équation II.3) (98) de la particule peuvent s'écrire sous forme de séries infinies des contributions de chaque multipôle :

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{l=1}^{\infty} ((2l+1)[|a_l|^2 + |b_l|^2]) \quad (II.1)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{l=1}^{\infty} ((2l+1)[Re(a_l + b_l)]) \quad (II.2)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{diff} \quad (II.3)$$

où $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ est le vecteur d'onde de l'onde incidente et l est un nombre entier (selon le multipôle considéré).

Les coefficients de Mie « a_l » et « b_l » peuvent être exprimés sous les formes suivantes :

$$a_l = \frac{m \psi_l(mx) \psi'_l(x) - \psi'_l(mx) \psi_l(x)}{m \psi_l(mx) \eta'_l(x) - \psi'_l(mx) \eta_l(x)} \quad (II.4)$$

$$b_l = \frac{\psi_l(mx) \psi'_l(x) - m \psi'_l(mx) \psi_l(x)}{\psi_l(mx) \eta'_l(x) - m \psi'_l(mx) \eta_l(x)} \quad (II.5)$$

où $m = (\epsilon / \epsilon_m)^{1/2} = [(\epsilon_1 + i\epsilon_2) / \epsilon_m]^{1/2}$, $x = k \cdot r$ est le paramètre de taille, les fonctions ψ_l et η_l sont les fonctions de Riccati – Bessel d'ordre l et les $\psi'_l(x)$ et η'_l sont leurs dérivées.

Ces fonctions de Riccati – Bessel s'expriment à partir des fonctions de Bessel et Hankel d'ordre l de première espèce $J_l(x)$ et $H_l(x)$ (voir **Annexe 2**) :

$$\psi_l(x) = x \cdot J_l^1(x) \quad (II.6)$$

$$\eta_l(x) = x \cdot H_l^1(x) \quad (II.7)$$

En injectant les équations II.6 et II.7 dans les équations II.4 et II.5, nous obtenons les équations suivantes pour $l = 1$:

$$a_1 = -\frac{2 i x^3 m^2 - 1}{3 m^2 + 2} - \frac{2 i x^5 (m^2 - 2)(m^2 - 1)}{5 (m^2 + 2)^2} + \frac{4 x^6 (m^2 - 1)^2}{9 (m^2 + 2)^2} \quad (II.8)$$

$$b_1 = -\frac{i x^5}{45} (m^2 - 1) \quad (II.9)$$

Si $|m| \cdot x \ll 1$ (typiquement pour des valeurs $\lambda/r > 20$), nous pouvons garder seulement les termes d'ordre x^3 et les équations II.8 et II.9 peuvent être écrites sous la forme :

$$a_1 \approx -\frac{2 i x^3}{3} \cdot \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \quad (II.10)$$

$$b_1 \approx 0 \quad (II.11)$$

Ensuite, en remplaçant $m = [(\varepsilon_1 + i\varepsilon_2) / \varepsilon_m]^{1/2}$ dans l'équation II.10, nous obtenons le coefficient de Mie sous la forme suivante :

$$a_1 = \frac{2 x^3}{3} \cdot \frac{-i\varepsilon_1^2 - i\varepsilon_1\varepsilon_m + 3\varepsilon_2\varepsilon_m - i\varepsilon_2^2 + 2i\varepsilon_m^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2} \quad (II.12)$$

Enfin, en injectant l'équation II.12 dans les équations II.1 et II.2, nous pouvons calculer les sections efficaces de diffusion et d'extinction d'une particule :

$$\sigma_{diff} = \frac{32 \pi^4 V^2 \varepsilon_m^2}{\lambda^4} \cdot \frac{(\varepsilon_1[\lambda] - \varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2[\lambda])^2}{(\varepsilon_1[\lambda] + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2[\lambda])^2} \quad (II.13)$$

et

$$\sigma_{ext} = \frac{18 \pi V \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \cdot \frac{\varepsilon_2[\lambda]}{(\varepsilon_1[\lambda] + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2[\lambda])^2} \quad (II.14)$$

Ces sections efficaces de diffusion et d'extinction dépendent du volume (V) et de la permittivité diélectrique réelle ($\varepsilon_1[\lambda]$) et imaginaire ($\varepsilon_2[\lambda]$) de la nanoparticule. Aussi, ces sections efficaces dépendent de la matrice environnante (ε_m) ainsi que de la longueur d'onde de la lumière incidente (λ).

Nous remarquons la dépendance en $1/\lambda^4$ de σ_{diff} , caractéristique de la diffusion Rayleigh des particules nanométriques. Notons aussi que la section efficace de diffusion (σ_{diff}) est proportionnelle au carré du volume alors que la section efficace d'extinction (σ_{ext}) est seulement proportionnelle au volume de la nanoparticule.

Ainsi pour un même environnement, le rapport des deux sections efficaces varie comme le volume des nanoparticules :

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \frac{V}{\lambda^3} \quad (II.15)$$

Pour les nanoparticules de petites dimensions, la diffusion est donc négligeable et l'extinction est largement dominée par l'absorption :

$$\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs} \quad (II.16)$$

A titre d'exemple, nous avons tracé des spectres d'absorption, de diffusion et d'extinction pour des particules d'or de différentes tailles (*Figure II.2 (a – e)*). Nous observons que l'extinction est effectivement dominée par l'absorption pour un rayon de $r = 10$ nm (*Figure II.2 (a)*) alors que la diffusion devient le phénomène principal pour $r = 150$ nm (*Figure II.2 (d)*). Notons aussi que la résonance se déplace vers les longueurs d'ondes plus élevées avec la taille, même si ce déplacement reste faible (*Figure II.2 (e)*).

De l'expression de la section efficace d'extinction (*équation II.14*), nous déduisons qu'une nanoparticule sphérique présente une seule résonance optique (*Figure II.2*). Cette résonance dépend fortement des valeurs de la partie réelle de la permittivité diélectrique du métal et celle de son environnement. La section efficace d'extinction est maximale lorsque :

$$\varepsilon_1[\lambda_{LSPR}] + 2 \varepsilon_m = 0 \Rightarrow \varepsilon_1[\lambda_{LSPR}] = -2 \varepsilon_m \quad (II.17)$$

La longueur d'onde λ_{LSPR} est définie alors comme la résonance des plasmons de surface localisés. L'équation *II.17* démontre la dépendance de la longueur d'onde de la résonance avec la permittivité du milieu diélectrique environnant. En effet, comme le montrent les *figures II.2 (f)* et *II.3*, lorsque ε_m augmente, nous observons un décalage de λ_{LSPR} vers les grandes longueurs d'onde.

Il est essentiel de rappeler également que les *équations II.13* et *II.14* ne sont valables que pour des particules sphériques de relativement petites dimensions ($\lambda/r > 20$). Un autre cas intéressant est celui des particules de formes ellipsoïdales, dont la réponse optique peut être traitée par la théorie de Gans.

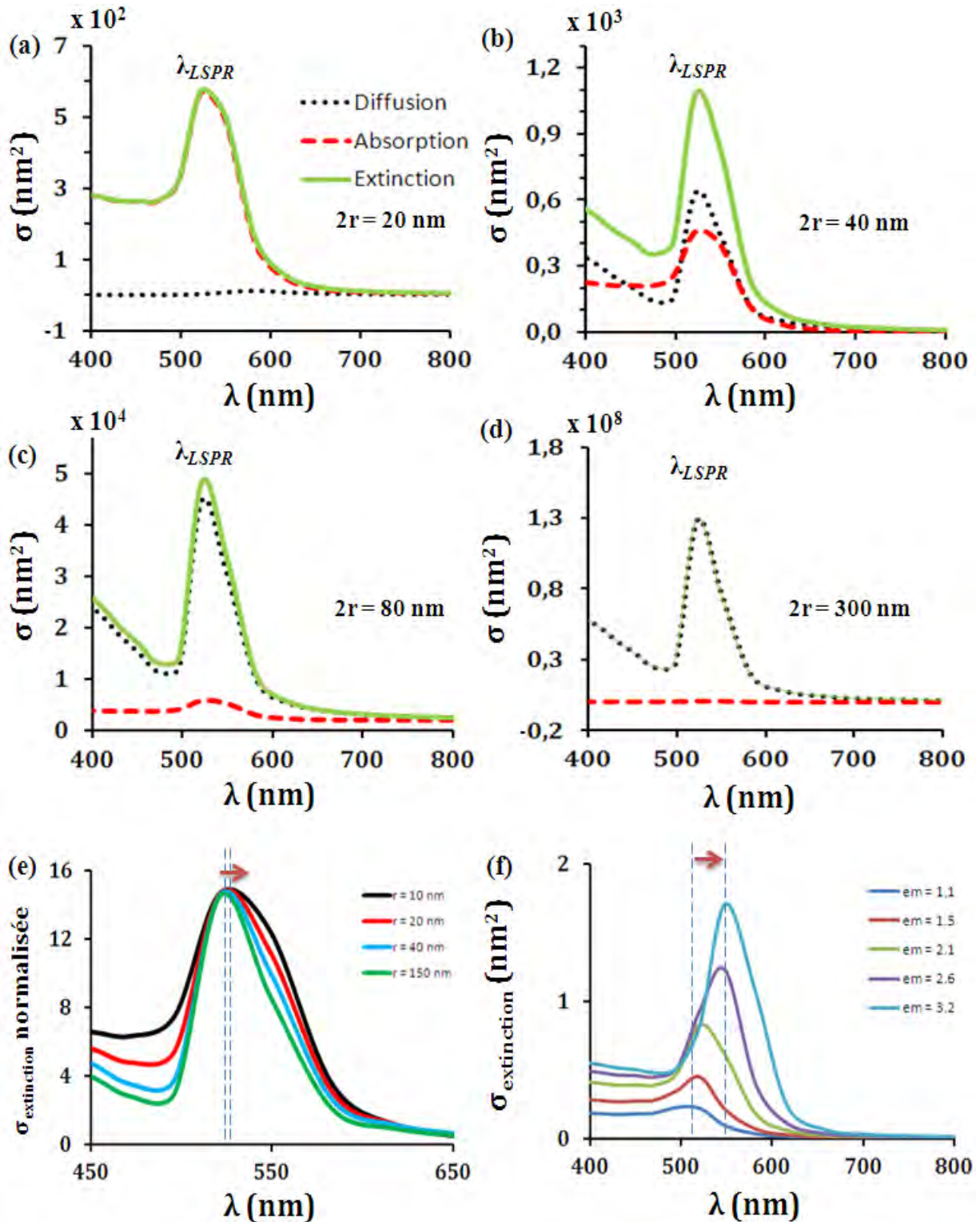


Figure II.2 : Calculs des sections efficaces d'extinction (lignes vertes continues), d'absorption (pointillés rouges) et de diffusion (pointillés noirs) dans le cadre de la théorie de Mie (équations II.13 - II.14), dans un environnement de constante diélectrique $\epsilon_m = 2,25$, pour des particules d'or sphériques de différents diamètres : (a) 20 nm, (b) 40 nm, (c) 80 nm, et (d) 300 nm. (e) Sections efficaces d'extinction pour différents rayons de particules. (f) Calculs des sections efficaces d'extinction, dans le cadre de la théorie de Mie, pour différents environnements de constantes diélectriques : $\epsilon_m = 1,1, 1,5, 2,1, 2,6$ et $3,2$. Ces sections efficaces d'extinction ont été calculées avec un rayon de sphère fixe de 25 nm. Les valeurs de l'indice complexe de réfraction de l'or que nous avons utilisées dans les calculs Sont prises des tables de Palik. (70)

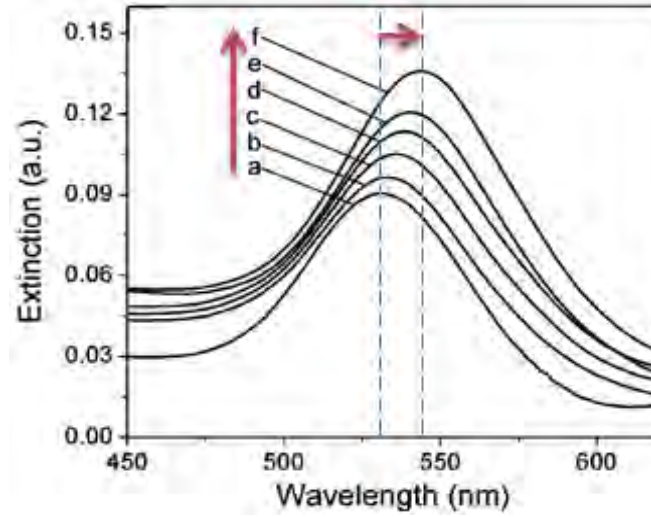


Figure II.3 : Spectres d'extinction expérimentaux (99) pour des sphères d'or de diamètre $2r = 50$ nm, dans différents solvants avec des indices de réfraction croissants: (a) $n = 1,33$ (eau), (b) $n = 1,36$ (éthanol), (c) $n = 1,39$ (mélange éthanol/toluène 3:1), (d) $n = 1,42$ (mélange éthanol/toluène 1:1), (e) $n = 1,46$ (mélange éthanol/toluène 1:3) et (f) $n = 1,49$ (toluène).

b) Théorie de Gans

En général, les nanoparticules métalliques ne sont pas parfaitement sphériques. En 1912, Richard Gans a traité le problème des particules non sphériques en se basant sur les théorèmes optiques, où les sections efficaces sont déterminées à partir de la polarisabilité. (100) Cette théorie peut être considérée comme une extension de la théorie de Mie.

Nous considérons un sphéroïde défini par ses demi-axes A, B, et C. L'équation de la section efficace d'extinction pour ce type de nanoparticules s'écrit sous la forme générale (101):

$$\sigma_{ext} = \frac{2 \pi V \varepsilon_m^{3/2}}{3 \lambda} \sum_j \left[\frac{\left(\frac{1}{P_j^2} \right) \varepsilon_2[\lambda]}{\left(\varepsilon_1[\lambda] + \left(\frac{1 - P_j^2}{P_j^2} \right) \varepsilon_m \right)^2 + (\varepsilon_2[\lambda])^2} \right] \quad (II.18)$$

où P_j sont des facteurs géométriques (facteurs de dépolarisations) liés à la forme des nanoparticules sphéroïdales. D'une manière générale ces facteurs P_j respectent la règle de la somme : $P_A + P_B + P_C = 1$.

Dans le cas d'une sphère $P_A = P_B = P_C = 1/3$. En remplaçant, ces valeurs (P_j) dans l'équation II.18, nous retrouvons la formule de la section efficace d'extinction d'une sphère dans la théorie de Mie (équation II.14).

Par la suite, nous considérons une nanoparticule sphéroïdale de type prolata ($A > B = C$) avec deux axes identiques comme le montre la *figure II.4*.

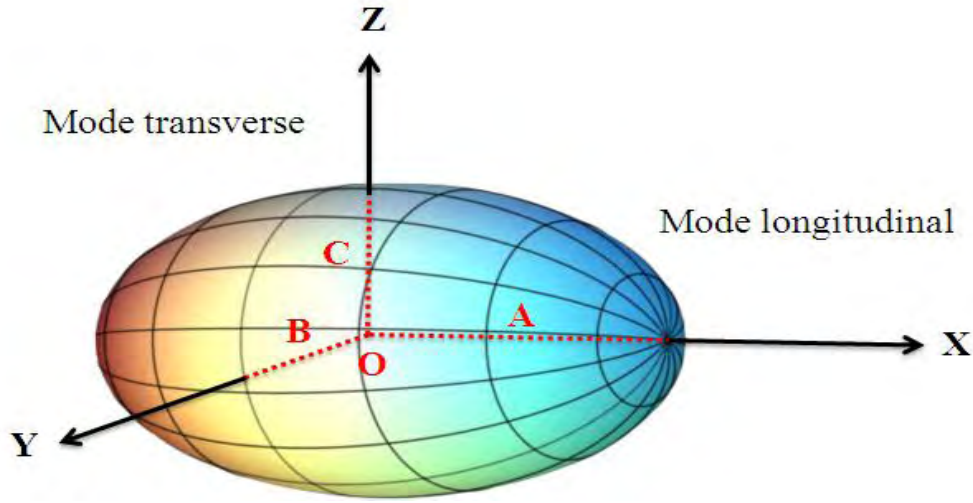


Figure II.4 : Sphéroïde de type prolata où $A > B = C$. Nous remarquons les deux modes, transverse et longitudinal, qui caractérisent un ellipsoïde.

Dans l'équation II.18, nous avons donc une égalité des deux axes $B = C$, ce qui implique l'égalité des polarisabilités relatives à ces deux axes ($P_B = P_C$). Dans ce cas, l'équation de la section efficace s'écrit :

$$\sigma_{ext} = \frac{2 \pi V \varepsilon_m^{3/2}}{3 \lambda} \left[\frac{\left(\frac{1}{P_A^2}\right) \varepsilon_2[\lambda]}{\left(\varepsilon_1[\lambda] + \left(\frac{1 - P_A^2}{P_A^2}\right) \varepsilon_m\right)^2 + (\varepsilon_2[\lambda])^2} + \frac{2 \cdot \left(\frac{1}{P_B^2}\right) \varepsilon_2[\lambda]}{\left(\varepsilon_1[\lambda] + \left(\frac{1 - P_B^2}{P_B^2}\right) \varepsilon_m\right)^2 + (\varepsilon_2[\lambda])^2} \right] \quad (II.19)$$

Les polarisabilités peuvent s'écrire sous les formes suivantes :

$$P_A = \frac{1 - e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) - 1 \right] \quad (II.20)$$

$$P_B = P_C = \frac{1 - P_A}{2} \quad (II.21)$$

avec

$$e = \left[1 - \left(\frac{B}{A} \right)^2 \right]^{1/2} = \left[1 - \left(\frac{1}{R} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (II.22)$$

où e et R sont des facteurs de formes.

Nous pouvons obtenir les résonances des plasmons localisés pour une particule sphéroïdale par les conditions suivantes :

$$P_A^2 \varepsilon_1[\lambda_{LSPR}] + (1 - P_A^2)\varepsilon_m = 0 \Rightarrow \varepsilon_1[\lambda_{LSPR}] = - \left(\frac{1 - P_A^2}{P_A^2} \right) \varepsilon_m \quad (II.23)$$

et

$$P_B^2 \varepsilon_1[\lambda_{LSPR}] + (1 - P_B^2)\varepsilon_m = 0 \Rightarrow \varepsilon_1[\lambda_{LSPR}] = - \left(\frac{1 - P_B^2}{P_B^2} \right) \varepsilon_m \quad (II.24)$$

Nous concluons que la réponse optique d'une particule sphéroïdale présente donc deux bandes de résonance de plasmons de surfaces localisés (λ_{LSPR}). Ces deux résonances correspondent aux fréquences d'oscillation du mode transverse selon l'axe court (Y) et du mode longitudinal selon l'axe long (X).

A titre d'exemple, dans la *figure II.5*, nous avons tracé, à l'aide de l'équation II.19, la section efficace d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour une particule d'or sphéroïdale avec un facteur de forme $R = 2$ et un environnement $\varepsilon_m = 2,25$. Nous obtenons deux résonances l'une autour de 523 nm (mode transverse) et l'autre autour de 617 nm (mode longitudinal).

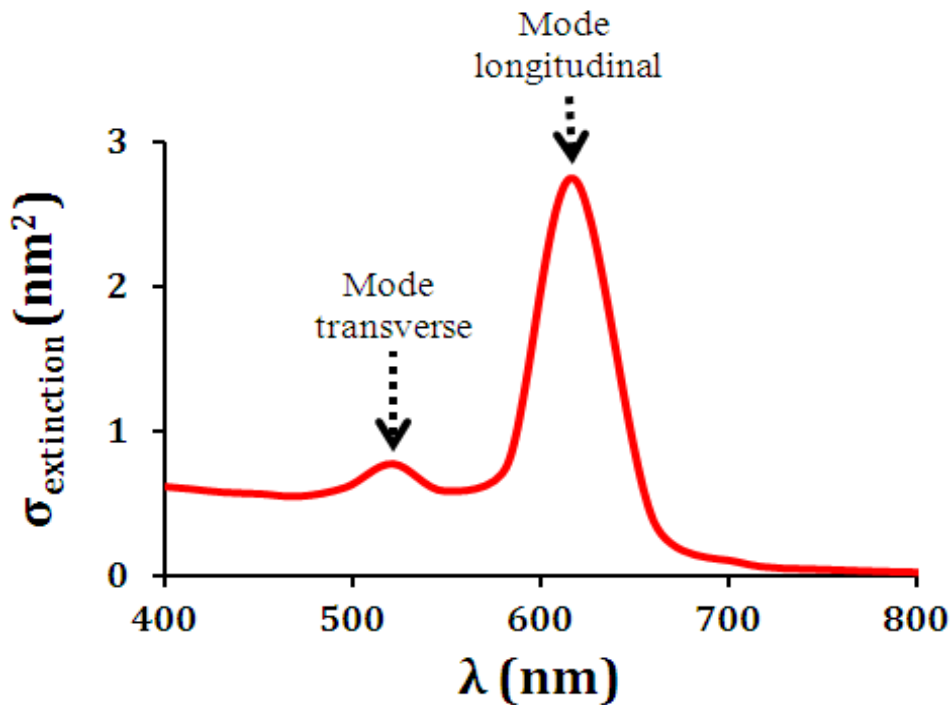


Figure II.5 : Calcul de la section efficace d'extinction, dans le cadre de la théorie de Gans, pour une particule d'or sphéroïdale avec un facteur de forme $R = 2$ et un environnement $\varepsilon_m = 2,25$.

L'apparition de ces deux modes spectraux est indépendante de la taille et de l'environnement qui entoure ces particules, mais elle dépend fortement de la direction de polarisation de la lumière : si la polarisation est dans l'axe X (Y ou Z), seul le mode longitudinal (transverse) est excité. Naturellement, lorsque la lumière incidente n'est pas polarisée, les spectres d'extinction contiennent simultanément les deux résonances comme le montre la *figure II.5*.

- **Effet de la forme (R) sur la résonance λ_{LSPR}**

Dans la *figure II.6*, nous présentons des calculs des sections efficaces d'extinction basées sur l'équation II.19. Ces calculs ont été réalisés pour des nano-bâtonnets d'or avec les mêmes longueurs d'axe B ($B = C = 50$ nm), mais avec différents facteurs de forme allant de $R = 2,1$ jusqu'à $R = 4,1$. La constante diélectrique de l'environnement a été fixée à $\epsilon_m = 2$. Nous observons que la position de la résonance longitudinale des plasmons de surface se déplace considérablement vers le rouge pour des particules plus allongées. Nous observons aussi, dans cette figure, que la position de la résonance transverse des plasmons de surface se déplace vers la même direction que le mode longitudinal (c.-à-d. vers le rouge), mais ce décalage est très faible en comparaison avec le mode longitudinal.

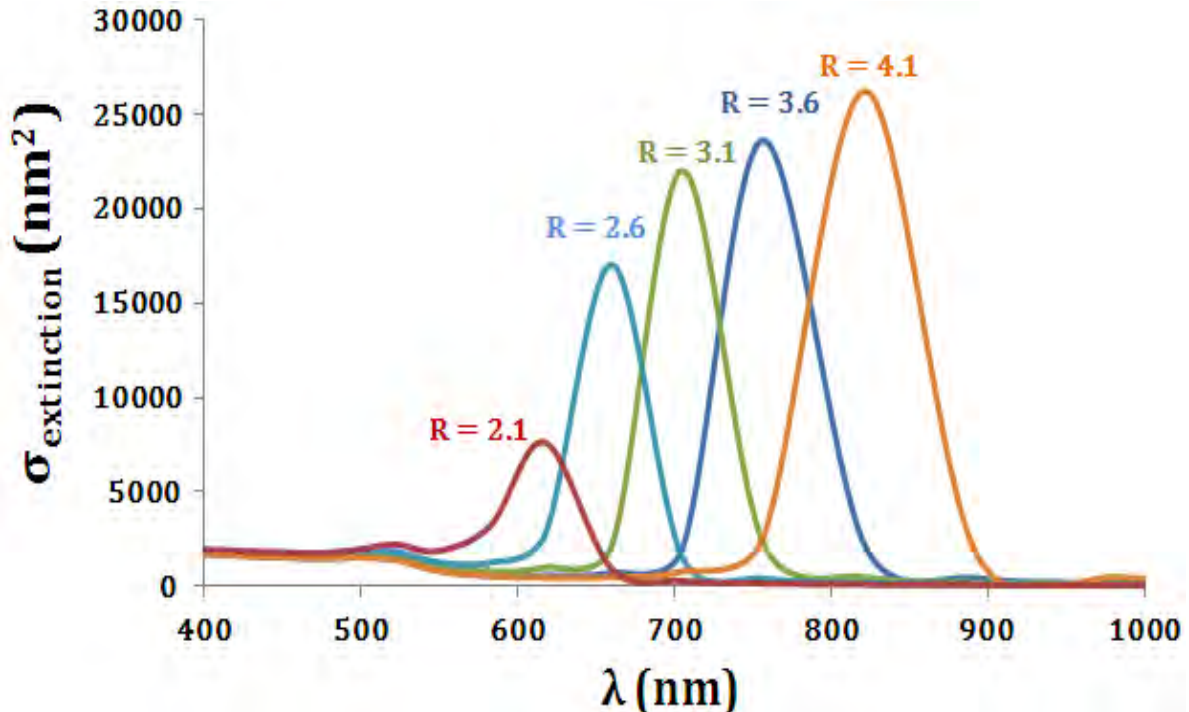


Figure II.6 : Calculs des sections efficaces d'extinction, dans le cadre de la théorie de Gans (équation II.19), pour des bâtonnets d'or avec différents facteurs de forme : $R = 2,1, 2,6, 3,1, 3,6$ et $4,1$. Ces sections efficaces d'extinction ont été calculées dans un environnement diélectrique homogène ($\epsilon_m = 2$).

- **Effet de la constante diélectrique de l'environnement (ϵ_m) sur la résonance λ_{LSPR}**

Dans la *figure II.7*, nous présentons les mêmes types de calculs des sections efficaces d'extinction pour des nanoparticules d'or sphéroïdales, avec un rapport de forme fixe $R = 3,3$ et différentes constantes diélectriques d'environnement allant de $\epsilon_m = 1,1$ à $\epsilon_m = 3,2$. Nous observons que l'augmentation de l'indice du milieu diélectrique a pour effet de décaler de façon considérable la longueur d'onde de la résonance longitudinale vers le rouge. L'amplitude de cette bande diminue et sa largeur augmente. En revanche, nous observons que la résonance transverse varie très peu comme dans le cas des particules sphériques (théorie de Mie).

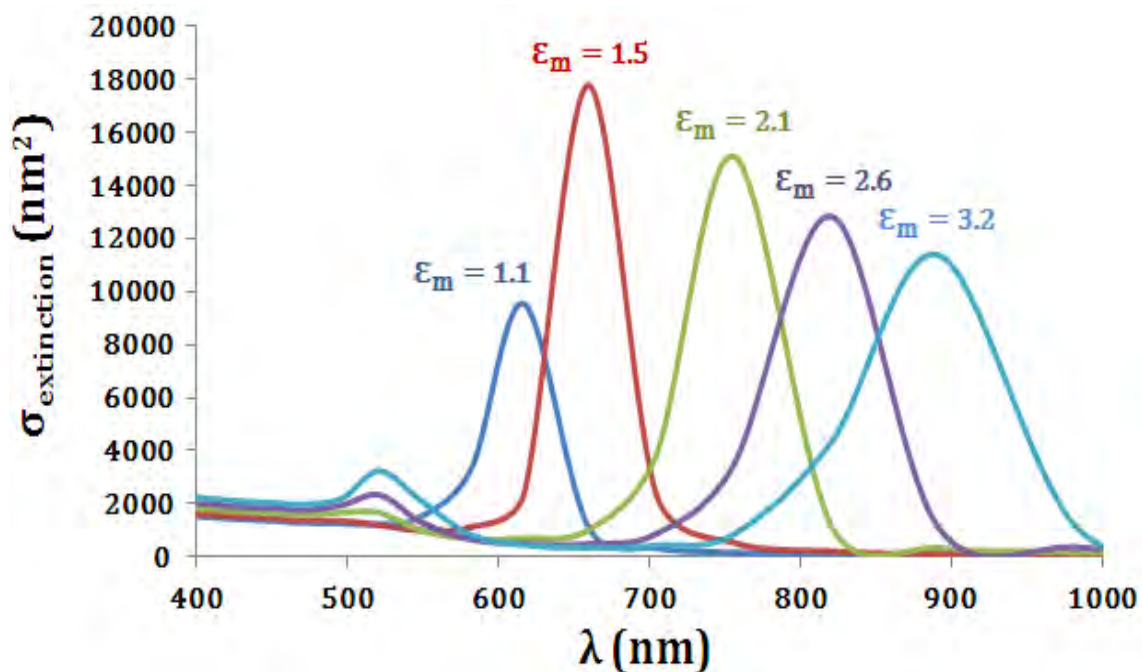


Figure II.7 : Calculs des sections efficaces d'extinction, dans le cadre de la théorie de Gans (équation II.19), pour différents constantes diélectriques d'environnements : $\epsilon_m = 1,1, 1,5, 2,1, 2,6$ et $3,2$. Ces sections efficaces d'extinction sont calculées pour des nanoparticules d'or sphéroïdales avec un facteur de forme fixe de $R = 3,3$.

D'après les équations II.23 et II.24, lorsque l'indice du milieu environnant ϵ_m augmente, la partie réelle de la permittivité du métal $\epsilon_1[\lambda]$ doit prendre une valeur plus négative pour respecter les conditions de résonance selon les résultats de Palik (70). Dans le cas de l'or et dans la plage spectrale visible-proche IR, $\epsilon_1[\lambda]$ prend des valeurs négatives et diminue lorsque la longueur d'onde (λ) augmente. Ceci explique le décalage de la résonance vers les plus grandes longueurs d'onde dans des milieux avec des indices optiques plus élevées. Ce décalage vers le rouge a pour conséquence de réduire de plus en plus le couplage de λ_{LSPR}

avec le continuum des transitions interbandes. Ceci traduit un amortissement de plus en plus grand et une augmentation de la largeur spectrale lorsque l'indice de réfraction du milieu augmente.

c) Conclusion partielle

Pour résumer, les fréquences de résonance des plasmons (λ_{LSPR}) obtenues dans le cadre de ces deux approches (Mie et de Gans), dépendent de plusieurs paramètres :

1. La nature du métal à travers de sa permittivité réelle $\varepsilon_1[\lambda]$ et imaginaire $\varepsilon_2[\lambda]$.
2. La taille de la particule (r).
3. Sa forme (sphère, ellipsoïde, ...) qui est caractérisée par le rapport de forme (R).
4. La longueur d'onde incidente (λ).
5. L'environnement de la particule, caractérisé par sa constante diélectrique (ε_m).

D'après les équations de Mie et de Gans, la constante diélectrique de l'environnement ε_m des nanoparticules joue un rôle considérable sur la longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface localisés (λ_{LSPR}). Si ε_m augmente, cela implique un décalage de λ_{LSPR} vers les grandes longueurs d'onde (*Figures II.2 (f), II.3 et II.7*). Dans notre cas, nous intéressons à l'étude des matériaux à transition de spin à l'aide des plasmons de surface localisés. Ces matériaux sont caractérisés par des valeurs de ε_m de l'ordre de $2,25 < \varepsilon_m < 4$. Ces matériaux subissent une augmentation de volume de la maille typiquement de 1 à 10 % lors du passage de l'état BS vers HS. Il est possible de relier ce changement de volume à la variation de l'indice de réfraction à l'aide de la relation empirique de Gladstone-Dale : $n = 1 + r \rho$ où $\rho = m/V$. (102) Cette relation nous permet ensuite d'écrire $\Delta V/V = \Delta n/(1 - n)$. Nous pouvons donc estimer la variation de l'indice de réfraction associée à la transition de spin : de $\Delta n = 0,1 - 0,005$ où $\Delta n = n_{BS} - n_{HS}$. Ceci implique $\Delta \varepsilon_m = 0,01 - 0,000025$. Si nous insérons ces valeurs de $\Delta \varepsilon_m$ dans les équations de Mie ou de Gans, nous pouvons donc estimer le décalage de la longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface localisés attendu lors d'une transition de spin. Dans le cas de la théorie de Mie (avec des particules d'or sphériques de 100 nm de diamètre), nous estimons un décalage $\Delta \lambda_{LSPR} = 0,28 - 0,014$ nm. Dans le cas de la théorie de Gans (avec des nano-bâtonnets d'or de rapport de forme de 3, de longueur 300 nm et largeur 100 nm), nous estimons un décalage $\Delta \lambda_{LSPR} = 1,63 - 0,0815$ nm. D'après ces estimations, nous pouvons conclure que ces objets plasmoniques LSPR peuvent être utilisés pour suivre la variation de l'indice de réfraction durant le changement d'état de spin de ces matériaux à TS, si ces derniers sont en contact avec des particules métalliques. Cependant, ces

calculs montrent que ce décalage est relativement faible. Pour cette raison, nous nous sommes donc intéressés à fabriquer des capteurs plasmoniques LSPR sensible de formes allongées. Notons qu'ils existent des formes et des compositions « plus exotiques », permettant d'obtenir des sensibilités encore plus importantes (103), mais ceci à détriment de la répétabilité des mesures et de la reproductibilité des capteurs. Nous estimons que les capteurs que nous avons conçus représentent un bon compromis entre sensibilité et « robustesse ».

II.2 Fabrication des capteurs plasmoniques LSPR

Dans ce sous-chapitre, nous présentons la technique de fabrication que nous avons utilisée pour élaborer nos capteurs plasmoniques LSPR. La première partie est consacrée à la présentation des différentes techniques reportées dans la littérature pour la fabrication des structures métalliques nanométriques et en particulier la méthode que nous avons utilisée pour fabriquer nos capteurs plasmoniques LSPR : la lithographie par faisceau d'électrons (EBL de l'anglais electron beam lithography). La deuxième partie est consacrée à la caractérisation de nos substrats plasmoniques LSPR par microscopie à force atomique (AFM de l'anglais Atomic force microscopy) et microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM de l'anglais Scanning Electron Microscopy).

a) Méthodes de fabrication des capteurs plasmoniques LSPR

Dans la littérature, un grand nombre de procédures a été proposé pour l'élaboration des nanostructures d'or (ou d'argent) dans le but d'obtenir des capteurs LSPR performants. Nous pouvons distinguer deux approches pour la réalisation de ces nanostructures : les approches « bottom-up » et « top-down ».

- **Approches bottom-up**

L'approche « bottom-up » repose sur la synthèse de nanoparticules par regroupement d'atomes. Ces nano-objets sont formés soit « in-situ » ou organisés en surface « post-synthèse » par voie chimique (104), électrostatique (105), guidage magnétique (106) ou électrique (107), force capillaire (108), ou assemblage capillaire dirigé (109) (Figure II.8).

L'avantage de cette approche est la possibilité de fabriquer des nanostructures de très petites tailles sur de grandes surfaces avec un temps de fabrication réduit. Toutefois, cette approche présente des difficultés pour contrôler la position des nano-objets sur la surface. De plus, ces nanostructures présentent souvent une distribution de taille et de forme assez large.

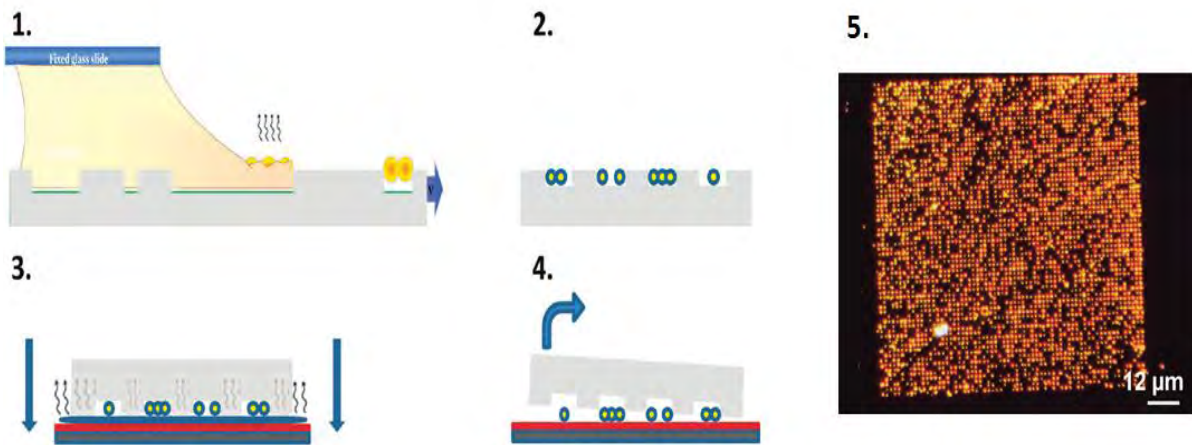


Figure II.8 : (1→4) Représentation schématique de l'élaboration par assemblage capillaire dirigé des substrats contenant des nanoparticules d'or organisées en matrice. (5) Images de microscopie en champ sombre de nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre organisées sur un substrat de silicium. (109)

- **Approches top-down**

Contrairement à l'approche « bottom-up », l'approche « top-down » est réalisée par une succession d'étapes technologiques. Ces étapes sont en général dérivées de la microélectronique. Ces techniques de nanofabrications sont principalement basées soit sur l'interaction des photons (lithographie optique ou par rayon X) ou l'interaction des électrons (lithographie électronique) avec une résine lithographique déposée sur un substrat. (110) L'intérêt principal de cette approche « top-down » est la possibilité de générer des nanostructures de dimensions régulières et reproductibles avec une précision nanométrique. Ces techniques sont basées sur des écritures en parallèle ou en série de motifs. Nous constatons qu'un compromis doit être trouvé entre une vitesse d'écriture des motifs élevée et une haute résolution. En effet, les techniques de sondes locales (AFM, NSOM, ...), les lithographies par faisceau électronique (EBL ou par faisceau d'ion focalisé (FIB) sont très résolventes, mais avec un débit faible contrairement aux techniques de lithographie optique qui se caractérisent par une vitesse d'écriture élevée, mais une résolution moindre. Donc cette résolution dépend fortement de la technique utilisée; quelques nanomètres dans le cas de l'EBL et plusieurs centaines de nanomètres dans le cas de la lithographie optique. Parmi ces différentes techniques de fabrication de structures nanométriques, la lithographie par faisceau électronique semble être la technique qui a le plus d'avantages. Ces avantages sont :

1. Une haute résolution qui est de l'ordre de quelques nanomètres.
2. La possibilité d'obtenir des structures nanométriques bien régulières et reproductibles sur des substrats de grande taille.

3. La possibilité de bien contrôler la taille, la forme et la distance entre les nanostructures.

Du fait de tous ces avantages, nous avons choisi d'utiliser la lithographie électronique (EBL) pour fabriquer nos capteurs plasmoniques LSPR.

- **Lithographie par faisceau d'électron (EBL)**

La lithographie électronique est une technique qui permet d'écrire directement sur une résine lithographique sans utiliser de masque. Schématiquement, le faisceau électronique joue le rôle d'un stylo pour dessiner les motifs demandés. Les dispositifs de lithographie électronique s'apparentent fortement aux microscopes électroniques, et plus particulièrement aux microscopes à balayages (MEB) : il s'agit de produire un faisceau d'électrons focalisés et de le guider à la surface de l'échantillon. Ce faisceau d'électrons est piloté par un ordinateur de commande suivant un schéma préalablement établi. Les électrons sont produits par un canon à électrons et sont accélérés par une haute tension jusqu'à quelques dizaines de keV.

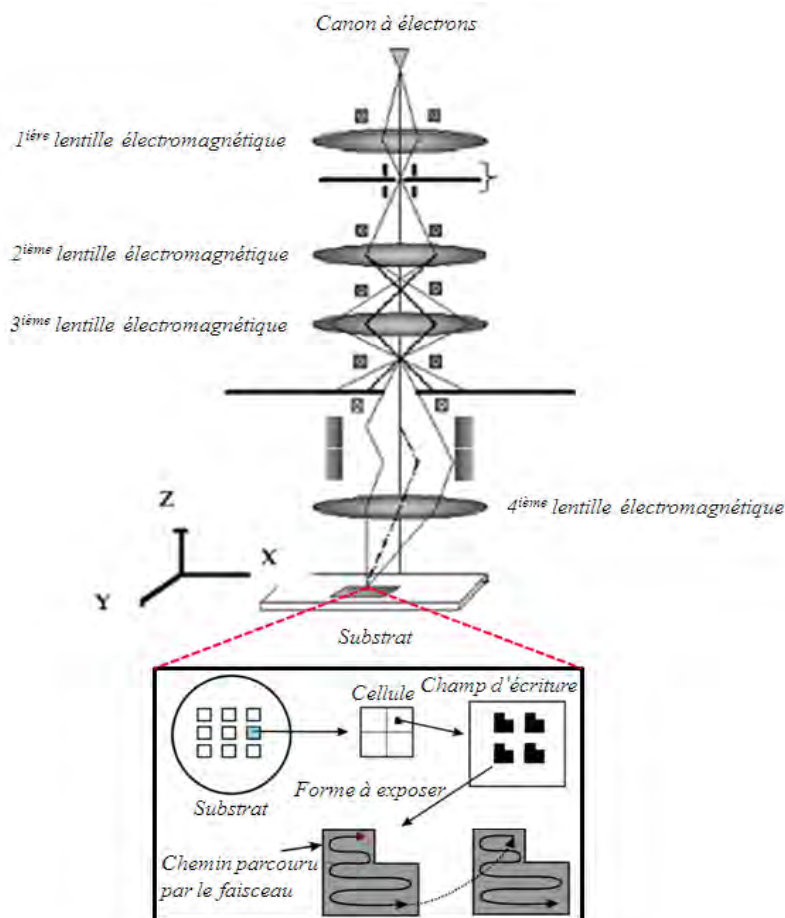


Figure II.9 : Schéma d'un appareil de lithographie électronique et principe d'écriture sur un substrat. (111)

Ensuite, les électrons traversent la colonne optique jusqu'à l'échantillon. Pour limiter la diffusion des électrons, la colonne est maintenue sous vide secondaire, généralement de l'ordre de quelques 10^{-6} mbar. Les éléments qui composent la colonne optique sont des lentilles électromagnétiques (*Figure II.9*) qui assurent trois fonctions principales :

1. Focaliser le faisceau à la surface de l'échantillon.
2. Corriger les effets d'aberration, comme les aberrations chromatiques et sphériques ainsi que l'astigmatisme du faisceau.
3. Assurer le déplacement du faisceau à la surface de l'échantillon.

b) Protocole d'élaboration des capteurs plasmoniques LSPR

Dans cette partie, nous allons présenter le protocole utilisé durant ce travail de thèse pour élaborer nos échantillons de nanostructures d'or. Ce travail a été réalisé dans la salle blanche avec l'aide de F. Carcenac. Dans la *figure II.10*, nous présentons schématiquement l'ensemble du processus que nous pouvons décomposer en six étapes :

- **Etape 1** : Dépôt de la résine lithographique après nettoyage du substrat.
- **Etape 2** : Dépôt d'une sur-couche de germanium.
- **Etape 3** : Insolation de la résine par un faisceau d'électrons.
- **Etape 4** : Révélation des motifs.
- **Etape 5** : Métallisation (dépôt d'une couche de titane, puis une couche d'or).
- **Etape 6** : Lift-off.

• Etape 1

Nous avons choisi des substrats de verre (diamètre = 4 pouces, épaisseur = 500 μm) car nous avons besoin de substrats transparents pour pouvoir caractériser nos échantillons en transmission. Tout d'abord, nous avons partiellement (125 μm de profondeur) pré-découpé ce substrat en carrés de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ afin de faciliter la séparation ultérieure des carrés. Avant le dépôt de la résine, nous avons nettoyé le substrat par un plasma d'oxygène (15 minutes à 800 W). Ensuite, nous avons recouvert le substrat d'une résine lithographique à l'aide d'une tournette (spin-coating en anglais). La résine utilisée est le PMMA [poly(méthyl méthacrylate), 950.000 MW, 30 g/l dans l'anisole]. Les paramètres de spin-coating suivants ont été utilisés pour obtenir une couche de 140 nm d'épaisseur de PMMA : quantité = 3 ml, vitesse = 4000 tours/min, accélération = 3000 tours/min², temps de rotation = 30 secondes. Enfin, le substrat (verre + PMMA) est recuit à 170 °C pendant 2 min pour homogénéiser le dépôt et évaporer le solvant.

- **Etape 2**

Dans l'étape suivante, nous avons déposé une couche de 20 nm de germanium (Ge) par évaporation sous vide sur la résine PMMA. Ce dépôt de Ge est nécessaire pour éviter l'accumulation des électrons à la surface lors de l'insolation car l'ensemble verre + PMMA est isolant. Cette charge de surface peut influencer la direction du faisceau d'électrons au niveau de la surface.

- **Etape 3**

Un faisceau d'électrons est focalisé ensuite sur la résine PMMA. Suite au bombardement d'électrons, la résine est modifiée localement. Les liaisons carbonées – carbonées de la chaîne principale de PMMA sont brisées ce qui va entraîner une modification de la solubilité des zones insolées. Le PMMA a été nanostructuré avec des séries de motifs de différentes formes et tailles en utilisant un masqueur « RAITH 150 » fonctionnant à 20 kV.

- **Etape 4**

Après avoir insolé la résine PMMA, la couche de germanium est dissoute en utilisant une solution d'eau oxygénée H₂O₂ (30 %). La phase de révélation des motifs consiste ensuite à plonger le substrat dans un solvant adapté à la résine irradiée. Dans notre cas, nous avons utilisé un mélange 1:3 MIBK (méthylisobutylcétone) : IPA (alcool isopropylique) à une température de 20 °C pendant 45 secondes. Le substrat est ensuite plongé dans une solution d'IPA pour arrêter le processus de révélation des motifs. Cette révélation aboutit à la formation de cavités à la place des zones insolées du PMMA.

- **Etape 5**

Après la révélation, nous passons à l'étape de métallisation. Etant donné que l'or n'a pas des propriétés d'adhésion suffisantes sur le verre, il est nécessaire d'évaporer une couche de 5 nm de titane avant d'évaporer une couche de 45 nm d'or. Ces deux métaux, titane et or, sont déposés par évaporation thermique à une pression de 5×10^{-7} Torr dans un évaporateur « Veeco Thermal ».

- **Etape 6**

L'étape finale est le « lift-off ». Le lift-off consiste à enlever la résine PMMA restante pour enfin obtenir les nanostructures d'or. Nous immergeons l'échantillon, après évaporation des deux métaux, dans 30 ml d'acétone sous agitation ultrasonique (P = 60 W) pendant 15 minutes à température ambiante. Ensuite, nous rinçons l'échantillon dans 30 ml d'éthanol absolue sous ultrason pendant 5 minutes à température ambiante. Enfin, pour évacuer les impuretés et nettoyer l'échantillon, nous séchons l'échantillon sous un flux d'argon. Cette

étape permet d'obtenir des capteurs plasmoniques LSPR prêts à être utilisés. Ces capteurs sont formés de nanostructures d'or de différentes tailles, formes et périodicités.

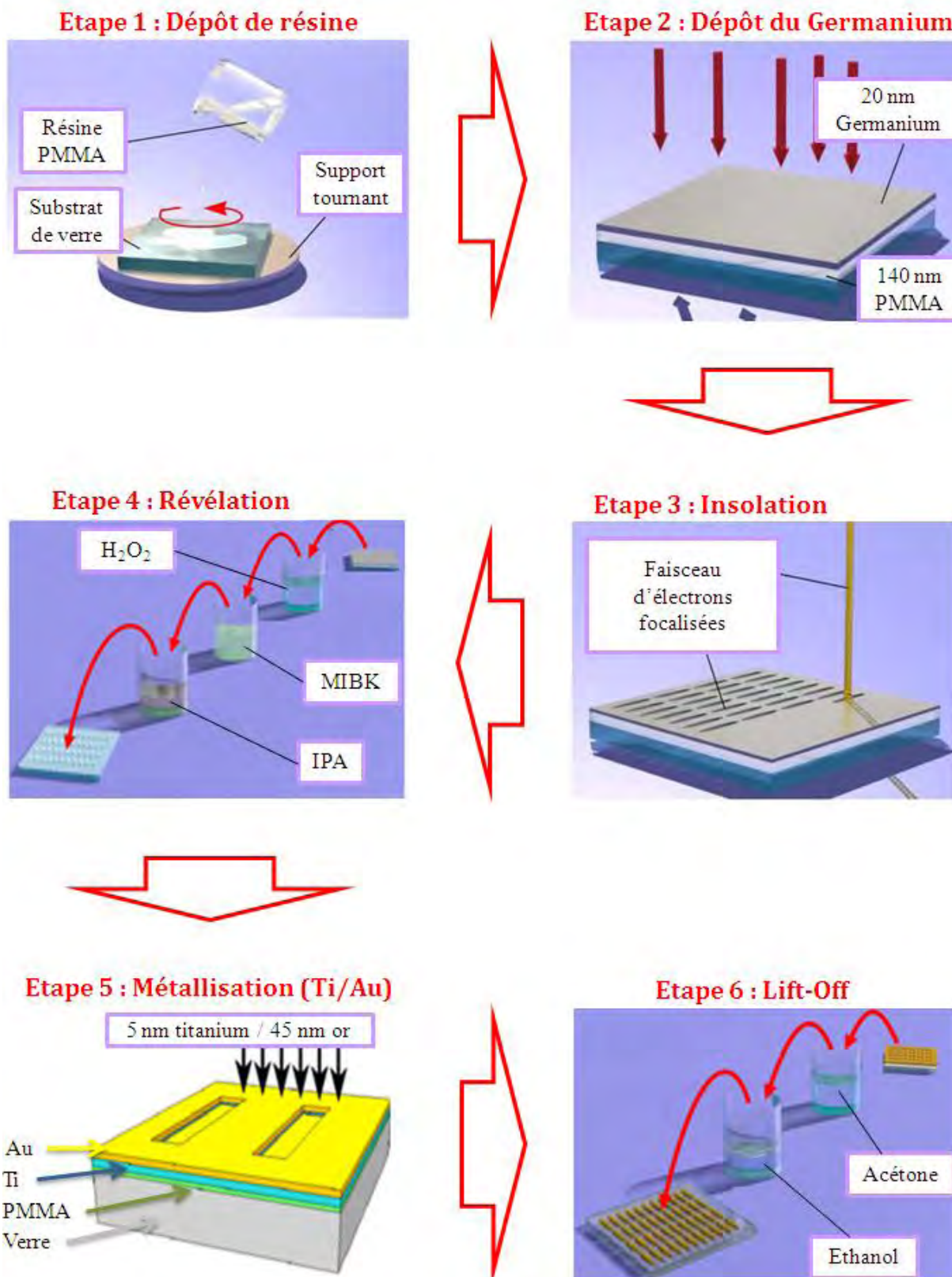


Figure II.10 : Schéma du processus de la lithographie par faisceau d'électrons (EBL) pour la fabrication des capteurs plasmoniques LSPR.

c) Caractérisations topographiques des substrats LSPR

- **Caractérisation par MEB**

Le premier type de caractérisation des nano-capteurs plasmoniques LSPR est obtenu par microscopie électronique à balayage. Ce type de microscopie électronique permet d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Dans notre cas, les images MEB ont été réalisées au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) à Toulouse avec un microscope « Hitachi S-4800 » fonctionnant à 1 kV.

Au total, nous avons élaboré 22 motifs de différentes géométries afin de moduler la longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface localisés (λ_{LSPR}) dans un large domaine spectral. Le premier cliché de la *figure II.11* présente une image globale de notre échantillon après avoir effectué la dernière étape du processus EBL (lift-off). Cette image optique a été prise par une caméra CCD. Sur cette image, nous pouvons observer l'ensemble des 22 motifs fabriqués par EBL. Ces motifs ont été éloignés les uns des autres de 50 μm , afin de faciliter leur étude en microscope optique.

Chaque motif est constitué d'un réseau de plots d'or périodique de forme et géométrie bien définies. Ces nanostructures d'or sont caractérisées par leur longueur (L) allant de 50 nm jusqu'à 300 nm, leur largeur (W) de 50 nm ou 100 nm, et par les distances particules-particules (G_x et G_y) de 100 nm ou 200 nm. Les images MEB de la *figure II.11 (a → g)* révèlent quelques exemples de motifs qui apparaissent propres, bien définis et très réguliers avec des formes arrondies. Pour chaque image MEB de la *figure II.11*, nous avons déterminé l'histogramme de distribution de la taille des motifs d'or à l'aide du logiciel « Image J » afin de vérifier si celles-ci correspondent bien à la taille prévue lors de l'insolation. Ces histogrammes ont été ajustés par une fonction gaussienne qui nous donne la valeur expérimentale de la longueur des plots et la dispersion en taille.

Le *tableau II.a* regroupe les différents paramètres de géométrie de chaque motif \mathbf{M}_x en se basant sur les images MEB. Nous constatons que la taille des motifs obtenus est systématiquement plus grande (10 – 20 %) que la taille prévue lors de l'insolation. Nous attribuons ce résultat à des effets de proximité, ce qui est un problème récurrent en lithographie électronique.

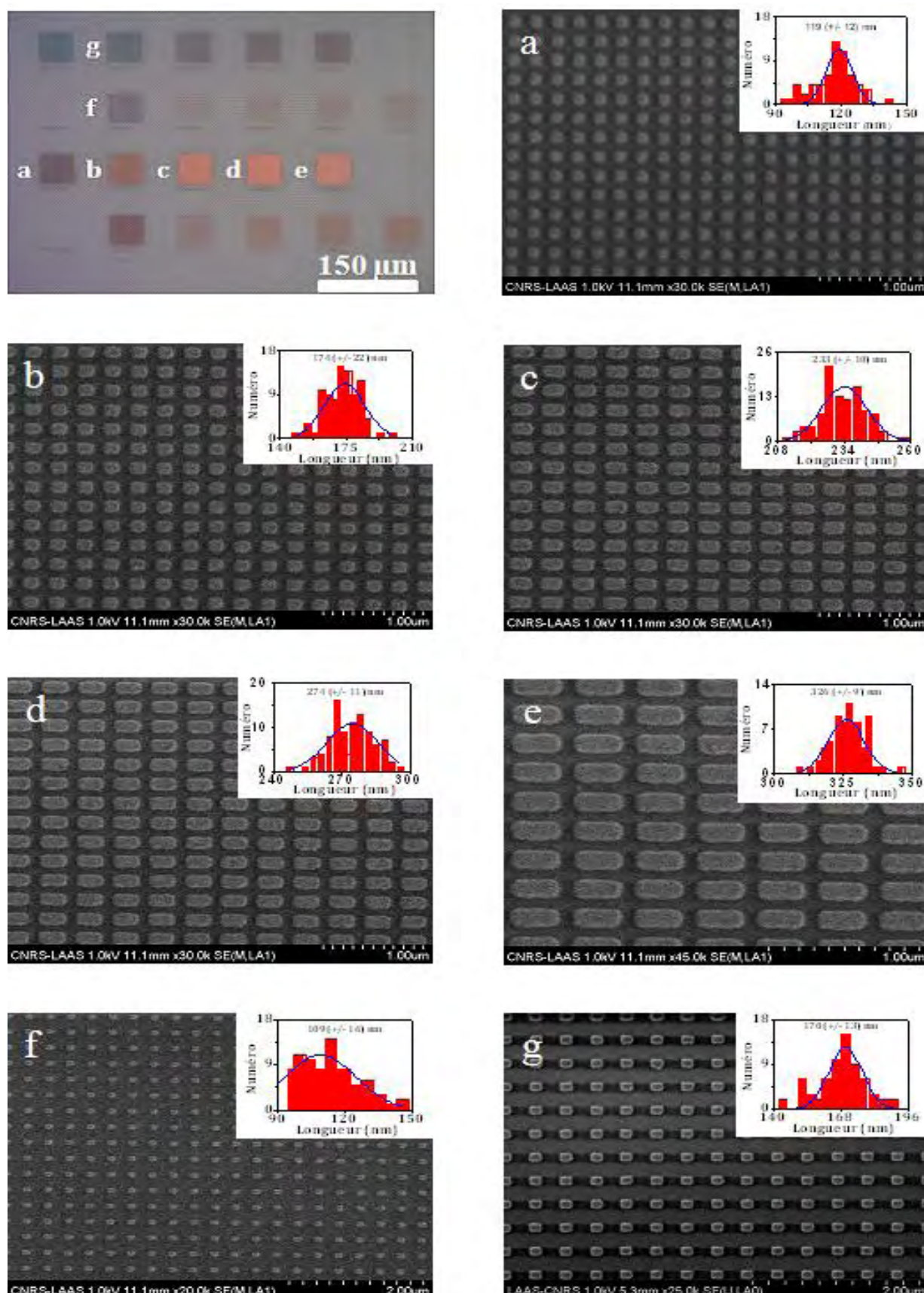


Figure II.11 : La première image optique présente l'ensemble du capteur LSPR avec différents motifs (voir aussi *Annexe 3*). Ce capteur est constitué de 22 réseaux d'or sur un substrat de verre. Les images MEB montrent une vue éclatée des motifs a → g. Les images insérées montrent les histogrammes de distributions de la longueur des plots d'or.

	<i>Mesures MEB</i>	<i>Paramètres d'insolation</i>					
Motif (M_x)	Longueur expérimentale (nm)	Longueur (L) (nm)	Largeur (W) (nm)	Gap (X) (G_x) (nm)	Gap (Y) (G_y) (nm)	Période (X) (P_x) (nm)	Période (Y) (P_y) (nm)
a	119 (12)	100	100	100	100	200	200
b	174 (22)	150	100	100	100	250	200
c	233 (10)	200	100	100	100	300	200
d	274 (11)	250	100	100	100	350	200
e	326 (9)	300	100	100	100	400	200
f	109 (16)	100	50	200	200	300	250
g	170 (13)	150	100	200	200	350	300

Tableau II.a : Paramètres d'insolation et mesures MEB correspondant aux images de la figure II.11.

- **Caractérisation par AFM**

Les nano-capteurs plasmoniques LSPR ont été également sondés par microscopie à force atomique (AFM). Ce type de microscope est essentiellement basé sur l'analyse d'un objet point par point au moyen d'un balayage via une sonde locale, assimilable à une pointe effilée. Contrairement au MEB, l'AFM nous donne des informations précises sur la hauteur des motifs. Les images AFM ont été obtenues au LAAS-Toulouse avec un appareil « Dimension ICON – Bruker » et une pointe de type « OTESPA ».

L'épaisseur du dépôt d'or a été déterminée à partir de l'histogramme de distribution de hauteurs du motif M_a sur une surface de 5 μm² (Figure II.12 (d)). La distance entre les deux maxima dans cet histogramme indique une épaisseur de 48 (+/- 2) nm pour l'ensemble du dépôt de titane + or (Figure II.12 (e)). Ceci est en accord avec l'épaisseur attendue de 50 nm (5 nm de titane et 45 nm d'or).

En accord avec les observations MEB, les images AFM dans la figure II.12 confirment la régularité et la propreté de nos nanostructures LSPR.

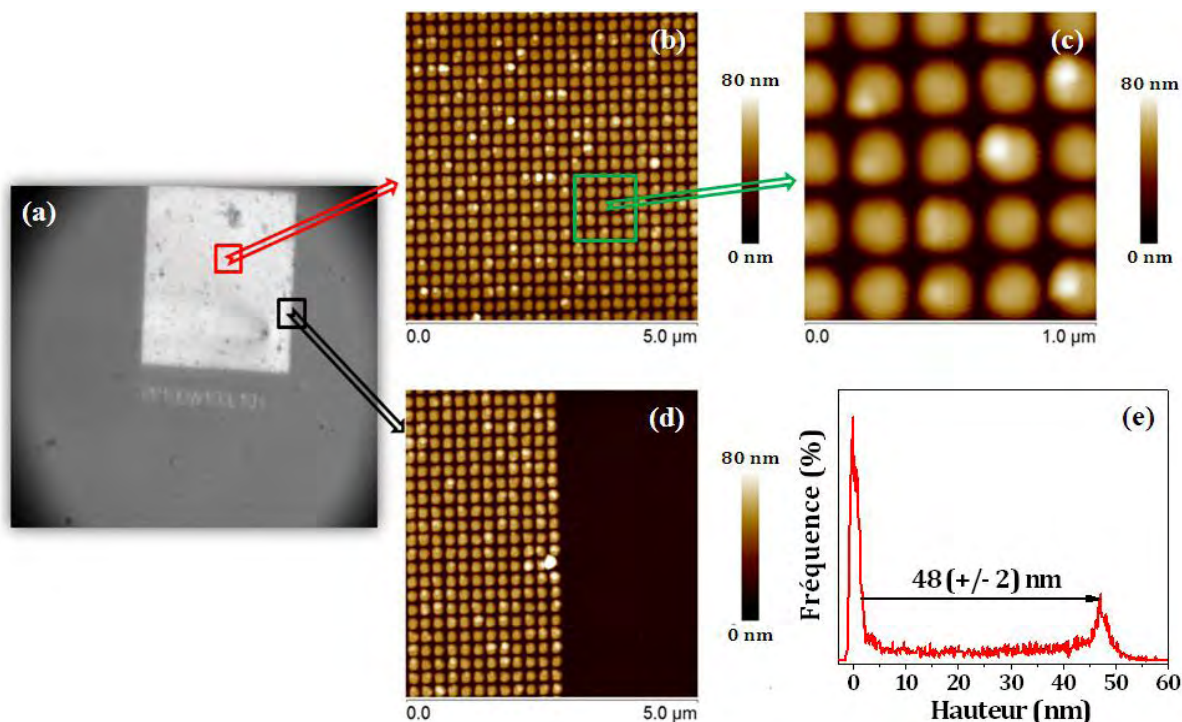


Figure II.12 : (a) Image optique, (b \rightarrow d) images AFM du motif M_a et (e) histogramme de distribution des hauteurs qui indique une épaisseur moyenne des motifs de 48 nm.

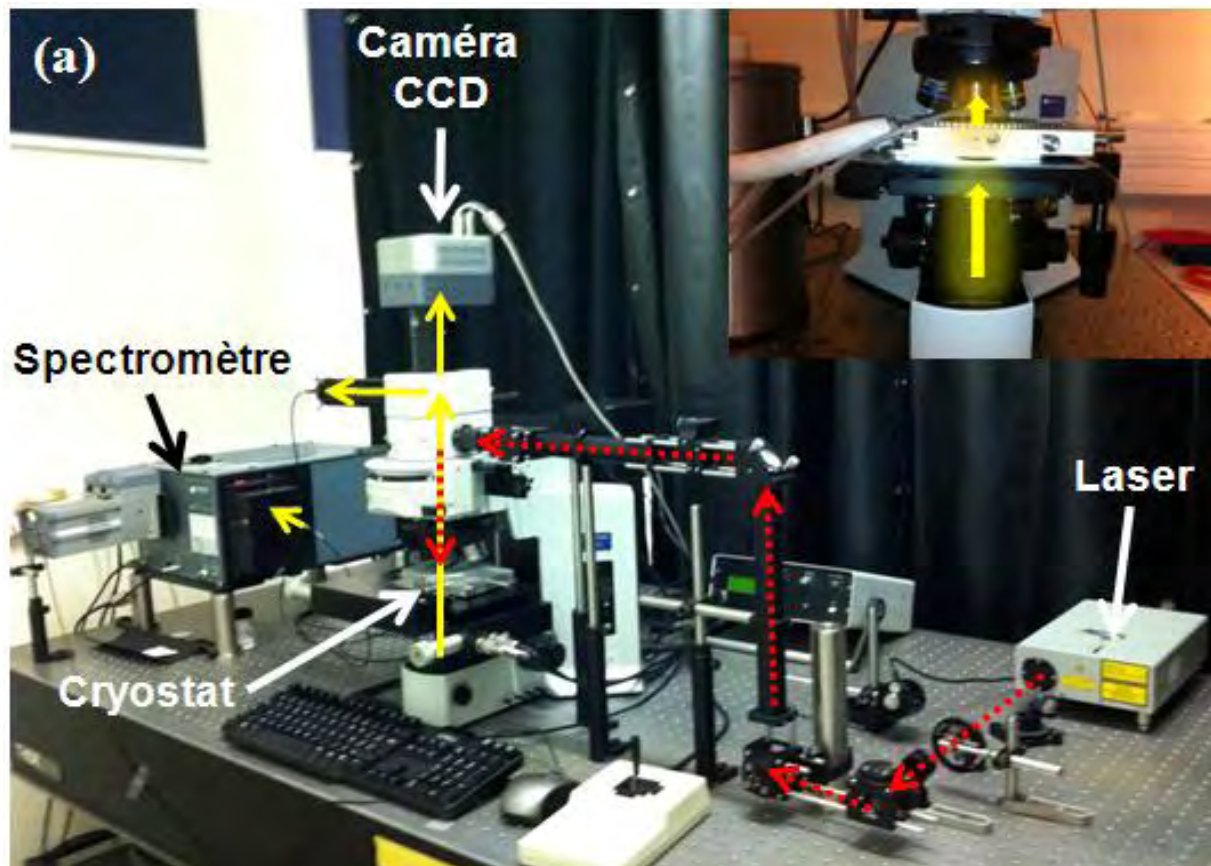
II.3 Caractérisation des propriétés optiques des capteurs LSPR

Dans cette partie, nous présentons le montage expérimental et le traitement des données de la spectroscopie d'extinction que nous avons utilisé pour caractériser les propriétés optiques de nos capteurs plasmoniques LSPR. Ensuite, nous nous intéressons à l'influence de la polarisation de la lumière incidente sur les nano-bâtonnets d'or qui se traduit par l'apparition des modes transverse ou longitudinal des bandes plasmoniques et nous discutons aussi l'effet de la taille des nano-bâtonnets d'or sur la λ_{LSPR} et sur la sensibilité de nos capteurs LSPR. Enfin, nous présentons l'effet de la température sur la résonance plasmonique.

a) Montage de la spectroscopie d'extinction à température variable

La spectroscopie d'extinction nous permet de déterminer la position de la bande plasmonique de nos capteurs LSPR fabriqués par EBL. Les spectres d'extinction de ces capteurs ont été mesurés grâce à un microscope optique (Olympus BX51) et un spectromètre (Andor Technology Shamrock 303i). Le principe de cette spectroscopie d'extinction est de mesurer l'atténuation de la lumière qui est associé à la diffusion et à l'absorption de la lumière par les nanostructures d'or. Nos échantillons sont éclairés par une lampe halogène de 100 W en transmission. (Notons que les lampes halogènes des microscopes optiques sont souvent munies d'un filtre infrarouge qui coupe la lumière pour des longueurs d'ondes supérieures à

environ 700 nm; ce filtre a été enlevé pour nos expériences.) Nous utilisons le diaphragme de champ du microscope pour limiter la taille de la zone éclairée sur l'échantillon et nous fermons le diaphragme d'intensité du condenseur Abbe au maximum possible ($NA = 0,1$), afin d'obtenir des raies quasi-parallèles. La lumière incidente (I_0) est polarisée à l'aide d'un polariseur linéaire (Thorlabs VIS-IR 550 - 1500 nm) suivant l'axe longitudinal des nano-bâtonnets d'or. La lumière incidente traverse ensuite un cryostat à azote liquide (Linkam THMS-600), où l'échantillon se trouve dans une atmosphère d'azote. Ce cryostat peut balayer dans une gamme de température allant de 77 K jusqu'à 873 K. La résolution thermique du cryostat est de 0.01 K et la vitesse de balayage en température peut être contrôlée de 0,01 à 90 K/min. Une partie de la lumière incidente est absorbée et/ou diffusée par notre échantillon, et nous collectons la lumière transmise (et une partie de la lumière diffusé) à l'aide d'un objectif x10 avec une ouverture numérique de $NA = 0,25$. Ensuite, la lumière collectée par l'objectif est transmise dans le spectromètre à l'aide d'une fibre optique. Ce spectromètre est muni d'un réseau de 150 mm^{-1} qui nous permet de couvrir une large plage spectrale compris entre 400 et 1100 nm en une seule fenêtre d'acquisition. La *figure II.13* présente la photographie et le schéma du montage de la micro-spectroscopie d'extinction réalisée au sein de notre équipe au LCC-Toulouse.



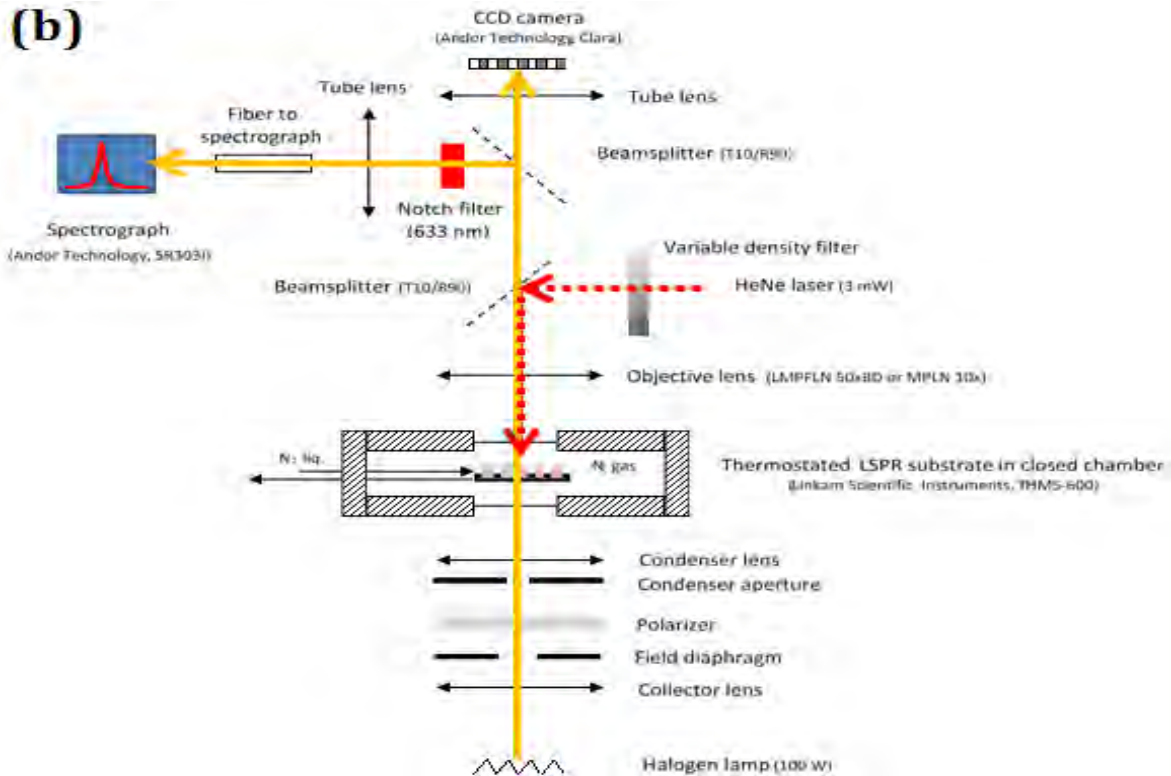


Figure II.13 : Photo du montage (a) et du schéma (b) de la micro-spectroscopie d'extinction réalisée au LCC-Toulouse.

En pratique, un premier spectre de référence $I_0(\lambda)$ correspondant au spectre de transmission de la lumière en présence du substrat, mais en l'absence des motifs métalliques est d'abord enregistré. Un second spectre $I_M(\lambda)$ est ensuite enregistré en présence des motifs d'or. Un exemple des spectres ($I_0(\lambda)$, $I_M(\lambda)$ et $[I_0/I_M](\lambda)$) est montré dans la *figure II.14* pour le motif M_a . Nous observons clairement dans la courbe $[I_0/I_M](\lambda)$ une résonance plasmonique où le maximum est autour de $\lambda_{LSPR} = 623$ nm.

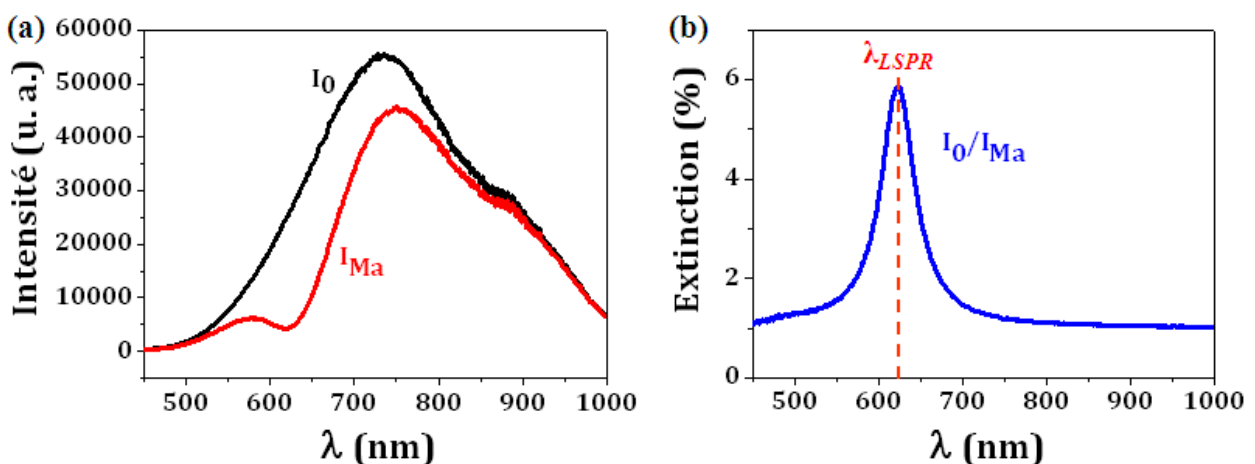


Figure II.14 : (a) Exemple de spectres d'intensités bruts en l'absence (I_0 , référence) et en présence d'un réseau d'or (I_{Ma}). (b) Spectre d'extinction (I_0 / I_{Ma}) caractérisant clairement un plasmon de surface localisé avec un maximum $\lambda_{LSPR} = 623$ nm.

Pour extraire le maximum de la résonance des plasmons de surface des spectres d'extinction expérimental, nous avons mis en place un programme d'ajustement avec le logiciel Octave (voir **Annexe 4**). Nous ajustons chaque spectre par trois fonctions mathématiques : une polynomiale, une gaussienne et une lorentzienne. Dans la figure II.15, nous présentons un exemple de spectre d'extinction expérimental pour le motif M_a (courbe bleu) et nous montrons également l'ajustement de ce spectre par ces trois fonctions (courbes rouges) : (a) $\lambda_{LSPR} = 623,05$ nm, (b) $\lambda_{LSPR} = 623,13$ nm, et (c) $\lambda_{LSPR} = 622,93$ nm. Les trois fonctions d'ajustement donnent les mêmes maxima ($R = 99,8$ %). Dans la suite de ce chapitre, nous utilisons systématiquement l'ajustement gaussien pour extraire le maximum des spectres d'extinction.

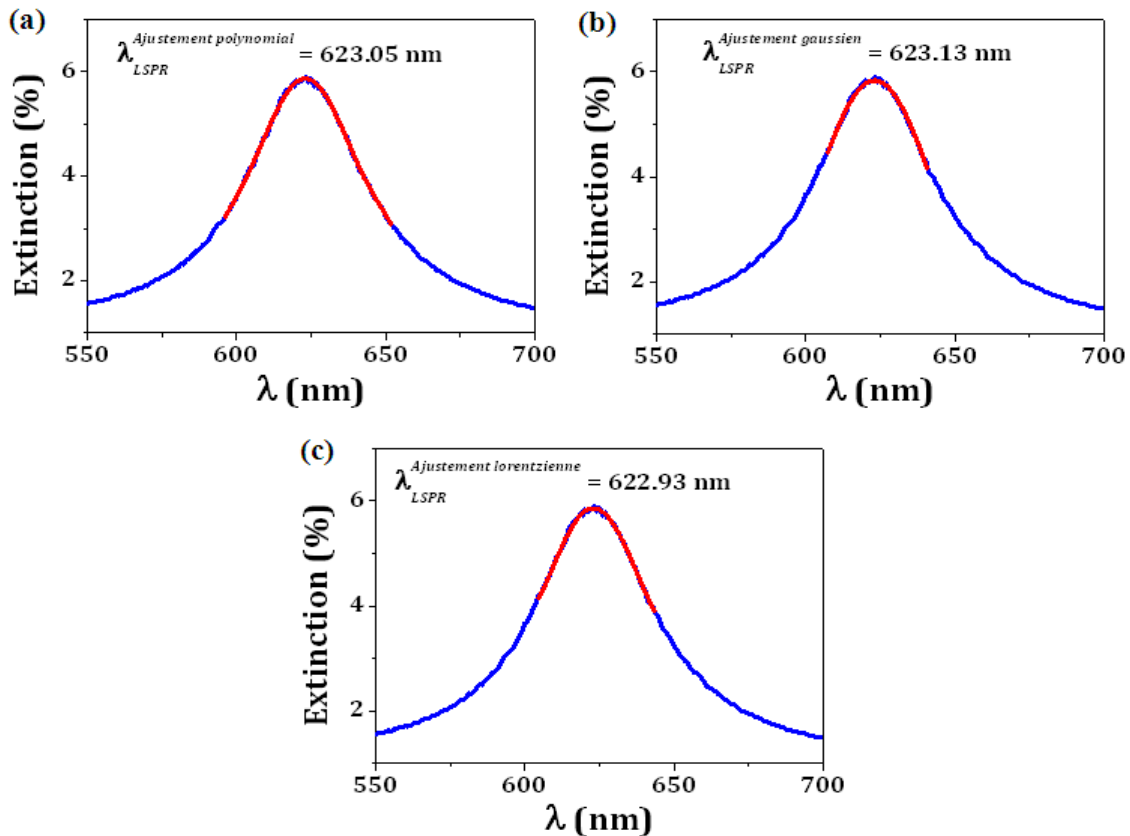


Figure II.15 : Spectre d'extinction expérimental du motif M_a (courbes bleus) avec différents ajustements (courbes rouges) : (a) polynomiale, (b) gaussien et (c) lorentzien.

b) Influence de la polarisation de la lumière sur la résonance plasmonique

Comme nous l'avons déjà mentionné, la réponse optique des réseaux de nanobâtonnets métalliques est représentée par un spectre d'extinction où nous observons la présence de deux modes plasmoniques ($\lambda_{LSPR}^{\parallel}$ et λ_{LSPR}^{\perp}) suivant les axes longitudinal et transverse des nanobâtonnets. L'apparition de l'un de ces modes, ou bien des deux modes en même temps, dépend fortement de la polarisation de la lumière incidente. La *figure II.16* représente une

étude expérimentale de l'influence de la polarisation de la lumière sur la résonance plasmonique. Pour cette étude, nous avons choisi un motif où la longueur ($L = 250$ nm) des nano-objets d'or est plus grande que leur largeur ($W = 100$ nm) et le rapport de forme est donc $R = 2,5$. Ensuite, nous avons varié la polarisation de la lumière :

- Si la polarisation de la lumière incidente est parallèle à l'axe longitudinal des nanobâtonnets ($\theta = 0^\circ$), une résonance plasmonique $\lambda_{LSPR}^{//}$ apparaît autour de 830 nm avec une amplitude maximale d'extinction (courbe noir).
- Si la polarisation de la lumière incidente est fixé à un angle $\theta = 45^\circ$ par rapport à l'axe longitudinal des nanobâtonnets, nous obtenons la même résonance $\lambda_{LSPR}^{//}$ autour de 840 nm, mais avec une amplitude d'extinction du signal qui diminue fortement (courbe rouge). Nous observons également l'apparition du mode transverse (λ_{LSPR}^+) autour de 545 nm, même si l'extinction reste très faible.
- Si la polarisation de la lumière incident est perpendiculaire à l'axe longitudinal des nanobâtonnets ($\theta = 90^\circ$), la résonance plasmonique $\lambda_{LSPR}^{//}$ disparaît et la deuxième résonance plasmonique (λ_{LSPR}^+) autour de 545 nm atteint son amplitude d'extinction maximale (courbe bleu).

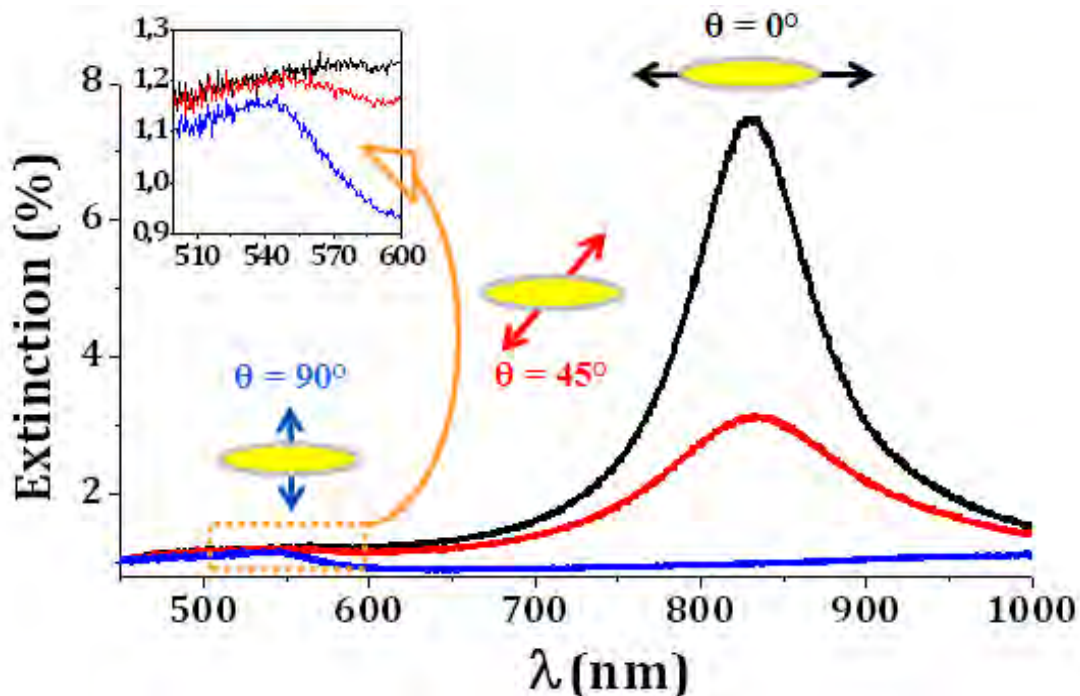


Figure II.16 : Spectres d'extinction du motif M_d ($L = 250$ nm, $W = 100$ nm) pour trois polarisations de la lumière (parallèle, inclinée, et perpendiculaire) par rapport à l'axe longitudinal des nanobâtonnets d'or : $\theta = 0^\circ$ (courbe noir), 45° (courbe rouge), 90° (courbe bleu). La figure insérée montre le mode transverse.

Sauf mention contraire, tous les spectres d'extinction présentés par la suite ont été enregistrés avec une polarisation selon l'axe longitudinal des nanobâtonnets d'or.

c) Influence de la géométrie des nanostructures sur la résonance plasmonique

Dans ce paragraphe, nous présentons l'influence de la géométrie de nos capteurs LSPR sur la résonance plasmonique. Plusieurs paramètres, déjà discutés dans la partie théorique (II.1.b), influencent sur la position de la résonance plasmonique. Ici, nous avons choisi de faire varier la longueur (L) des nanobâtonnets d'or en gardant la largeur et la distance particules-particules fixes ($W = G_x = G_y = 100$ nm). Ces motifs sont M_a ($L = 100$ nm), M_b ($L = 150$ nm), M_c ($L = 200$ nm), M_d ($L = 250$ nm) et M_e ($L = 300$ nm) (voir la *figure II.11* et le *tableau II.a*). La *figure II.17 (a)* représente les spectres d'extinction de ces motifs à l'air ambiant et en polarisant la lumière suivant l'axe longitudinal de ces nanobâtonnets. La *figure II.17 (b)* montre la longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface localisés (λ_{LSPR}) en fonction de la longueur de ces nanobâtonnets. Nous constatons que la position de la résonance se déplace quasi-linéairement ($\lambda_{LSPR} = 486 \text{ nm} + 1,37 \times L$) vers les grandes longueurs d'onde lorsque nous augmentons la longueur des nanobâtonnets. Ce déplacement expérimental vient confirmer le déplacement théorique observé dans la partie théorie (II.1.b). Pour conclure, la géométrie des nanobâtonnets est un paramètre primordial au niveau de l'interaction lumière-particule. En effet, en faisant varier la longueur des nanobâtonnets de 100 à 300 nm, nous avons pu décaler la position de la résonance des plasmons de surface localisés de 623 nm à 889 nm. Nous pouvons ainsi ajuster la position de la résonance des nano-objets d'or de ~ 520 nm jusqu'au proche IR.

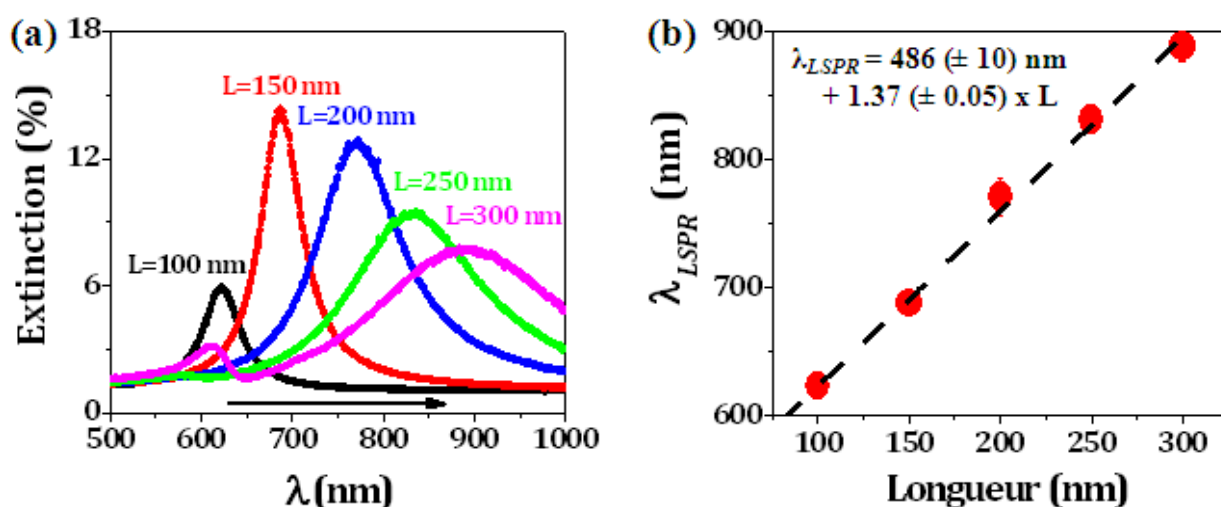


Figure II.17 : (a) Spectres d'extinction des différents motifs enregistrés à l'air ambiant : M_a ($L = 100$ nm), M_b ($L = 150$ nm), M_c ($L = 200$ nm), M_d ($L = 250$ nm) et M_e ($L = 300$ nm). (b) Evolution de la position de la résonance des plasmons de surface en fonction de la longueur des nanobâtonnets d'or. La ligne noire représente un ajustement linéaire des données.

d) Sensibilité des capteurs LSPR

La sensibilité (S) des capteurs LSPR est définie comme le rapport entre la variation du paramètre caractérisant la résonance des plasmons, ici la longueur d'onde de la résonance (λ_{LSPR}), et la grandeur à mesurer qui sera dans le cas présent l'indice de réfraction (n) du milieu autour de ces capteurs. La sensibilité peut être donc définie par la relation suivante :

$$S [nm/RIU] = \left(\frac{d\lambda_{LSPR}}{dn} \right) \quad (II.25)$$

Dans notre cas, nous avons déterminé la sensibilité de trois motifs différents M_a , M_f et M_g . Dans ce but, nous avons déposé sur nos capteurs LSPR quelques gouttes de deux liquides purs dont l'indice optique est bien connu : eau ($n_2 = 1,33$) et huile optique ($n_3 = 1,518$), et nous avons également réalisé des mesures dans une atmosphère d'azote ($n_1 = 1$), après déshydratation des échantillons à 373 K. Les spectres d'extinction de ces motifs ont été enregistrés (*Figure II.18 (a)*) et les résonances plasmoniques ont été déterminées et reportées dans le *tableau II.b*. Nous observons une augmentation générale de λ_{LSPR} avec n . Si nous traçons la résonance plasmonique λ_{LSPR} en fonction de l'indice de réfraction n , nous obtenons une variation linéaire pour chaque motif (*Figure II.18 (b)*) : $\lambda_{LSPR} = 125 \cdot n + 484$ pour M_a , $\lambda_{LSPR} = 160 \cdot n + 481$ pour M_f et $\lambda_{LSPR} = 217 \cdot n + 472$ pour M_g (les unités sont en nm).

	M_a (L = 100 nm, W = 100 nm)	M_f (L = 100 nm, W = 50 nm)	M_g (L = 150 nm, W = 100 nm)
λ_{LSPR} (nm) pour $n_1 = 1$ (azote)	608	641	690
λ_{LSPR} (nm) pour $n_2 = 1.33$ (eau)	649	691	761
λ_{LSPR} (nm) pour $n_3 = 1.518$ (huile optique)	673	725	803
S (nm/RIU)	125 (2)	160 (8)	217 (4)

Tableau II.b : Résonances plasmoniques de trois motifs différents (M_a , M_f et M_g) dans trois milieux différents. Ces valeurs ont été extraites de la figure II.18 (a).

Nous constatons une augmentation de S de 125 à 217 nm par RIU (unité d'indice de réfraction) lorsque la longueur d'onde de la résonance plasmon λ_{LSPR} augmente de 608 à 690 nm. La *figure II.18 (c)* représente la variation de la sensibilité d'indice de réfraction de nos trois dispositifs plasmoniques en fonction de leur résonance LSPR, qui est une variation linéaire. Il est nécessaire de noter que les relations $S - \lambda_{LSPR}$ et $n - \lambda_{LSPR}$ ne sont pas strictement linéaires (112), mais ceci reste une bonne approximation dans la plupart des cas. Nous remarquons aussi que l'augmentation de la sensibilité ne peut pas être exploitée complètement si les résonances s'élargissent à cause de multiples effets (dispersion en taille des nano-objets, ...). C'est pour cela qu'il semble plus adapté de présenter la sensibilité sous la forme d'un rapport S/W' au lieu de S (où W' est la largeur à mi-hauteur de la bande plasmonique). La valeur de S est évidemment très importante dans notre cas, puisque nous nous attendons à détecter un faible changement d'indice de réfraction dans des composés à transition de spin.

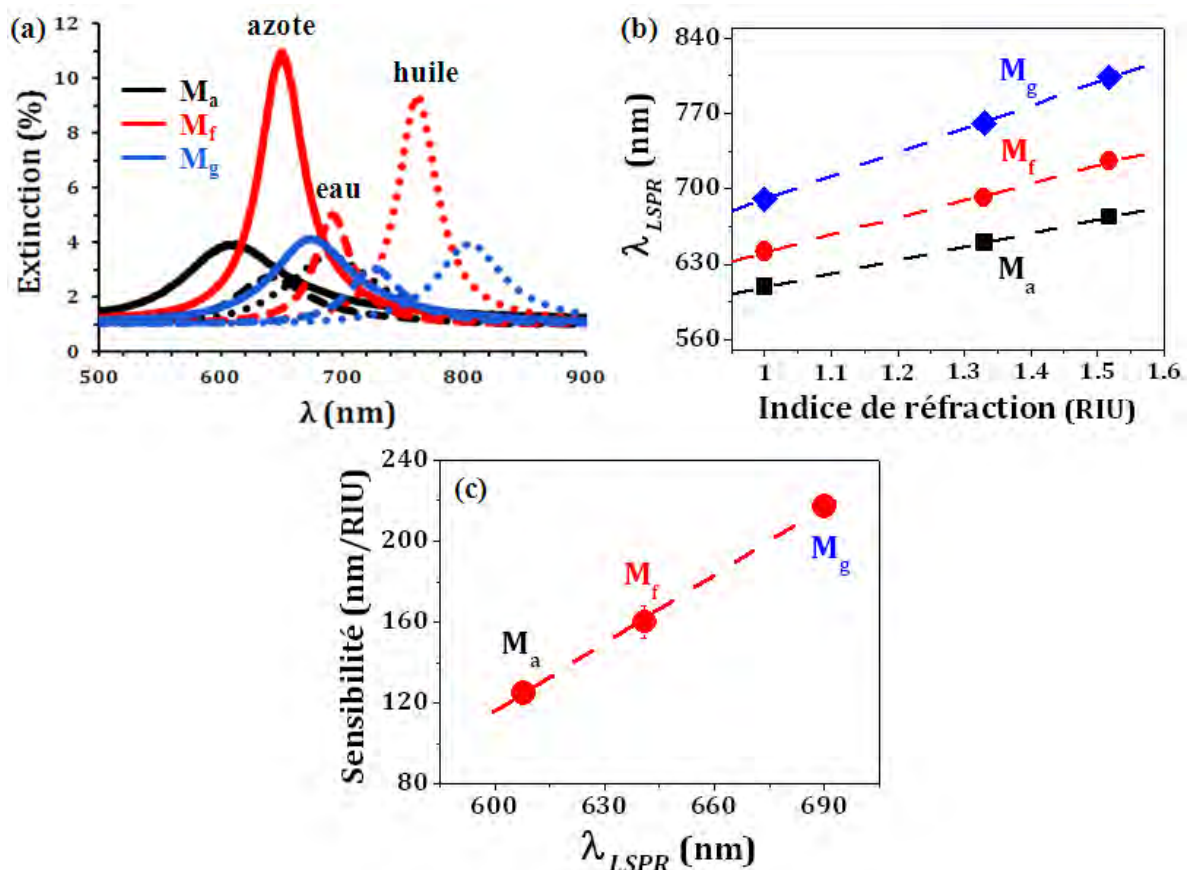


Figure II.18 : (a) Spectres d'extinction des motifs : M_a (courbe noire), M_f (courbe rouge) et M_g (courbe bleue) dans différents milieux : azote ($n_1 = 1$, ligne), eau ($n_2 = 1,33$, tiret) et huile optique ($n_3 = 1,518$, pointillé). (b) Variation de la résonance plasmonique des différents motifs en fonction de l'indice de réfraction du milieu M_a : $\lambda_{LSPR} = 125 (+/- 2) n + 484 (+/- 2)$, M_f : $\lambda_{LSPR} = 160 (+/- 8) n + 481 (+/- 10)$ et M_g : $\lambda_{LSPR} = 217 (+/- 4) n + 472 (+/- 5)$ (les unités sont en nm). (c) Sensibilité ($S = \Delta\lambda_{LSPR}/\Delta n$) des motifs en fonction de la position de la résonance LSPR (la ligne rouge est l'ajustement linéaire : $S = 0,94 (+/- 0,08) \lambda_{LSPR} - 466 (+/- 50)$).

e) Effet de la température sur la résonance plasmonique

Avant l'étude de l'effet de la transition de spin sur ces capteurs plasmoniques, nous voulions savoir comment réagissent nos capteurs à une variation de la température. Pour cela, nous avons étudié l'influence de la température sur la réponse optique du motif M_g ($\lambda_{LSPR} \cong 690$ nm). Avant de faire varier la température, nous avons déshydraté l'échantillon dans le cryostat sous un flux d'azote à 363 K pendant 20 minutes. Ensuite, nous avons cyclé la température de l'échantillon entre 333 K et 213 K avec une vitesse de 2 K/min. Nous constatons que dans cette gamme de température le spectre d'extinction ne change pas avec la température dans la limite de la précision de notre mesure ($\Delta\lambda_{LSPR} < 0,5$ nm). La *figure II.19 (a)* présente les spectres d'extinction pour chaque température ainsi que la variation de λ_{LSPR} en fonction de T pour les modes de chauffage et refroidissement.

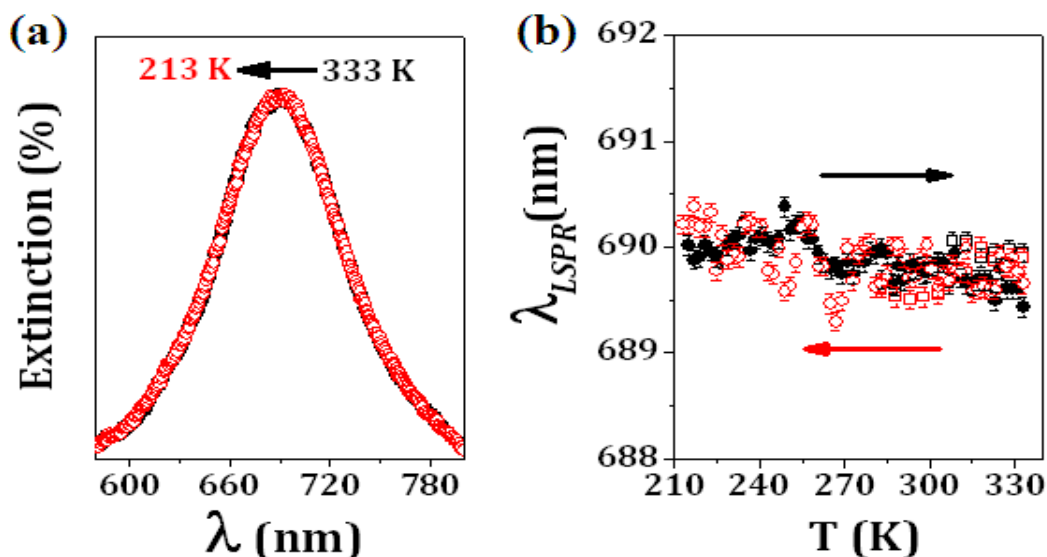


Figure II.19 : (a) Spectres d'extinction du motif M_g enregistrés à 213 et 333 K sous une atmosphère d'azote en fonction de la longueur d'onde incidente. (b) Dépendance de la longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface localisés en fonction de la température en modes : chauffage (●) et refroidissement (○) lors de deux cycles thermiques consécutifs entre 213 et 333 K (1^{ère} cycle : carrés et 2^{ème} cycle : cercles).

Nous pouvons conclure donc que l'effet de la température sur la réponse optique de nos capteurs LSPR, sans dépôt du complexe, est négligeable. Par conséquent, toute variation de λ_{LSPR} observée dans les spectres d'extinction des motifs recouverts par un composé à TS, doit être attribuée à la présence du dépôt.

Il est nécessaire de noter que nous avons fait varier la température sur une gamme de température (213 K \leftrightarrow 333 K), qui correspond à la plage thermique où la TS est observée dans les *composés 1 et 2*.

II.4 Etude de la transition de spin des couches minces du composé 1

a) Caractérisation AFM des couches minces

Les dépôts du composé $\{\text{Fe}(\text{hptrz})_3\}(\text{OTs})_2$ (*composé 1*) sur les capteurs LSPR ont été caractérisés par microscopie AFM à température ambiante. Ce composé a été déposé à l'aide d'une tournette (spin-coater en anglais) de type SPS-SPIN 150. Plusieurs paramètres peuvent jouer un rôle sur l'épaisseur du dépôt. En particulier, le changement de la vitesse ainsi que le changement de la concentration du composé dans le solvant (chloroforme), nous ont permis d'obtenir des couches minces de différentes épaisseurs avec une faible rugosité (quelques nanomètres) sur la surface des capteurs LSPR (voir la *figure II.20*). Nous avons fixé l'accélération à 4000 rpm² et le temps de rotation à 30 secondes. Pour pouvoir déterminer l'épaisseur du dépôt par l'AFM, nous avons fait une rayure en dehors des motifs avec une pince. Dans la *figure II.20*, nous présentons les images AFM et les histogrammes de distribution des hauteurs des dépôts du *composé 1*. Le *tableau II.c* présente des paramètres de dépôts choisis et les épaisseurs obtenues.

Vitesse (rpm)	Concentration (mmol/ml)	Epaisseur (nm)	Référence dans la <i>figure II.20</i>
9000	0,0075	22	a
6000	0,0075	50	b
6000	0,015	60	c
5000	0,015	82	d
3000	0,015	135	e

Tableau II.c : Paramètres de dépôts utilisés et épaisseurs des couches minces obtenues.

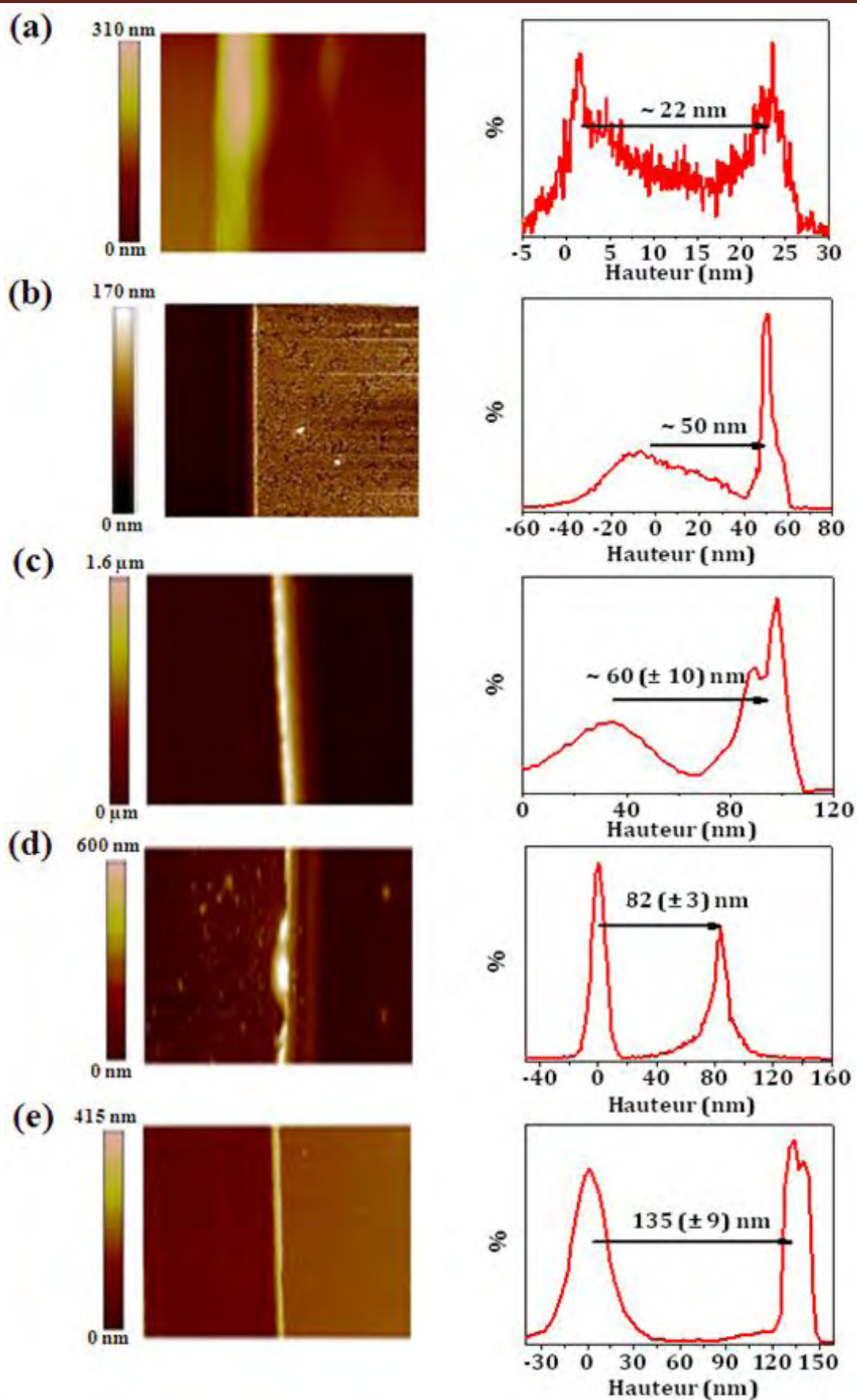


Figure II.20 : Images AFM et histogrammes de distribution des hauteurs de différentes couches minces du composé I qui ont été déposées par spin-coating sur les capteurs LSPR. Les épaisseurs des dépôts sont indiquées dans chaque histogramme.

b) Influence de l'épaisseur du dépôt sur la résonance plasmonique

Par la suite, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de ces couches minces sur la position de la longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface localisés. La *figure II.21 (a)* nous présente un exemple où nous traçons les spectres d'extinction du motif M_f avant et après le dépôt de différentes épaisseurs du *composé I*. Nous observons que la position de la résonance se déplace vers les longueurs d'ondes plus élevées avec l'augmentation de l'épaisseur des dépôts. La longueur d'onde de la résonance plasmonique a été déplacée de $\lambda_{LSPR} = 718$ nm sans dépôt à $\lambda_{LSPR} = 817$ nm pour une épaisseur de 60 nm. Nous pouvons observer clairement cette évolution si nous traçons le déplacement de la résonance plasmonique en fonction de l'épaisseur des couches minces (*figure II.21 (b)*). Nous observons une augmentation quasi-linéaire de la résonance plasmonique en fonction de l'épaisseur des couches minces jusqu'à une épaisseur d'environ 60 nm. Au delà de cette épaisseur seuil, le champ électromagnétique est tellement atténué que la résonance plasmonique n'évolue plus même si nous continuons à augmenter l'épaisseur du dépôt. En d'autres termes, en dessous de ce seuil nous devons prendre en compte l'indice effectif du dépôt du *composé I* et celui de l'air, alors que pour des épaisseurs supérieures nous considérons un milieu homogène de *composé I*. En tenant compte de la valeur seuil de $\Delta\lambda_{LSPR}$ (~ 100 nm) et la sensibilité de notre capteur ($S = 160$ nm/RIU), nous pouvons estimer l'indice de réfraction du *composé I* ($n = 1,6$) à température ambiante. Cette valeur est en bon accord avec celle (plus précise) obtenue par des plasmons délocalisés ($n = 1,57$, voir chapitre III).

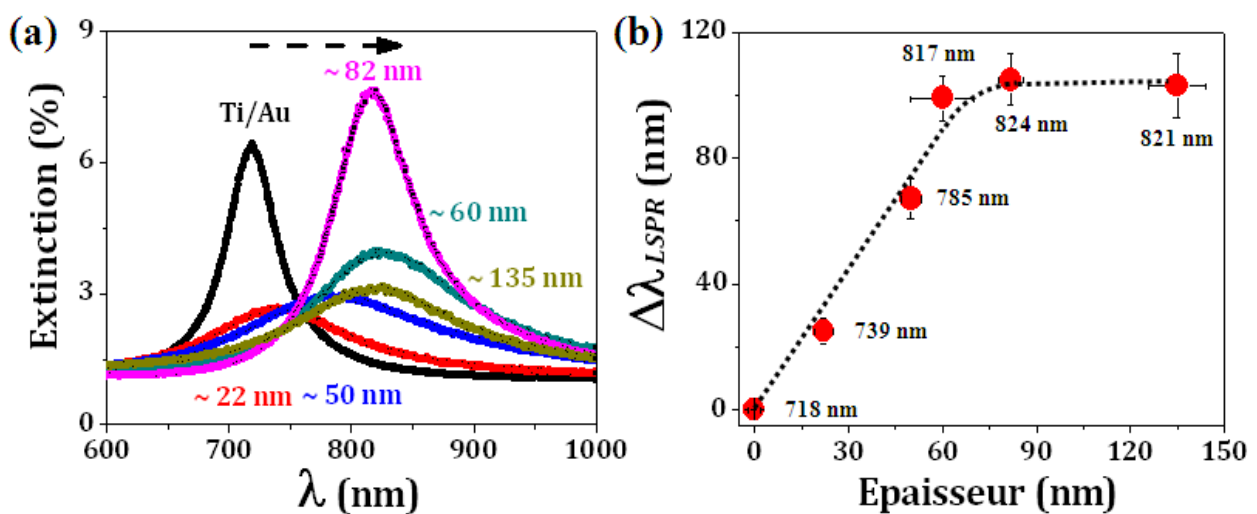


Figure II.21 : (a) Spectres d'extinction avant (courbe noire) et après le dépôt de différentes épaisseurs du *composé I* : 22 nm (courbe rouge), 50 nm (courbe bleu), 60 nm (courbe vert), 82 nm (courbe rose) et 135 nm (courbe olive). (b) Décalage de la résonance des plasmons de surface localisés en fonction de l'épaisseur des dépôts. (Toutes les données ont été obtenues à l'air ambiant.)

Il est important de noter que cette atténuation sera différente si nous changeons la composition chimique ou la géométrie des nanostructures métalliques ou les propriétés diélectriques de l'environnement. (113) En effet, le résultat dans la *figure II.21* correspond à un seul motif LSPR. Si nous analysons les spectres d'extinction de différents motifs avec différentes épaisseurs du *composé I*, nous observons des comportements similaires entre les motifs. A titre d'exemple, la *figure II.22 (a)* montre les spectres d'extinction des différents motifs ($M_a \rightarrow M_g$) avant et après le dépôt d'une couche mince de 60 nm d'épaisseur. Si nous traçons λ_{LSPR} après le dépôt en fonction de la résonance initiale (sans dépôt), nous obtenons une variation similaire pour les différents motifs, mais nous constatons aussi une légère augmentation de la pénétration du champ électromagnétique lorsque la longueur d'onde initiale (sans dépôt) de la résonance se déplace vers le rouge (*Figure II.22 (b)*).

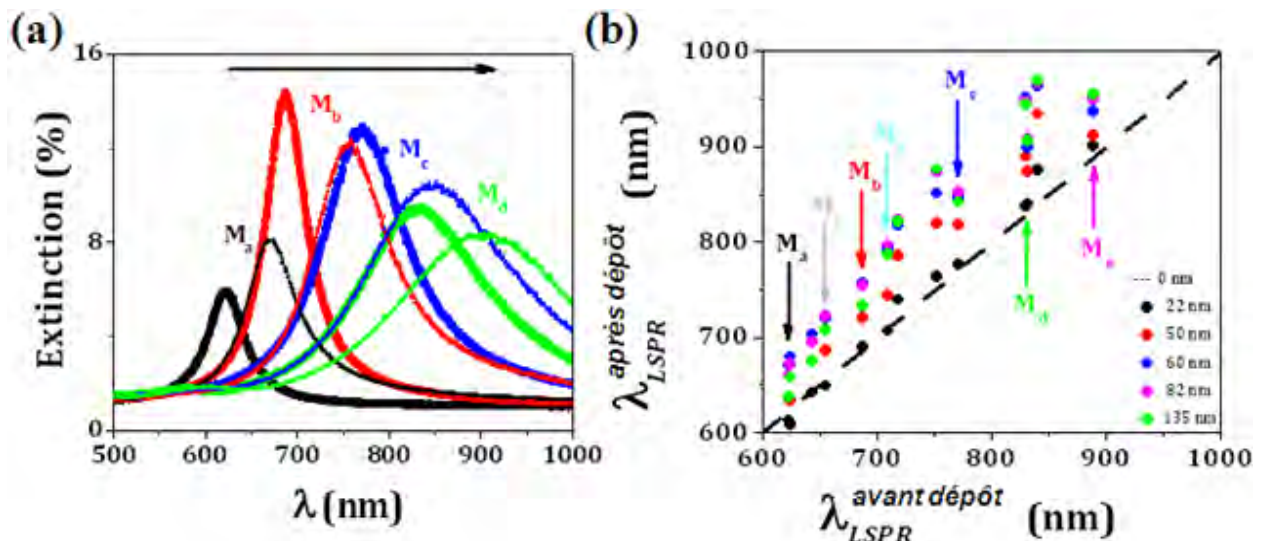


Figure II.22 : (a) Spectres d'extinction avant (●) et après (+) le dépôt d'une couche mince de 60 nm du composé *I* sur différents motifs LSPR : M_a (courbe noire), M_b (courbe rouge), M_c (courbe bleu) et M_d (courbe verte). (b) Evolution de la résonance plasmonique pour les différents motifs ($M_a \rightarrow M_g$) et pour différentes épaisseurs du composé *I*. (Toutes les données ont été obtenues à l'air ambiant.)

c) Etude de la transition de spin thermo-induite

Dans l'étape suivante, nous avons étudié l'effet de la température sur la position de la résonance plasmonique de ces échantillons LSPR après le dépôt des couches minces du *composé I*. Pour cela, nous avons choisi le motif M_f sur lequel nous avons déposé une épaisseur de 60 nm du *composé I*. Tout d'abord, l'échantillon a été déshydraté à 363 K pendant 20 minutes sous flux d'azote dans le cryostat. Ensuite, nous avons réalisé deux cycles de température (chauffage \leftrightarrow refroidissement) allant de 283 K jusqu'à 333 K sans effectuer de mesure. Il est nécessaire de noter que l'échantillon a été gardé dans une atmosphère d'azote

sec durant toute l'expérience. Ensuite, nous avons enregistré les spectres d'extinction en variant la température de 333 K jusqu'à 213 K. Les spectres d'extinction ont été enregistrés à chaque température après 2 minutes de stabilisation avec un pas $\Delta T = 2$ K et une vitesse de 2 K/min entre les paliers. La *figure II.23 (a)* représente des spectres d'extinction enregistrés à 283 K (état BS) et 333 K (état HS). Nous observons clairement dans cette figure un décalage de la position de la résonance plasmonique de $\Delta\lambda_{LSPR} \sim 2$ nm vers les longueurs d'ondes plus petites en passant de l'état BS (283 K) vers l'état HS (333 K). La *figure II.23 (b)* présente la variation de la longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface localisés en fonction de la température lors du chauffage et du refroidissement. Cette figure révèle que le déplacement de λ_{LSPR} n'est pas linéaire, mais se fait essentiellement entre 300 et 315 K. Cependant, nous remarquons que dans les domaines d'étude de 283 à 300 K et de 315 à 333 K, le déplacement de λ_{LSPR} est linéaire, ce qui est dû à la dilatation thermique de ce composé dans l'état BS et dans l'état HS. Par contre, nous remarquons que dans le domaine d'étude de 300 à 315 K, la linéarité de ce déplacement est interrompue. Si nous comparons cette courbe avec les courbes de transition de spin de ce matériau obtenues par des mesures de fluorescence (*Figure I.7 (b)*) (51) et par des techniques de diffraction optique (*Figure I.8 (c)*) (43), nous pouvons conclure que ce décalage de λ_{LSPR} est dû au phénomène de la transition de spin. Ce résultat est aussi confirmé par la présence d'un cycle d'hystérésis de 2 – 4 K qui se situe autour de 310 K. Cette largeur d'hystérésis dépend de l'hydratation du composé.

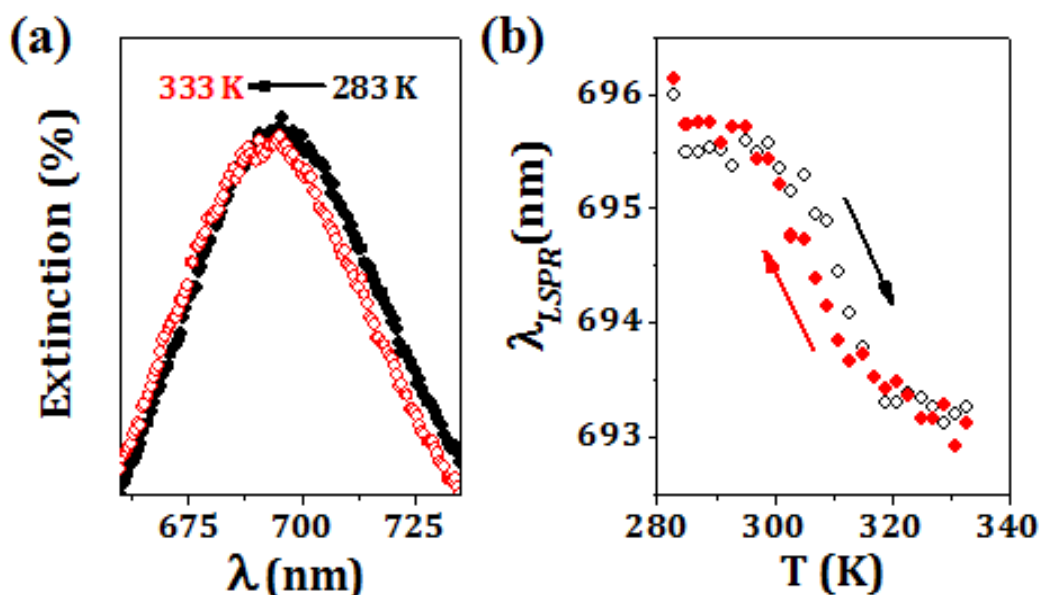


Figure II.23 : (a) Spectres d'extinction enregistrés à 283 K (●) et 333 K (○) du motif M_f recouvert d'une couche mince (60 nm) du composé 1. (b) Dépendance de la longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface localisés pour ce motif en fonction de la température dans les modes chauffage (○) et refroidissement (●).

Nous remarquons que la longueur d'onde de la résonance plasmonique (λ_{LSPR}) diminue en passant de l'état BS vers l'état HS. Cette diminution de la longueur d'onde ($\Delta\lambda_{LSPR} \sim 2,4$ nm) en fonction de la température est liée à la diminution de la partie réelle de l'indice de réfraction (n) du composé **I** entre l'état bas spin et l'état haut spin. En tenant compte la sensibilité de notre capteur ($S = 160$ nm/RIU), nous obtenons une variation de l'indice de réfraction de $\Delta n_{BH} = 0,015$ ($\Delta n_{BH} = n_{BS} - n_{HS}$) lors de la transition de spin. D'après la relation de Gladstone-Dale (102), nous pouvons relier cette variation de l'indice de réfraction à la variation du volume de ce matériau :

$$n = 1 + r \rho(V) \quad (II.26)$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta n_{BH}}{(1 - n)} = \frac{\Delta V_{BH}}{V} \quad (II.27)$$

où r est une constante et $\rho(V) = m/V$ est la densité volumique. L'équation II.27 nous permet de déterminer une augmentation de $\sim 2,5$ % de volume de la maille du composé **I** lors du passage de l'état BS vers l'état HS. Cette variation volumique est typique pour ce type de composés. (Malheureusement, des mesures de diffraction par rayon-X sur le matériau massif (poudre) ne nous ont pas permis de préciser cette valeur de ΔV_{BH} .)

Dans la suite, nous avons refait la même étude thermique avec deux autres motifs (**M_a** et **M_g**) recouverts avec le même dépôt de 60 nm du composé **I**. Les résonances plasmoniques de ces motifs (après déshydratation) sont : $\lambda_{LSPR} = 644$ nm pour **M_a** (Figure II.24 (a)), $\lambda_{LSPR} = 694$ nm pour **M_f** (Figure II.24 (b)) et $\lambda_{LSPR} = 768$ nm pour **M_g** (Figure II.24 (c)). En variant la température de 283 K (état BS) vers 333 K (état HS), nous observons un décalage du maximum des spectres d'extinction vers les longueurs d'onde plus petites (Figures II.24 (a \rightarrow c)). Ce résultat montre la bonne reproductibilité de cet effet sur différents capteurs LSPR. En suivant les maxima des spectres d'extinction en fonction de la température, nous obtenons trois courbes de transition de spin autour de 300 – 315 K comparables. Sur ces courbes, nous remarquons que la diminution de la longueur d'onde de la résonance plasmonique entre l'état BS et l'état HS ($\Delta\lambda_{LSPR}^{BS-HS} = \lambda_{LSPR}^{BS} - \lambda_{LSPR}^{HS}$) n'est pas la même pour les trois motifs (1,7 nm pour le motif **M_a**, 2,4 nm pour le motif **M_f** et 2,9 nm pour le motif **M_g**). Si nous traçons la diminution de la longueur d'onde de la résonance plasmonique entre l'état BS et l'état HS de chaque motif en fonction de la longueur d'onde de résonance plasmonique, nous obtenons une variation linéaire croissante comme le montre la figure II.25. Cette variation linéaire

croissante nous donne un résultat très important où nous validons expérimentalement l'hypothèse proposée dans la théorie de Gans pour des nanoparticules allongées. En effet, lorsque la longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface localisés est proche de l'infrarouge (particules allongées), les capteurs LSPR sont plus sensibles à la transition de spin. Enfin, notons aussi que les variations de l'indice de réfraction (Δn_{BH}) mesurées par ces trois capteurs (M_a , M_f et M_g) sont toutes en très bon accord ($0,014 \pm 0,001$).

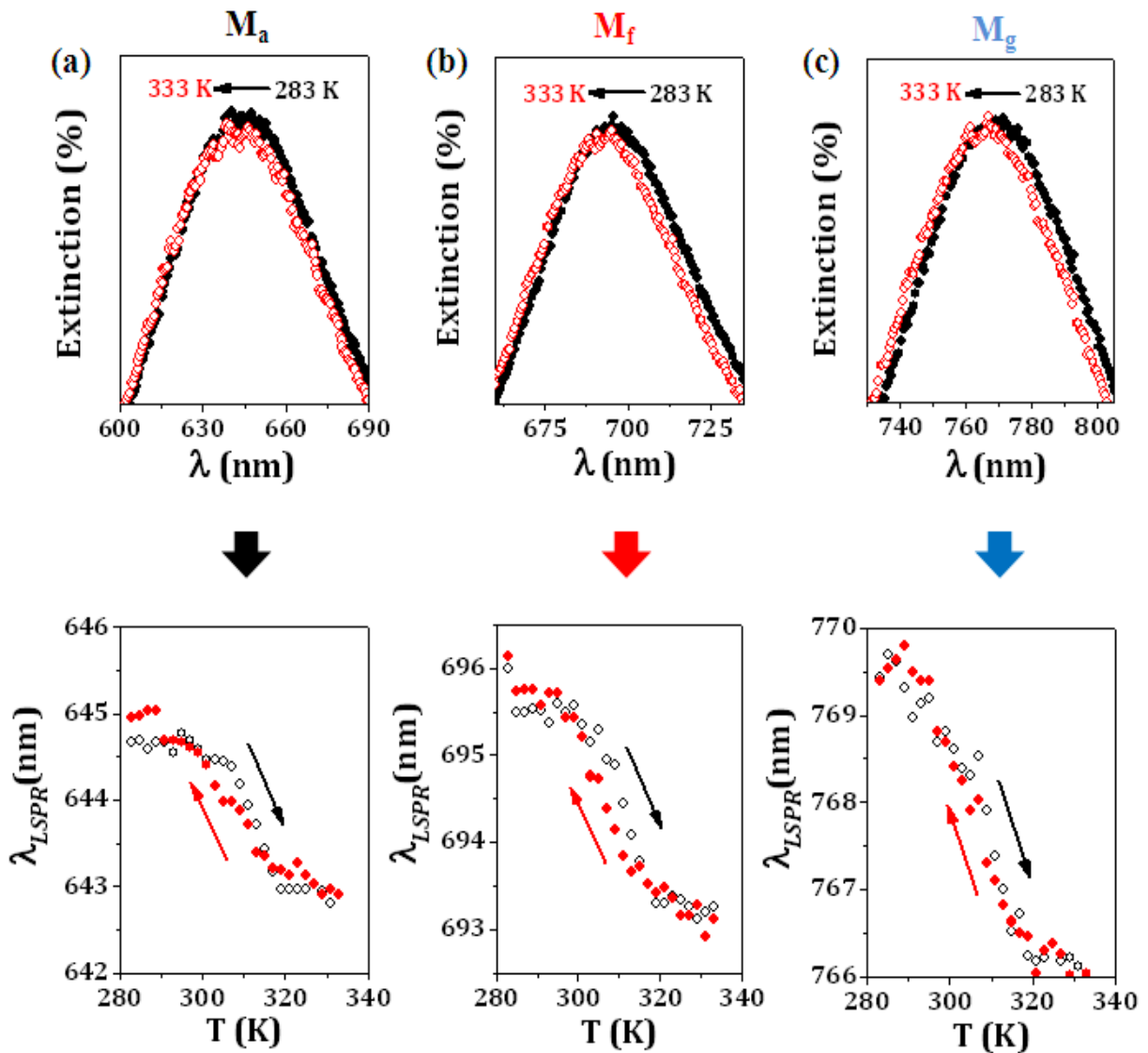


Figure II.24 : En haut : Variation thermique (283 K \rightarrow 333K) des spectres d'extinction pour trois motifs différentes : (a) M_a , (b) M_f et (c) M_g après le dépôt de 60 nm du composé **I**. En bas : Variation de la longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface localisés pour ces trois motifs en fonction de la température dans les modes chauffages (\circ) et refroidissement (\bullet).

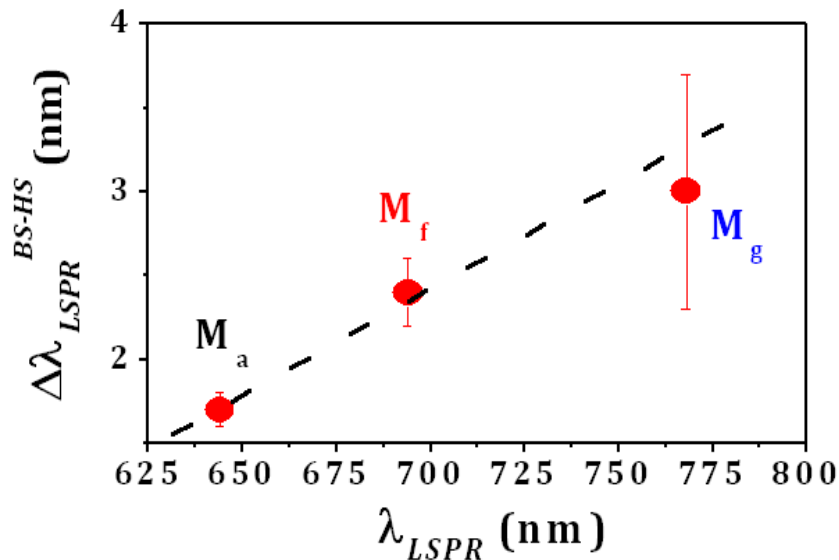


Figure II.25 : Diminution de la longueur d'onde de la résonance plasmonique entre l'état BS et l'état HS ($\Delta\lambda_{LSPR}^{BS-HS} = \lambda_{LSPR}^{BS} - \lambda_{LSPR}^{HS}$) pour trois motifs (M_a , M_f et M_g) en fonction de la longueur d'onde de leur résonance plasmonique. La ligne en pointillé correspond à l'ajustement linéaire de ce résultat.

d) Commutation de l'état de spin par effet photo-thermique

Ce type de nanostructures d'or montrent des sections d'absorption très élevées autour de leur longueur d'onde de résonance plasmonique et peuvent ainsi transformer l'irradiation lumineuse en chaleur très efficacement. En effet, cette chaleur peut être diffusée instantanément sur l'échantillon grâce à leur petite taille et leur nature fortement conductrice. Ces propriétés sont actuellement largement étudiées dans de nouvelles applications nanotechnologiques, en photonique et en médecine. (114) Dans notre cas, il est important de noter que le coefficient d'absorption molaire du composé **1** atteint seulement $30 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ce qui est négligeable par rapport au coefficient d'absorption molaire des nanostructures d'or 10^{10} à $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ dans le domaine spectral visible-proche IR. (82) Ceci signifie que les nanostructures métalliques peuvent être utilisées pour diminuer sensiblement le taux d'énergie nécessaire à faire commuter l'état de spin des ions de fer dans ces composés à TS. Pour valider cette idée, nous avons réalisé une série d'expériences où nous avons excité les nanobâtonnets d'or par irradiation. Un laser HeNe (longueur d'onde 633 nm et puissance maximale 3 mW) a été focalisé sur la surface de notre réseau d'or. La taille du spot laser ($\sim 30 \mu\text{m}^2$) a été ajusté pour couvrir la zone sondée par notre spectrographe. La direction de la polarisation du laser a été fixée parallèlement à l'axe longitudinal des nano-bâtonnets d'or afin d'obtenir une excitation efficace. Nous avons choisi des motifs dont les spectres d'extinction sont ou ne sont pas en résonance par rapport à la longueur d'onde du laser. Nous avons utilisé un réseau d'or sans dépôt ($\lambda_{LSPR} = 718 \text{ nm}$), et deux réseaux avec un dépôt (60

nm) du composé **1** dont les résonances plasmoniques sont autour de 706 nm et 790 nm. Les trois spectres d'extinction sont comparés sur la *figure II.26*.

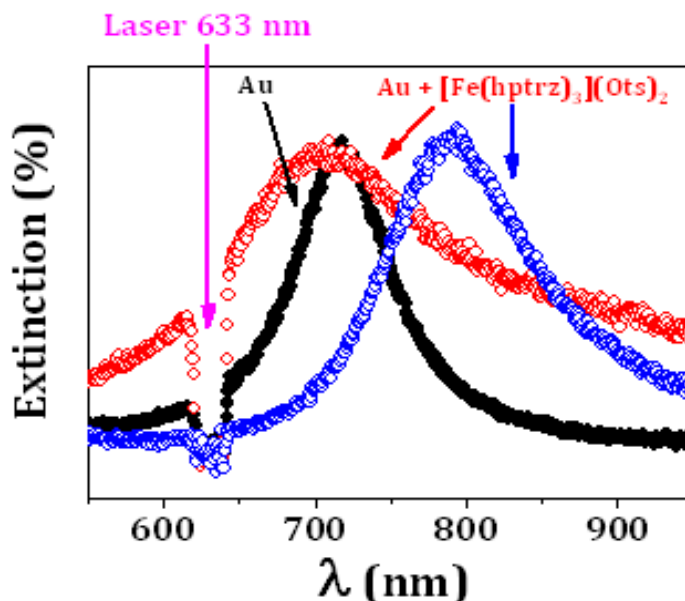


Figure II.26 : Spectres d'extinction des trois échantillons utilisés pour l'expérience photo-thermique. La perte d'intensité dans les spectres d'extinction autour de 633 nm est due au filtre « Notch » qui protège la camera CCD et le spectromètre du faisceau laser.

Nous avons d'abord déshydraté les échantillons à 363 K pendant 20 minutes, ensuite nous les avons conservé dans une atmosphère d'azote sec à 293 K pendant toute la durée de l'expérience. Il est important de noter que la présence de toute impureté (reste de résine lithographique, etc.) et/ou de molécules adsorbées (humidité) peut modifier la réponse LSPR. Par conséquent, le nettoyage et la déshydratation de ces capteurs doivent être effectués avec beaucoup de précaution. L'expérience photo-thermique consiste à enregistrer des spectres d'extinction de différents échantillons pendant quelques minutes avec le laser éteint (OFF). Ensuite, nous enregistrons des spectres d'extinction avec le laser allumé (ON). Enfin, nous coupons le laser (OFF) et nous enregistrons quelques spectres supplémentaires pour vérifier que la réponse du capteur revient à sa valeur initiale. Cette séquence a été répétée pour les trois réseaux choisis et les résultats sont reportés dans la *figure II.27*.

Pour le motif d'or sans dépôt du composé à TS (*Figure II.27 (a)*), nous n'observons aucun effet du laser sur les spectres d'extinction ($\lambda_{LSPR} = 718$ nm). Autrement dit, il n'y a pas d'effet photo-thermique sur les spectres d'extinction des réseaux d'or sans dépôt. Ce résultat est en accord avec les observations précédentes (*partie II.3 (e)*) où nous avons démontré l'absence d'effet thermique sur nos substrats LSPR (sans dépôt).

Comme le montrent les *figures II.27 (b) et (c)*, les réseaux d'or recouverts par une couche du composé **I** sont affectés par l'irradiation laser sur λ_{LSPR} . Sous éclairage, nous observons pour les deux échantillons un décalage de la longueur d'onde de résonance plasmonique vers le bleu. Pendant l'irradiation, l'énergie absorbée par les nanostructures d'or est transformée en chaleur, ce qui conduit à un changement d'état de spin du composé **I** de l'état BS vers l'état HS. Comme nous l'avons mentionnée, cette transition de spin implique une diminution de λ_{LSPR} . Sur l'échelle de temps de notre expérience, l'effet du laser est instantané et la longueur d'onde LSPR est stable pendant que le laser est ON. Par ailleurs, nous remarquons sur les *figures II.27 (b) et (c)* que le décalage de la longueur d'onde de la résonance plasmonique entre l'état BS et HS est plus grand quand λ_{LSPR} est plus proche de la longueur d'onde du laser utilisé. Pour $\lambda_{LSPR} = 706$ nm ce décalage est de 6 nm, alors que pour $\lambda_{LSPR} = 790$ nm un décalage de 2 nm seulement est observé, ce qui s'explique simplement par le fait que ce dernier réseau absorbe moins la lumière à 633 nm. Il est important de noter que la *figure II.26* est indicative de ces différences, mais il faut souligner que l'extinction correspond à la somme de la diffusion et de l'absorption, alors que l'effet photo-thermique n'est associé qu'à l'absorption.

Ce résultat prouve que la commutation de l'état de spin est moins efficace quand la longueur d'onde de la résonance LSPR est décalée vers le rouge par rapport à la longueur d'onde du laser. De plus, cette commutation ON/OFF peut être répétée plusieurs fois et la résonance plasmonique peut être facilement contrôlée en variant la puissance du laser utilisé. Par contre, nous n'avons pas pu détecter la vitesse de cette commutation d'état de spin lors de l'irradiation, mais nous pouvons estimer une valeur inférieure à la microseconde compte tenu de la vitesse considérable de diffusion de la chaleur (115) et au changement de l'état de spin (116).

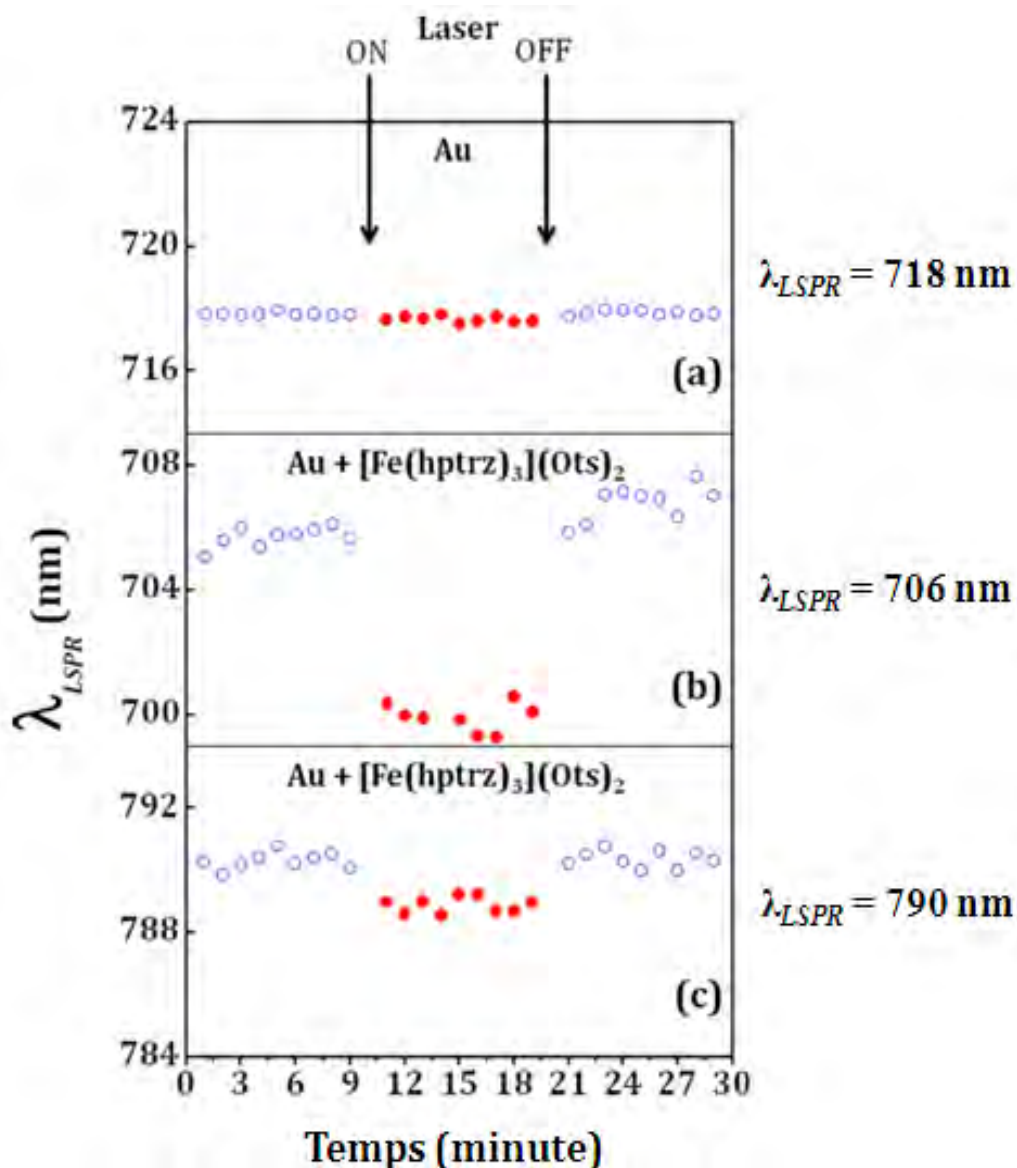


Figure II.27 : Variation de la longueur d'onde de la résonance plasmonique sans (○) ou avec (●) irradiation laser (633 nm, 256 W/cm²) en fonction du temps : (a) pour un réseau d'or (sans dépôt) dont la résonance plasmonique est autour de $\lambda_{LSPR} = 718$ nm, (b) et (c) pour des réseaux d'or après le dépôt de 60 nm du composé **1** avec des résonances plasmoniques autour de $\lambda_{LSPR} = 706$ nm et $\lambda_{LSPR} = 790$ nm, respectivement. Pendant les mesures, les échantillons ont été maintenus dans une atmosphère d'azote sec à 293 K.

Nous avons également étudié l'effet de la puissance du laser que nous avons fait varier entre 0 W/cm² et 256 W/cm² (Figure II.28). Nous observons clairement un effet non-linéaire et un comportement similaire lors de l'augmentation et la diminution de la puissance du laser. Ces résultats montrent qu'il existe une vraie synergie entre la TS et la LSPR et la présence du composé **1** permet un contrôle « actif » des propriétés plasmoniques.

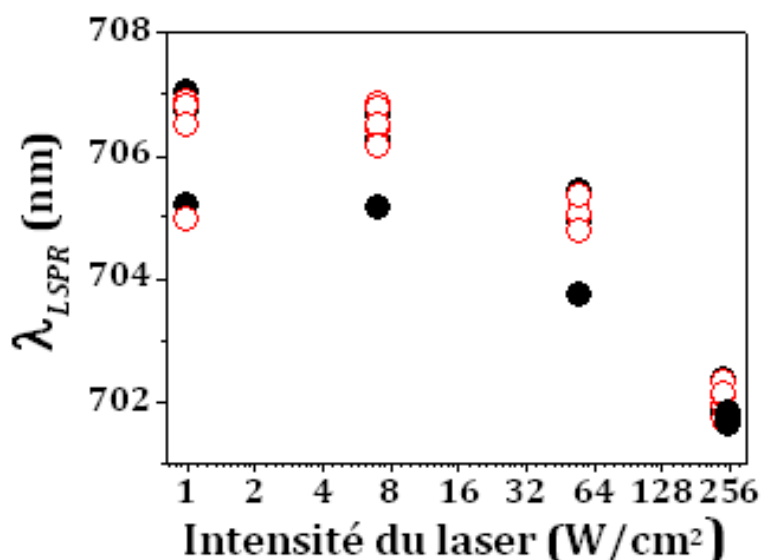


Figure II.28 : Variation de la longueur d'onde de la résonance plasmonique en fonction de l'intensité du laser (633 nm) pour un réseau d'or recouvert d'une couche mince (60 nm) du composé **1**. Les différents symboles indiquent les résultats obtenus pour l'augmentation (●) ou pour la diminution (○) de la puissance laser.

II.5 Etude de la transition de spin des couches minces du composé **2**

Pour l'étude du composé $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpac})\}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (composé **2**), nous avons utilisé les mêmes substrats LSPR qui sont décrits dans la partie II.2. Cependant, la technique utilisée pour le dépôt de ce composé est différente : il s'agit d'une méthode d'assemblage « couche-par-couche ». Nous avons aussi étudié l'effet de l'épaisseur des dépôts et de la température sur la résonance plasmonique.

a) Elaboration des couches minces du composé **2** par la méthode couche-par-couche

Le dépôt du composé **1** a été réalisé par spin-coating car nous pouvons l'obtenir sous forme de solution. Par contre, ce n'est pas le cas pour le composé **2**, de la famille des clathrates d'Hoffman. Nous avons donc utilisé une méthode de dépôt original, qui a été développée et optimisée dans notre équipe dans le cadre des thèses de S. Cobo et C. Bartual : il s'agit d'un dépôt séquentiel basé sur l'adsorption alterné des constituants (ions métalliques et ligands) (Figure II.29). Puisque nos substrats LSPR sont formées de nanostructures d'or, nous avons utilisé un composé sulfuré, l'éthyle-(4-pyridyl)disulfure (59) comme couche d'accrochage pour la croissance de notre composé. Pour cela, nous avons plongé nos substrats LSPR (avant lift-off, c'est-à-dire après métallisation, mais avant la dissolution de la résine lithographique résiduelle) dans une solution alcoolique de ce disulfure pendant une nuit. Une fois la couche auto-assemblée formée à la surface de l'or, nous le rinçons avec de l'éthanol absolu. Ensuite, ces substrats fonctionnalisés ont été plongés séquentiellement dans

différentes solutions contenant le sel de fer, le sel de platine $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ et le ligand bpac dans l'éthanol (Figure II.29 (a)).

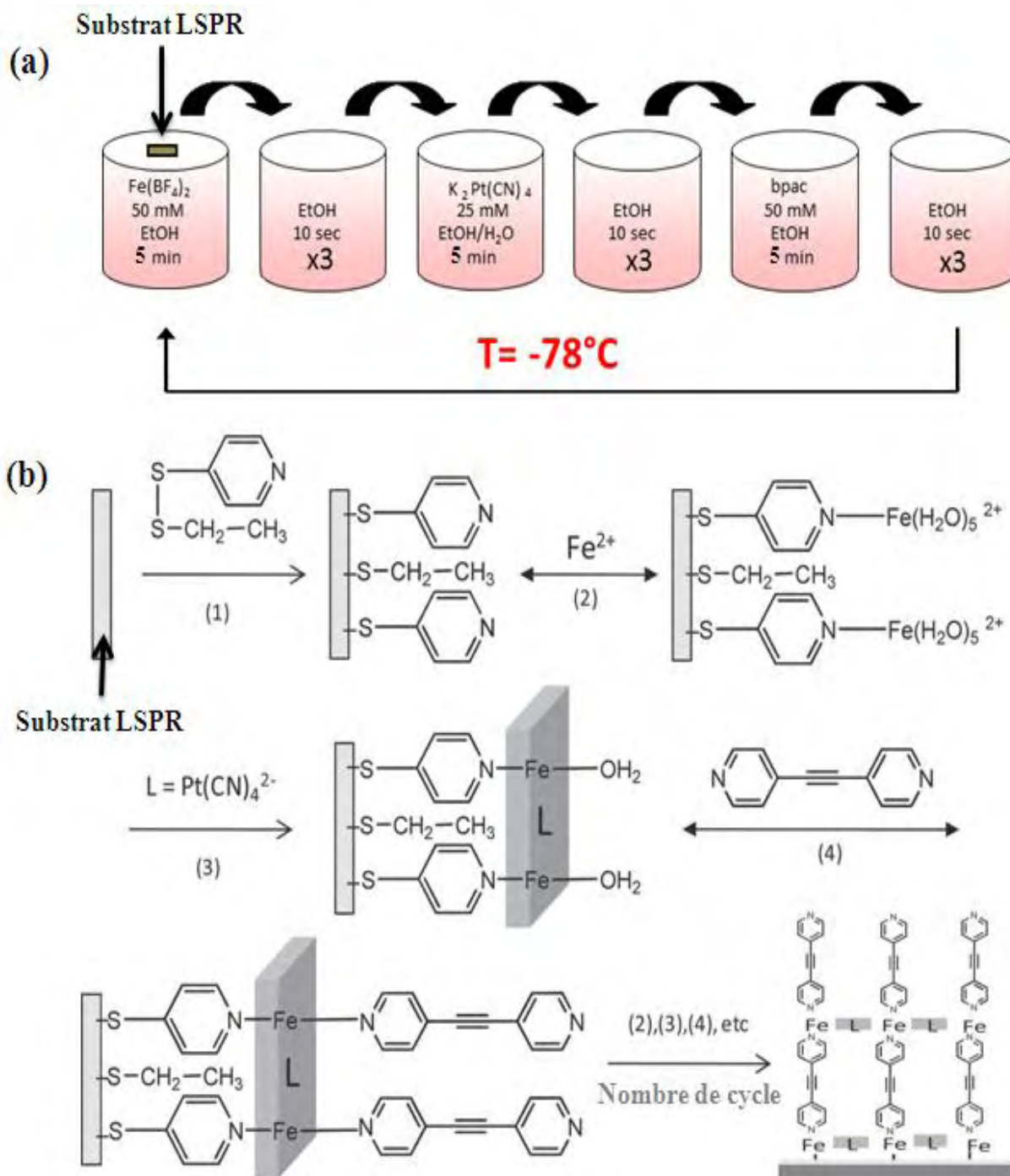


Figure II.29 : (a) Procédure générale et (b) représentation schématique de la technique de dépôt couche par couche du composé 2 sur les substrats LSPR.

Tout d'abord, nous plongeons le substrat dans une solution 50 mM de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pendant 5 minutes et puis nous le rinçons trois fois dans l'éthanol absolu pendant 10 secondes. Ensuite, nous l'immergeons dans une solution 25 mM de $(\text{K})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ pendant 5 minutes

suivi par le même rinçage. Enfin, nous plongeons le substrat dans une solution de 50 mM de bpac pendant 5 minutes et nous le rinçons. Ces trois immersions successives correspondent à un cycle de dépôt, qui peut être répété plusieurs fois selon l'épaisseur du film souhaitée. Ce dépôt est réalisé dans un bain d'acétone / carboglace qui permet de travailler à des basses températures (-78 °C) dans le but de réduire la vitesse d'adsorption des espèces sur la surface et d'éviter leur désorption. L'ensemble de la procédure a été réalisé sous un flux d'azote afin d'éviter l'oxydation du fer(II). La dernière étape consiste à enlever la résine PMMA restante. Puisque le *composé 2* est insoluble dans l'acétone, nous immergeons le substrat obtenu dans 30 ml d'acétone sous agitation ultrasonique pendant 15 minutes, puis nous le rinçons dans 30 ml d'éthanol absolu sous ultrason pendant 5 minutes à température ambiante.

Il est important de remarquer une différence entre les échantillons LSPR fabriqués avec les *composés 1* et *2*. Le *composé 1* a été déposé sur toute la surface de l'échantillon (*Figure 30 (a)*), alors que le *composé 2* n'est déposé que sur les plots d'or (*Figure 30 (b)*). Autrement dit, nous avons soit une couche mince continue (*composé 1*) ou des nano-objets séparés de tailles bien définies (*composé 2*).



Figure II.30 : Schéma des échantillons LSPR après le dépôt du composé 1 (a) et du composé 2 (b).

b) Influence de l'épaisseur du dépôt sur la résonance plasmonique

Pour étudier l'effet de l'épaisseur des dépôts du *composé 2* sur la résonance des plasmons de surface localisés, nous avons réalisé des dépôts de : 5, 10, 15 et 25 cycles. Sachant que théoriquement l'épaisseur du composé augmente après chaque cycle de déposition d'une valeur de 1.4 nm (57), un dépôt de 5 (10 / 15 / 25) cycles correspondra à une épaisseur de 7 (14 / 21 / 35) nm.

Sur la *figure II.31 (a)*, nous traçons les spectres d'extinction avant et après le dépôt du *composé 2*. Comme attendu la position de la résonance des spectres d'extinction se déplace

vers les longueurs d'onde plus élevées avec l'augmentation du nombre de cycle du *composé 2*. A titre d'exemple, la longueur d'onde de la résonance plasmonique a été décalé de $\lambda_{LSPR} = 718$ nm (sans dépôt) à $\lambda_{LSPR} = 850$ nm pour un dépôt de 25 cycles. Si nous traçons ce décalage de λ_{LSPR} en fonction du nombre de cycles de dépôt, nous observons une variation linéaire (*Figure II.31 (b)*). Le même phénomène a été observé pour le *composé 1* (*Figure II.21*), mais dans le cas du *composé 2* nous observons un décalage plus important. Ceci peut s'expliquer par le fait que la partie réelle de l'indice de réfraction du *composé 2* ($n = 1,67$ (117)) est plus important que celle du *composé 1* ($n = 1,57$).

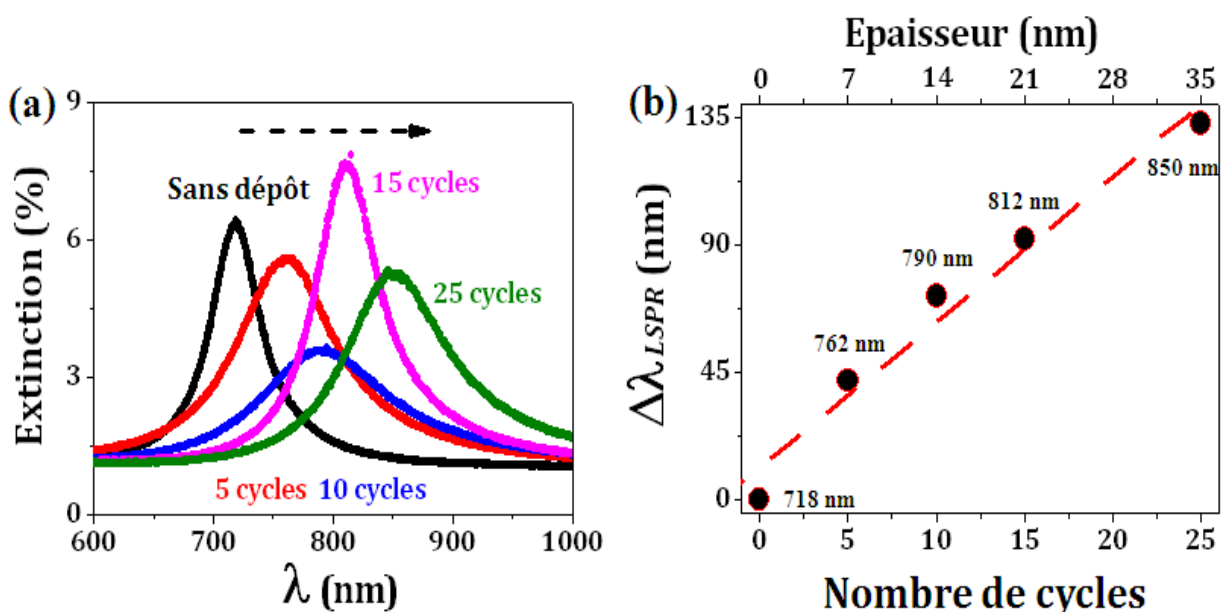


Figure II.31 : (a) Spectres d'extinction avant et après différents cycles de dépôt du composé 2. (b) Décalage de la résonance des plasmons de surface localisés en fonction du nombre de cycles de dépôts. L'épaisseur théorique des dépôts est également indiquée. Les mesures ont été réalisées à l'air ambiant.

Dans la *figure II.31*, nous avons présenté l'étude pour un seul motif LSPR en fonction de l'épaisseur des dépôts. La *figure II.32 (a)* représente des spectres d'extinction de différents motifs avec une couche de même épaisseur (25 cycles). Pour comparaison, les spectres des motifs sans dépôt sont également tracés dans la même figure. Enfin, la *figure II.32 (b)* synthétise l'ensemble de ces résultats pour 10 motifs différents et 5 épaisseurs différentes. Nous obtenons le même type de comportement que pour le *composé 1* (*Figure II.22*). Dans ce cas, cependant, nous obtenons clairement la sensibilité accrue pour des motifs dont la résonance est proche de l'IR.

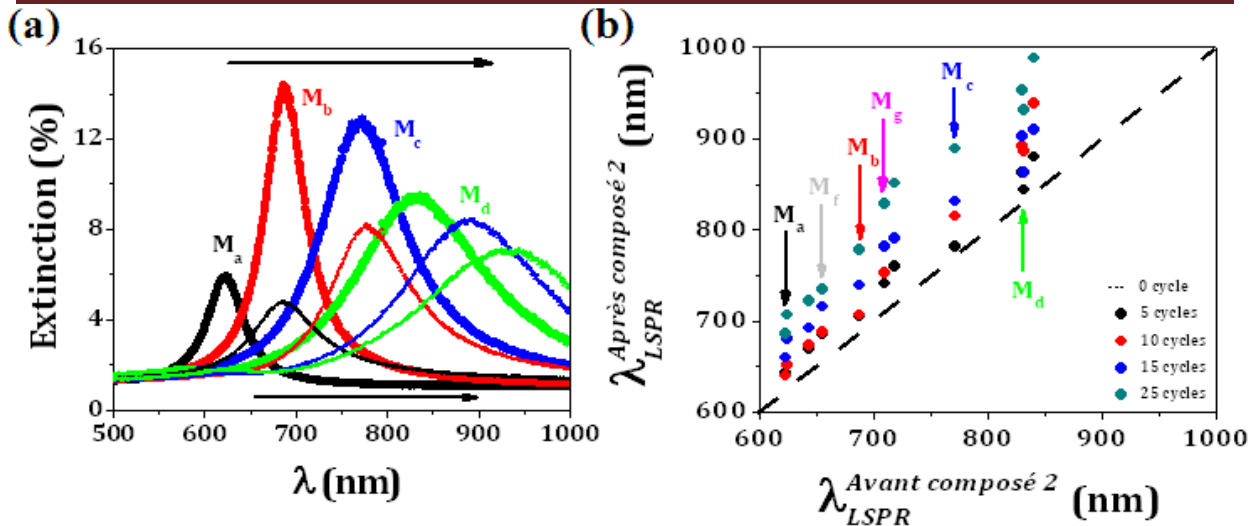


Figure II.32 : (a) Spectres d'extinction avant (●) et après (+) le dépôt d'une couche de 25 cycles de dépôts du composé 2 sur différents motifs LSPR (M_x). (b) λ_{LSPR} des différents motifs (M_x) après le dépôt de différents cycles du composé 2 en fonction de la longueur d'onde initiale de la résonance plasmonique. Les mesures ont été réalisées à l'air ambiant.

c) Etude de la transition de spin thermo-induite

L'étape suivante consiste à étudier l'effet de la température sur la position de la longueur d'onde de la résonance plasmonique après le dépôt du composé 2. Pour cette étude, nous avons choisi le motif M_g ($L = 150$ nm, $W = 100$ nm et $G_x = G_y = 200$ nm) avec un dépôt de 25 cycles dont la résonance plasmonique se trouve autour de $\lambda_{LSPR} = 815$ nm. Ce motif a été déshydraté à 423 K pendant 30 minutes sous un flux d'azote. Ensuite, nous avons réalisé deux cycles de température préliminaires entre 213 K et 333 K. Puis, nous avons enregistré les spectres d'extinction dans cette plage de température avec un pas $\Delta T = 2$ K. A chaque pas, nous laissons la température se stabiliser pendant deux minutes avant d'enregistrer le spectre d'extinction. A titre d'exemple, la *figure II.34 (a)* représente deux spectres d'extinction obtenus à 213 et 333 K. Nous observons clairement un décalage de la position de la résonance plasmonique $\Delta\lambda_{LSPR}$ d'environ 2,5 nm vers les longueurs d'ondes plus petites, due à la diminution de l'indice de réfraction du composé 2 en passant de l'état BS (213 K) vers l'état HS (333 K). La *figure II.34 (b)* présente la variation de la longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface localisés en fonction de la température dans les modes chauffage et refroidissement. Nous observons la transition de spin entre 240 et 280 K. Cette courbe est très similaire à la courbe de transition de spin obtenue par spectroscopie Raman sur une couche mince de 50 cycles de ce composé (*Figure II.33*). (57) En effet, dans les deux cas, nous observons la transition de spin dans la même plage thermique. Par ailleurs, la spectrométrie Raman nous révèle que la transition de spin est incomplète : à basse température, près de la moitié des centres métalliques reste dans l'état HS.

Certaines différences apparaissent tout de même entre les résultats LSPR et Raman. Tout d'abord, l'hystérésis thermique est moins perceptible dans le cas des mesures plasmoniques. En effet, le rapport signal sur bruit étant relativement faible, il est difficile d'estimer si cette hystérésis est présente ou non. Un autre phénomène est mis en évidence sur la figure II.34 (b), où nous observons un pic autour de λ_{LSPR} (T) entre 300 et 330 K. Dans la même gamme de température, cette anomalie a été observée aussi pour d'autres échantillons de ce composé (figure II.36). Ceci suggère que ce phénomène n'est pas lié à la transition de spin mais pourrait être lié à un changement structural du composé 2. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié ce composé par micro-spectroscopie infrarouge.

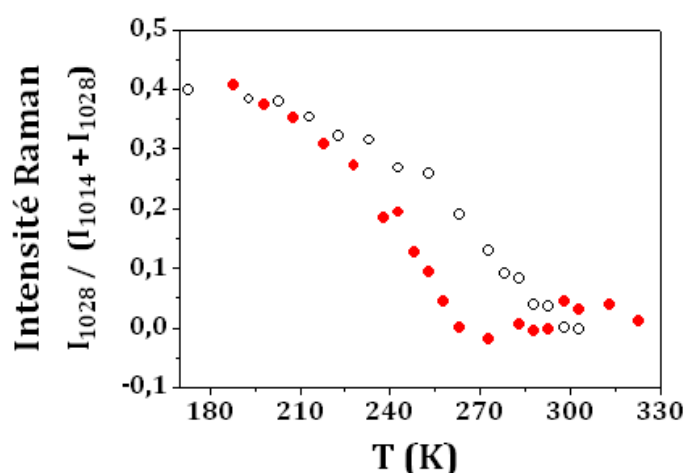


Figure II.33 : Variation thermique du rapport de l'intensité Raman des modes 1014 et 1028 cm^{-1} pour un dépôt de 50 cycles du composé 2. (57)

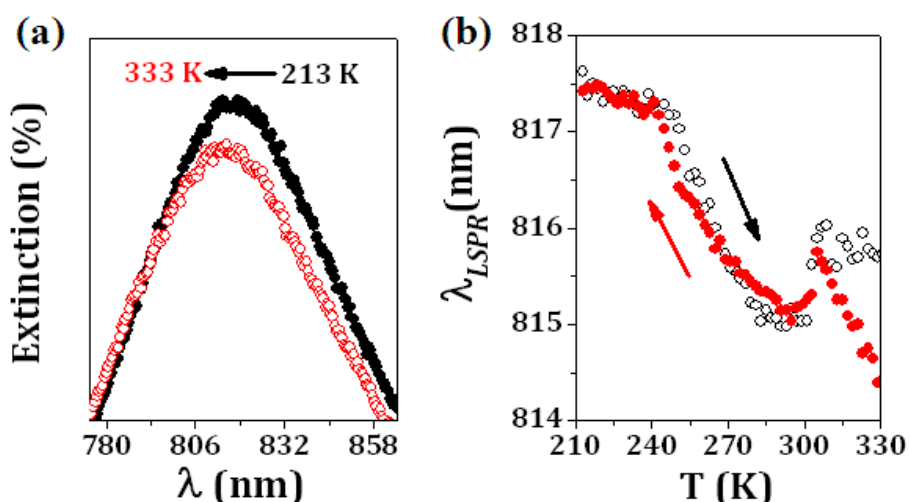


Figure II.34 : (a) Spectres d'extinction à 213 K (●) et 333 K (○) du motif M_e recouvert par un dépôt de 25 cycles du composé 2. (b) Dépendance de la longueur d'onde de la résonance des plasmons de surface localisés pour ce motif en fonction de la température dans les modes : chauffage (○) et refroidissement (●). Pendant toute l'expérience, l'échantillon a été gardé dans une atmosphère d'azote sec.

En effet, cette spectroscopie (complémentaire avec le Raman) permet via la détection des modes de vibrations caractéristiques d'effectuer l'analyse de la structure et de la composition chimique du matériau. La *figure II.35 (a)* représente les spectres infrarouges du *composé 2* à l'état massif que nous avons enregistré en mode réflexion pour différentes températures allant de 153 K jusqu'à 373 K. Avant l'étude thermique, nous avons déshydraté l'échantillon pour respecter le même protocole expérimental réalisé dans le cas des couches minces. En traçant la valeur de l'absorbance à 1018 cm^{-1} en fonction de la température, nous avons pu reproduire la courbe de transition de spin (mode chauffage) de ce composé (*Figure II.35 (b)*). Nous observons une courbe très similaire à celle des couches minces obtenue par LSPR (*Figure II.34 (b)*). Notamment nous notons l'apparition de l'anomalie autour de 310 K entourée par un cercle. Nous pouvons conclure qu'il s'agit d'un phénomène lié au matériau, dont l'origine est probablement structurale. D'autres études seront nécessaires pour clarifier le mécanisme physique de ce phénomène.

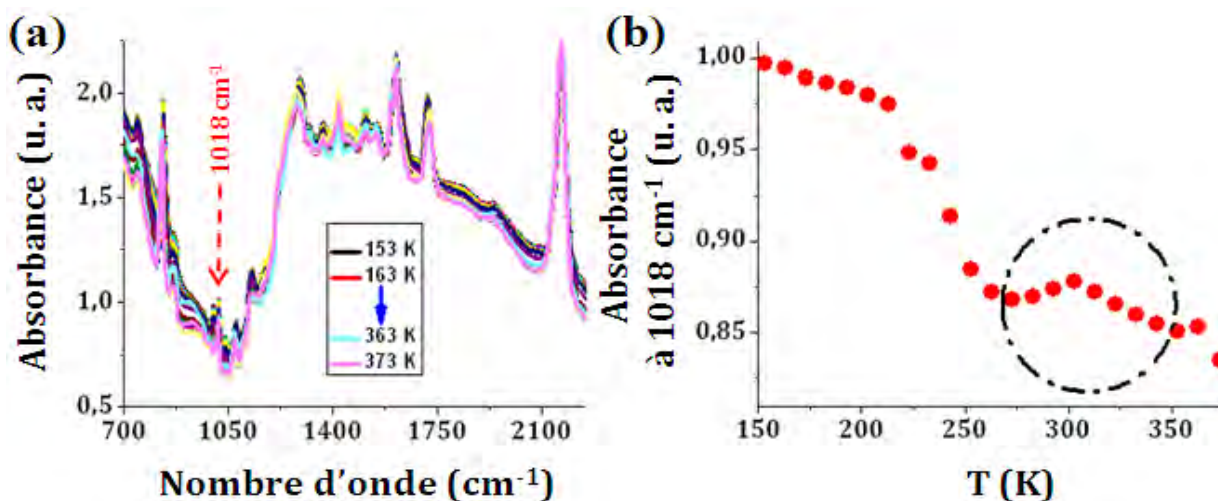


Figure II.35 : (a) Spectres IR du matériau massif du composé 2 à différentes températures allant de 153 K jusqu'à 373 K avec un pas de 10 K. (b) Variation de l'intensité des spectres IR en fonction de la température à 1018 cm^{-1} . Cette fréquence est associée à un mode de vibration du ligand bpac.

Nous avons également réalisé une étude afin de vérifier l'effet possible de la réduction de taille sur les courbes de transition. Nous avons donc refait le même étude thermique avec différentes épaisseurs de dépôts du *composé 2* (0, 10, 15 et 25 cycles). Les longueurs d'ondes de résonance plasmonique (300 K, après déshydratation) sont : $\lambda_{LSPR} = 690, 753, 779$ et 815 nm pour 0, 10, 15 et 25 cycles de dépôt, respectivement. En augmentant la température de 213 à 333 K, nous observons un décalage des spectres d'extinction vers les longueurs d'onde plus petites pour chaque dépôt (*Figure II.36*). En suivant la variation thermique de λ_{LSPR} (*Figure II.36*), nous avons pu détecter le phénomène de la transition de spin pour ces différents

dépôts. Dans chaque cas, nous avons obtenu une courbe de transition de spin très similaire entre 240 et 280 K et nous observons encore une fois l'anomalie autour de 310 K.

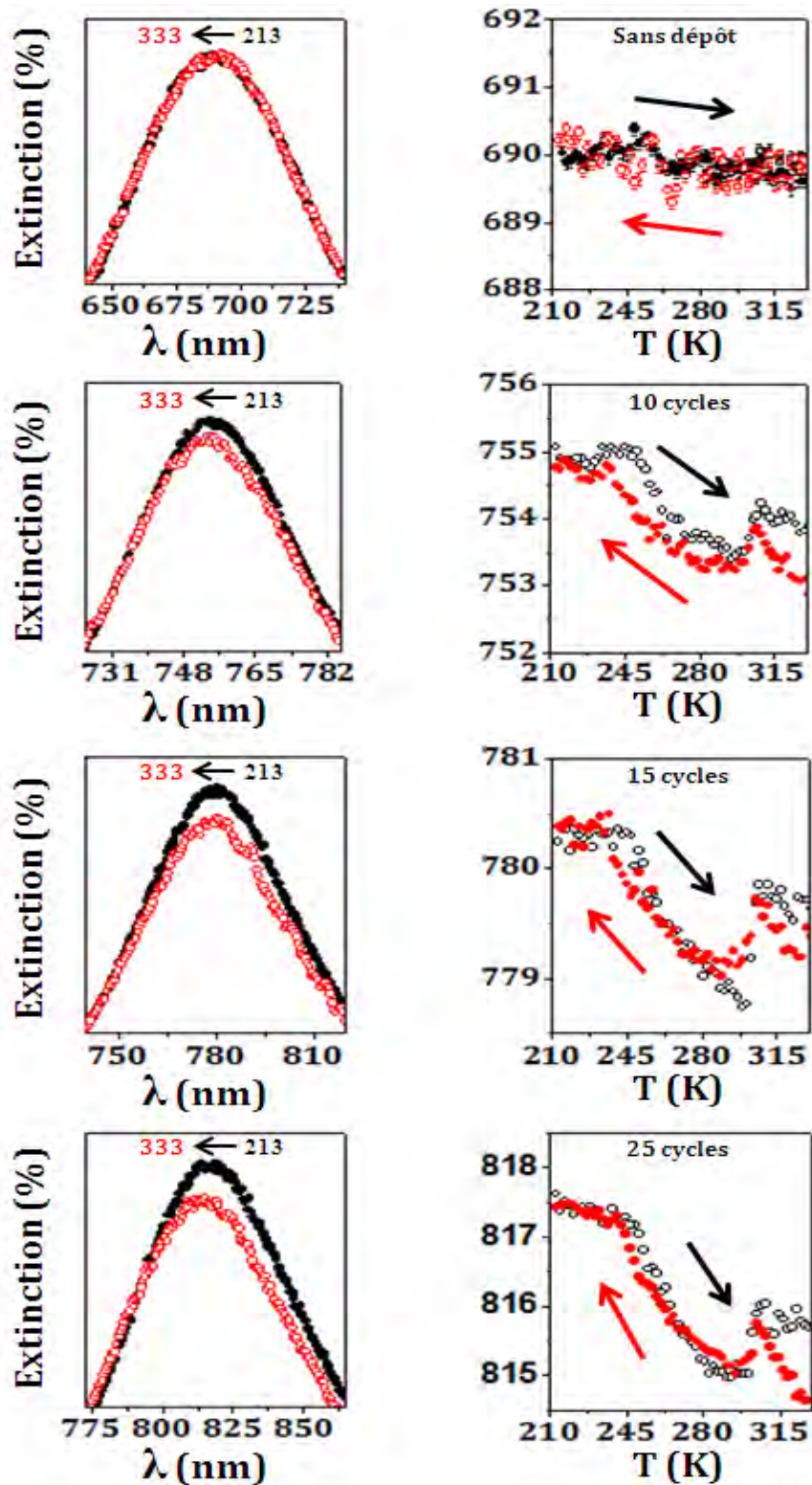


Figure II.36 : À gauche : Spectres d'extinction à 213 K (●) et 333 K (○) du motif M_g avec différents cycles de dépôts du composé 2 : (a) sans dépôt, (b) 10 cycles, (c) 15 cycles et (d) 25 cycles de dépôt. À droite : Dépendance de la longueur d'onde de la résonance plasmonique en fonction de la température pour les différents dépôts en modes chauffage (○) et refroidissement (●).

Nous constatons donc que l'effet de réduction de taille sur les propriétés de transition de spin reste négligeable dans cette plage d'épaisseur (14 – 35 nm). Il est intéressant néanmoins de remarquer que la largeur d'hystérésis semble augmenter quelque peu pour les épaisseurs plus faibles. L'incertitude expérimentale que nous avons dans ces mesures ne nous permet pas de faire une conclusion sur cette observation intéressante, mais elle mériterait dans le futur une étude plus approfondie. Pour cela, nous avons besoin d'une autre méthode de détection plus sensible; en particulier la technique des plasmons de surface délocalisés qui sera décrite dans le chapitre suivant. Sur la *figure II.36*, nous remarquons aussi que la différence de la longueur d'onde de résonance plasmonique entre l'état BS et l'état HS diminue lorsque nous diminuons l'épaisseur du dépôt. La *figure II.37* met en évidence cette tendance encore plus clairement. En effet, cette tendance est évidente car lorsque λ_{LSPR} est proche de l'infrarouge, nos capteurs LSPR sont plus sensibles à la transition de spin. De plus, lorsque l'épaisseur du dépôt de ce composé augmente, cela implique une augmentation de l'indice de réfraction effectif du milieu (n_{eff}) conduisant aussi à une augmentation de Δn_{BS-HS} .

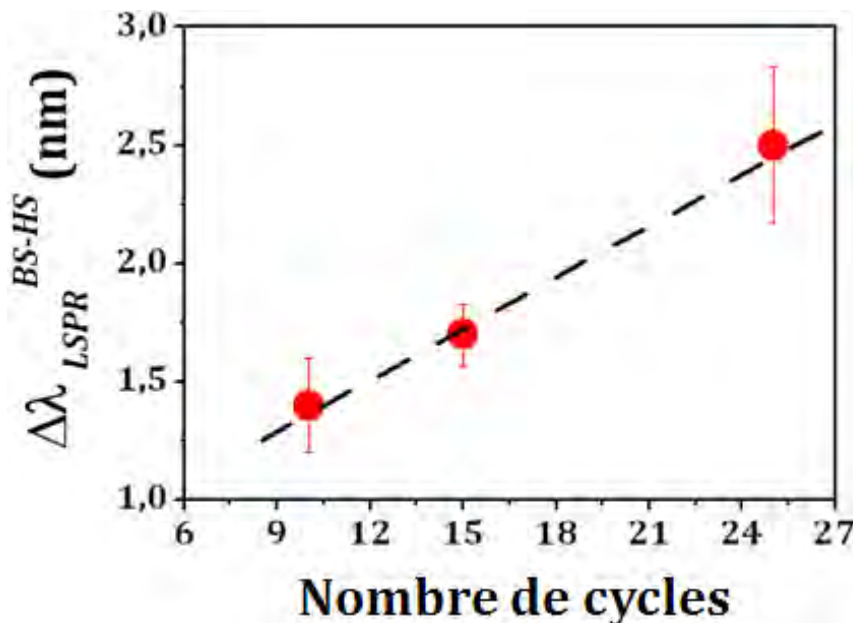


Figure II.37 : Décalages de la résonance plasmonique entre les deux états de spin (BS-HS) pour les dépôts de différentes épaisseurs du composé 2.

II.6 Spectroscopie Raman

Une autre méthode pouvant être utilisée pour suivre le changement d'état de spin dans les couches des matériaux à transition de spin est la spectroscopie Raman (*voir I.1.i (e)*). Cette technique atteint sa limite pour des couches inférieures à ~ 50 nm car le signal Raman devient très faible. Cependant, la résonance plasmonique des nano-objets d'or de nos substrats LSPR

peut être utilisée aussi pour exalter le signal Raman, et ainsi suivre le changement d'état de spin dans des couches ultra-minces. En effet, Il est bien connu que la diffusion Raman des molécules est très fortement exaltée lorsque celles-ci sont liées à des structures nanométriques d'or. Nous appelons communément ce phénomène « diffusion Raman exalté de surface » (Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) en anglais). Par la suite, nous présentons quelques notions théoriques de la diffusion Raman et de la diffusion Raman exalté en surface, ainsi que le montage expérimental utilisé pour obtenir les spectres Raman. Ensuite, nous comparons les spectres Raman et SERS des *composés 1* et *2* déposés sur les substrats de verre et sur les substrats LSPR.

a) Quelques notions théoriques et montage expérimental

• Diffusion Raman

En 1928, le physicien C. Raman découvrit que la longueur d'onde d'une petite fraction de la lumière diffusée différait (en plus ou en moins) de celle émise par une source monochromatique et que cette variation de la longueur d'onde dépendait de la structure des molécules qui sont à l'origine de cette diffusion. (118) Le spectre Raman est obtenu en irradiant l'échantillon par une puissante source de rayonnement (laser) monochromatique et en analysant l'énergie des photons diffusés. Par cette technique nous étudions les transitions vibrationnelles ($\Delta\nu_{vib}$) des molécules à partir des processus de diffusion inélastique de la lumière. En effet, les spectres Raman sont constitués de deux séries de raies distribuées symétriquement par rapport à la raie Rayleigh (ν_0 : diffusion élastique). Nous observons dans ce spectre un déplacement ($\Delta\nu_{vib} = \nu_0 - \nu_{Raman}$) identique pour les raies correspondantes des deux séries : Stokes si $\nu_{Raman} < 0$ et anti-Stokes si $\nu_{Raman} > 0$, donc les spectres Raman sont toujours exprimés en termes de déplacements. A titre d'exemple, nous observons dans la *figure II.38* la raie Rayleigh et les deux raies Stokes ($\nu = 520 \text{ cm}^{-1}$) et anti-Stokes ($\nu = - 520 \text{ cm}^{-1}$) du silicium. Autour de la température ambiante, l'intensité des raies Stokes est en général plus intense que celle des raies anti-Stokes, donc nous nous intéresserons à la partie Stokes dans nos études.

Lors d'expériences de diffusion Raman, seule une fraction très faible est diffusée avec un changement de fréquence dans toutes les directions de l'espace. D'où souvent la nécessité d'utiliser une technique d'exaltation. Dans ce but, deux approches sont souvent utilisées : la diffusion Raman résonante et la diffusion de surface exalté (SERS).

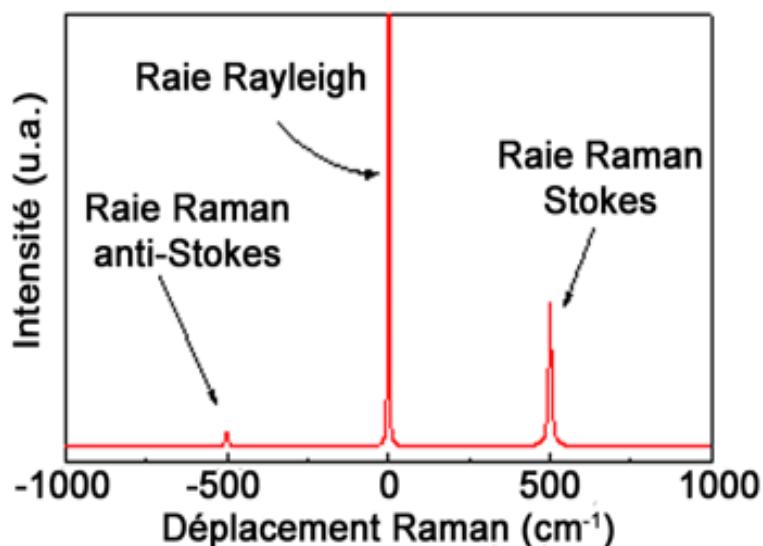


Figure II.38 : Exemple d'un spectre Raman du Silicium.

- **Diffusion Raman exaltée de surface (SERS)**

En 1974, l'effet SERS a été observé pour la première fois par M. Fleischmann et *al.* (119) en obtenant des spectres Raman d'une monocouche de molécules pyridine adsorbées sur la surface des électrodes d'argent. Ils ont observé une forte diffusion Raman qu'ils ont attribué initialement à la rugosité de la surface de ces électrodes qui permettent aux molécules de pyridine d'être adsorbées en plus grand nombre. Ce n'est que trois ans plus tard que cette exaltation a été expliquée par D. Jeanmaire (120) par un nouveau effet rendant le processus Raman plus efficace, nommé effet SERS (Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) en anglais). Cet effet permet une exaltation du signal Raman jusqu'à un facteur de 10^6 par rapport à la spectroscopie Raman dite « normale ». Au départ, cet effet SERS a été expliqué par deux approches théoriques : l'exaltation électromagnétique (121) et l'exaltation chimique (nommé aussi transfert de charge) (122). Dans le premier cas, l'exaltation électromagnétique s'effectue lors de l'interaction entre une onde électromagnétique (λ_{Raman}) incidente et un nano-objet métallique (ou une surface métallique rugueuse). Alors, cela permet d'induire un champ local autour de ce nano-objet, si et seulement si la longueur d'onde incidente est proche de la résonance des plasmons de surface des nano-objets. Ce champ local va amplifier à la fois le champ laser incident et le champ de diffusion Raman. D'autre part, dans le mécanisme chimique, l'exaltation s'effectue par un transfert d'électrons entre le nano-objet métallique et la molécule. L'étendue spatiale de ces deux phénomènes est différente car dans le cas de transfert de charge, l'exaltation n'est possible que dans la première couche de molécules adsorbées, alors que dans le cas électromagnétique, l'exaltation atteint des couches

supérieures. Aujourd'hui, il est généralement admis que dans la plupart des cas la contribution principale à l'exaltation vient de l'effet électromagnétique.

En générale, cette exaltation dépend de plusieurs paramètres : la taille, la composition (le plus souvent Ag ou Au), la forme et la séparation des nano-objets métalliques, aussi que la distance entre le nano-objet et la molécule à exalter. A titre d'exemple, nous pouvons écrire le champ électrique à la surface de la sphère en fonction de la composante radiale r pour une nanoparticule métallique sphérique de rayon R entouré par une constante de diélectrique de matériau ϵ_m et irradié par un laser sous la forme suivante (123) :

$$\vec{E}_{\text{à la surface}}(r) = \vec{E}_0 + \frac{R^3}{r^3} \left(\frac{\epsilon_1[\lambda_{Raman}] - \epsilon_m}{\epsilon_1[\lambda_{Raman}] + 2\epsilon_m} \right) \vec{E}_0 \quad (II.28)$$

où ϵ_1 ($\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2$) est la partie réelle de la constante diélectrique du métal, \vec{E}_0 est le champ électrique incident du laser. Le deuxième terme de l'équation II.28 décroît en $1/r^3$ et montre une rapide diminution du champ lorsque la distance r augmente. Puisque l'intensité est proportionnelle au carré du champ électrique, donc l'intensité Raman est décroissante en $1/r^6$. Pour une forte exaltation, les molécules doivent être très proches des nano-objets considérées (typiquement 1 - 2 nanomètres).

- **Montage expérimental**

Pour obtenir des spectres Raman, nous avons utilisé un micro-spectromètre LabRAM-HR (HORIBA) (Figure II.39). La source excitatrice est un laser HeNe (17 mW) de longueur d'onde $\lambda_{Laser} = 632,8$ nm. Pour focaliser la lumière excitatrice sur l'échantillon et pour collecter son signal Raman, nous avons utilisé des objectifs x100 ou x50 avec des ouvertures numériques de 0,9 et 0,5, respectivement. La raie Rayleigh est supprimée par un filtre Notch et le signal collecté est envoyé sur un réseau de 600 traits/mm permettant d'atteindre une résolution spectrale de ~ 3 cm⁻¹. Le signal est détecté par une caméra CCD refroidit à 203 K. Sauf mention contraire, tous les spectres Raman présentés par la suite ont été enregistrés avec une polarisation selon l'axe longitudinal des nanobâtonnets d'or.



Figure II.39 : Photo du micro-spectromètre Raman.

b) Spectres Raman non-exaltés

Dans cette partie, nous présentons l'étude Raman que nous avons réalisée sur nos deux composés dans leurs états massifs (poudres fines) en fonction de la température.

- *Composé 1*

Après déshydratation de l'échantillon à 363 K pendant 20 minutes sous atmosphère d'azote, nous avons enregistré deux spectres Raman à 293 (état BS) et 353 K (état HS) dans la gamme de fréquence allant de 600 à 1700 cm^{-1} (Figure II.40). Nous observons plusieurs marqueurs adaptés au suivi du changement d'état de spin de ce composé. A titre d'exemple, les modes de vibration à 1030, 1358 et 1570 cm^{-1} ont une intensité très faible dans l'état HS mais deviennent beaucoup plus intenses dans l'état BS. Au contraire, les modes à 642, 809 et 1116 cm^{-1} sont plus intenses dans l'état HS. Le rapport d'intensité de ces deux groupes (BS et HS) de marqueurs peut être donc utilisé pour suivre l'état de spin de ce composé.

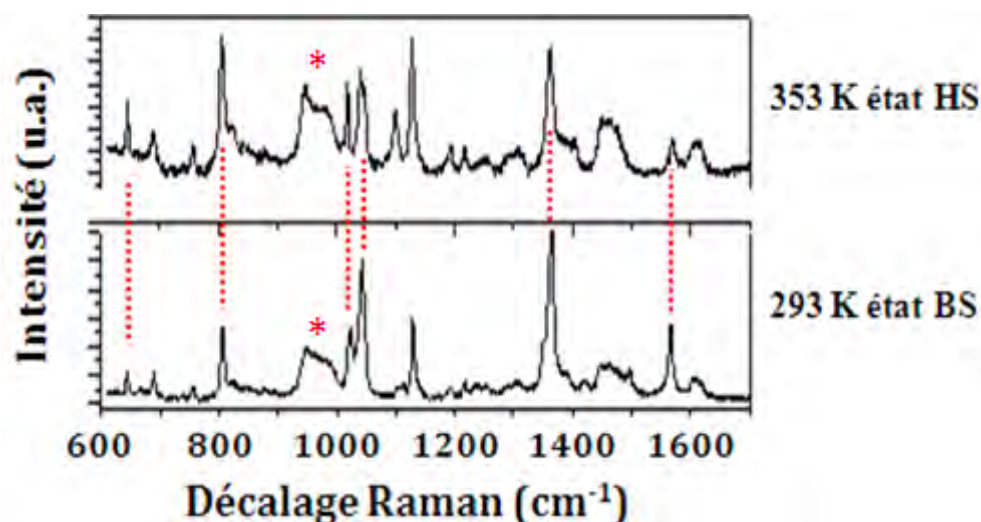


Figure II.40 : Spectres Raman du composé 1 à l'état massif à 293 (état BS) et 353 K (état HS).

(* : Spectre du substrat Si.)

• **Composé 2**

Après déshydratation de l'échantillon à 423 K pendant 30 minutes sous azote, nous avons enregistré deux spectres Raman à 200 K (état BS) et 313 K (état HS) dans la gamme de fréquence allant de 200 cm^{-1} à 2250 cm^{-1} (Figure II.41). Les fréquences qui sont situées dans la zone $600 - 1700\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux modes intramoléculaires du ligand bpac, celles dans la zone $2100 - 2300\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux modes d'élongation $\text{C}\equiv\text{N}$ et les basses fréquences ($< 600\text{ cm}^{-1}$) caractérisent pour la plupart des modes métal-ligand. (124) Pour suivre la transition de spin, plusieurs marqueurs peuvent être utilisés pour suivre le changement d'état de spin de ce composé. Même si l'effet de la TS est plus important sur les modes basses fréquences, nous nous intéressons plutôt à des modes du ligand bpac car leurs intensités sont beaucoup plus grandes. A titre d'exemple, nous observons les modes de vibration du cycle aromatique du ligand bpac à 998 et 1028 cm^{-1} qui caractérisent l'état BS (200 K), et nous observons que les mêmes modes de vibration sont décalés à 992 et 1014 cm^{-1} dans l'état HS (313 K). Nous observons aussi le mode de vibration à 1061 cm^{-1} qui a une intensité très faible dans l'état HS et devient beaucoup plus intense dans l'état BS.

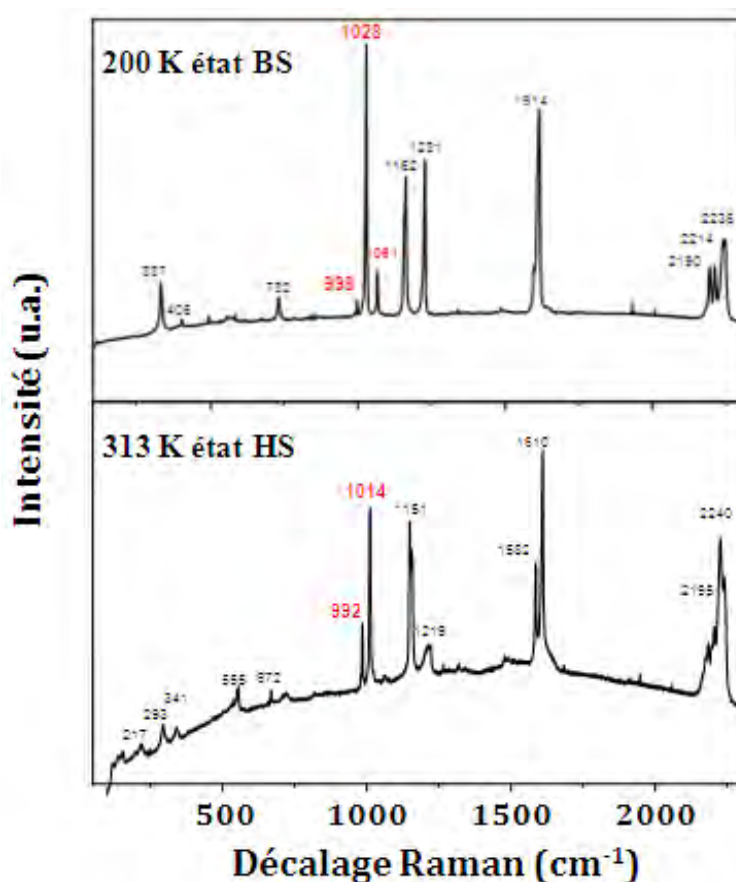


Figure II.41 : Spectres Raman du composé 2 à l'état massif à 200 K (état BS) et 313 K (état HS).

c) Spectres Raman exaltés (SERS)

Dans cette partie, nous présentons les spectres Raman des *composés 1* et *2* exaltés par nos substrats LSPR.

- *Composé 1*

Pour cette étude, nous avons utilisé une couche mince de 60 nm du *composé 1*. Puisque nous utilisons une source laser incidente de $\lambda_{Laser} = 632,8$ nm, il est important de choisir un motif LSPR avec une longueur d'onde de résonance plasmonique proche de λ_{LSPR} . Nous avons choisi le motif M_a dont la résonance plasmonique se trouve autour de $\lambda_{LSPR} = 644$ nm après le dépôt du *composé 1* (*Figure II.42 (a)*). Après la déshydratation de ce motif à 363 K pendant 20 minutes sous une atmosphère d'azote, nous avons enregistré deux spectres Raman sur le motif LSPR et près du motif (sur le substrat de verre) également à 293 et 353 K dans une gamme de fréquence allant de 600 cm^{-1} à 1700 cm^{-1} (*Figure II.42 (a - b)*). Tout d'abord, nous observons dans la *figure II.42 (b)*, une ligne de base très élevée sur les substrats LSPR en comparaison avec le substrat de verre. Cette ligne de base est probablement due à la luminescence de l'or. (125) Nous pouvons la soustraire dans les spectres Raman pour pouvoir les comparer (*Figure II.42 (c)*). Effectivement, nous observons un signal Raman plus intense sur les substrats LSPR, mais le rapport signal sur bruit n'est pas très différent dans les deux cas : le gain est presque négligeable. De plus, de nouveaux modes apparaissent dans les spectres SERS, dont l'origine est difficile à déterminer (différentes règles sélections ?). En passant de 293 à 353 K, nous n'observons pas de changements significatifs dans ces spectres Raman. Il semblerait que le composé est déjà dans son état HS à 293 K. Cette invariance dans les spectres serait plutôt due à l'effet photo-thermique du laser Raman, car malheureusement les effets thermiques sont également exaltés par le substrat LSPR.

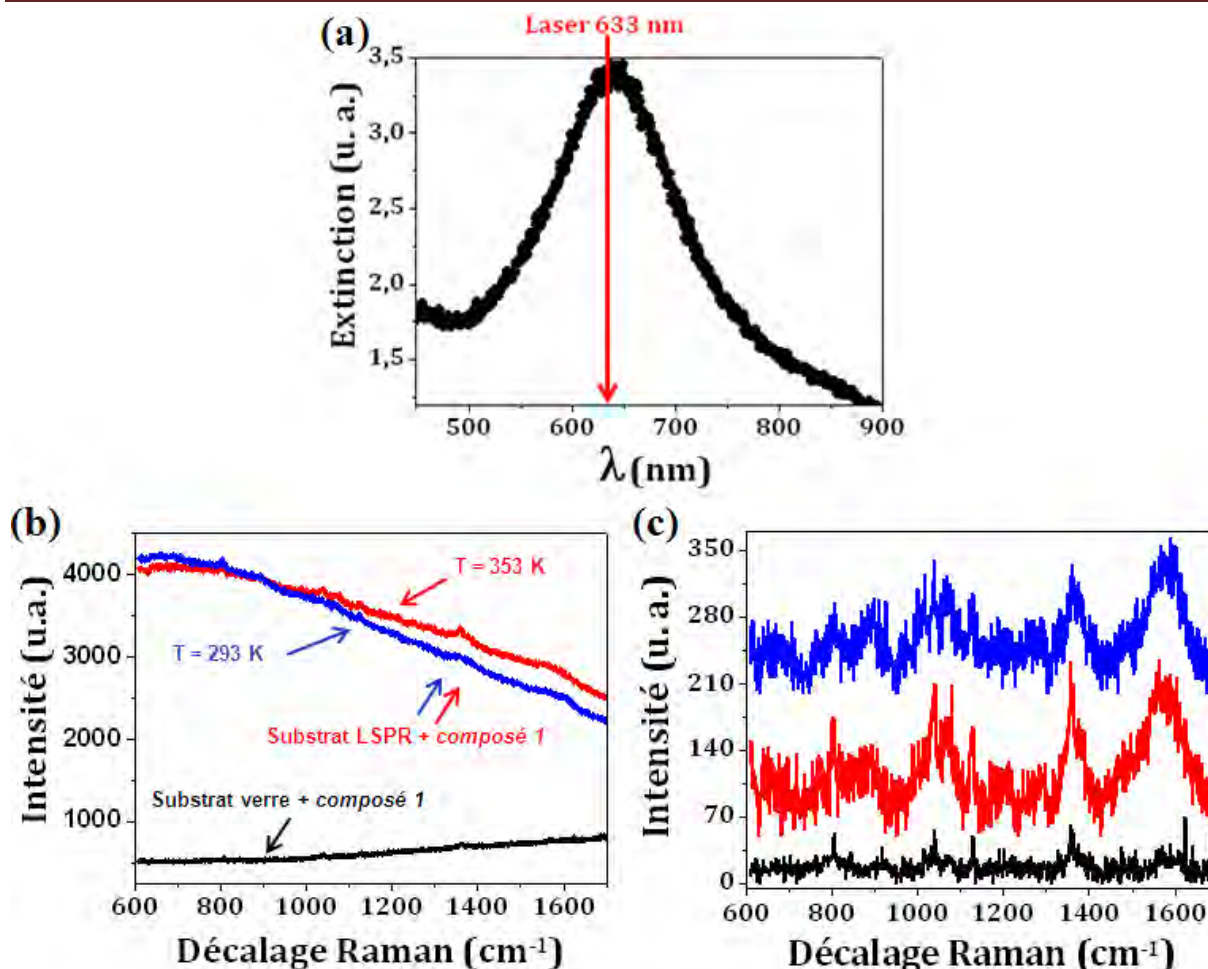


Figure II.42 : (a) Spectre d'extinction du motif M_a à l'air ambiante après le dépôt (60 nm) du composé 1. Ce substrat LSPR (M_a) a une résonance plasmonique autour de $\lambda_{LSPR} = 644$ nm, proche de la longueur d'onde du laser utilisé $\lambda_{Laser} = 632.8$ nm. (b) et (c) Spectres Raman exaltés d'un dépôt de 60 nm d'épaisseur du composé 1 sur un substrat de verre et sur le substrat LSPR à 293 K et 353 K avant (b) et après (c) la soustraction de la ligne de base.

- **Composé 2**

Pour étudier l'effet SERS sur les couches ultra-minces du *composé 2* (dépôt de 25 cycles), nous avons enregistré 4 spectres Raman pour différents motifs à l'air ambiant dans la gamme de fréquence allant de 800 cm^{-1} à 2400 cm^{-1} (Figure II.43). La longueur d'onde de la résonance plasmonique de ces motifs est : $\lambda_{LSPR} = 686$ nm pour le motif M_a , $\lambda_{LSPR} = 778$ nm pour le motif M_b , $\lambda_{LSPR} = 889$ nm pour le motif M_c et $\lambda_{LSPR} = 931$ nm pour le motif M_d . Pour chaque motif, nous observons une ligne de base très élevée dont l'intensité diminue lorsque λ_{LSPR} s'éloigne de λ_{Laser} . Comme nous l'avons vu, ce phénomène est dû probablement à la luminescence de l'or. (125) Sur ce fond spectral, nous observons également le spectre caractéristique du *composé 2*. Il est important de noter que sans le substrat LSPR, nous pouvons détecter aucun de mode Raman pour un dépôt de 25 cycles de ce composé !

Si nous traçons l'intensité (l'air du pic après soustraction de la ligne de base) du mode Raman du ligand bpac à 1603 cm^{-1} en fonction de λ_{LSPR} pour ces différents motifs (*Figure II.43 (b)*), nous remarquons la même tendance : l'intensité Raman augmente lorsque λ_{LSPR} est plus proche de λ_{Laser} . Nous pouvons conclure que cette variation d'intensité est due à l'exaltation de la diffusion Raman qui est plus efficace pour des motifs M_a et M_b .

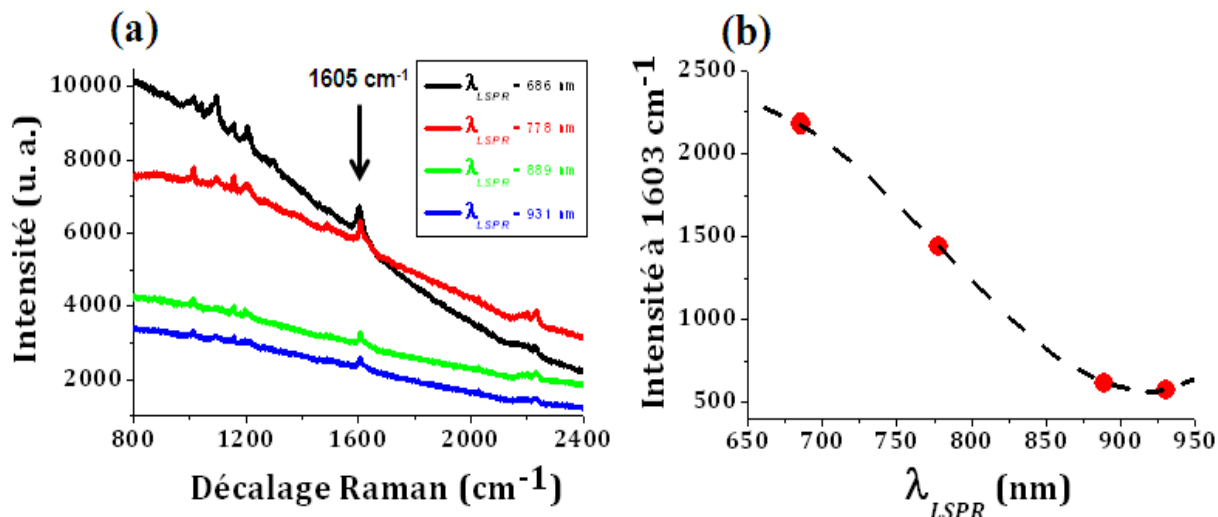


Figure II.43 : (a) Spectres Raman exaltés du composé 2 (25 cycles de dépôts) sur différents motifs LSPR. Le temps d'acquisition (100 s) et la puissance du laser (0.17 mW) ont été les mêmes pour les différents spectres. Les résonances plasmoniques de ces motifs sont autour de $\lambda_{LSPR} = 686, 778, 889$ et 931 nm pour M_a, M_b, M_c et M_d , respectivement. (b) Evolution de l'aire du pic Raman à 1603 cm^{-1} en fonction de la longueur d'onde de la résonance plasmonique du substrat.

Par la suite, nous avons réalisé une étude thermique sur le motif M_a où l'effet SERS est le plus intense. Pour cela, nous avons déshydraté l'échantillon à 423 K pendant 30 minutes sous une atmosphère d'azote et ensuite nous avons enregistré deux spectres Raman à 90 K (état BS) et 313 K (état HS) dans une gamme de fréquence allant de 800 à 2400 cm^{-1} (*Figure II.44*). De façon surprenante, nous observons aucune modification du spectre qui pourrait être lié à un changement d'état de spin. Or, nous avons déjà vu (*Figure II.34 (b)*) que cet échantillon présente une TS entre 240 et 280 K . Nous pensons que l'absence de la transition dans l'expérience SERS est probablement due à l'effet photo-thermique du laser Raman. Une autre hypothèse plausible serait que dans le cas LSPR l'ensemble du dépôt est sondée, alors que par SERS nous ne étudions que les premières couches ($1 - 2\text{ nm}$) et c'est possible que ces couches superficielles ont des propriétés de TS différentes du reste de l'échantillon.

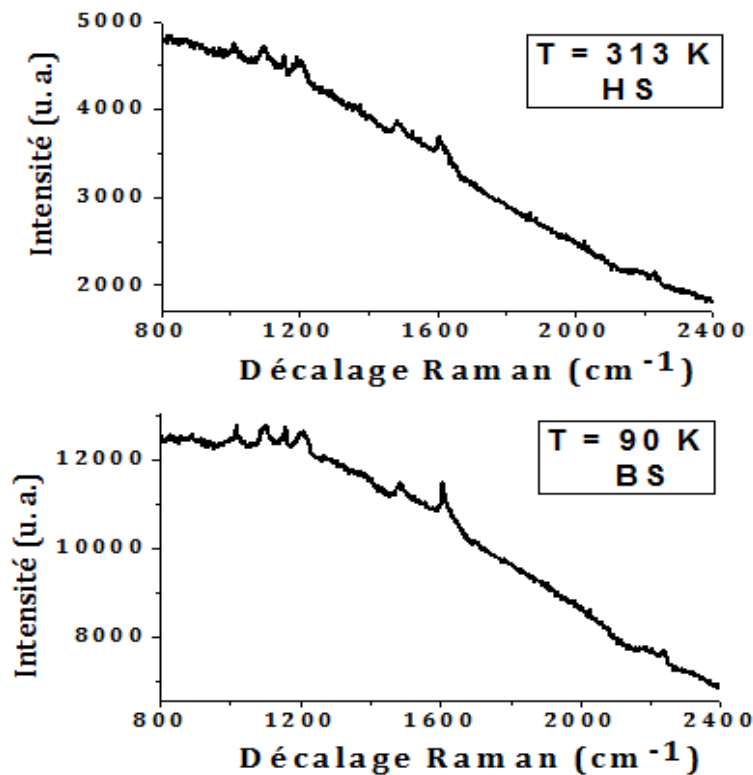


Figure II.44 : Spectres Raman exaltés du composé 2 (25 cycles de dépôts) à 313 K (état BS) et 90 K (état HS). Le substrat LSPR (M_a) a une résonance plasmonique autour de $\lambda_{LSPR} = 686$ nm, proche de la longueur d'onde du laser utilisé $\lambda_{Laser} = 632,8$ nm.

II.7 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons démontré, tout d'abord par une approche théorique simple qu'il est possible de détecter le changement de l'indice de réfraction lié à la transition de spin à l'aide des plasmons de surface localisés. Ce changement est relativement faible et nécessite la conception de nanostructures avec des tailles et des formes bien optimisées. Ainsi, nous avons fabriqué par lithographie électronique des capteurs plasmoniques LSPR sensible qui ont une forme allongée (λ_{LSPR} dans le proche IR) déposés sur un substrat de verre. Nous avons montré que l'effet de la température est négligeable sur la longueur d'onde de la résonance plasmonique de ces dispositifs sans dépôt. Par contre, cette longueur d'onde LSPR augmente de façon quasi-linéaire avec l'épaisseur des dépôts des composés à transition de spin jusqu'à une épaisseur seuil au delà de laquelle la position de la résonance reste stable.

Pour la première fois, nous avons montré que ces nouveaux dispositifs plasmoniques permettent de détecter la variation de l'état de spin dans des couches minces de différents composés à TS. Lorsque le composé passe de l'état BS vers l'état HS, la longueur d'onde de la résonance plasmonique diminue. Cette diminution a été reliée de façon quantitative à la variation de l'indice optique associé à la TS.

Outre la détection de la transition de spin, ces dispositifs capteurs peuvent être aussi utilisés comme des dispositifs plasmoniques actifs. En effet, ces réseaux d'or nous ont permis également d'induire la TS par un effet photo-thermique. Ainsi, nous pouvons moduler la résonance par un signal extérieur (ici un faisceau laser).

Par ailleurs, l'effet SERS nous a permis de détecter la présence du *composé 2* pour des couches très minces de 35 nm d'épaisseur (25 cycles), mais nous n'avons pas pu mettre en évidence le changement d'état de spin avec la température.

Un inconvénient de la technique LSPR est que la variation de λ_{LSPR} due à la TS reste relativement faible (quelques nanomètres) dans nos dispositifs. Néanmoins, il est important de préciser que plusieurs possibilités restent disponibles pour améliorer cette réponse plasmonique. Dans notre cas, nous avons étudié uniquement les modes plasmons dipolaires, mais si la longueur des nanobâtonnets devient plus grande que la longueur d'onde d'excitatrice ($L > \lambda$), nous pouvons observer également des modes plasmons multipolaires. (126) Aussi, il existe plusieurs approches pour fabriquer des capteurs encore plus sensibles (103), en utilisant des géométries et des matériaux différents. Par exemple, l'utilisation d'un réseau ordonné de nanobâtonnets d'or peut provoquer des couplages entre eux. Il existe deux modes de couplages : couplage en champ proche, si et seulement si la distance entre ces nanobâtonnets est inférieure à environ 50 nm (127), et le couplage en champ lointain par le rayonnement émis par chaque nanobâtonnet (128). Dans notre étude la distance entre particules a été fixée à 100 - 200 nm pour éviter des couplages en champ proche. Si nous réduisons considérablement cette distance, ce qui reste un défi technologique, nous pouvons obtenir des couplages très importants (« hot spots »). Aussi l'utilisation de l'argent comme matériau plasmonique et d'objets de formes particulières (étoiles (103), ...) pourrait être envisagée. (129)

Chapitre III

Etude de la transition de spin à l'aide des plasmons de surface délocalisés

Une autre technique, complémentaire et plus sensible que la technique des plasmons de surface localisés (chapitre II), peut être utilisée pour suivre le changement de l'indice de réfraction dans les couches minces des matériaux bistables : il s'agit de la spectroscopie de plasmons de surface délocalisés. Cette technique utilise une onde évanescente propagative de surface : l'onde plasmon – polariton (aussi appelée plasmons de surface délocalisés). Cette méthode sera décrite dans ce troisième chapitre qui sera divisé en quatre parties. Tout d'abord, nous présentons l'approche théorique et les conditions nécessaires pour générer cette onde plasmon – polariton au niveau d'une interface métal – diélectrique. Nous réalisons aussi des simulations en utilisant les équations de Fresnel afin d'une part, d'évaluer l'effet de la transition de spin sur les plasmons – polaritons et d'autre part, d'estimer les paramètres expérimentaux optimaux pour bien détecter la transition de spin. Ensuite, nous présentons le montage expérimental SPR que nous avons réalisé dans notre équipe. Enfin, les deux dernières parties décriront l'étude de la transition de spin par cette nouvelle technique, appliquée pour des couches minces de trois composés à TS : le complexe $\{\text{Fe}(\text{hptrz})_3\}(\text{OTs})_2$ (*composé 1*), le complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})\}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (*composé 2*) et $\{\text{Fe}(\text{hptrz})_3\}(\text{triflate})_2$.

III.1 Plasmons de surface délocalisés : considérations théoriques

Dans un premier temps, nous faisons quelques rappels historiques sur la découverte des plasmons de surface délocalisés et nous discutons les conditions nécessaires pour exciter cette onde plasmon – polariton (SPP) à l'interface métal – diélectrique. Ensuite, nous présentons les différentes techniques de couplage décrites dans la littérature, en particulier, la technique de Kretschmann. Nous utilisons dans la suite les équations de Fresnel pour calculer les courbes de réflectivités théoriques d'un système multi-couche éclairé par une onde électromagnétique incidente. Dans cette partie, nous étudions l'effet de plusieurs paramètres (épaisseur, indice de réfraction, longueur d'onde, température, ...) qui influencent la réflectivité de cette multi-couche. Enfin, nous discutons la possibilité de détecter la transition

de spin thermo-induite dans des couches nanométriques en se basant sur les résultats des simulations théoriques.

a) Interface métal-diélectrique

En 1902, Wood a remarqué l'apparition de fines bandes sombres dans le spectre d'une source continue de lumière blanche réfléchiée par un réseau de diffraction. (130) Cette observation a été expliquée en 1941 par Fano, qui a abouti à la conclusion que ce phénomène est associé à des ondes de surface (plasmons de surface). (131) C'est en 1968 qu'Otto montre que ces ondes de surface peuvent être aussi excitées en utilisant la réflexion totale interne atténuée (ATR de l'anglais Attenuated Total internal Reflection). (132) La même année, Kretschmann et Raether obtiennent les mêmes résultats, mais avec une configuration différente. (133) Le principe de ces deux configurations consiste à utiliser un prisme en verre et une couche mince de métal noble (Au, Ag, ...).

Les plasmons de surface délocalisés (ou ondes de surface plasmons – polaritons) sont des ondes évanescentes qui se propagent parallèlement à l'interface séparant un métal de permittivité ϵ_m d'un milieu diélectrique de permittivité ϵ_d (Figure III.1) subissant une décroissance exponentielle des deux cotés de l'interface.



Figure III.1 : Plasmons – polaritons de surface : Oscillation de la densité de charge à l'interface d'un métal (ϵ_m) et d'un diélectrique (ϵ_d).

Plusieurs approches ont été décrites dans la littérature (134) pour obtenir l'équation de propagation des ondes plasmons – polaritons, qui est une solution particulière des équations de Maxwell pour une interface métal – diélectrique. Dans notre cas (Figure III.1), l'oscillation du gaz d'électrons est suivant l'axe Z et la propagation de l'onde est suivant l'axe X , ce qui engendre un champ électrique suivant les axes Z et X .

D'après les équations de Maxwell (I.21 et I.22), nous distinguons deux modes pour le champ électromagnétique incident :

- Le mode de polarisation TE qui lie $\{\vec{H}_x, \vec{E}_y, \vec{H}_z\}$ où le champ électrique de l'onde électromagnétique incidente est transverse par rapport au plan de l'incidence (nommé aussi polarisation-s, *Figure III.2 (a)*).
- Le mode de polarisation TM qui lie $\{\vec{E}_x, \vec{H}_y, \vec{E}_z\}$ où le champ magnétique de l'onde électromagnétique incident est transverse par rapport au plan de l'incidence (nommé aussi polarisation-p, *Figure III.2 (b)*).

Pour des raisons de continuités, l'onde électromagnétique incidente doit posséder un champ électrique semblable à celui provoqué par l'oscillation des électrons à l'interface métal – diélectrique. Pour cette raison, une seule onde peut se coupler avec les plasmons de surface, c'est l'onde ayant une polarisation TM.

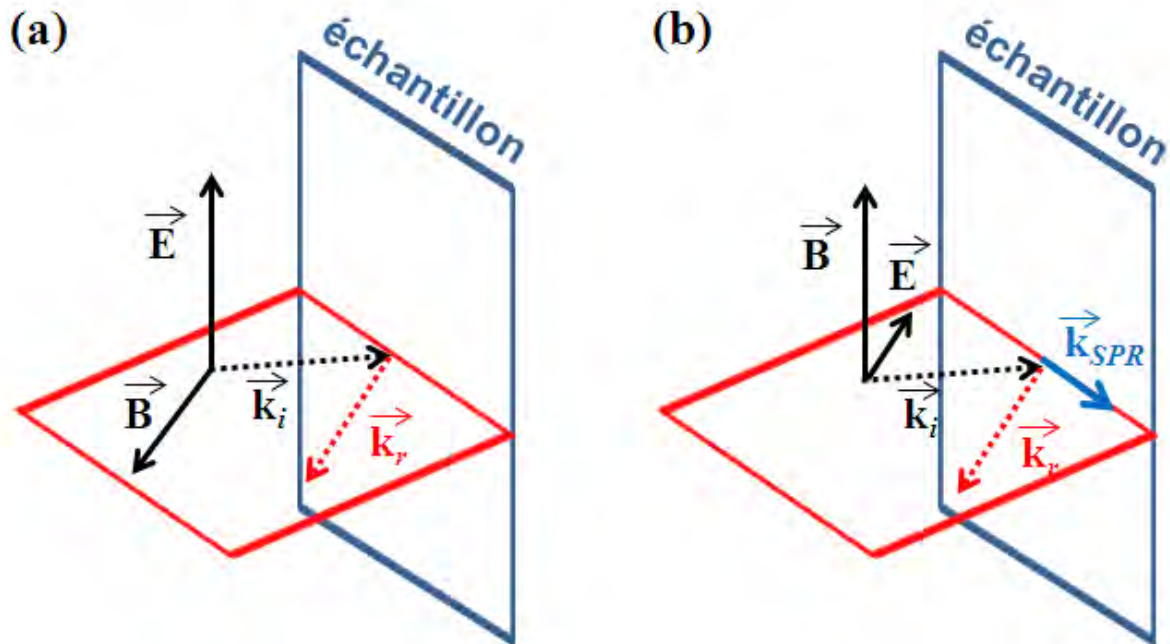


Figure III.2 : Schémas de polarisation de la lumière incidente sur l'échantillon : (a) polarisation-s (TE) et (b) polarisation-p (TM). Nous observons aussi l'onde incident (\vec{k}_i) et l'onde réfléchi (\vec{k}_r).

D'après les équations de propagation de la lumière dans un milieu (I.27 et I.28), nous pouvons écrire les relations suivantes :

Pour $Z > 0$ (dans le diélectrique)

$$\vec{E}^d = (E_x^d, 0, E_z^d) e^{i(k_x^d x + k_z^d z - \omega t)} \quad (III.1)$$

$$\vec{H}^d = (0, H_y^d, 0) e^{i(k_x^d x + k_z^d z - \omega t)} \quad (III.2)$$

Pour $Z < 0$ (dans le métal)

$$\vec{E}^m = (E_x^m, 0, E_z^m) e^{i(k_x^m x + k_z^m z - \omega t)} \quad (III.3)$$

$$\vec{H}^m = (0, H_y^m, 0) e^{i(k_x^m x + k_z^m z - \omega t)} \quad (III.4)$$

Il est nécessaire de noter que les valeurs des vecteurs d'onde (k_z^d, k_z^m) sont toujours positifs, mais le signe devant k_z^m doit changer ($Z < 0$ vs $Z > 0$) pour que la propagation de l'onde soit la même dans les deux cotés de l'interface métal – diélectrique.

Ensuite, ces équations de propagation (III.1, III.2, III.3 et III.4) peuvent être injectées dans l'équation de Maxwell (I.22) pour obtenir les relations suivantes :

$$k_z^d H_y^d = - \frac{\omega}{c} \varepsilon_d E_x^d \quad (III.5)$$

et

$$k_z^m H_y^m = + \frac{\omega}{c} \varepsilon_m E_x^m \quad (III.6)$$

De plus, le respect des conditions aux limites à de l'interface métal – diélectrique ($Z = 0$) impose la continuité des composantes parallèles à la surface des champs magnétiques et électriques :

$$H_y^d = H_y^m \quad (III.7)$$

et

$$E_x^d = E_x^m, \quad (III.8)$$

ainsi que les composantes du vecteur d'onde :

$$k_x^d = k_x^m = k_x \quad (III.9)$$

En injectant les équations III.7 et III.8 dans les équations III.5 et III.6, puis en divisant les deux derniers résultats l'un par l'autre, nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{k_z^d}{\varepsilon_d} + \frac{k_z^m}{\varepsilon_m} = 0 \quad (III.10)$$

Puisque la propagation de l'onde plasmon – polariton est confinée à l'interface métal – diélectrique ($Z = 0$), la relation obtenue (III.10) n'est possible que si les parties réelles des permittivités du métal ε_m et du matériau diélectrique ε_d sont de signes opposés.

A l'aide de l'équation I.29 qui donne la relation entre la pulsation ω et le vecteur d'onde \vec{k} de la lumière, nous obtenons les relations suivantes :

$$(k_x)^2 + (k_z^d)^2 = \varepsilon_d \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \quad (III.11)$$

et

$$(k_x)^2 + (k_z^m)^2 = \varepsilon_m \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \quad (III.12)$$

Enfin, d'après les équations III.10, III.11 et III.12, nous pouvons obtenir la relation de dispersion suivante :

$$k_{SPR} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} \quad (III.13)$$

Cette relation décrit la propagation de l'onde plasmon – polariton entre un métal ε_m et un milieu diélectrique ε_d pour une certaine énergie ($E = \hbar\omega$).

Les plasmons de surface ne se propagent pas à l'infini, car il existe une perte d'énergie qui est liée surtout au métal ($\varepsilon_m = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2$). Le vecteur d'onde sera un nombre complexe où la partie réelle (k'_{SPR}) représente la propagation de l'onde à l'interface et la partie imaginaire (k''_{SPR}) représente l'atténuation de l'onde :

$$k_{SPR} = k'_{SPR} + i k''_{SPR} \quad (III.14)$$

D'après l'équation III.13, nous pouvons écrire les relations suivantes :

$$k'_{SPR} = Re [k_{SPR}] = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_d}{\varepsilon_1 + \varepsilon_d}} \quad (III.15)$$

et

$$k''_{SPR} = Im [k_{SPR}] = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_2}{2\varepsilon_1^2}\right) \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_d}{\varepsilon_1 + \varepsilon_d}\right)^3} \quad (III.16)$$

Pour le couplage plasmon – polariton, nous n'allons considérer que la partie réelle de k_{SPR} pour la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie. La propagation de cette onde sera donc suivant l'axe X, ceci impose $|\epsilon_1| > \epsilon_2$.

b) Courbe de dispersion et couplage plasmon – polariton

L'excitation des modes plasmons – polaritons à l'interface métal – diélectrique peut être réalisée par une interaction avec une onde électromagnétique incidente. Pour cela, dans notre cas, nous utilisons une source lumineuse émettant dans le visible ou proche IR. Sur la *figure III.4*, nous présentons la courbe de dispersion k'_{SPR} (courbe noire) de l'équation III.15 qui est associé à la propagation de l'onde plasmon – polariton à l'interface or – air. Nous représentons également sur cette figure la courbe de dispersion $k = \frac{\omega}{c} \sin \theta$ (courbe rouge en pointillé) d'une onde électromagnétique se propageant dans l'air avec un angle d'incidence θ par rapport à l'interface métal – diélectrique. Nous constatons que la courbe de dispersion de la lumière incidente dans l'air et la courbe de dispersion de l'onde plasmon – polariton ne viendront jamais se croiser, même pour $k = \frac{\omega}{c}$ (courbe rouge dans la *Figure III.4 (a)*). Autrement dit, un photon (dans l'air) et un plasmon de surface de même énergie n'ont jamais la même quantité de mouvement. Il est donc nécessaire d'utiliser des techniques de couplages optiques qui permettent d'augmenter le vecteur d'onde suivant l'axe X et ainsi permettent de coupler la lumière incidente avec l'onde SPP (zone bleu dans la *Figure III.4 (b)*). Ce couplage se traduit physiquement par la conservation simultanée de la quantité de mouvement et de l'énergie du système.

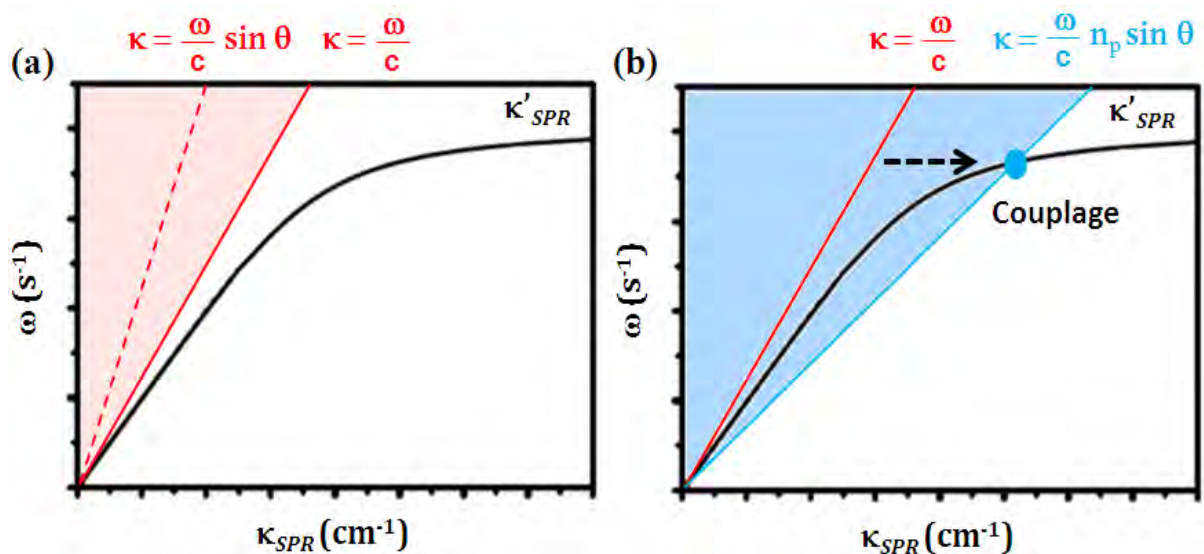


Figure III.4 : (a) Courbes de dispersion de la lumière dans l'air (courbes rouges) et de l'onde plasmon – polariton à l'interface or – air (courbe noire). (b) Couplage de la lumière avec les ondes plasmons – polaritons (courbe bleu).

c) Techniques de couplage

Dans la littérature, de nombreuses configurations optiques sont utilisées comme techniques d'excitation plasmonique à une interface métal – diélectrique. A titre d'exemple, notons les couplages avec un prisme (133), avec un réseau de diffraction (74), avec un guide d'onde (135) et avec une fibre optique (136) (Figure III.5). Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à exciter les modes de ces ondes plasmons – polaritons avec un prisme optique, à cause de l'efficacité et la simplicité de cet approche.

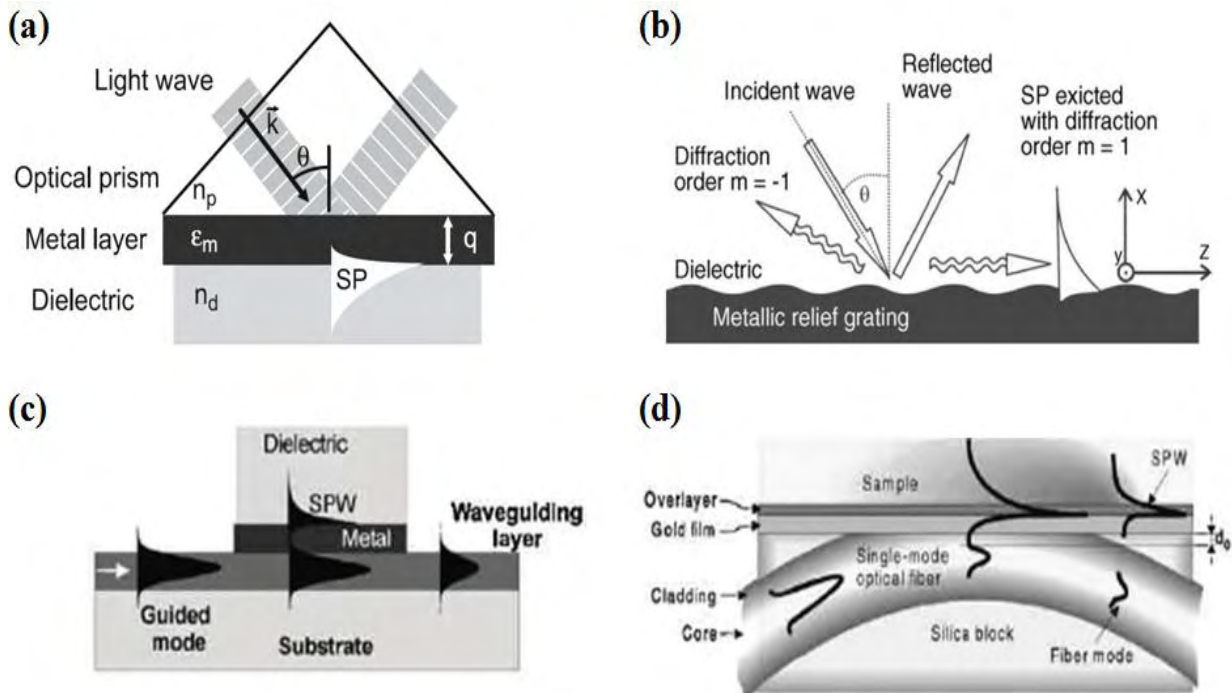


Figure III.5 : Différentes configurations d'excitation des modes plasmons – polaritons avec : (a) un prisme (133), (b) un réseau de diffraction (74), (c) un guide d'onde (135) et (d) une fibre optique (136).

- **Couplage avec un prisme**

Deux configurations existent pour coupler les modes plasmoniques avec la lumière incidente en utilisant un prisme optique : la technique d'Otto (132) et celle de Kretschmann (133).

La configuration d'Otto consiste à utiliser un prisme d'indice n_p qui est approché de l'interface métal – diélectrique, en laissant une épaisseur bien déterminée (suffisamment faible) de diélectrique. Quand le faisceau lumineux se réfléchit à l'intérieur du prisme, nous parlons d'une réflexion totale interne (Figure III.6 (a)). Cette réflexion conduit à créer un champ évanescent dans le diélectrique qui permet ensuite d'exciter les plasmons de surface.

D'autre part, la configuration de Kretschmann, le plus souvent reprise dans la littérature, consiste à utiliser le même prisme, mais cette fois-ci la couche métallique est déposée à la base du prisme (*Figure III.6 (b)*) avec une épaisseur très faible (typiquement ~ 50 nm). L'utilisation d'un prisme ayant un indice optique $n_p > 1$ conduit à augmenter la valeur du vecteur d'onde de la lumière incidente (\mathbf{k}_i) et ainsi de coupler les deux ondes. L'équation de couplage de cette configuration est donnée par la relation suivante :

$$k_{SPR} = \frac{2\pi}{\lambda} n_p \sin\theta \quad (III.17)$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente et θ est l'angle d'incidence de la lumière.

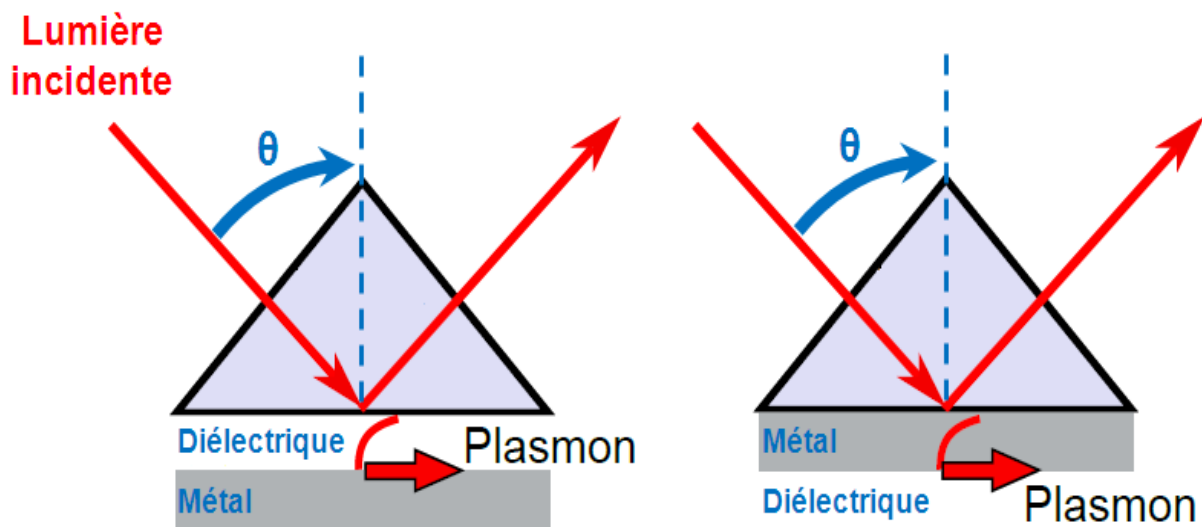


Figure III.6 : Couplages des plasmons de surface avec un prisme dans la configuration de (a) Otto (132) et (b) Kretschmann (133).

En pratique, le couplage avec un prisme va provoquer une perte d'intensité dans le spectre de réflectivité de la lumière. Cette perte d'intensité est associée au confinement d'une onde électromagnétique à l'interface métal – diélectrique, générée par un couplage entre l'oscillation électronique et la lumière incidente pour des couples d'angle d'incidence (θ) et de longueur d'onde (λ) bien précises et pour une polarisation-p.

D'après l'équation III.17, nous remarquons que ce système de couplage possède deux variables (λ et θ). Par conséquent, l'obtention des spectres de réflectivité peut être soit angulaire (75), en fixant la longueur d'onde incidente, soit spectrale (74), en fixant l'angle incidente (*Figure III.7*).

La *figure III.7* nous présente les spectres de réflectivités calculés pour une multi-couche sur laquelle est déposé successivement une couche de titane et d'or (système prisme / Ti / Au /

air). Pour chaque cas (variation angulaire ou spectral) nous observons un pic de résonance plasmonique. Dans la suite de ce chapitre, nous nommerons l'angle correspondant au maximum de cette perte d'intensité : « angle de résonance plasmonique (θ_{SPR}) ». La valeur de cet angle dépend de plusieurs paramètres : l'indice du prisme ($n_p = \sqrt{\varepsilon_p}$), la permittivité du métal utilisé (ε_1 et ε_2) et son épaisseur (d_m), l'indice de réfraction du diélectrique ($n_d = \sqrt{\varepsilon_d}$) et son épaisseur (d_d), et aussi de l'indice de réfraction du milieu environnant ($n_e = \sqrt{\varepsilon_e}$). Si nous connaissons l'épaisseur des dépôts de l'or et du matériau diélectrique sur le prisme, nous pouvons retrouver la valeur de l'indice de réfraction du matériau diélectrique (n_d) grâce aux équations de Fresnel. (137; 138)

Comme nous l'observons sur la *figure III.7 (a)*, seule l'onde électromagnétique incidente ayant une polarisation TM (polarisation-p) permet l'excitation de l'onde SPP. Par conséquent, nous pouvons utiliser la polarisation-s (TE) comme référence pour l'intensité de la lumière incidente. Dans la suite de ce chapitre, toutes nos études ont été réalisées sur des couches minces dans la configuration de Kretschmann en mode angulaire avec une longueur d'onde lumineuse incidente fixée.

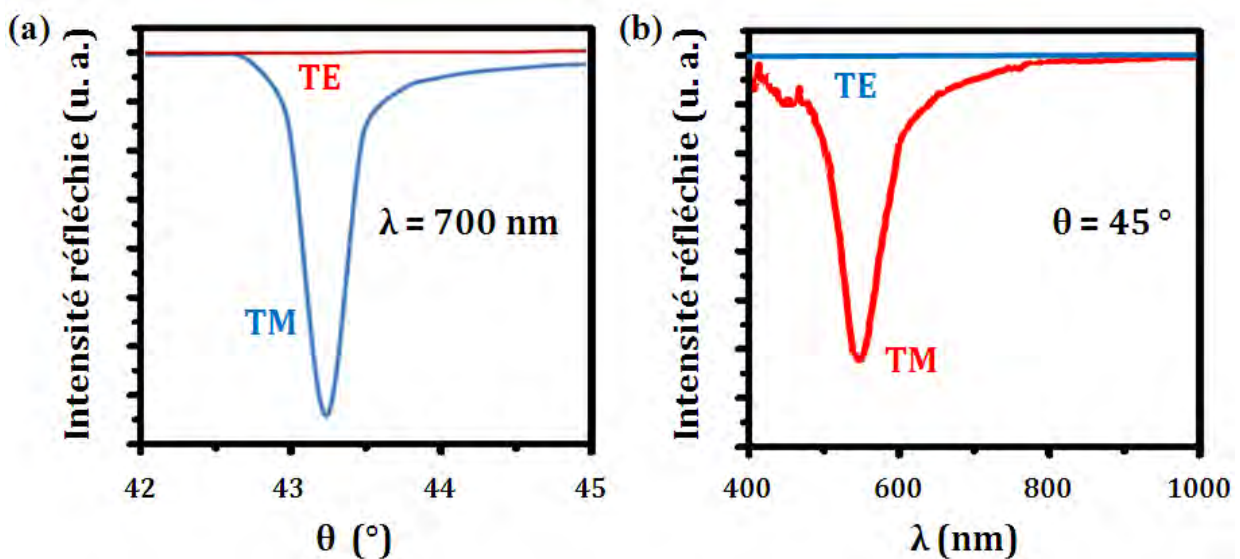


Figure III.7 : Evolution de la réflectivité angulaire (a) et spectrale (b) d'une résonance plasmon de surface calculés pour un système multicouche de prisme / titane (5 nm) / or (45 nm) / air.

d) Modélisation des courbes de réflectivités par les équations de Fresnel

Les équations de Fresnel permettent de calculer les coefficients de réflectivité (R) et de transmission (T) d'un système constitué de multicouches (N couches) de différents matériaux d'indice de réfraction complexe \tilde{n}_k et d'épaisseur d_k (pour la couche k) (*Figure III.8*).

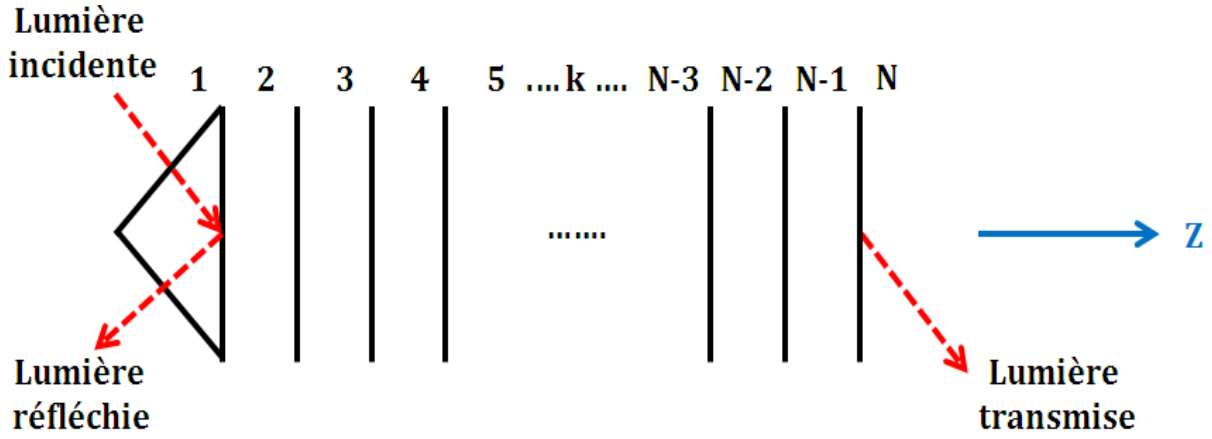


Figure III.8 : Schéma représentant la réflexion et la transmission de la lumière incidente pour un système constitué de $N-2$ multi-couches de matériaux.

La multicouche sera décrite par la matrice suivante (137; 138) :

$$M = \prod_{k=2}^{N-1} M_k \quad (III.18)$$

où la première couche est le prisme d'indice $n_1 = n_p$ et la dernière couche est l'air d'indice $n_N = 1$. Le système est résolu comme une multiplication de chaque couche où M_k s'écrit sous la forme suivante :

$$M_k = \begin{pmatrix} \cos(\beta_k) & \frac{-i \sin(\beta_k)}{q_k} \\ -i q_k \sin(\beta_k) & \cos(\beta_k) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \quad (III.19)$$

avec

$$q_k = \frac{\sqrt{\tilde{\epsilon}_k - \epsilon_1 \sin^2(\theta_1)}}{\tilde{\epsilon}_k} \quad (III.20)$$

et

$$\beta_k = \frac{2\pi d_k}{\lambda} \sqrt{\tilde{\epsilon}_k - \epsilon_1 \sin^2(\theta_1)} \quad (III.21)$$

où

$$\tilde{\epsilon}_k = \tilde{n}_k^2$$

Pour une onde électromagnétique incidente ayant une polarisation-p, nous pouvons écrire l'amplitude de la réflectivité du système sous la forme suivante :

$$r_p = \frac{(M_{11} + M_{12}q_N)q_1 - (M_{21} + M_{22}q_N)}{(M_{11} + M_{12}q_N)q_1 + (M_{21} + M_{22}q_N)} \quad (III.22)$$

Nous pouvons donc déduire l'intensité de la réflectivité de la lumière en polarisation-p :

$$R_p = |r_p|^2 \quad (III.23)$$

A l'aide des équations III.18 – III.23, nous pouvons tracer les courbes théoriques du coefficient de réflectivité en fonction de l'angle incident et/ou de la longueur d'onde de la lumière si les indices de réfraction et les épaisseurs des différentes couches sont connus.

Afin d'estimer l'influence de la transition de spin sur la réflectivité de ce type de dispositif plasmonique et pour étudier le rôle des différents paramètres mis en jeu, nous avons réalisé plusieurs études théoriques en adaptant ces équations pour un système prisme / titane / or / matériau à TS / air. Notons qu'une étude préliminaire de ce type à déjà été réalisé dans le cadre de la thèse de Tarik Mahfoud (2011). Ici nous réalisons une analyse plus spécifique adaptée à nos conditions expérimentales (λ variable) et à nos matériaux. Pour cela, nous avons développé un programme avec le logiciel Octave afin de simuler un spectre de réflectivité par les équations de Fresnel (**Annexe 5**).

- **Effet de l'indice de réfraction du diélectrique sur l'angle de résonance plasmonique**

L'un des paramètres les plus importants jouant un rôle sur la résonance plasmonique est la variation de la partie réelle de l'indice de réfraction du matériau diélectrique qui a été déposé sur la couche métallique (dans notre cas l'or). Nous avons considéré un système composé d'un prisme, d'une couche mince de 5 nm de titane, d'une couche mince de 45 nm d'or, d'une couche mince de 10 nm de matériau diélectrique et d'une dernière couche d'air. En effet, ce système est très proche de ceux que nous avons utilisés dans nos expériences. Il est important de noter que nous utilisons toujours la même épaisseur d'or car il s'agit d'une valeur optimale pour la spectroscopie SPR (73). La fine couche de titane nous sert uniquement à accrocher l'or sur la surface du prisme. Nous avons fixé la longueur d'onde excitatrice de la lumière incidente à $\lambda = 660$ nm. Lorsque nous faisons varier la partie réelle de l'indice de réfraction du diélectrique de $n = 1$ jusqu'à $n = 1,8$ avec un pas $\Delta n = 0,05$, nous observons un décalage de l'angle de résonance plasmonique vers les plus grands angles (*Figure III.9 (a)*). Comme le montre la *figure III.9 (b)*, l'angle de résonance plasmonique (θ_{SPR}) varie de manière linéaire en fonction de l'indice de réfraction du diélectrique.

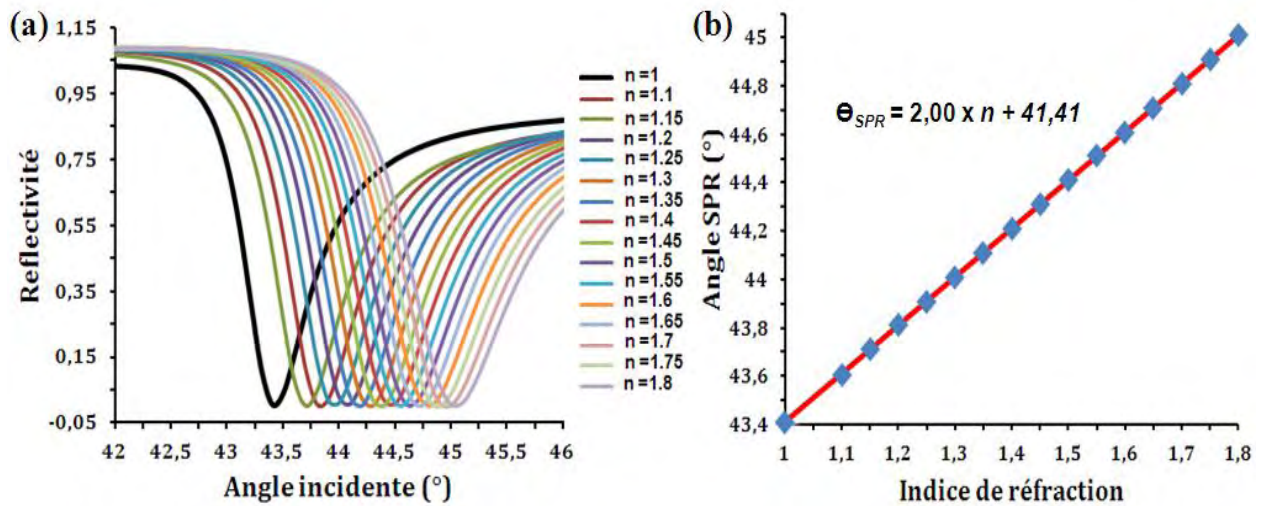


Figure III.9 : (a) Courbes théoriques de la réflectivité de la lumière (en polarisation-p, $\lambda = 660$ nm) en fonction de l'angle incidente pour différents indices de réfraction du diélectrique ($n_d = 1 \rightarrow 1,8$). Ces courbes ont été calculées pour un système prisme BK7 / 5 nm titane / 45 nm or / 10 nm diélectrique / air. (b) Variation de l'angle de résonance plasmonique en fonction de l'indice de réfraction du diélectrique. (Ces valeurs ont été extraites des courbes de la figure III.9 (a).) La figure rouge est un fit linéaire.

Il est important de remarquer que nous utilisons des complexes qui subissent une variation d'indice de réfraction de l'ordre de $\Delta n_{BS-HS} = 0,01$ (dans notre cas le composé **I**) lors de la transition de spin. Cette simulation théorique nous permet d'estimer le décalage attendu de l'angle de résonance associé à cette variation d'indice qui est de l'ordre de $\Delta \theta_{SPR} = 0,02^\circ$. Puisque les spectromètres SPR ont typiquement une sensibilité angulaire de $10^{-4} - 10^{-5}$ degrés, nous devrions pouvoir détecter facilement le changement d'indice de réfraction associé à la transition de spin (TS) dans ce composé.

- **Effet de l'épaisseur du diélectrique sur l'angle de résonance plasmonique**

Un autre paramètre qui va également jouer un rôle primordial sur la position de l'angle de résonance plasmonique est l'épaisseur du matériau diélectrique déposé sur la couche d'or. Nous avons donc réalisé des simulations en faisant varier l'épaisseur (d) du matériau diélectrique de notre système. Les résultats de cette simulation sont montrés sur la figure III.10. Dans ces simulations, nous avons utilisé le même système prisme / titane / or / diélectrique / air, mais avec un indice de réfraction du diélectrique fixé à $n = 1,6$. Lorsque nous faisons varier l'épaisseur du matériau diélectrique de $d = 1$ nm jusqu'à $d = 50$ nm avec un pas de $\Delta d = 2$ nm, nous obtenons un décalage de l'angle de résonance plasmonique vers les plus grandes angles et nous observons également l'élargissement de la « bande plasmonique » (Figure III.10). Nous observons que l'angle de la résonance plasmonique varie

de façon croissante et non-linéaire en fonction de l'épaisseur (*Figure III.10 (b)*). Nous constatons que le système utilisé nous permet de déterminer l'épaisseur du dépôt diélectrique avec une très bonne résolution. Cependant, dans le cas de couches épaisses ($d > 50$ nm) l'élargissement du pic plasmonique devient important. Pour éviter ce problème, nous pouvons utiliser une longueur d'onde plus élevée ($\lambda = 850$ nm dans la *figure III.10 (c) et (d)*); d'où l'intérêt d'un montage expérimental avec λ variable.

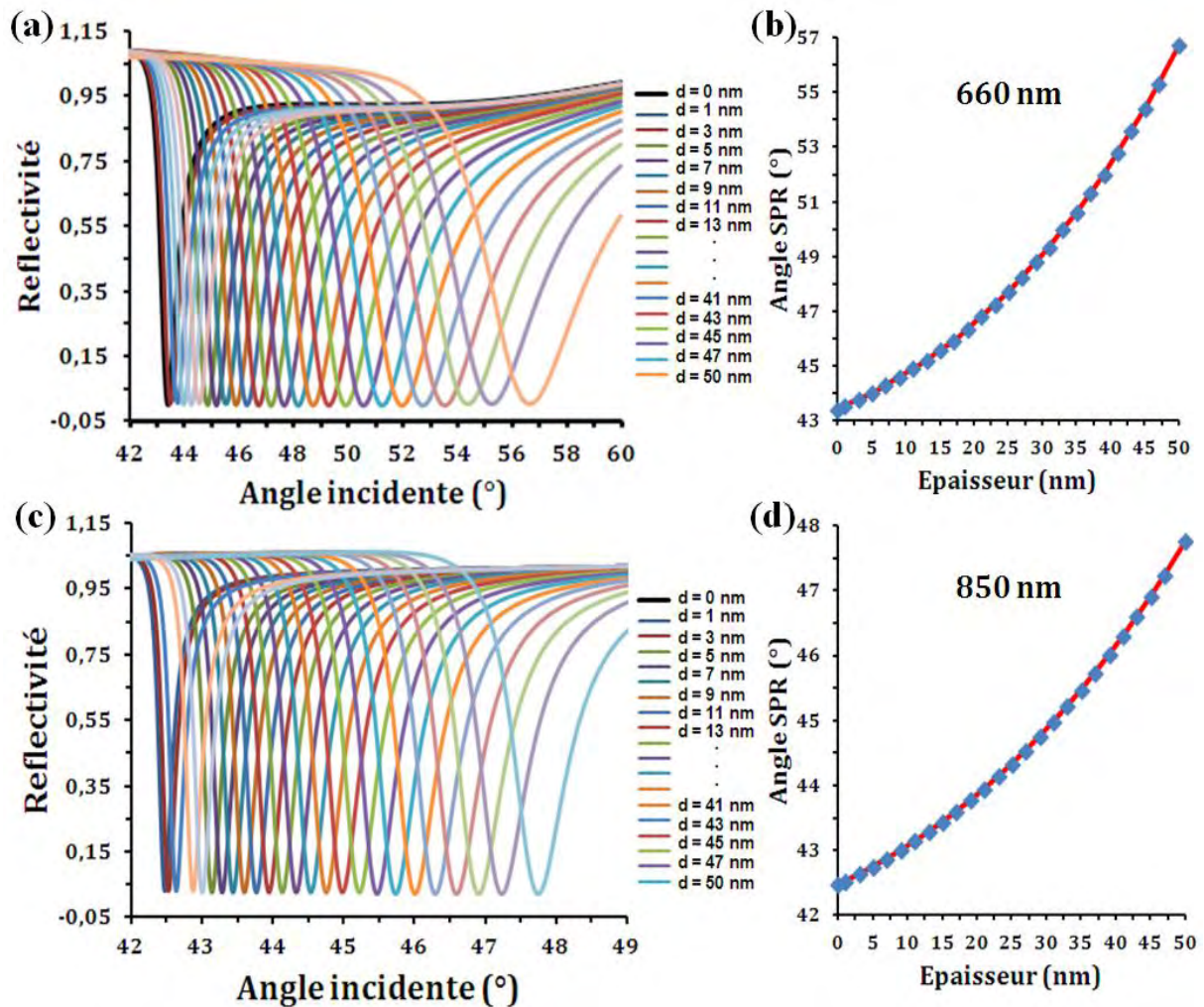


Figure III.10 : (a) et (c) Calculs théoriques de la réflectivité de la lumière (en polarisation-p, $\lambda = 660$ nm (a) et $\lambda = 850$ nm (c)) en fonction de l'angle incidente pour différentes épaisseurs du diélectrique ($d = 0 \rightarrow 50$ nm). Ces courbes ont été calculées avec un indice de réfraction du diélectrique $n_d = 1,6$ pour un système prisme / 5 nm Ti / 45 nm Au / diélectrique / air. (b) et (d) Variation de l'angle de résonance plasmonique en fonction de l'épaisseur de dépôt du diélectrique pour $\lambda = 660$ nm (b) et 850 nm (d). (Ces valeurs ont été extraites des courbes de la figure III.10 (a) et (c).)

e) Simulation de l'effet de la température sur l'angle de résonance plasmonique

Par la technique SPR, nous souhaitons suivre le phénomène de la transition de spin thermo-induite dans les couches minces. Or, il est bien connu que la température a un effet sur

les indices de réfraction des matériaux. Il est donc probable que notre capteur SPR soit influencé par la température en l'absence d'un matériau à TS. Afin d'estimer l'effet de la température sur notre système, nous avons tout d'abord réalisé plusieurs simulations théoriques en l'absence et aussi en présence de la couche du matériau à TS. Tout d'abord, nous avons étudié le système prisme / titane / or / air. D'après la littérature, la variation de l'indice de réfraction du prisme de verre (BK7) en fonction de la température est négligeable ($\Delta n_{BK7} < 10^{-4}$ entre 100 et 400 K pour $\lambda = 660$ nm). (139) De même l'indice de l'air varie très peu avec la température. (140) Par contre, la variation de l'indice de réfraction de l'or en fonction de la température n'est pas négligeable. Nous avons donc effectué des simulations (Figure III.11) en tenant compte de la variation thermique Δn_{Au} selon les données publiées par Moreira et al. (141). Nous observons que le minimum de l'angle de résonance plasmonique est très peu sensible à la variation de l'indice de l'or, ce qui constitue bien évidemment un avantage considérable pour notre application.

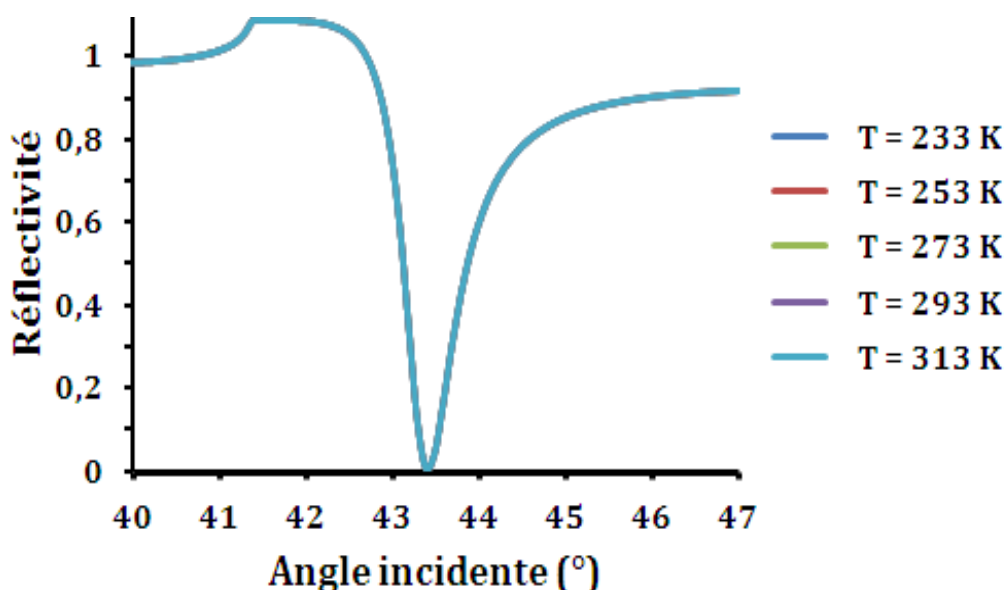


Figure III.11 : Calculs théoriques de la réflectivité de la lumière (en polarisation-p, $\lambda = 660$ nm) en fonction de l'angle incidente pour un système prisme BK7 / 5 nm titane / 45 nm or / air à différentes températures.

Par la suite, nous avons effectué une simulation sur la variation de l'indice de réfraction du diélectrique où nous supposons que cette couche est constituée du composé I de la famille des triazoles. Comme nous l'avons déjà discuté dans le chapitre II, l'indice de réfraction de ce composé est $n \approx 1,6$ à la température ambiante et la TS est accompagnée par une variation d'indice $\Delta n_{BS-HS} \approx 10^{-2}$. Ces valeurs d'indices de réfraction ont été injectées dans les équations de Fresnel pour une longueur d'onde d'excitatrice fixée ($\lambda = 660$ nm) et une

épaisseur de 50 nm de la couche du *composé I*. Le résultat de cette simulation est présenté sur la *figure III.12*. Sur cette figure, nous observons clairement un décalage de l'angle de résonance plasmonique lors du passage de l'état BS à l'état HS. L'angle de résonance plasmonique se décale de $\theta_{SPR} = 55,00^\circ$ (état BS) vers $\theta_{SPR} = 54,67^\circ$ (état HS). Autrement dit, nous nous attendons à une variation théorique de $\Delta\theta_{SPR}^{BS-HS} = 0,33^\circ$ ($\Delta\theta_{SPR}^{BS-HS} = \theta_{SPR}^{BS} - \theta_{SPR}^{HS}$).

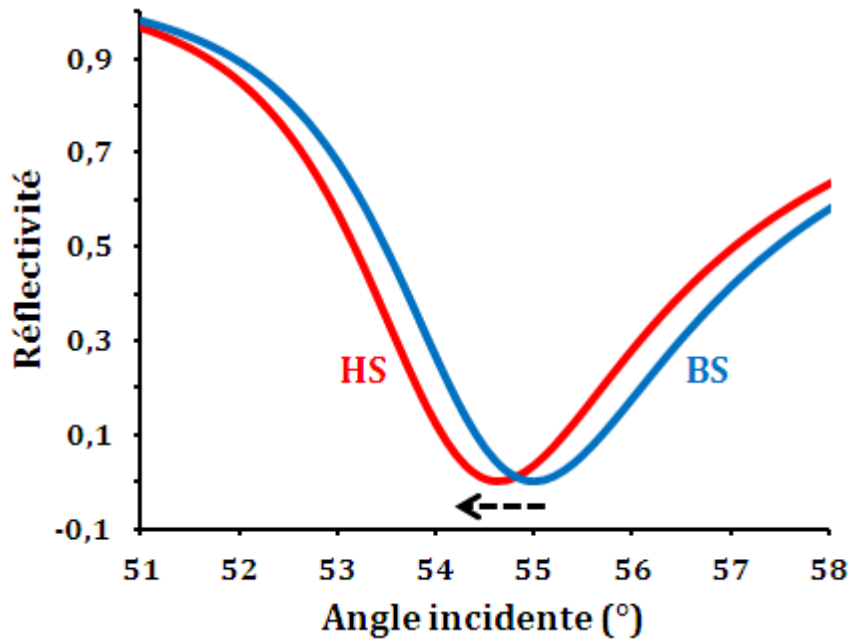


Figure III.12 : Simulation de la réflectivité de la lumière (en polarisation-p, $\lambda = 660$ nm) en fonction de l'angle incidente pour un système prisme BK7 / 5 nm titane / 45 nm or / 45 nm composé I / air. Les courbes rouge et bleue correspondent à l'état haut spin et bas spin du composé I, respectivement.

Ensuite, nous avons cherché à étudier l'effet de l'épaisseur de la couche du *composé I* sur le décalage de l'angle de résonance associé avec la TS ($\Delta\theta_{SPR}^{BS-HS}$). Ces simulations ont été réalisées pour différentes longueurs d'ondes excitatrices allant de $\lambda = 550$ vers $\lambda = 800$ nm avec un pas de $\Delta\lambda = 50$ nm (*Figure III.13*). Cette étude théorique nous permet de conclure qu'une détection de la transition de spin dans des couches ultra-minces (quelques nanomètres) est réalisable. L'ajustement de la longueur d'onde incidente va permettre d'optimiser la sensibilité de la détection pour différentes épaisseurs de dépôts. A titre d'exemple, pour une couche mince d'épaisseur $d = 30$ nm, le décalage de l'angle plasmonique entre l'état BS et l'état HS ($\Delta\theta_{SPR}^{BS-HS}$) est de $0,045^\circ$ pour $\lambda = 800$ nm, $0,105^\circ$ pour $\lambda = 660$ nm et de $0,45^\circ$ pour $\lambda = 550$ nm. Par contre, pour une couche ultra-mince d'épaisseur $d = 5$ nm, nous obtenons seulement un décalage de $0,0036^\circ$ pour $\lambda = 800$ nm, alors que pour $\lambda = 550$ nm nous

obtenons $\Delta\theta_{SPR}^{BS-HS} = 0,023^\circ$. Notons enfin qu'une sensibilité encore plus élevée pourrait être obtenue si nous remplaçons l'or par l'argent, mais la stabilité chimique de l'or restent un avantage important.

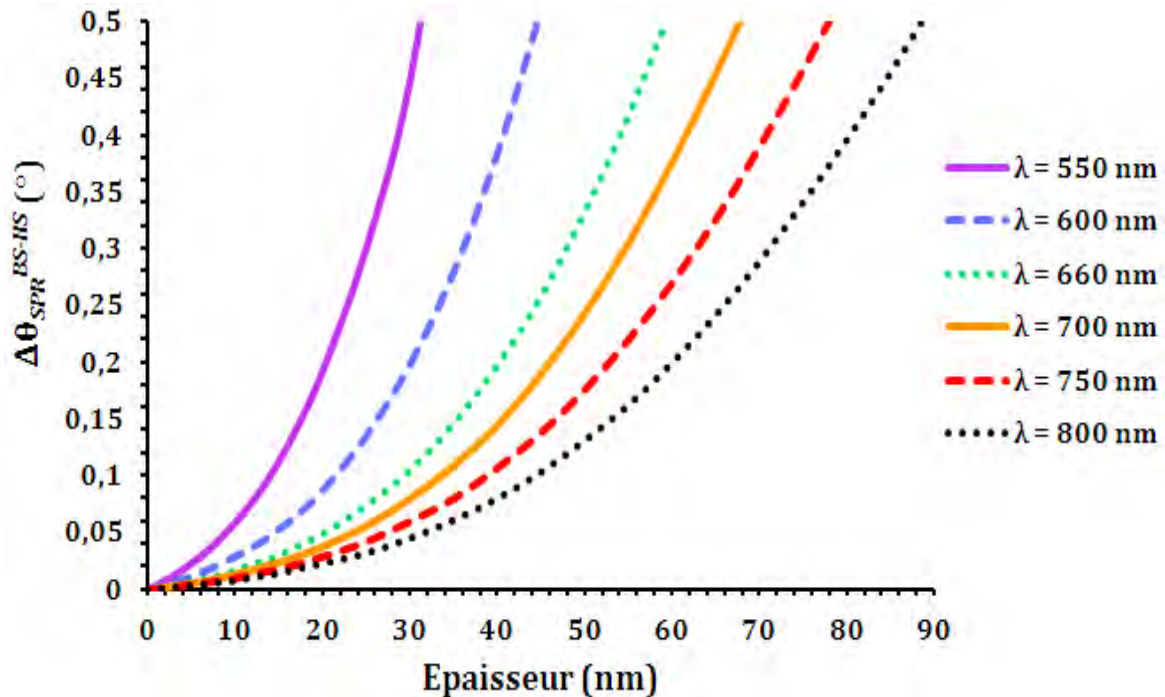


Figure III.13 : Simulations du décalage de l'angle de résonance plasmonique entre l'état BS et l'état HS ($\Delta\theta_{SPR}^{BS-HS}$) en fonction de l'épaisseur du composé **1** pour le système prisme BK7 / 5 nm titane / 45 nm or / composé **1** / air à différentes longueurs d'ondes excitatrices.

III.2 Dispositif expérimental de SPR à température variable

Dans cette partie, nous présentons, tout d'abord, le montage expérimental pour l'étude des plasmons de surface délocalisés. Ensuite, nous discutons le traitement des données pour l'obtention des spectres de réflectivité. Pour valider notre démarche, nous avons étudié en fonction de la température la réponse plasmonique de deux systèmes : prisme BK7 / titane / or / air et prisme BK7 / titane / or / PMMA / air.

a) Montage expérimentale SPR

Comme expliqué dans la première partie de ce chapitre, nous avons décidé d'exciter l'onde plasmon – polariton à l'interface métal – diélectrique par la configuration de Kretschmann en résolution angulaire. Plusieurs montages ont été déjà décrits dans la littérature afin d'obtenir des spectres SPR en résolution angulaire avec un couplage de type Kretschmann (75). A titre d'exemple, nous pouvons citer les systèmes utilisant un prisme sur un goniomètre motorisé et un faisceau lumineux collimaté (75), et des systèmes avec un prisme fixe en

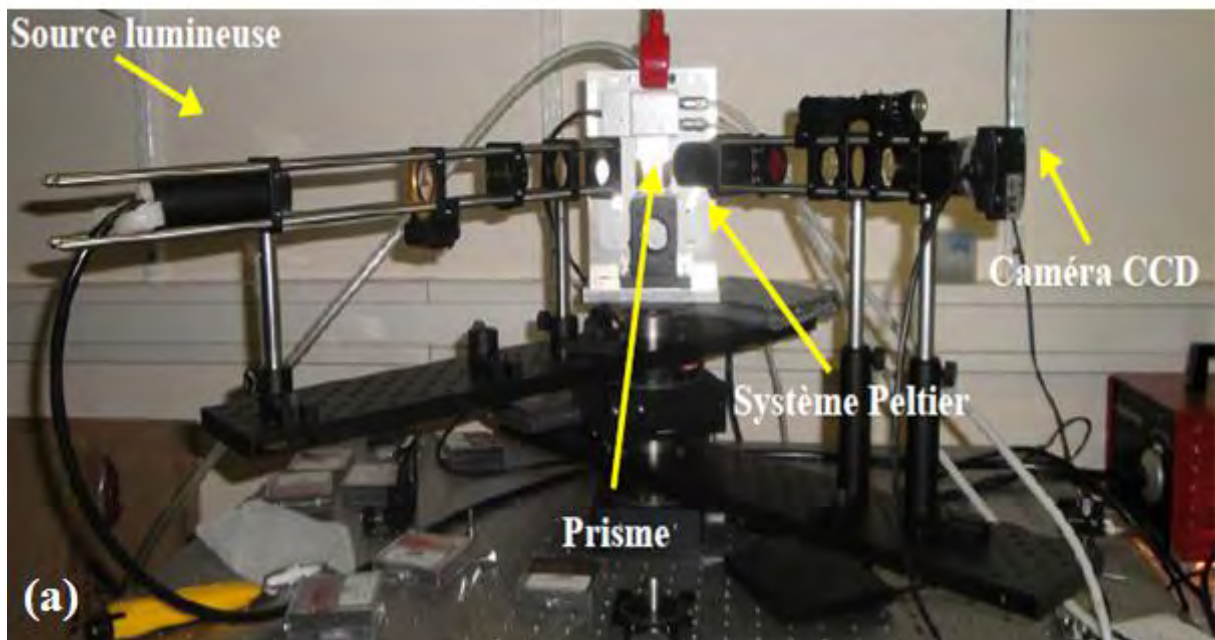
conjonction avec un faisceau lumineux focalisé (75) ou un éclairage Köhler (142). Ces systèmes posent quelques problèmes dans notre étude car dans le cas où le prisme est sur le goniomètre motorisé, le temps d'acquisition est très long. Notons aussi que l'adaptation du cryostat à ce système devient compliquée. Dans les autres, cas où le prisme est fixé, nous observons d'autres problèmes. Dans le cas du système avec un faisceau focalisé, il est impossible de focaliser en un point unique le faisceau de lumière incidente. Autrement dit, la focalisation n'est pas ponctuelle et le faisceau réfléchi ne sera pas collimaté de manière optimale. Ce système demande des procédures d'alignement très précises et aussi une correction mathématique imposante. Dans le cas d'éclairage Köhler, la zone d'étude sur l'échantillon est très large, l'épaisseur du dépôt doit être parfaitement constante sur toute cette zone. Dans le cas contraire, la position de la résonance plasmonique ne sera pas bien définie. Pour éviter ces différents problèmes, nous avons réalisé un montage original qui utilise un faisceau d'excitation focalisé, et une acquisition par focalisation sur la caméra CCD. Ce montage est facile à utiliser et permet d'enregistrer des spectres SPR avec une grande sensibilité, sur une surface réduite, dans une large plage de température (4 K – 393 K) et de longueurs d'onde variables (400 nm – 1000 nm).

La *figure III.14* présente ce montage expérimentale SPR, que nous l'avons réalisé au LCC-Toulouse avec l'aide de Gautier FELIX (stagiaire M2R). Ce montage est formé de deux bras rotatifs motorisés. Chaque bras est fixé sur un goniomètre avec un angle de rotation de 360° et une précision angulaire de 10^{-4} degré (Thorlabs-NR360S/M). Chaque bras porte un axe optique réalisé à l'aide de cages optiques Thorlabs. Ces cages permettent un échange rapide des éléments optiques et facilitent l'alignement du trajet optique entre la source et le détecteur. Le prisme sur lequel est déposé l'échantillon est inséré au centre des deux axes de rotations et reste immobile pendant l'expérience.

Les mesures peuvent être réalisées soit à l'air ou à l'intérieur d'un cryostat qui permet non seulement de réguler la température de l'échantillon, mais aussi de contrôler l'environnement de celui-ci. Lors de nos expériences, nous avons utilisé trois systèmes de chauffage et de refroidissement : un système Peltier Linkam Scientifique – PE120 (290 K – 393 K), un cryostat d'azote liquide Oxford Instruments – Optistat DN-V (77 K – 450 K) et un cryostat azote Cryo Instruments – RC151 (*Figure III.14*). Ce dernier peut être utilisé soit avec de l'azote liquide (77 K – 310 K) ou avec de l'hélium liquide (4 K – 310 K).

Sur la *figure III.15*, nous présentons le schéma détaillé de ce dispositif (réalisé à partir du logiciel Optgeo). Pour obtenir les spectres de réflectivité en fonction de l'angle d'incidence,

nous avons utilisé une source de lumière blanche (lampe halogène 150 W – RS250/407). Un diaphragme permet de réduire la taille du faisceau qui va être collimatée grâce à une lentille (L_1 , voir *Figure III.15*) de distance focale de 125 mm (Thorlabs-LA1986). Les faisceaux parallèles vont être ensuite polarisés à l'aide d'un polariseur linéaire (Thorlabs-LPWISE100A), puis focalisés, grâce à une deuxième lentille (L_2) de distance focale de 75 mm (Thorlabs-LA1608), à l'interface or – diélectrique. Ces deux couches sont déposées sur un prisme en verre (prisme BK7, Thorlabs-PS910). La lumière incidente va exciter les électrons libres à l'interface or – diélectrique pour générer une onde plasmon – polariton. Une partie de la lumière sera donc absorbée à cause de ce phénomène. Le reste sera réfléchi et collimaté par une troisième lentille (L_3) de distance focale de 50 mm (Thorlabs- LA1131) et ensuite filtré par un filtre passe – bande. Le *tableau III.a* donne les caractéristiques des différents filtres utilisés. La lentille (L_3) doit collecter la lumière réfléchie dans une plage angulaire large, elle est donc placée proche du prisme. Cette lentille permet de créer une image virtuelle qui sera transférée sur le détecteur CCD (IDS-UI1545LE) à l'aide d'un jeu de lentilles. Ce dernier est composé de deux lentilles (L_4 et L_5); la première collimate la lumière et la deuxième la focalise sur la caméra CCD.



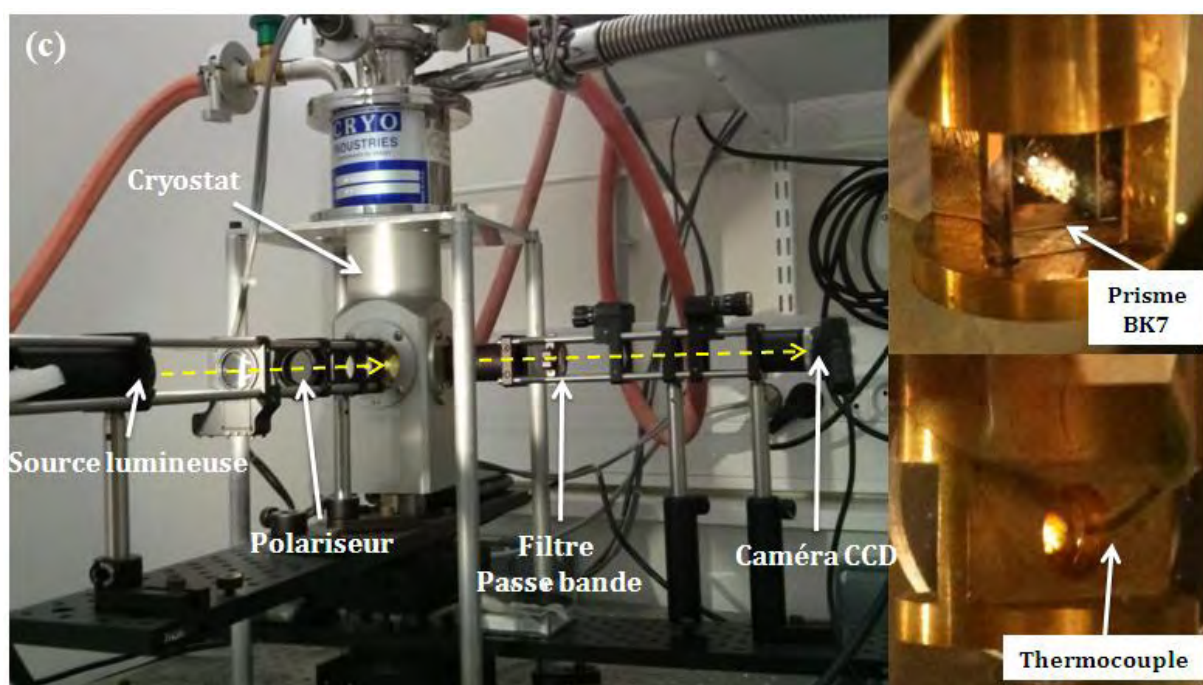


Figure III.14 : Photos du montage pour l'étude des plasmons de surface délocalisés : (a) montage avec un système Peltier, (b) montage avec un cryostat et (c) agrandissements sur le parcours de la lumière (représenté en pointillé jaune) et sur le support d'échantillon à l'intérieur du cryostat.

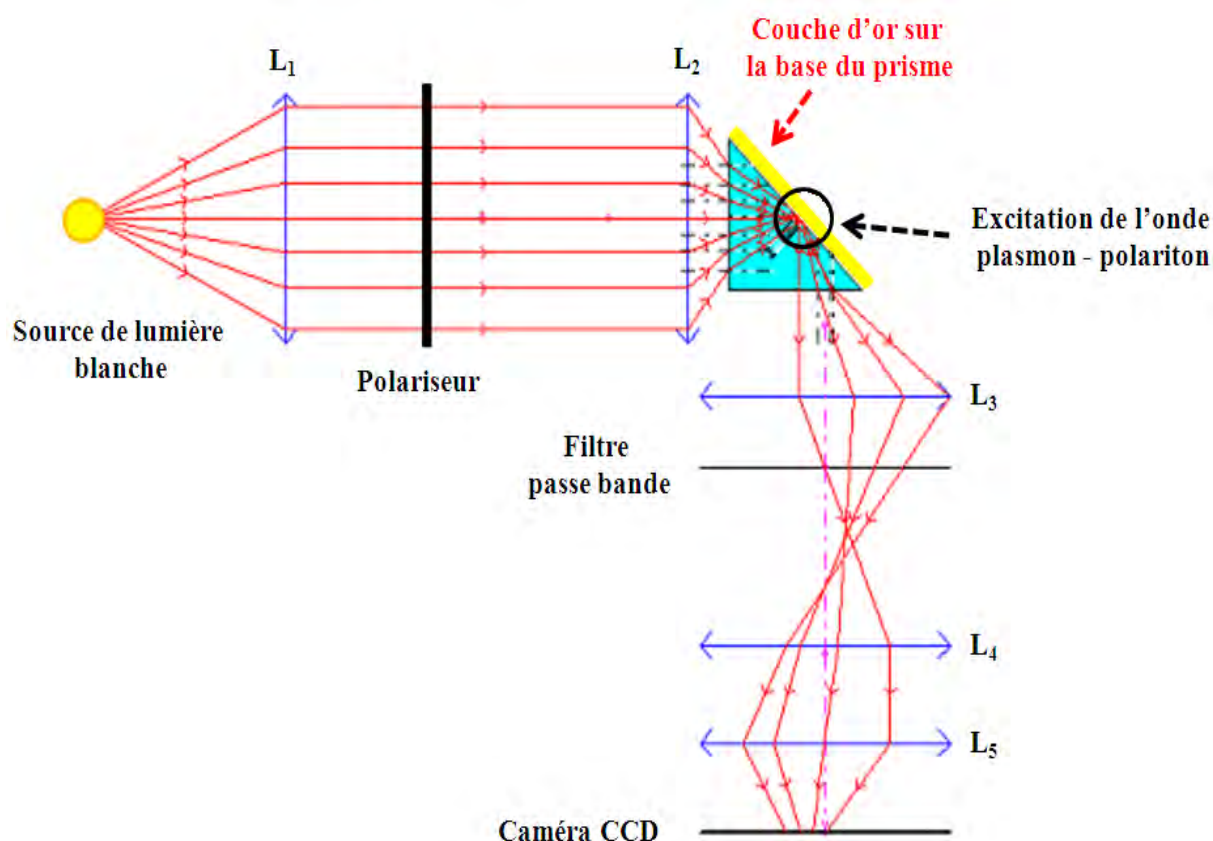


Figure III.15 : Schéma du dispositif plasmonique réalisé pour l'étude des plasmons de surface délocalisés.

Référence Thorlabs ou Semrock	Longueur d'onde centrale de la bande passante (nm)	Largeur à mi-hauteur de la bande passante (nm)	Transmission (%)
FB550-40	550	40	70
FF01-605/15-25	605	15	50
FL01-632,8/22-25	632,8	22	70
FB660-10	660	10	50
FF01-700/13-25	700	13	50
FB780-10	780	10	50
FB850-10	850	10	70
FB940-10	940	10	50

Tableau III.a : Liste des filtres utilisés pour l'expérience SPR.

A titre d'exemple, nous montrons dans la *figure III.16* deux images qui ont été capturées par la caméra CCD pour un échantillon prisme BK7 / 5 nm titane / 45 nm or, avec une polarisation-s (R_s) ou avec une polarisation-p (R_p). Nous observons clairement une perte d'intensité qui apparaît pour un angle bien défini (θ_{SPR}) dans le cas de la polarisation-p, c'est l'excitation des modes plasmons – polaritons. D'autre part, comme nous l'avons déjà discuté dans la *partie III.1 (a)*, la lumière avec une polarisation-s ne permet pas d'exciter l'onde SPP. Cette image obtenue en polarisation-s (R_s) va nous servir pour la normalisation des images obtenues en polarisation-p (R_p).

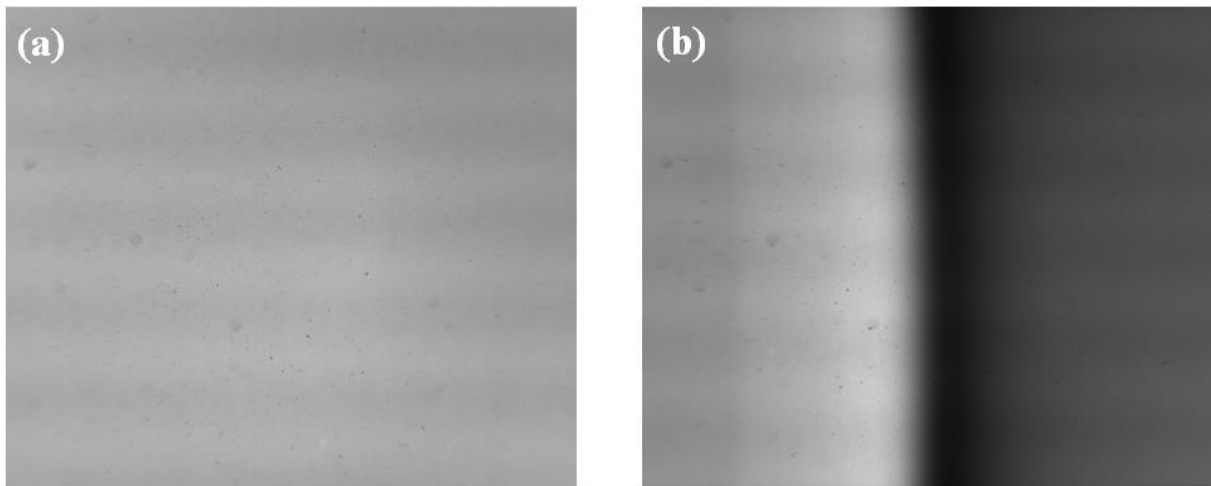


Figure III.16 : Images capturées par la caméra CCD pour un système composé de prisme BK7 / 5 nm titane / 45 nm or /air à une longueur d'onde de $\lambda = 660$ nm et un angle incident central de $\theta = 42,5^\circ$ pour deux polarisations : (a) polarisation-s et (b) polarisation-p.

Pour obtenir les courbes de réflectivité (R_p/R_s) en fonction de l'angle incidente (θ), nous avons créé un programme de traitement d'image avec le logiciel Octave (voir **Annexe 5**). La caméra CCD est composée de 1024 lignes (1280 x 1024 pixels), mais dans le but d'accélérer le calcul nous avons choisi de traiter seulement quelques dizaines de lignes du centre du CCD (*Figure III.17*). Ensuite, nous divisons chaque ligne de l'image en polarisation-p avec la ligne respective de l'image en polarisation-s, puis nous réalisons une moyenne sur toutes ces lignes. Ainsi, nous obtenons une courbe de réflectivité (R_p/R_s). L'abscisse de l'image (1280 colonnes) doit être ensuite convertie en angle de réflexion totale interne.

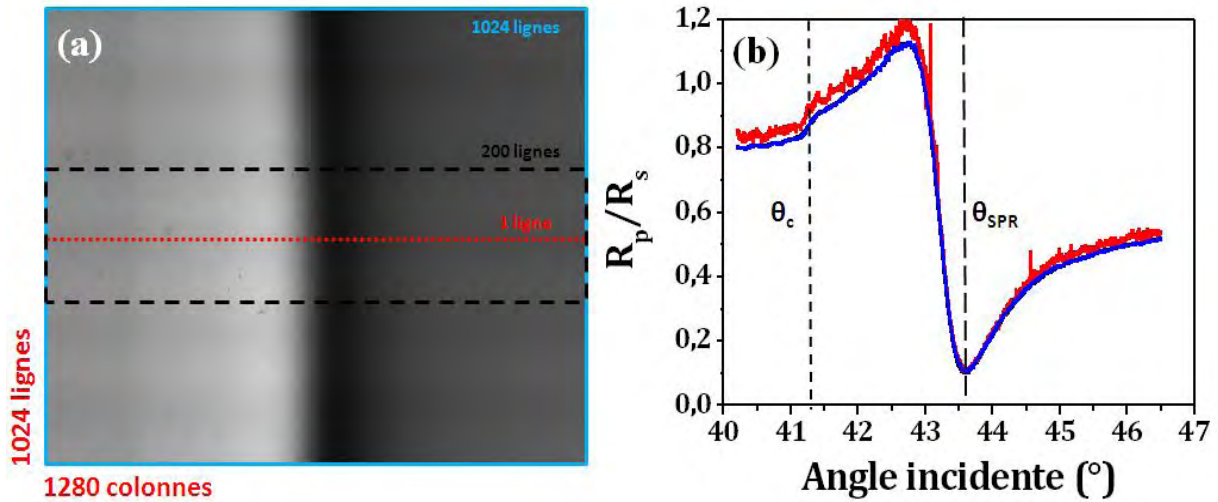


Figure III.17 : Image CCD représentant les lignes sélectionnées pour le traitement des données : 1 ligne (rouge), 200 lignes (noir) et 1024 lignes (bleu). (b) Courbes expérimentales obtenues après le traitement de 1 (rouge), 200 (noir) et 1024 (bleu) lignes de l'image (a) où nous observons un angle de résonance plasmonique (θ_{SPR}) à 43,55° et aussi l'angle critique de réflexion total interne (θ_c) à 41,27°.

Pour réaliser cette conversion, quatre transformations sont nécessaires (Figure III.18) :

1. Tout d'abord, nous identifions la distance par rapport aux pixels par la relation suivante :

$$d = \frac{w}{N} n - \frac{w}{2} \quad (III.24)$$

où w est la largeur du capteur CCD, N est le nombre de pixels et n est le numéro du pixel illuminé.

2. Ensuite, nous transformons la distance en angle α par la relation suivante :

$$\alpha = \text{atan} \left(d \frac{f_4}{f_3 f_5} \right) \quad (III.25)$$

où f_3 , f_4 et f_5 correspondent aux distances focales des trois lentilles utilisées L_3 , L_4 et L_5 dans la figure III.15.

3. Puis, l'angle α est transformé en angle de réflexion interne non dévié par le prisme (φ) :

$$\varphi = \varphi_{cent} - \alpha \quad (III.26)$$

4. Enfin, il est nécessaire de prendre en compte la loi de Snell-Descartes :

$$\theta = 45 - a \sin\left(\frac{n_i}{n_t} \sin(45 - \varphi)\right) \quad (III.27)$$

où n_i et n_t représentent les indices de réfraction des milieux incident et réfracté.

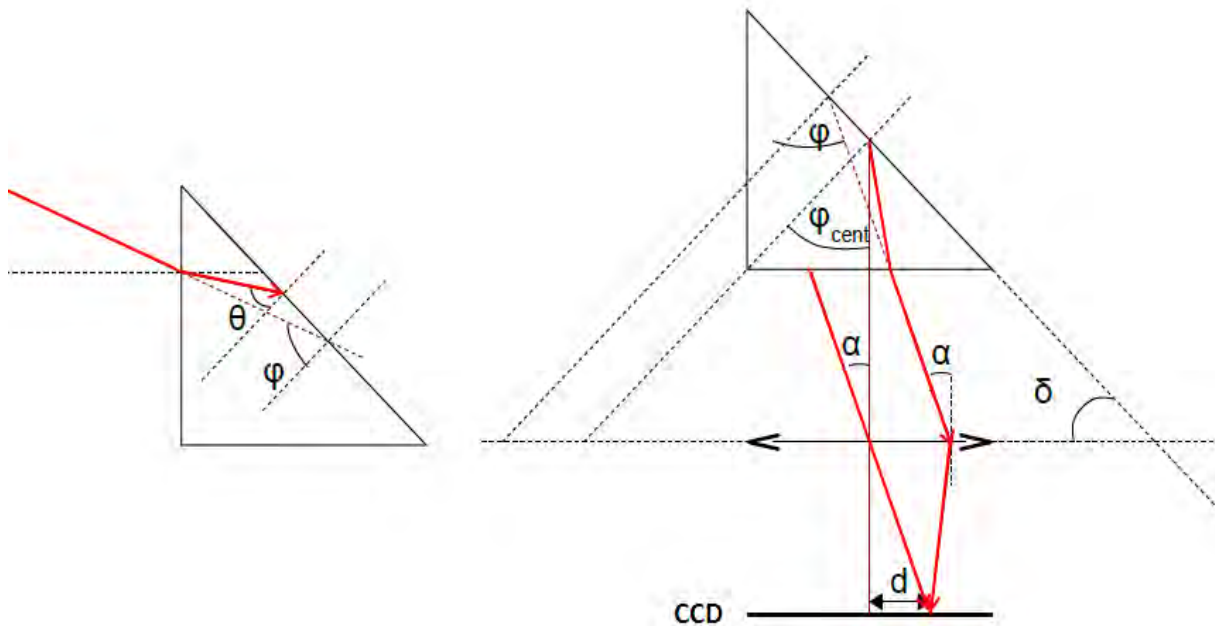


Figure III.18 : Conversion des pixels de la caméra CCD en angle de réflexion interne.

b) Etude thermo-induite du système prisme/titane/or sans dépôt

Nos études vont porter sur la détection de la transition de spin dans les couches minces des matériaux bistables induite par un effet thermique en utilisant les plasmons de surface délocalisés. Il est nécessaire de savoir comment réagit notre dispositif plasmonique en l'absence du dépôt à une variation de température. Nous avons déposé sur la base du prisme une couche de 5 nm de titane (permettant l'accrochage de l'or sur le verre) et une couche de 45 nm d'or. Ces dépôts ont été réalisés par évaporation thermique à une pression de 5×10^{-7} Torr dans un évaporateur « Veeco Thermal » au LAAS-Toulouse. (Notons ici que pour des mesures moins exigeantes, nous pouvons réaliser le dépôt d'or sur une lame de verre que nous accrochons à la base du prisme à l'aide d'une huile dont l'indice de réfraction est identique à celle du verre BK7. Cet approche à l'avantage d'être moins couteux, car les substrats d'or ne sont pas réutilisables.)

Nous avons par la suite réalisé une étude en variant la température de ce dispositif de 200 à 300 K avec une vitesse de 0,05 K/min dans le cryostat RC151. La longueur d'onde excitatrice a été fixée à $\lambda = 660$ nm. La *figure III.19* nous révèle un premier résultat expérimental important concernant la faisabilité de cette expérience. En effet, nous observons que la

variation thermique des courbes de réflectivité reste négligeable pour les températures étudiées. En effet, l'angle de la résonance plasmonique augmente de $43,535^\circ$ à $43,550^\circ$ lorsque nous chauffons l'échantillon de 200 à 300 K. Ce résultat est en bon accord avec la simulation théorique précédemment obtenue (voir *Figure III.11*)

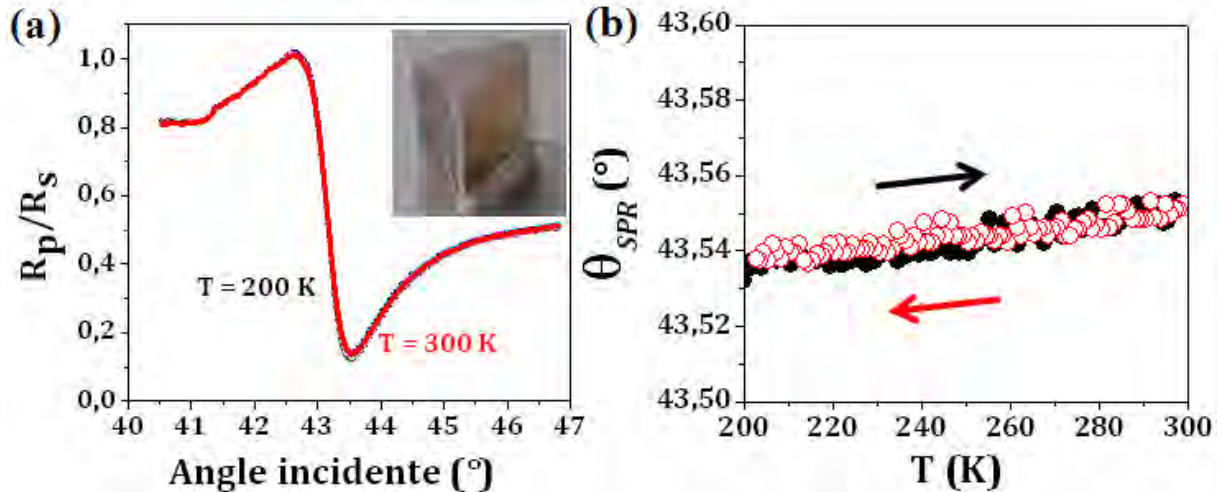


Figure III.19 : (a) Courbes expérimentales de la réflectivité de la lumière (R_p/R_s) en fonction de l'angle incidente pour un système prisme BK7 / 5 nm titane / 45 nm or dans une atmosphère d'azote, pour différentes températures de 200 à 300 K ($\lambda = 660$ nm). (b) Variation de l'angle de résonance plasmonique en fonction de la température en modes chauffage (●) et refroidissement (○).

c) Etude thermo-induite du système prisme/titane/or/PMMA

Par la suite, nous avons réalisé des mesures SPR avec un matériau ne présentant pas le phénomène de transition de spin afin de valider le bon fonctionnement de notre spectromètre SPR à température variable. Le choix du matériau se porte sur le PMMA (poly(méthyl méthacrylate), 950,000 MW) dont l'épaisseur du dépôt est bien contrôlée par spin-coating. D'après la littérature, ce matériau subit une diminution quasi-linéaire de son indice de réfraction allant de 233 K ($n = 1,5$) à 373 K ($n = 1,483$) liée à la dilatation thermique du PMMA. (143; 144) Dans la plage de température de notre étude (288 K – 323 K), nous attendons donc une variation d'indice de réfraction de $\Delta n = 0.006$. Pour une épaisseur de PMMA de 100 nm et une longueur d'onde incidente $\lambda = 780$ nm, cette variation d'indice correspond théoriquement à un décalage de l'angle de résonance de $\Delta\theta_{SPR} = 0,2^\circ$ (*Figure III.20*). Nous avons donc déposé par spin-coating (quantité = 20 μ l, concentration = 15 g/l en anisole, vitesse = 3000 tours/min, accélération = 3000 tours/min², temps de rotation = 30 secondes) une couche mince d'environ 100 nm d'épaisseur de ce matériau sur notre dispositif plasmonique. Nous connaissons l'indice optique du PMMA et aussi la longueur d'onde

excitatrice, nous pouvons donc calculer l'épaisseur exacte de ce dépôt à partir du spectre SPR expérimental à l'aide des équations de Fresnel, et nous obtenons 104 nm (*Figure III.20 (a)*). Nous remarquons que les intensités des courbes expérimentales ne concordent pas avec les courbes théoriques. Ceci est probablement lié à l'ajustement imparfait de la polarisation de la lumière incidente et/ou à une incertitude sur l'épaisseur du dépôt d'or sur le prisme. Cependant, cette incertitude sur la valeur absolue de la réflectivité n'influence pas nos conclusions car seule la position de l'angle de résonance plasmonique (θ_{SPR}) nous intéresse.

En faisant varier la température de l'échantillon entre 288 K et 323 K, nous observons expérimentalement un décalage de la résonance plasmonique de $\Delta\theta_{SPR} \cong 0,2^\circ$ (*Figure III.20*). Cette valeur expérimentale est en parfait accord avec la prédiction théorique validant ainsi notre démarche.

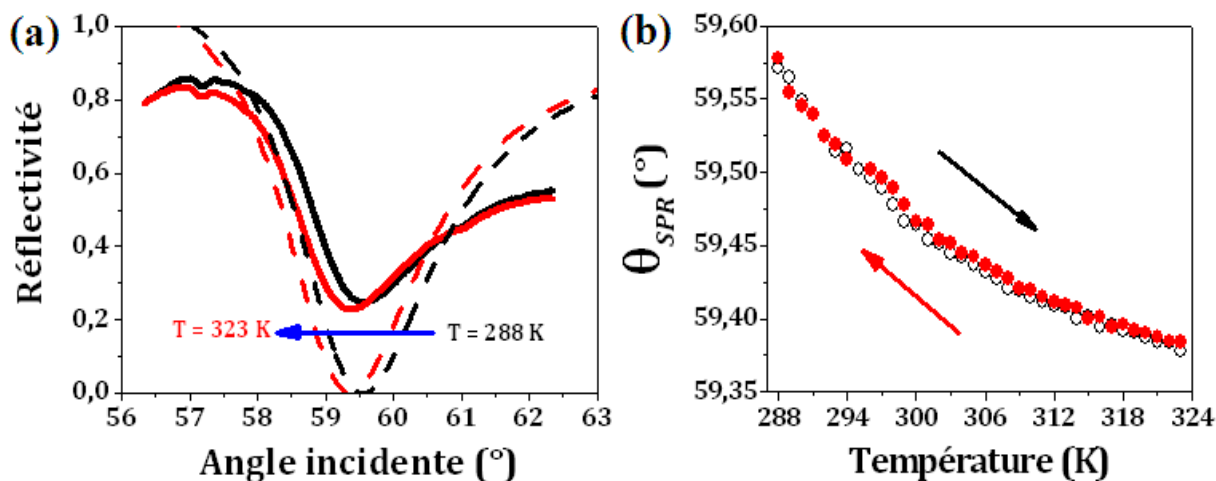


Figure III.20 : (a) Courbes théoriques (---) et expérimentales (—) de réflectivité à 288 K (courbes noires) et 323 K (courbes rouges) à l'air en fonction de l'angle incidente pour un système composé de prisme / 5 nm titane / 45 nm or / 104 nm PMMA / azote à $\lambda = 780$ nm ($dT/dt = 2$ K/min). (b) Variation de l'angle de résonance plasmonique en fonction de la température en modes chauffage (\circ) et refroidissement (\bullet).

III.3 Etude de la transition de spin des couches minces du composé 1

a) Caractérisation AFM de la couche mince

Pour s'assurer que les équations de Fresnel révèlent la valeur exacte de l'épaisseur de la couche, nous avons caractérisé un dépôt du composé 1 par microscopie AFM à température ambiante. Tout d'abord, nous avons préparé une solution d'oligomères du composé 1 dans le chloroforme (0,015 mmol/ml), que nous avons déposé sur la surface du dispositif plasmonique (lame de verre / 5 nm titane / 45 nm d'or). Les paramètres de spin-coating

suivants ont été utilisés pour obtenir une couche mince de ce composé : quantité = 10 μl , vitesse = 3900 tours/min, accélération = 3000 tours/min², temps de rotation = 30 secondes. La *figure III.21 (a)* montre une photo de cet échantillon après le dépôt. Pour pouvoir déterminer l'épaisseur du dépôt par AFM, une rayure a été faite sur l'échantillon. Les images AFM (*Figures III.21 (b) et (c)*) révèlent un dépôt très homogène qui recouvre toute la surface de l'échantillon. L'épaisseur de dépôt est de 33 nm (± 3 nm). Cette épaisseur déterminée par AFM est en très bon accord avec l'épaisseur extraite (33 nm) par les équations de Fresnel en ajustant les courbes expérimentales obtenues par les plasmons de surface délocalisés (*Tableau III.b*).

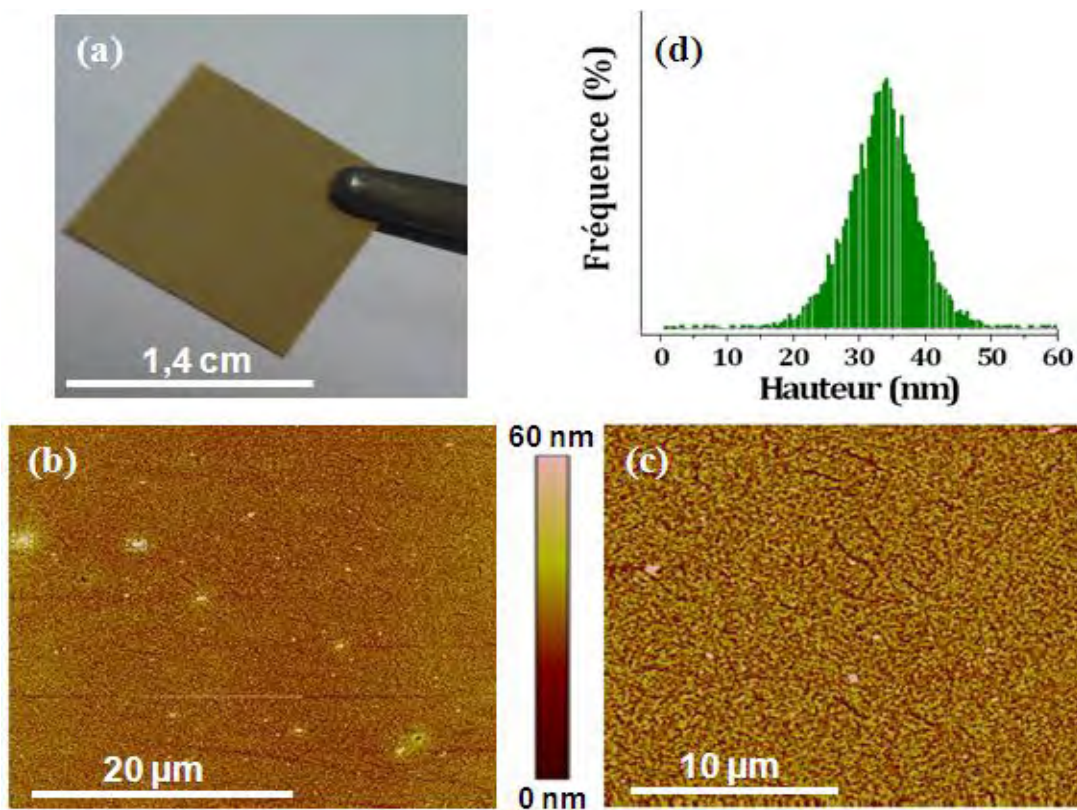


Figure III.21 : (a) Photo de l'échantillon après le dépôt d'une couche mince (30 nm épaisseur) du composé **I** par spin-coating sur un substrat de verre recouvert d'or (5 nm Ti / 45 nm Au). (b) et (c) Images AFM de la même couche. (d) Histogramme de distribution des hauteurs indiquant une épaisseur de 33 (± 3) nm de dépôt du composé **I**.

b) Influence de l'épaisseur du dépôt sur l'angle de résonance plasmonique

Par la suite, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur des couches minces du composé **I** sur la position de l'angle de la résonance plasmonique. La *figure III.22 (a)* nous présente un exemple où nous traçons les courbes de réflectivité (R_p/R_s) du système prisme / 5 nm Ti / 45 nm Au / composé **I** / air avant et après le dépôt de différentes épaisseurs de ce

composé. Ces dépôts ont été réalisés en faisant varier la vitesse de rotation de la tournette et/ou la concentration du composé **I** en fixant l'accélération à 3000 tours/min² et le temps de rotation à 30 secondes. Chaque courbe SPR a été ajusté par les équations de Fresnel pour extraire l'épaisseur des dépôts. Nous observons que la position de l'angle de résonance se déplace vers les angles plus élevés avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt (*Figure III.22*). La position de l'angle de résonance plasmonique a été déplacé de $\theta_{SPR} = 43,54^\circ$ sans dépôt à $\theta_{SPR} = 49,54^\circ$ pour une épaisseur de 33 nm à $\lambda = 660$ nm. Nous pouvons observer clairement cette évolution si nous traçons le déplacement de l'angle de résonance plasmonique en fonction de l'épaisseur des couches minces (*Figure III.22 (b)*). Il est nécessaire de noter que la largeur des résonances SPR observée dépend à la fois de l'épaisseur et de la rugosité des dépôts. C'est pour cette raison que la largeur expérimentale n'évolue pas de façon monotone, contrairement aux courbes théoriques (*Figure III.10*) qui ne tiennent pas compte de la rugosité de la surface. Le *tableau III.b* présente la vitesse et la concentration utilisées pour chaque dépôt, ainsi les épaisseurs et les angles de résonances obtenus par SPR.

Vitesse (rpm)	Concentration (mmol/ml)	Epaisseur (nm)	θ_{SPR} (°)
N/A	N/A	0	43,54
3500	0,00375	5	43,91
2000	0,0075	9	44,52
3000	0,0075	12	44,95
3500	0,0075	13	45,08
3900	0,0075	17	45,94
2600	0,015	25	47,65
3000	0,015	28	48,41
3500	0,015	30	48,84
3900	0,015	33	49,54

Tableau III.b : Paramètres de dépôt utilisées, épaisseurs des dépôts et angles de résonances SPR obtenus pour les différentes couches minces du composé I.

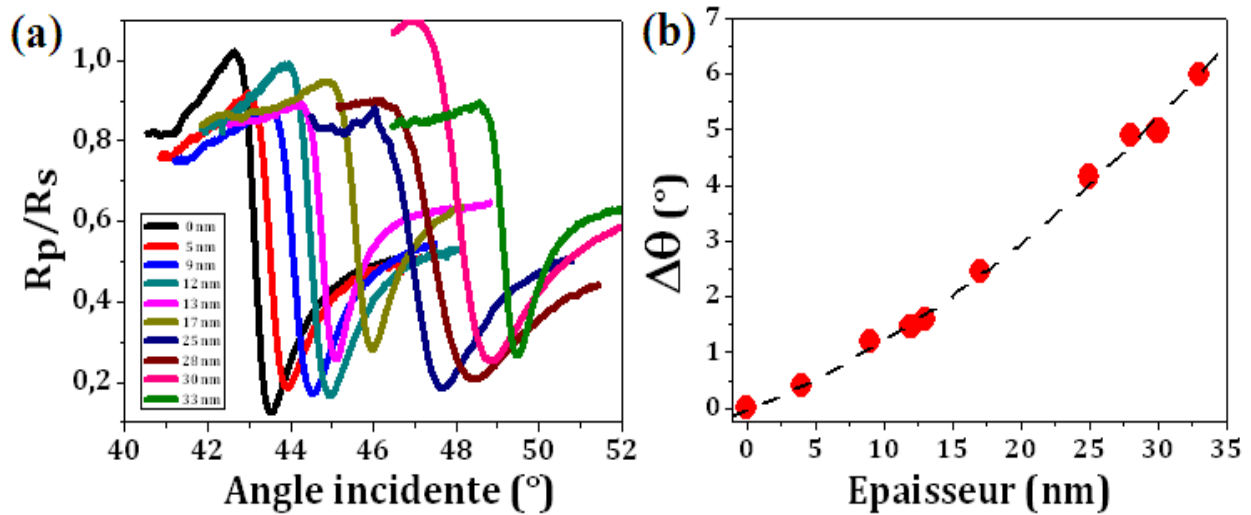


Figure III.22 : (a) Spectres SPR avant (courbe noire) et après le dépôt de différentes épaisseurs du composé *I* ($\lambda = 660$ nm). (b) Décalage de l'angle de la résonance plasmonique en fonction de l'épaisseur des dépôts. La ligne noire est une guide pour l'œil. (Toutes les données ont été obtenues à l'air ambiant.)

c) Etude de la transition de spin thermo-induite

Dans l'étape suivant, nous avons étudié l'effet de la température sur la position de l'angle de résonance de notre dispositif plasmonique (prisme BK7 / 5 nm titane / 45 nm or) après le dépôt d'une couche mince (33 nm d'épaisseur) du composé *I*. Tout d'abord, cet échantillon a été déshydraté à l'aide du système Peltier à 363 K pendant 20 minutes. Ensuite, nous avons cyclé (chauffage \leftrightarrow refroidissement) deux fois l'échantillon de 293 K jusqu'à 343 K sans effectuer de mesure. Puis, nous avons enregistré les spectres de réflectivité (R_p/R_s) entre 293 et 343 K avec une longueur d'onde excitatrice de 660 nm (Figure III.24 (a)). Ces spectres ont été enregistrés à chaque température après 2 minutes de stabilisation avec un pas $\Delta T = 1$ K. Sur cette figure, nous observons clairement une diminution de l'angle de résonance plasmonique de $\theta_{SPR} = 49,54^\circ$ vers $\theta_{SPR} = 49,34^\circ$ ($\Delta\theta_{SPR} = 0,2^\circ$). Cette évolution vers les petits angles est reproductible sur plusieurs cycles, ce qui signifie qu'elle n'est pas due à une dégradation ou désolvation de l'échantillon. Notons que ce déplacement θ_{SPR} a déjà été prédit théoriquement pour une couche mince de 33 nm du même composé (Figure III.13). En tenant compte de la variation d'indice de réfraction associée à la transition de spin, les simulations ont montré une variation de $0,145^\circ$, ce qui est en très bon accord avec notre expérience. Notons que la densité optique (absorbance) de ces couches dans la gamme spectrale 400 – 800 nm est complètement négligeable (Figure III.23), ce qui justifie le fait que nous n'utilisons que la valeur de la partie réelle de l'indice de réfraction dans nos simulations.

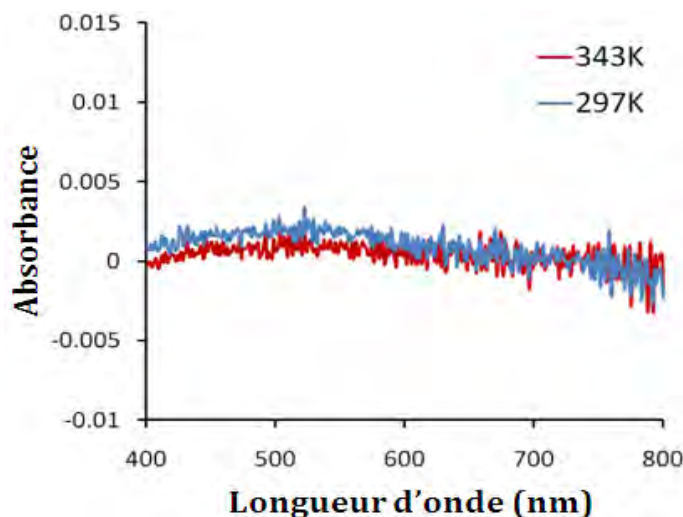


Figure III.23 : (a) Variation de la densité optique en fonction de la longueur d'onde d'une couche mince de 85 nm d'épaisseur du composé **I** dans les deux états de spin BS (297 K) et HS (343 K).

Il est important de remarquer que cette technique (SPP) s'avère plus sensible par rapport à la technique des plasmons de surface localisés (LSPR). Ceci est lié d'une part à la sensibilité intrinsèque de la technique SPP, mais aussi au fait que notre expérience SPR a pu être complètement automatisée (contrairement à la manip LSPR) et nous pouvons ainsi acquérir une quantité de données bien plus importante en SPR. En effet, si nous comparons les courbes de transition de spin (*Figure II.23 (b)* et *Figure III.24 (b)*) pour le même composé et dans la même plage thermique, nous observons une variation très nette et très propre dans le cas SPP alors que les courbes LSPR sont très bruitées. Ainsi, nous pouvons observer clairement l'apparition du cycle d'hystérésis dans le cas SPP, tandis qu'il est difficile de conclure à la présence d'un cycle d'hystérésis dans le cas LSPR. La sensibilité de cette technique nous permet non seulement d'obtenir les courbes de transition de spin avec une haute résolution, mais aussi d'extraire la variation d'indice de réfraction liée à la transition de spin avec une bonne précision. En fait, l'évolution de θ_{SPR} avec la température est due à une superposition de deux phénomènes : l'effet de la dilatation thermique et le phénomène de la transition de spin de ce composé. En effet, la *figure III.24 (b)* révèle que le décalage de θ_{SPR} n'est pas linéaire dans toute la plage d'étude thermique allant de 293 à 343 K. Nous observons clairement un décalage linéaire de θ_{SPR} entre 293 - 313 K et aussi entre 325 - 343 K. Nous attribuons ce phénomène à l'effet de dilatation thermique du *composé I* dans les états BS (293 - 313 K) et HS (325 - 343 K). Nous remarquons que les pentes ne sont pas les mêmes dans les deux états de spin car la variation de la maille cristallographique d'un état de spin à l'autre confère différentes propriétés physiques. D'autre part, entre ~ 313 et 325 K la linéarité est interrompue. Si nous comparons cette courbe avec les courbes de transition de spin du même

matériau obtenues avec d'autres techniques telles que les plasmons de surface localisés (145), la fluorescence (Figure I.7) (42) et la diffraction optique (Figure I.8) (43), nous pouvons conclure que cette variation de θ_{SPR} entre 313 et 325 K est due au phénomène de la transition de spin. Nous observons clairement la présence d'un cycle d'hystérésis de 3 K centré autour de 320 K. Cette courbe de transition de spin peut être obtenue non seulement en suivant l'angle de résonance plasmonique en fonction de la température, mais aussi en suivant la valeur de la réflectance pour un angle incident fixe. A titre d'exemple, la figure III.24 (c) présente la variation de réflectance à $\theta_{SPR} = 49^\circ$. Nous avons choisi l'angle qui correspond à $R_p/R_s = 0,5$, car cet angle donne la variation la plus importante en fonction de la température. En comparant ces deux approches, nous constatons que la courbe obtenue par la mesure de θ_{SPR} (Figure III.24 (b)) est moins bruitée. De plus, cette dernière nous permet d'extraire les caractéristiques importantes de notre dépôt (indice de réfraction, épaisseur, ...).

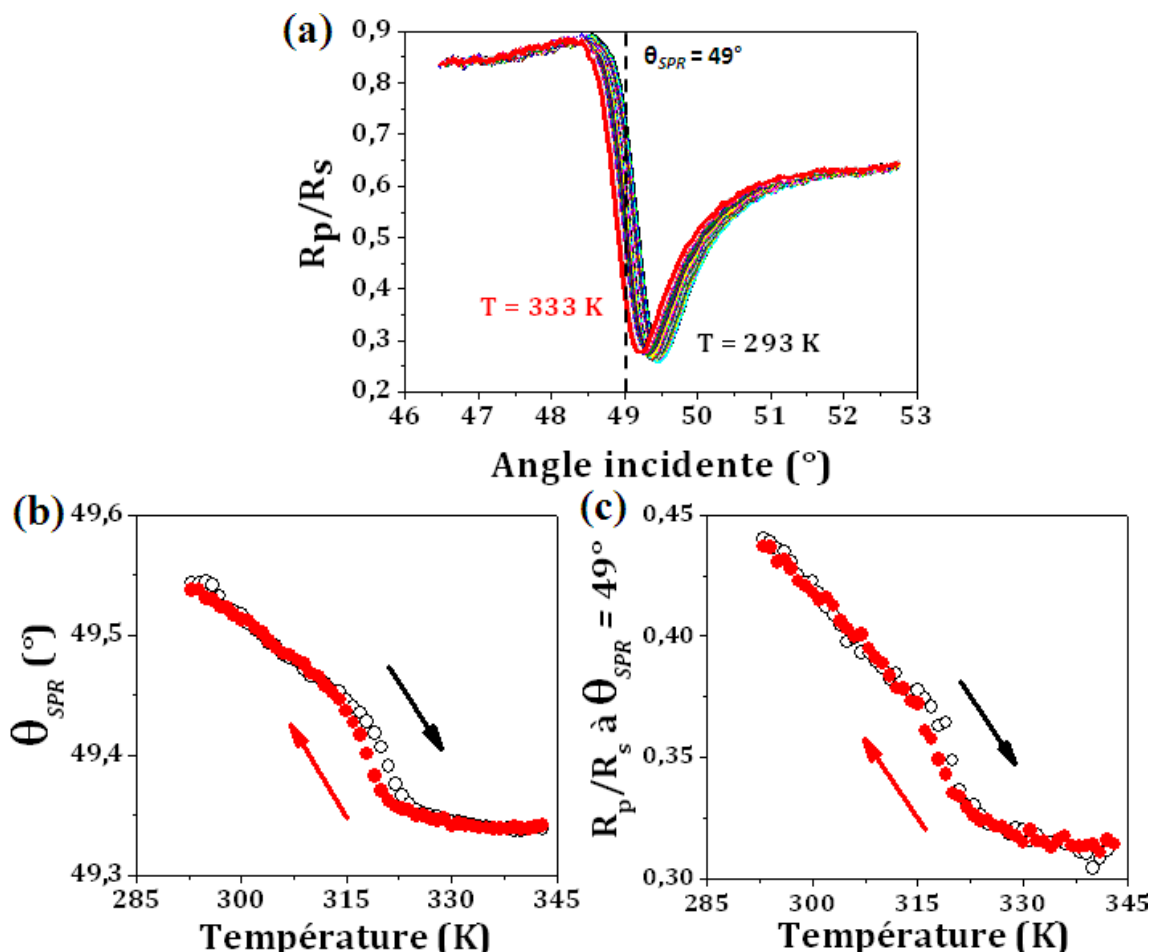


Figure III.24 : (a) Courbes de réflectivité ($\lambda = 660\text{ nm}$) en fonction de l'angle incidente pour un système prisme BK7 / 5 nm titane / 45 nm or / 33 nm composé I / air et pour différentes températures allant de 293 à 333 K. (b) Variation de l'angle de résonance plasmonique en fonction de la température en modes chauffage (\circ) et refroidissement (\bullet). (c) Variation de la réflectance à $\theta_{SPR} = 49^\circ$ en fonction de la température en modes chauffage (\circ) et refroidissement (\bullet).

Nous pouvons facilement supprimer l'effet de dilatation thermique (supposé linéaire) pour obtenir la variation de θ_{SPR} due uniquement au phénomène de transition de spin. La courbe θ_{SPR} en fonction de la température a été normalisée en utilisant la relation suivante :

$$\theta_{Normalisé}(T) = \frac{\theta_{Mesuré}(T) - \theta_{HS}(T)}{\theta_{BS}(T) - \theta_{HS}(T)} \quad (III.28)$$

La figure III.25 présente le principe de notre démarche, ainsi que la courbe normalisée obtenue après la soustraction des effets de dilatation thermique dans les deux états de spin. Cette courbe met en évidence le phénomène de transition de spin pour une couche mince de 33 nm d'épaisseur du composé **I** avec présence d'un cycle d'hystérésis de 3 K autour de 320 K.

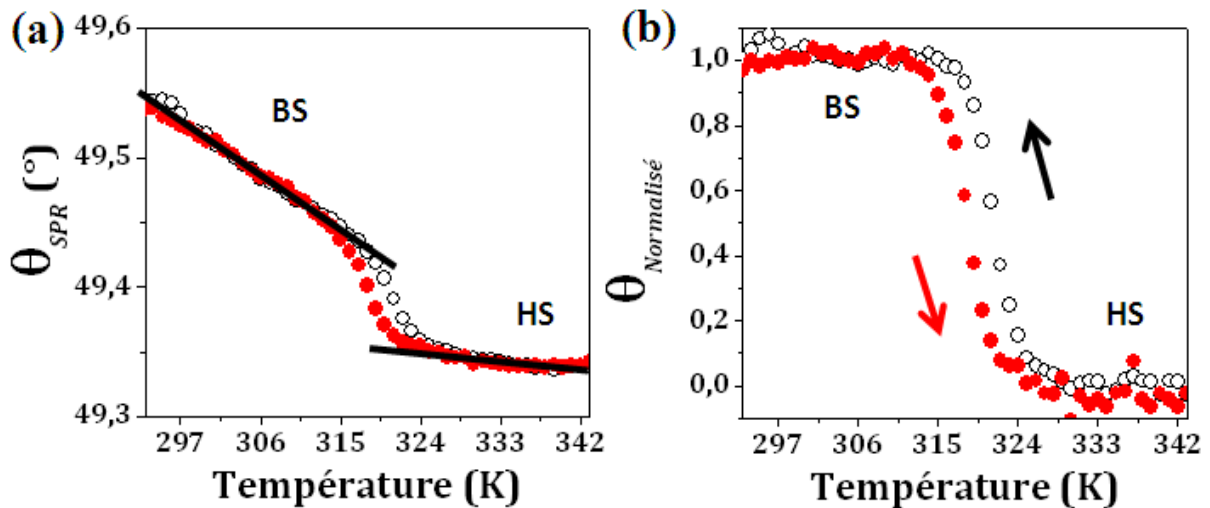


Figure III.25 : (a) Ajustement linéaire des effets de dilatation thermique pour la normalisation de la courbe θ_{SPR} en fonction de la température du composé **I**. (b) Courbe normalisée dans les modes chauffage (\circ) et refroidissement (\bullet).

Il est intéressant à comparer la courbe de TS de la couche mince (33 nm d'épaisseur) obtenue par SPR avec celle de l'état massif obtenu par mesure magnétique. Pour cette comparaison, nous devons utiliser la courbe de TS de l'état massif dans sa forme déshydratée (Figure I.10 (b)) qui respecte le même protocole expérimentale. Dans les deux cas, nous observons clairement une TS abrupte de premier ordre accompagnée d'un cycle d'hystérésis. Par contre, nous observons quelques différences entre ces deux courbes, en particulier, sur la température de transition et aussi sur la largeur du cycle d'hystérésis. Dans le cas de l'état massif, la température de transition est autour de 305 K et la largeur du cycle d'hystérésis est de $\Delta T = 11$ K. Dans le cas d'une couche mince de 33 nm d'épaisseur, la température de transition est

autour de 320 K et la largeur du cycle d'hystérésis est de $\Delta T = 3$ K. Ces différences sont probablement dues aux effets conjoints de la réduction de taille et de la différence du degré d'hydratation de ces deux échantillons. En effet, comme nous l'avons déjà discuté, la TS dans ce composé est très sensible à l'humidité et malgré le protocole de déshydratation identique, il est possible que le composé réabsorbe des molécules d'eau pendant les mesures SPR.

Comme nous l'avons déjà mentionné, nous pouvons non seulement obtenir la courbe de TS, mais aussi nous pouvons déterminer la variation de l'indice de réfraction de ce composé en fonction de la température. En effet, la valeur de l'angle de résonance plasmonique obtenue dans la *figure III.24 (b)* nous permet d'extraire, à l'aide des équations de Fresnel, la valeur effective de la partie réelle de l'indice de réfraction à chaque température (*Figure III.26*). Nous utilisons l'expression « valeur effective » car elles ont été obtenues avec une épaisseur fixe (33 nm). Or, strictement parlant, nous devons également prendre en compte dans notre raisonnement la variation thermique de l'épaisseur du dépôt. Nous avons effectué des mesures AFM à température variable et nos résultats préliminaires indiquent que la variation de l'épaisseur de la couche mince du composé **I** reste très faible dans cette plage de température (*Figure III.27*). (Notons que théoriquement une transition de l'état BS vers l'état HS implique à la fois la diminution de l'indice optique et de l'augmentation du volume du matériau. Ces deux phénomènes ont un effet opposé sur la résonance plasmonique. La variation de « l'indice effective » est donc toujours inférieure à la variation réelle de l'indice.)

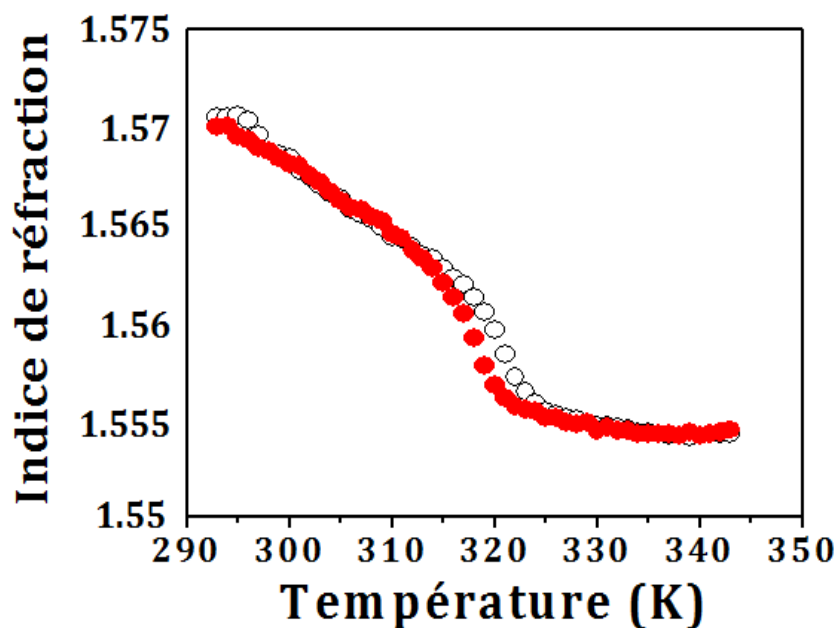


Figure III.26 : Variation de la partie réelle de l'indice de réfraction en fonction de la température d'une couche mince de 33 nm d'épaisseur du composé I (mesuré par SPR).

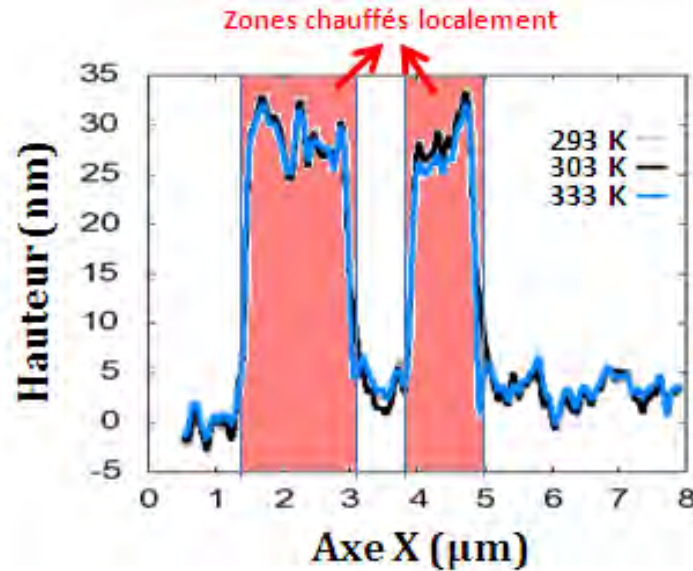


Figure III.27 : Topographies AFM d'une couche mince du composé I à différentes températures. (L'échantillon a été chauffé localement par deux fils chauds.)

A partir de la *figure III.26*, nous pouvons séparer l'effet de la transition de spin des effets de dilatation thermique sur la variation de l'indice de réfraction. Dans l'état BS, entre 293 K et 313 K, la variation de l'indice de réfraction due à la dilatation thermique est de $\Delta n = 0,0075$. Dans l'état HS, entre 326 et 343 K, cette variation est presque négligeable ($\Delta n = 0,0012$). Entre 313 et 326 K, la variation de l'indice de réfraction est de $\Delta n = 0,011$. Ce changement est associé au phénomène de la transition de spin de ce composé. La variation totale de l'indice de réfraction entre 293 et 343 K est de $\Delta n = 0,0197$, ce qui est proche du résultat obtenue par LSPR ($\Delta n = 0,014$) pour le même composé. Nous attribuons la différence observée entre les deux méthodes à l'imprécision relativement importante de la technique LSPR.

Nous avons vu (*Figure III.9 (b)*) que l'angle de résonance plasmonique (θ_{SPR}) est proportionnel à l'indice de réfraction (n). Cependant, la relation entre l'indice de réfraction (n) et les fractions haut spin (γ_{HS}) et bas spin (γ_{BS}) n'est pas aussi simple. Nous pouvons déterminer γ_{HS} et γ_{BS} (où $\gamma_{HS} + \gamma_{BS} = 1$) en utilisant l'approximation du milieu effectif exprimée par l'équation de Maxwell Garnett (146) :

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_d}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_d} = q_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_d}{\epsilon_i + 2\epsilon_d} \quad (III.29)$$

où ϵ_{eff} représente la permittivité effective du composé contenant des impuretés, q_i est la fraction volumique des impuretés, ϵ_d est la permittivité du composé et ϵ_i est la permittivité des impuretés. Il est important de préciser que cette équation n'est pas valable lorsque la taille des

impuretés devient de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière d'excitatrice. Dans notre cas, nous supposons que le matériau est dans l'état BS (HS) pur à 293 K (343 K). De façon arbitraire, l'état HS sera considéré comme une impureté en échauffant ce matériau. Nous pouvons donc écrire l'équation III.29 sous la forme suivante :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_{BS}}{\varepsilon_{eff} + 2 \varepsilon_{BS}} = \gamma_{HS} \frac{\varepsilon_{HS} - \varepsilon_{BS}}{\varepsilon_{HS} + 2 \varepsilon_{BS}} \quad (III.30)$$

d'où nous déduisons :

$$\gamma_{HS} = \left(\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_{BS}}{\varepsilon_{eff} + 2 \varepsilon_{BS}} \right) \left(\frac{\varepsilon_{HS} - \varepsilon_{BS}}{\varepsilon_{HS} + 2 \varepsilon_{BS}} \right) \quad (III.31)$$

avec

$$\varepsilon = n^2$$

A l'aide de cette équation, nous avons tracé la courbe γ_{HS} en fonction de la température de notre couche mince (*Figure III.28*). Cette démarche sera valable aussi bien pour des transitions de spin abruptes que pour les transitions de spin graduelles. Dans le premier cas, l'équation Maxwell Garnett n'est pas valable car la transformation de phase est hétérogène (avec la formation de domaines), mais elle reste une bonne approximation à cause de la façon très abrupte de la transition. D'autre part, dans le deuxième cas, cette équation sera parfaitement valable grâce à la transformation de phase homogène.

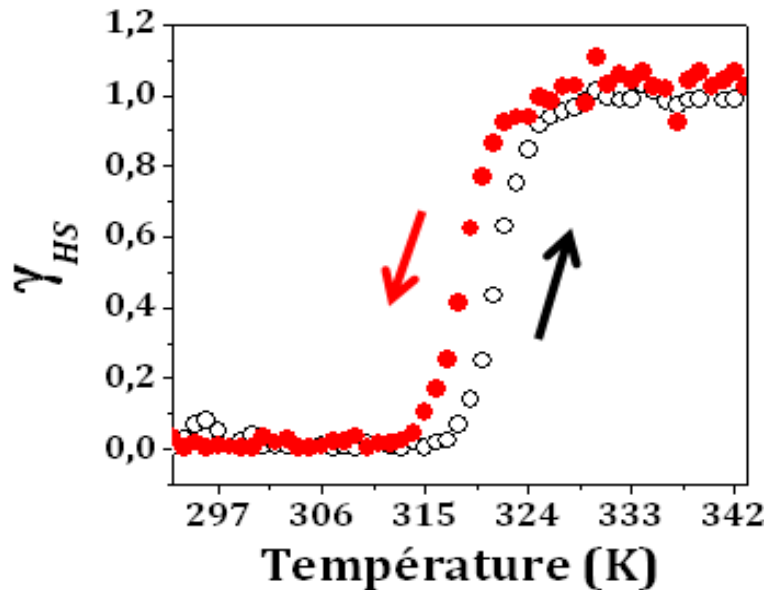


Figure III.28 : Conversion de l'indice de réfraction (n) en fraction haut spin (γ_{HS}) pour une couche mince du composé **I** en utilisant l'équation Maxwell Garnett.

d) Etude de la transition de spin thermo-induite du composé $\{Fe(hptrz)_3\}(triflate)_2$

Par la suite, nous avons réalisé une étude similaire sur le composé $\{Fe(hptrz)_3\}(triflate)_2$; un complexe de fer avec le même ligand que le composé *I*, mais avec un contre-anion différent. Dans son état massif, ce composé présente une transition de spin très graduelle autour de 210 K sans hystérésis. (44) Pour la première fois, nous avons élaboré une couche mince de ce composé pour nos études SPR à l'aide d'une procédure identique à celle utilisée dans le cas du composé *I*, la seule différence étant l'utilisation du sel $[Fe(H_2O)_6](triflate)_2$ au lieu du sel $[Fe(H_2O)_6](OTs)_2$. Tout d'abord, l'ajustement du spectre SPR de cette couche mince (à température ambiante) par les équations de Fresnel a permis de déterminer l'épaisseur de ce dépôt (64 nm). Ensuite, nous avons cyclé l'échantillon deux fois de 150 K à 300 K sans effectuer de mesure à l'intérieur du cryostat RC151. Puis, nous avons réalisé deux cycles thermiques consécutifs en enregistrant les spectres de réflectivité (R_p/R_s) entre 150 K et 300 K ($dT/dt = 0,05$ K/min) avec une longueur d'onde excitatrice de 780 nm (*Figure III.29 (a)*). Nous observons clairement sur cette figure une diminution de l'angle de résonance plasmonique de $\theta_{SPR} = 53,09^\circ$ vers $\theta_{SPR} = 52,85^\circ$ en passant de 150 à 300 K. Cette variation de $\Delta\theta_{SPR} = 0,24^\circ$ correspond à une variation d'indice de réfraction de $\Delta n = 0,0095$. La *figure III.29 (b)* présente la variation de l'angle de résonance plasmonique en fonction de la température pour deux cycles de température consécutifs. Dans cette figure, nous observons une diminution de θ_{SPR} importante et reproductible en allant de 150 à 250 K, suivi par une pente moins importante entre 250 K et 300 K. En comparant les pentes $d\theta_{SPR}/dT$ des deux composés ($\{Fe(hptrz)_3\}(OTs)_2$ et $\{Fe(hptrz)_3\}(triflate)_2$) dans leurs états HS, nous remarquons une variation de $\Delta n/\Delta T$ très similaire ($0,9 \times 10^{-4}$ vs $3,8 \times 10^{-4}$). En tenant compte de la variation de l'indice de réfraction observée ($\sim 10^{-2}$) et la courbe de TS du composé massif, nous attribuons la première pente à la TS du dépôt qui est superposée avec la dilatation thermique. Cet échantillon révèle donc une limitation de notre technique : lorsque la transition de spin est très graduelle, il devient plus difficile de déconvoluer l'effet de la TS de celui de la dilatation thermique. D'autres mesures dans une plage thermique plus large sont en cours afin de mieux comprendre le comportement de ce composé.

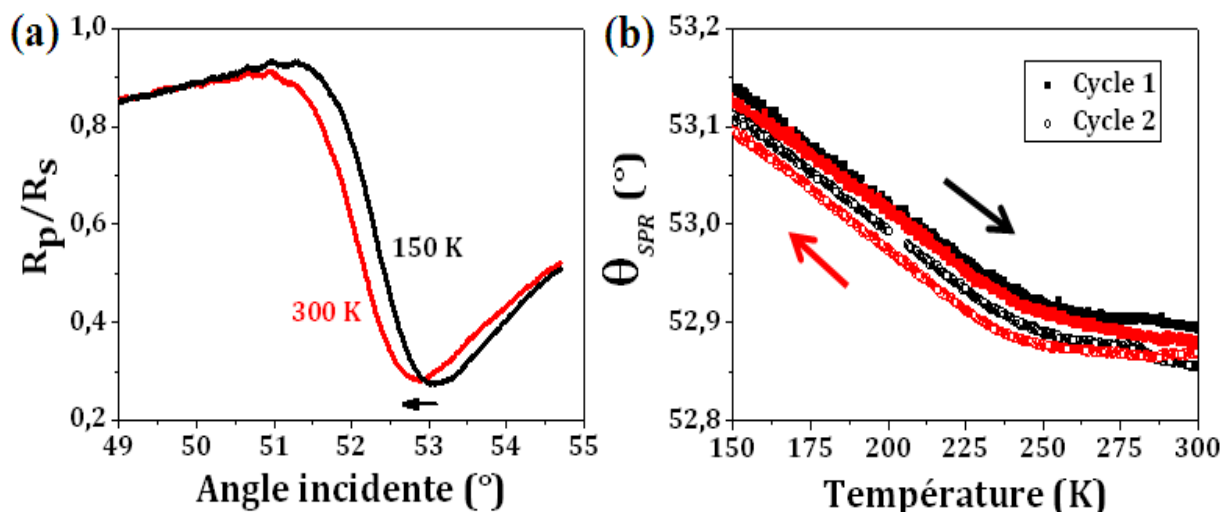


Figure III.29 : (a) Spectres SPR (780 nm) à 150 K et 300 K pour un système prisme / 5 nm titane / 45 nm or / 64 nm $\{\text{Fe}(\text{hptrz})_3\}(\text{triflate})_2$ / azote. (b) Variation de l'angle de résonance plasmonique en fonction de la température ($dT/dt = 0,05$ K/min) pour deux cycles en température consécutifs : modes chauffage (noir) et refroidissement (rouge).

III.4 Etude de la transition de spin des couches minces du composé 2

a) Etude de la croissance des couches minces par SPR

Les couches minces du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (composé 2) ont été élaborées selon la méthode « couche-par-couche » décrite dans la partie II.5 (a), en remplaçant les substrats LSPR (plots d'or) par les substrats SPR (couche mince d'or). La sensibilité de la technique SPR nous a permis de réaliser une étude approfondie de la croissance des dépôts du composé 2. Nous avons réalisé différents échantillons à partir du dépôt séquentiel : éthyle-[4-pyridyl]disulfure (couche d'accrochage), Fe^{2+} , $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, bpac, Fe^{2+} , $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, bpac, ...). Des spectres SPR des différents dépôts ont été enregistrés à l'air ambiant à plusieurs longueurs d'onde excitatrices (Figure III.30). Comme attendu, la résonance plasmonique se décale vers les angles plus élevés en augmentant le nombre de cycles de dépôt. Nous remarquons aussi que ce déplacement augmente lorsque la longueur d'onde incidente diminue (voir aussi l'Annexe 6). A titre d'exemple, la position de l'angle de résonance a été déplacée de $\theta_{SPR} = 43,54^\circ$ (sans dépôt) à $\theta_{SPR} = 51,06^\circ$ pour une épaisseur correspondant à 15 cycles de dépôt ($\lambda = 660$ nm). Il est nécessaire de rappeler que la largeur des résonances SPR dépend de l'épaisseur, de la rugosité des dépôts et de la longueur d'onde excitatrice. Nous observons clairement ces tendances dans la figure III.30. Dans la figure III.31, nous avons tracé le déplacement de l'angle de résonance plasmonique en fonction du nombre de cycles pour différentes longueurs d'ondes incidentes. Sur cette figure, nous observons que l'angle de la résonance plasmonique varie de manière croissante et non-linéaire en fonction du nombre de

cycles. Nous remarquons aussi dans cette figure que la longueur d'onde excitatrice joue un rôle primordial : lorsque le dépôt est mince (épais) nous avons intérêt d'utiliser une longueur d'onde faible (élevée). La technique est tellement sensible qu'avec une longueur d'onde excitatrice à 605 nm, nous observons clairement l'augmentation de l'angle de résonance due à l'adsorption de chaque constituant (voir l'agrandissement dans la *figure III.31*). Chaque courbe SPR a été ajustée par les équations de Fresnel pour extraire l'épaisseur des différents dépôts, sachant que l'indice du *composé 2* est $n = 1,67$ à 293 K et à $\lambda = 700$ (117). Nous présentons dans le *tableau III.c* le résumé des différents paramètres : l'épaisseur théorique et expérimentale de chaque dépôt et les angles de résonances plasmoniques obtenues par SPR pour une longueur d'onde excitatrice de 660 nm. Si nous traçons la variation de l'épaisseur en fonction du nombre de cycles (*Figure III.32*), nous remarquons que les épaisseurs mesurées sont en très bon accord avec les épaisseurs théoriques attendus (voir *partie II.5 (b)*) jusqu'à un dépôt de 5 cycles. Au delà de 5 cycles, les épaisseurs des dépôts deviennent considérablement plus importantes que celles attendues selon une véritable croissance « couche-par-couche ». Ce phénomène est probablement due à l'accumulation de défauts au cours de la croissance qui génère une certaine rugosité de surface et aussi (peut être) à la précipitation du complexe durant la réalisation des dépôts. Il est intéressant à comparer notre étude avec celle réalisée par T. Mahfoud avec un composé similaire, le $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pyrazine})\}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (*Figure III.32*). (59) Même si seulement trois épaisseurs ont été mesurées, il semblerait que le dépôt du composé analogue avec pyrazine suit une croissance d'avantage régulière (en accord avec l'optimisation du dépôt qui a été réalisé spécifiquement pour ce composé).

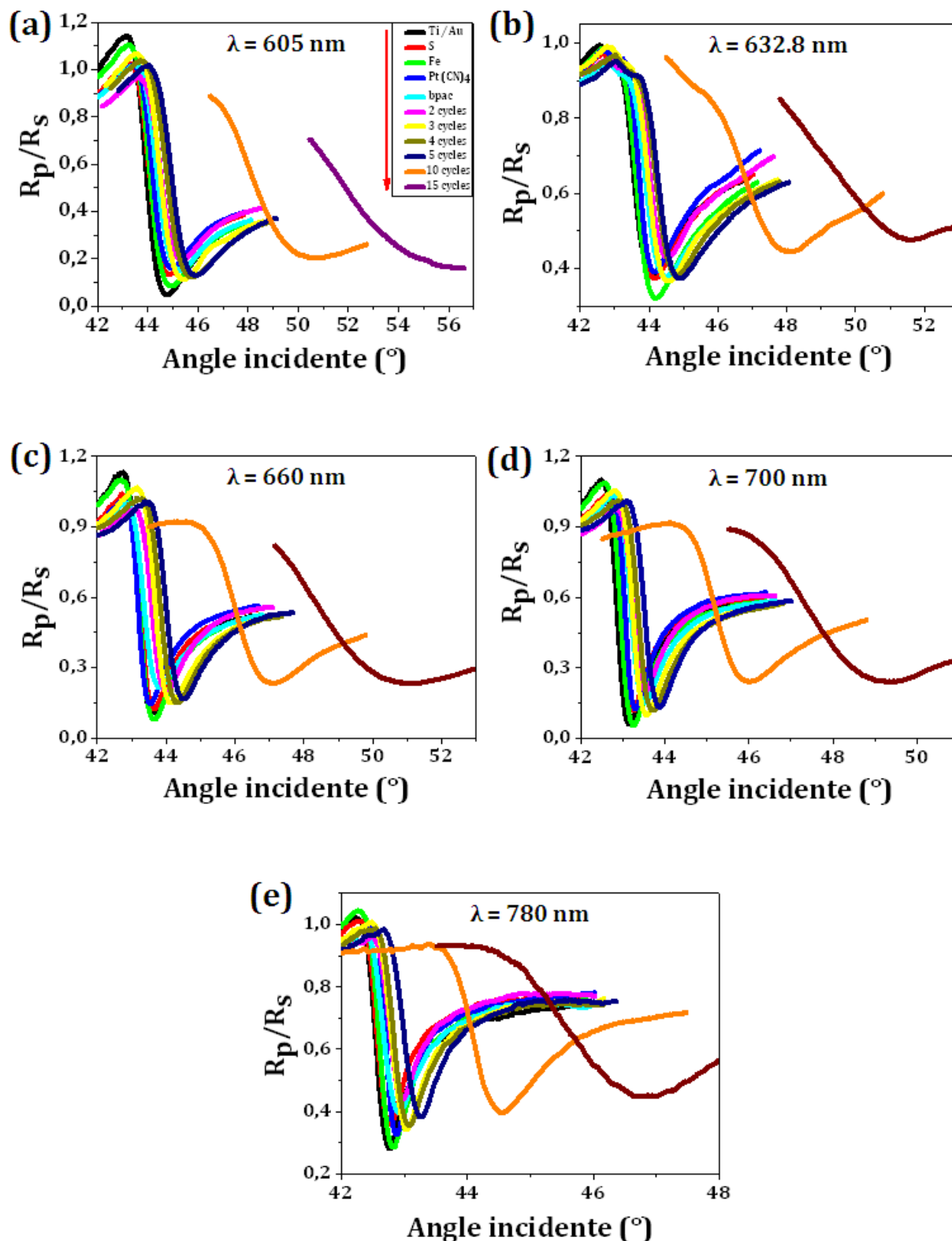


Figure III.30 : Spectres SPR du système prisme BK7 / 5 nm Ti / 45 nm Au / éthyle-(4-pyridyl)disulfure / composé 2 / air en fonction du nombre de cycles de dépôt du composé 2. La séquence Fe²⁺, [Pt(CN)₄]²⁻ et bpac correspond à un cycle de dépôt. Les figures (a – e) ont été obtenues avec différentes longueurs d’onde excitatrices.

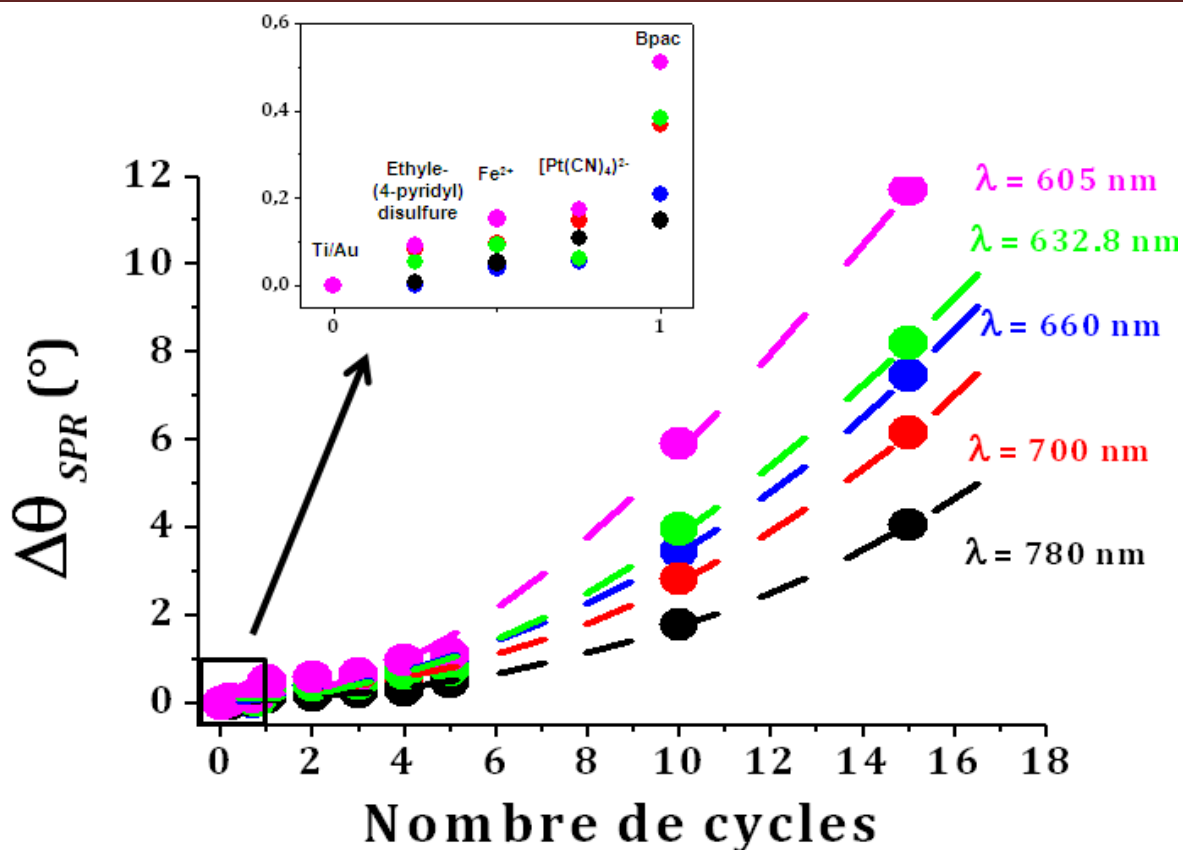


Figure III.31 : Décalage de l'angle de résonance plasmonique ($\Delta\theta_{SPR}$) en fonction du nombre de cycles de dépôts du composé 2 à différentes longueurs d'ondes excitatrices pour le système prisme BK7 / 5 nm titane / 45 nm or / éthyle-(4-pyridyl)disulfure / composé 2 / air. La figure insérée représente un agrandissement sur la séquence du premier cycle du dépôt.

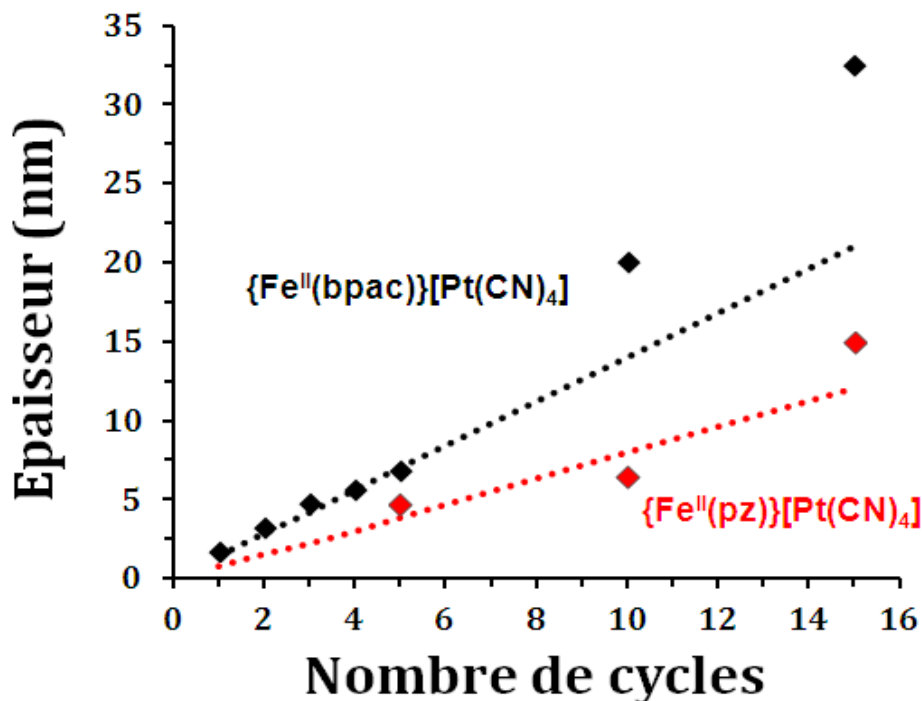


Figure III.32 : Variations des épaisseurs théoriques (...) et expérimentales (♦) des couches minces des composés $\{Fe^{II}(pz)\}[Pt(CN)_4]$ et $\{Fe^{II}(bpac)\}[Pt(CN)_4]$ en fonction du nombre de cycles de dépôt. (L'incertitude de la mesure est inférieure à la taille des symboles utilisés.)

Dépôt	θ_{SPR} (°)	Épaisseur théorique {Fe ^{II} (bpac)}[Pt(CN) ₄] (nm)	Épaisseur expérimentale {Fe ^{II} (bpac)}[Pt(CN) ₄] (nm)
Ti / Au	43,59		N/A
Ethyle-(4-pyridyl)disulfure	43,60		
Fe(BF ₄) ₂	43,64		
K ₂ [Pt(CN) ₄]	44,65		
Bpac (1 cycle)	43,80	1,4	1,8
2 cycles	44,00	2,8	3,3
3 cycles	44,20	4,2	4,8
4 cycles	44,32	5,6	5,7
5 cycles	44,50	7	6,9
10 cycles	47,08	14	20,1
15 cycles	51,06	21	32,6

Tableau III.c : Angles SPR et épaisseurs (théorique et expérimentale) des différents dépôts du composé 2 étudiés par SPR ($\lambda = 660$ nm).

b) Effets d'adsorption des molécules invitées sur la résonance plasmonique

Dans le cadre de la thèse d'Amal Akou (2012) et de Carlos Bartual (2010), il a été montré que la structure poreuse des clathrates d'Hofmann permet d'accueillir des molécules invitées dans les cavités du réseau. L'insertion des molécules dans la structure a pour effet de changer l'indice de réfraction du matériau et aussi de modifier les propriétés de transition de spin. A titre d'exemple, l'insertion des molécules de pyridine dans le réseau du *composé 2* décale la transition vers les basses températures. (57) En revanche, des molécules d'iodobenzène (IBz) provoquent un décalage important (~ 50 K) de la courbe de transition de spin vers les hautes températures. (117) La variation d'indice de réfraction induit par l'insertion de ces molécules est détectable par la technique SPP. Pour mettre en évidence cette propriété de capteur chimique, nous avons réalisé les mesures SPP avec le *composé 2* avant et

après l'adsorption des molécules de iodobenzène. Nous avons fixé la température à 273 K. A cette température, le composé 2 est dans l'état HS (BS) avant (après) l'insertion des molécules IBz. Le premier spectre SPR a été enregistré après la déshydratation de l'échantillon à 423 K pendant 15 minutes sous vide primaire. Par la suite, différents spectres SPR du même échantillon ont été enregistrés après l'adsorption des molécules d'IBz. Le capteur a été exposé pendant 5 minutes à une atmosphère d'azote contenant différentes concentrations d'IBz (4, 7, 10, 14 ppm). Sur la *figure III.33 (a)*, nous observons clairement un décalage de l'angle de résonance de $\theta_{SPR} = 46,38^\circ$ (avant insertion des molécules d'IBz (0 ppm)) à $\theta_{SPR} = 46,92^\circ$ (après insertion des molécules d'IBz (14 ppm)). Ce décalage est dû à la superposition de deux phénomènes lors de l'insertion de ces molécules : augmentation de l'indice de réfraction à cause de l'adsorption et à cause du passage de l'état HS à l'état BS. Nous remarquons aussi un élargissement du pic de résonance dans les spectres SPR après l'insertion des molécules invitées. Cependant, l'évolution de θ_{SPR} en fonction de la concentration n'est pas monotone (*Figure III.33 (b)*). Nous attribuons cet observation inattendue au fait que l'échantillon ait été déplacé entre chaque mesure et par conséquent la zone sondée n'est pas la même. Néanmoins, ce résultat nous permet de confirmer la possibilité de détecter par cette approche une petite quantité de molécules dans l'environnement de nos capteurs SPR. Ce résultat permet d'envisager des perspectives intéressantes, mais il va falloir mettre en place un système permettant des mesures « in-situ » (sans bouger le capteur).

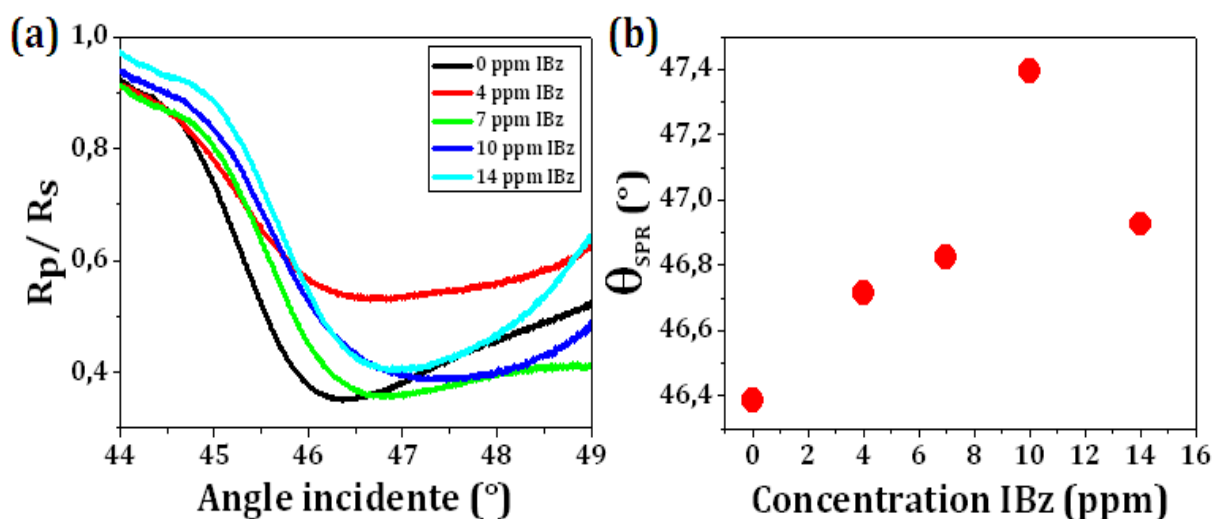


Figure III.33 : (a) Spectres SPR avant (courbe noire) et après l'adsorption de différentes concentrations des molécules d'iodobenzène (C_6H_5I) d'un système prisme / 5 nm Ti / 45 nm Au / 10 cycles composé 2 / azote à $T = 273$ K et $\lambda = 632,8$ nm. (b) Evolution de l'angle de résonance plasmonique en fonction de la concentration des molécules d'iodobenzène.

c) Etude de la transition de spin thermo-induite

Nous avons étudié l'effet de la température sur la position de l'angle de résonance de notre dispositif plasmonique (prisme BK7 / 5 nm titane / 45 nm or) après le dépôt de 5 cycles (7 nm) du *composé 2*. Cette étude a été réalisée dans le cryostat RC151. Tout d'abord, nous avons cyclé deux fois l'échantillon allant de 300 K jusqu'à 200 K sans effectuer des mesures. Ensuite, nous avons enregistré les spectres de réflectivité (R_p/R_s) entre 240 et 300 K avec une longueur d'onde excitatrice de 605 nm. La température de l'échantillon a été variée à une vitesse de 0,05 K/min afin d'assurer la bonne stabilisation de la température de l'ensemble de notre dispositif plasmonique entre chaque mesure. La *figure III.34 (a)* présente deux spectres SPR enregistrés à 240 K et 300 K. Comme attendu, nous observons dans cette figure une diminution de l'angle de résonance plasmonique de $\theta_{SPR} = 49,28^\circ$ vers $\theta_{SPR} = 49,245^\circ$ en augmentant la température. Ce déplacement expérimental $\Delta\theta_{SPR} = 0,035^\circ$ est en bon accord avec les simulations théoriques qui donnent $\Delta\theta_{SPR} = 0,032^\circ$ (avec une épaisseur de 7 nm, $\lambda = 605$ nm, $n_{HS} = 1,67$ et $n_{BS} = 1,72$ (117)). La *figure III.34 (b)* présente la variation de l'angle de résonance plasmonique en fonction de la température lors du refroidissement. Nous remarquons que cette courbe de TS est très similaire aux courbes obtenues par LSPR (*Figures II.34 et II.36*). Il est intéressant de remarquer l'apparition de l'anomalie à 300 K observée également dans les courbes LSPR de ce composé. Notons aussi que θ_{SPR} varie très peu en dessous de 260 K, ce qui s'explique par le fait que la dilatation thermique dans cette famille de composés est négligeable (124). Enfin, la variation de θ_{SPR} entre 260 K et 285 K peut être attribuée à la transition de spin. Cette courbe de refroidissement a été reproduite plusieurs fois, mais la courbe de chauffage n'a jamais pu être enregistrée proprement à cause d'une dérive inexplicable du signal. A l'heure actuelle, nous sommes sûrs que cette dérive est liée au *composé 2* car elle n'a jamais été observée dans d'autres cas. Quant à l'origine de ce phénomène, nous pensons qu'il est lié au fait que dans le cryostat RC151, nous ne pouvons pas déshydrater l'échantillon ($T_{max} = 300$ K). Pour vérifier cette hypothèse, nous devons installer une résistance chauffante supplémentaire sur le porte échantillon.

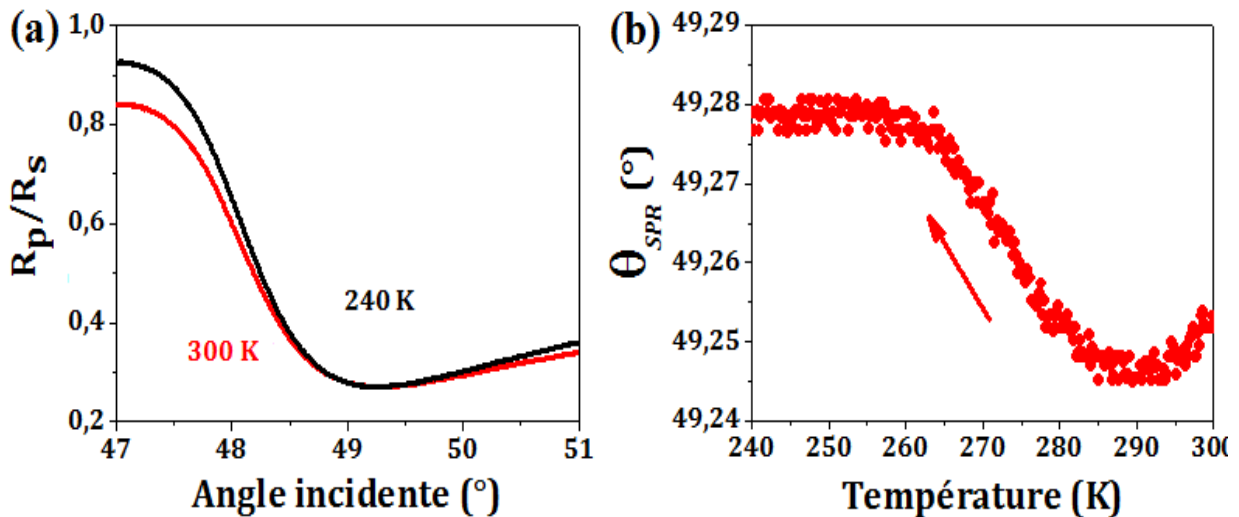


Figure III.34 : (a) Courbes SPR ($\lambda = 605$ nm) à 240 et 300 K pour un système prisme BK7 / 5 nm Ti / 45 nm Au / 7 nm composé 2 / azote. (b) Variation de l'angle de résonance plasmonique en fonction de la température en mode refroidissement ($dT/dt = 0,05$ K/min).

III.5 Conclusions

Dans ce chapitre, dans un premier temps, nous avons introduit le principe d'excitation des ondes plasmons – polaritons à l'interface métal – diélectrique et le couplage de ces ondes avec la lumière dans la configuration Kretschmann. A l'aide des équations de Fresnel, nous avons prédit que l'influence de la température sur le dispositif plasmonique SPR (sans dépôt) serait négligeable. De plus, nous avons examiné théoriquement la sensibilité de ce dispositif et nous avons montré qu'il permet de détecter facilement un faible changement d'indice de réfraction associé à la transition de spin, même dans des couches minces nanométriques.

Par la suite, nous avons réalisé un montage SPR original avec un système de chauffage – refroidissement permettant des mesures entre 4 K et 393 K. Ce montage est caractérisé par une grande résolution angulaire ($\Delta\theta_{SPR} \sim 10^{-4}$), une vitesse d'acquisition rapide (\sim ms) et une plage spectrale étendue (VIS - NIR). Pour valider notre expérience SPR, nous avons réalisé une série d'études en l'absence ou en présence d'un matériau qui présente le phénomène de la TS. De même, nous avons montré que l'ajustement des spectres SPR expérimentaux à l'aide des équations de Fresnel nous permet d'extraire des informations très importantes sur les dépôts, telles que leur épaisseur et leur indice optique complexe.

Une étude expérimentale SPR approfondie a été réalisée pour suivre la croissance des couches minces à TS (*composés 1 et 2*) et aussi pour sonder l'effet de la TS thermo-induite sur leurs propriétés plasmoniques. Nous avons pu détecter par SPR la variation de l'indice de réfraction associée à la transition de spin dans des couches minces nanométriques de différents

composés à TS et les résultats expérimentaux se sont avérés d'un excellent accord avec nos calculs préalables. La sensibilité de la mesure SPR nous a permis de séparer les effets de la dilatation thermique et de la transition de spin thermo-induite sur la variation de l'indice de réfraction. Enfin, l'approximation du milieu effectif nous a permis de convertir les valeurs d'indice en fractions haut-spin et ainsi d'établir des courbes de transition de spin de nos couches minces en fonction de la température.

Conclusions Générales et Perspectives

Ce travail de thèse a consisté, d'une part, à étudier le phénomène de la transition de spin moléculaire dans des couches ultra-minces à l'aide des plasmons de surface localisés (LSPR) et délocalisés (SPP) et d'autre part, à utiliser ce phénomène de la transition de spin pour moduler les propriétés plasmoniques. L'idée principale derrière ces deux démarches est basée sur la même observation : la transition de spin est associée intrinsèquement avec une variation importante de l'indice de réfraction optique du matériau. Cette propriété, qui est au cœur de ce travail, est presque complètement ignorée dans le domaine des matériaux à transition de spin. Cela nous a permis de tirer les conclusions générales suivantes :

Les simulations théoriques basées sur les équations de Mie et Gans (dans le cas LSPR) et de celles de Fresnel (dans le cas SPP), nous ont permis de quantifier l'effet de la transition de spin sur les spectres plasmoniques afin d'assurer la faisabilité de notre démarche expérimentale et de guider sa mise en œuvre. Notamment, nous avons montré théoriquement et confirmé expérimentalement l'importance primordiale de la morphologie (rapport de forme) des nano-objets métalliques utilisés par la technique LSPR et du choix de la longueur d'onde excitatrice pour des mesures SPP.

Nos capteurs LSPR et SPP ont été élaborés en salle blanche à l'aide des techniques de lithographie et de dépôts métalliques contrôlés avec une précision nanométrique. Leur caractérisation nous a permis de mettre en évidence, dans les deux cas, une relation linéaire et parfaitement reproductible, entre la résonance plasmonique et l'indice de réfraction du matériau à TS en contact avec le capteur. Nous avons également vérifié que les propriétés plasmoniques intrinsèques de ces deux types de capteurs ne dépendent pas, ou très peu, de la température.

Pour nos expériences, nous avons réalisé deux montages permettant de faire des mesures plasmoniques en fonction de la température et sous atmosphère contrôlée : un microspectromètre pour des mesures LSPR et un montage optique original, basé sur une configuration ATR, pour des mesures SPP. Ces deux bancs expérimentaux, nous ont permis d'effectuer une étude approfondie des propriétés de commutation de couches minces des composés $\{Fe^{II}(hptrz)_3\}(OTs)_2$ et $\{Fe^{II}(bpac)\}[Pt(CN)_4]$. Les résultats obtenus sur ces différents complexes par les techniques LSPR et SPP sont en bon accord entre eux et aussi

avec les simulations théoriques. En particulier, ces techniques plasmoniques nous ont permis d'obtenir des courbes de transition de spin pour des couches minces, typiquement de 10 – 100 nm, voire ultra-minces (quelques nanomètres). La sensibilité, plus importante de la technique SPP en comparaison avec la méthode LSPR, nous a même permis de séparer la contribution de la transition de spin du phénomène de dilatation thermique sur les propriétés plasmoniques. Lors du passage de l'état bas spin à l'état haut spin, nous avons observé une diminution de la longueur d'onde LSPR ou de l'angle SPP de la résonance plasmonique en augmentant la température. A partir du déplacement des résonances plasmoniques, nous avons pu calculer la variation de la partie réelle de l'indice de réfraction (de l'ordre de $10^{-1} - 10^{-2}$) associée à la transition de spin dans les différents composés. Nous attribuons cette variation de l'indice de réfraction au changement du volume de la maille, typiquement de 1 – 10 %, qui accompagne la TS. Nous montrons également que l'approximation du milieu effectif s'avère pertinent pour déterminer les fractions haut-spin et bas-spin à partir des valeurs d'indice de réfraction mesurées. Notons enfin que la comparaison des courbes de transition de spin des couches minces avec celles des composés massifs ne nous a pas permis de mettre en évidence des effets remarquables de réduction de taille jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 10 nm, ce qui soulève des questions concernant l'existence et la détermination d'une éventuelle taille critique en dessous de laquelle les effets de taille viennent modifier les caractéristiques de la transition de spin de ces nano-objets. Ce résultat n'est pas surprenant lorsqu'on regarde la morphologie de ces objets : le nombre de centres métalliques reste très élevé. Les faibles différences avec les matériaux massifs doivent principalement provenir de la conception de ces nano-objets qui peuvent modifier les interactions intermoléculaires et les propriétés thermodynamiques par la création ou la suppression de défauts structuraux et donc induire des changements dans la largeur des cycles d'hystérésis ou/et dans la température de transition.

Outre la détermination des indices optiques et, par conséquent, des propriétés de transition de spin, les mesures plasmoniques ont servi également à suivre la croissance du composé $\{Fe^{II}(bpac)\}[Pt(CN)_4]$ sur des substrats d'or et de mettre en évidence un changement dans ce même matériau autour de 310 K, que nous attribuons à une transition de phase structurale. Les substrats LSPR nous ont permis également d'exalter les spectres Raman de nos couches minces. Cet effet SERS nous a donné accès à la caractérisation spectroscopique des dépôts très minces, mais cela nous a pas permis de mettre en évidence un changement d'état de spin avec la température. L'exaltation de l'effet photo-thermique du laser pourrait être à l'origine de ce phénomène.

Pour la première fois, nous avons également mis en évidence la possibilité d'utiliser ces capteurs plasmoniques comme « dispositifs plasmoniques actifs », où la présence des couches minces d'un matériau à TS permet d'ajuster les propriétés plasmoniques du dispositif. En effet, nous avons même démontré une vraie synergie entre la TS et les propriétés LSPR, ce qui laisse envisager des applications intéressantes. A titre d'exemple, des oscillateurs pourraient être construits grâce à cette propriété (147; 148).

L'ensemble de ces résultats laisse envisager des perspectives intéressantes sur le plan fondamental, mais aussi pour la réalisation de dispositifs plasmoniques :

Les courbes de transition de spin obtenues par LSPR sont très bruitées par rapport aux courbes obtenues par SPP. Pour améliorer la qualité de ces données, nous pourrions envisager d'automatiser l'acquisition des spectres LSPR. Ils existent également des techniques qui permettent d'augmenter la sensibilité de nos capteurs LSPR, mais leur mise en œuvre nécessitera également l'utilisation des approches théoriques plus poussées.

D'autre part, la sensibilité de notre expérience SPP, associée à des calculs rigoureux, nous permet d'ores et déjà de planifier des études approfondies de la croissance des dépôts des couches minces de différents composés à TS et de l'effet de réduction de taille sur leurs propriétés de transition de spin, même à des tailles très réduites (monocouche). Par ailleurs, la sensibilité de cette technique laisse suggérer la capacité de détecter le changement d'indice de réfraction associé à l'adsorption des molécules invitées dans les cavités de réseaux de composés à TS de la famille des clathrates d'Hofmann.

Des couches minces à transition de spin en association avec des nanostructures plasmoniques ont également un potentiel d'application très intéressant dans des dispositifs où la modulation des propriétés plasmoniques est nécessaire. Notamment ces composés pourraient permettre de mettre au point des commutateurs, interrupteurs et mémoires optiques, ou - de façon générale - de réaliser des dispositifs photoniques accordables. En effet, les résultats que nous avons obtenus dans le domaine plasmonique peuvent être facilement transposés dans le contexte plus large de la photonique et de la nanophotonique.

Bibliographie

1. **P. Gütlich, H. A. Goodwin.** 2004, "Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III": Topics in Current Chemistry, Vols. 233-235.
2. **H. J. Shepherd, G. Molnár, W. Nicolazzi, L. Salmon, A. Bousseksou.** 2013, Eur. J. Inorg. Chem., p. 653.
3. **S. Papaioannou, D. Kalavrouziotis, K. Vyrsoinos, J.-C. Weeber, K. Hassan, L. Markey, A. Dereux, A. Kumar, S. I. Bozhevolnyi, M. Baus, T. Tekin, D. Apostolopoulos, H. Avramopoulos, N. Pleros.** 2012, Sci. Rep., Vol. 1, p. 652.
4. **Y. R. Leroux, J.-C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, C. Fave, N. Félidj, G. Lévi, J. Aubard, J. R. Krenn, A. Hohenau.** 2005, J. Am. Chem. Soc., Vol. 127, p. 16022.
5. **L. Cambi, A. Cagnasso.** 1931, Atti. Accad. Naz. Lincei, Vol. 13, p. 809.
6. **L. Cambi, L. Malatesta.** 1937, Ber. Dtsch. Chem. Ges., Vol. 70, p. 2067.
7. **K. Madeja, E. König.** 1963, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 25, p. 377.
8. **W. A. Baker, H. M. Bobonich.** 1964, Inorg. Chem., Vol. 3, p. 1184.
9. **A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White.** 1964, Proc. Roy. Soc. A., Vol. 280, p. 235.
10. **P. J. Van Koningsbruggen, Y. Maeda, H. Oshio.** 2004, Top. Curr. Chem., Vol. 233, p. 259.
11. **H. A. Goodwin.** 2004, Spin Crossover in Cobalt(II) Systems. Dans : Spin Crossover in Transition Metal Compounds in Top Curr. Chem. S.1: Springer-Verlag, pp. 23-24.
12. **Y. Garcia, P. Gütlich.** 2004, Top. Curr. Chem., Vol. 234, p. 49.
13. **P. Gütlich.** 1981, Struct. Bond., Vol. 44, p. 83.
14. **H. Toftlund.** 1989, Coord. Chem. Rev., Vol. 94, p. 67.
15. **P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering.** 1994, Angew. Chem., Vol. 33, p. 2024.
16. **A. Hauser.** 2004, "Ligand field theoretical considerations", in Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, Vol. 233, p. 49.
17. **S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura.** 1970, Pure. Appl. Phys, Vol. 33.
18. **C. Roux, J. Zarebowitch, J. P. Itié, A. Polain, M. Verdaguer.** 1996, Inorg. Chem., Vol. 35, p. 574.
19. **Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gütlich.** 2000, J. Phys. Chem. B., Vol. 104, p. 5045.
20. **C. P. Slichter, H. G. Drickamer.** 1972, J. Chem. Phys., Vol. 56, p. 2142.

21. **A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J. P. Tuchagues, M. L. Boillot, K. Boukheddaden, F. Varret.** 2000, Eur. Phys. J. B., Vol. 13, p. 451.
22. **A. Hauser.** 2004, "Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin \leftrightarrow Low-Spin Relaxation", in Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds II, Vol. 234, p. 155.
23. **E. König.** 1991, "Nature and dynamics of the spin-state interconversion in metal complexes", in Struct. Bonding, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, Vol. 76, p. 51.
24. **M. Sorai, S. Seki.** 1974, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 35, p. 555.
25. **O. Kahn.** 1993, Molecular Magnetism, Wiley - VCH.
26. **H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. W. Müller, P. Gütlich.** 1982, J. Chem. Phys., Vol. 68, p. 65.
27. **H. Spiering, N. Willenbacher.** 1989, J. Phys. Condens. Matter., Vol. 1, p. 10089.
28. **S. Ohnishi, S. Sugano.** 1981, J. Phys. C : Solid State Phys. , Vol. 14, p. 39.
29. **H. Spiering.** 2004, "Elastic interaction in spin crossover compounds", in Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds III, Vol. 235, p. 171.
30. **P. Gütlich, H. A. Goodwin.** 2004, "Spin Crossover - A Overall Perspective", in Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, Vol. 233, p. 1.
31. **E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha.** 1985, Chem. Rev., Vol. 85, p. 219.
32. **G. Molnár, T. Guillon, N. O. Moussa, L. Rechinat, T. Kitazawa, M. Nardone, A. Bousseksou.** 2006, Chem. Phys. Lett., Vol. 423, p. 152.
33. **G. Matouzenko et al.** 2001, Eur. J. Inorg. Chem., p. 2935.
34. **J. A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch.** 1992, J. Am. Chem. Soc., Vol. 114, p. 4650.
35. **M. N. Greenwood, T. G. Gibb.** 1971, Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd, London.
36. **J. H. Takemoto, B. Hutchinson.** 1972, Inorg. Nucl. Chem. Lett. , Vol. 8, p. 769.
37. **J. H. Takemoto, B. Hutchinson.** 1973, Inorg. Chem., Vol. 12, p. 705.
38. **A. Bousseksou, J. McGarvey, F. Varret, J. A. Real, J. P. Tuchagues, A. C. Dennis , M. L. Boillot.** 2000, Chem. Phys. Lett., Vol. 318, p. 409.
39. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III.* **J. P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnár, J. J. McGarvey , F. Varret.** 2004, Top. Curr. Chem., Vol. 235, p. 85.
40. **B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch.** 1990, Inorg. Chem., Vol. 29, p. 1152.
41. **W. Morscheidt, J. Jeftic, E. Coddjovi, J. Linares, A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret.** 1998, Meas. Sci. Technol, Vol. 9, p. 1311.

42. **C. M. Quintero, I. A. Gural'skiy, L. Salmon, G. Molnár, C. Bergaud, A. Bousseksou.** 2012, *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, p. 3745.
43. **A. Akou, I. A. Gural'skiy, L. Salmon, C. Bartual-Murgui, C. Thibault, C. Vieu, G. Molnár, A. Bousseksou.** 2012, *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, p. 3752.
44. **O. Roubeau, M. Castro, R. Burriel, J. G. Haasnoot, J. Reedijk.** 2011, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 115, p. 3003.
45. **T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J.-F. Létard.** 2008, *Chem. Commun.*, p. 4327.
46. **J. F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes.** 2004, *Top. Curr.Chem.*, Vol. 235, p. 221.
47. **E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, M. Monrabal-Capilla, J. Garcia-Martinez, P. Pardo-Ibanez.** 2007, *Adv. Mater.*, Vol. 19, p. 1359.
48. **M. C. Munoz, J. A. Real.** 2011, *Coord. Chem. Rev.*, Vol. 255, p. 2068.
49. **J. G. Haasnot, G. Vos, W. L. Groeneveld.** 1977, *Z. Natureforsch., Teil B*, Vol. 32, p. 1421.
50. **I. A. Gural'skiy, G. Molnár, I. O. Fritsky, L. Salmon, A. Bousseksou.** 2012, *Polyhedron*, Vol. 38, p. 245.
51. **C. M. Quintero, I. A. Gural'skiy, G. Molnár, I. O. Fritsky, L. Salmon, A. Bousseksou.** 2012, *Chem. Eur. J.*, Vol. 18, p. 9946.
52. **G. Félix, K. Abdul-Kader, T. Mahfoud, I. A. Gural'skiy, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou.** 2011, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 133, p. 15342.
53. **I. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, K. Abdul-Kader, M. Lopes, C. Bartual-Murgui, L. Salmon, P. Zhao, G. Molnár, D. Astruc, A. Bousseksou.** 2012, *J. Nanophotonics*, Vol. 6, p. 063517.
54. **Y. Garcia, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real.** 2004, *Top. Curr. Chem.*, Vol. 233, p. 229.
55. **M. Ohba, K. Yoneda, G. Agusti, M. C. Muçoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa.** 2009, *Angew. Chem.*, Vol. 121, p. 4861.
56. **G. Molnár, S. Cobo, J. A. Real, F. Carcenac, E. Daran, C. Vieu, A. Bousseksou.** 2007, *Adv. Mater.*, Vol. 19, p. 2163.
57. **C. Bartual-Murgui, A. Akou, L. Salmon, G. Molnár, C. Thibault, J. A. Real, A. Bousseksou.** 2011, *Small*, Vol. 23, p. 3385.
58. **S. Cobo, G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou.** 2006, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 45, p. 5786.
59. **C. Bartual-Murgui, L. Salmon, A. Akou, C. Thibault, G. Molnar, T. Mahfoud, Z. Sekkat, J. A. Reale, A Bousseksou.** 2011, *NewJ. Chem.*, Vol. 35, p. 2089.
60. **I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martínez, P. Pardo-Ibañez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütlich, J. A. Real.** 2008, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, Vol. 47, p. 6433.

61. **J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnar, A. Bousseksou.** 2008, *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol. 47, p. 8236.
62. **L. Catala, F. Volatron, D. Brinzei, T. Mallah.** 2009, *Inorg. Chem.* 2009, Vol. 48, p. 3360.
63. **Y. Raza, F. Volatron, S. Moldovan, O. Ersen, V. Huc, C. Martini, F. Brisset, A. Gloter, O. Stéphan, A. Bousseksou, L. Catala, T. Mallah.** 2011, *Chem. Commun.*, Vol. 47, p. 11501.
64. **C. M. Bartual, L. Salmon, A. Akou, N. A. O. Villar, H. J. Shepherd, M. C. Munez, G. Molnar, J. A. Real, A. Bousseksou.** 2012, *Chem. Eur. J.*, Vol. 18, p. 507.
65. **N. W. Ashcroft, N. D. Mermin.** 2002, *Physique des solides*. s.l. : EDP sciences.
66. **C. Kittel.** 2007, *Physique de l'état solide*. 8ème édition. s.l. : Dunod.
67. **U. Mizutani.** 2001, "Introduction to the electron theory of metals", Cambridge University Press.
68. **P. Drude.** 1900, *Annalen der Physik* 3, p. 369.
69. **P. B. Johnson, R. W. Christy.** 1972, *Physical Review B*, Vol. 6, p. 4370.
70. **E. D. Palik.** 1985, *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press.
71. **A. Uzounian.** 2009, *Elaboration et Etude photophysique de nouvelles nanoparticules d'or fonctionnalisées par des phospholes*, Thèse, École Polytechnique .
72. **P. Nozières, D. Pinks.** 1959, *Review of Modern Physics*, Vol. 113, p. 1254.
73. **H. Raether.** 1986, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surface and on Grating*, Springer, Berlin.
74. **P. Adam, J. Dostalek, J. Homola.** 2006, *Sens. Actuators B*, Vol. 113, p. 774.
75. **R. A. Frazier.** 2008, *Handbook of surface plasmon resonance*, RSC Publishing Cambridge.
76. **M. Lopes.** 2008, *Etude de nanoantennes optiques : application aux diffusions Raman exaltées de surface et par pointe*, Thèse, Université de Troyes, p. 15.
77. **J. A. A. J. Perenboom, P. Wyder, F. Meier.** 1981, *Physics Reports*, Vol. 292, p. 78173.
78. **K. J. Chen, C. J. Lu.** 2010, *Talanta* 2010, 81, 1670., Vol. 81, p. 1670.
79. **T. Karakouz, A. Vaskevich, I. J. Rubinstein.** 2008, *Phys. Chem. B*, Vol. 112, p. 14530.
80. **S. Scarano, M. L. Ermini, M. M. Spiriti, M. Mascini, P. Bogani, M. Minunni.** 2011, *Anal. Chem.*, Vol. 83, p. 6245.
81. **N. H. Mack, J. W. Wackerly, V. Malyarchuk, J. A. Rogers, J. S. Moore, R. G. Nuzzo.** 2007, *Nano Lett.*, Vol. 7, p. 733.
82. **P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed.** 2008, *Acc. Chem. Res.*, Vol. 41, p. 1578.

83. **H. Liao, C. L. Nehl, J. H. Hafner.** 2006, *Nanomedicine*, Vol. 1, p. 201.
84. **M. Hu, J. Chen, Z. Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. Li, M. Marquez, Y. Xia.** 2006, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 35, p. 1084.
85. **P. Chekuri, E. S. Glazer, S. A. Curley.** 2010, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 62, p. 339.
86. **V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, S. C. Heck, S. A. Maier.** 2011, *Chem. Rev.*, Vol. 111, p. 3888.
87. **M. L. Brongersma, P. G. Kik.** 2007, *Surface Plasmon Nanophotonics*, Springer, Berlin.
88. **S. Bozhevolnyi, F. Garcias-Vidal.** 2008, *New J. Phys.*, Vol. 10, p. 105001.
89. **T. Ming, L. Zhao, M. Xiao, J. Wang.** 2010, *Small*, Vol. 6, p. 2514.
90. **W.-S. Chang, J. B. Lassiter, P. Swanglap, H. Sobhani, S. Khatua, P. Nordlander, N. J. Halas, S. Link.** 2012, *Nano Lett.*, Vol. 12, p. 4977.
91. **Z. Q. Tian, B. Ren, D. Y. Wu.** 2002, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, p. 9463.
92. **K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itskan, R. R. Dasari, M. S. Feld.** 1999, *Chem. Rev.*, Vol. 99, p. 2957.
93. **P. J. Vikesland, K. R. Wigginton.** 2010, *Environmental Science & Technology*, Vol. 44, p. 3656.
94. **E. Bailo, V. Deckert.** 2008, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 37, p. 921.
95. **J. Zhao, A. O. Pinchuk, J. M. McMahon, S. Li, L. K. Ausman, A. L. Atkinson, G. C. Schatz.** 2008, *Acc. Chem. Res.*, Vol. 41, p. 1710.
96. **E. M. Purcell, C. R. Pennypacker.** 1973, *J. Astrophys.*, Vol. 186, p. 705.
97. **J. M. McMahon, A. Henry, K. L. Wustholz, M. J. Natan, R. G. Freeman, R. P. Van Duyne, G. C. Schatz.** 2009, *Anal Bioanal Chem*, Vol. 394, p. 1819.
98. **C. F. Bohren, D. R. Huffman.** 1998, *Absorption and scattering of light by small particles*, John Wiley, New-York.
99. **Y. Sun, Y. Xia.** 2002, *Anal. Chem.*, Vol. 74, p. 5297.
100. **R. Gans.** 1912, *Ann. Phys.*, Vol. 37, p. 881.
101. **S. Link, M. B. Mohamed, M. A. El-Sayed.** 1999, *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 103, p. 3073.
102. **D. K. Teertstra.** 2005, *The Canadian Mineralogist*, Vol. 43, p. 543.
103. **C. L. Nehl, H. W. Liao, J. H. Hafner.** 2006, *Nano Lett.*, Vol. 6, p. 683.
104. **P. T. Hammond.** 2004, *Adv. Mater.*, Vol. 16, p. 1271.
105. **E. Palleau, N. M. Sangeetha, G. Viau, J. D. Marty, L. Ressier.** 2011, *ACS Nano*, Vol. 5, p. 4228.
106. **M. Giersig, M. Hllgendorff.** 1999, *J. Phys. D.*, Vol. 32, p. 111.

107. **A. Rotaru, J. Dugay, R. P. Tan, I. A. Gural'skiy, L. Salmon, P. Demont, J. Carrey, G. Molnár, M. Respaud, A. Bousseksou.** 2013, *Adv. Mater.*, Vol. 25, p. 1745.
108. **A. S. Dimitrov, K. Nagayama.** 1996, *Langmuir*, Vol. 12, p. 1303.
109. **A. Cerf, G. Molnár, C. Vieu.** 2009, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 1, pp. 2544 – 2550.
110. **M. Köhler, W. Fritzsche.** 2004, *Nanotechnology*, Wiley-VCH, Weinheim.
111. **R. Salut.** 2011, Etude des moyens de lithographie haute résolution pour la fabrication de résonateurs de surface : applications aux sources embarquées, Thèse, Université Franche Comte.
112. **M. Mayer, J. H. Hafner.** 2011, *Chem. Rev.*, Vol. 111, p. 3828.
113. **A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne.** 2004, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, p. 109.
114. **A. O. Govorov, H. H. Richardson.** 2007, *Nano Today*, Vol. 2, p. 30.
115. **G. Baffou, R. Quidant, C. Girard.** 2009, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, p. 94.
116. **R. Bertoni, M. Lorenc, A. Tissot, M. Servol, M.-L. Boillot, E. Collet.** 2012, *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol. 51, p. 7485.
117. **A. Akou, C. Bartual-Murgui, K. Abdul-Kader, M. Lopes, G. Molnár, C. Thibault, C. Vieu, L. Salmon, A. Bousseksou.** 2013, *Dalton Trans.*, Vol. 42, p. 16021.
118. **C. V. Raman, K. S. Krishnan.** 1928, *Nature*, Vol. 121, p. 501.
119. **M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan.** 1974, *Chemical Physics Letters*, Vol. 26, p. 163.
120. **D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne.** 1977, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 84, p. 1.
121. **R. J. C. Brown, J. Wang, A. J. T Milton.** 2007, *Journal of Nanomaterials*, p. 12086.
122. **A. Otto.** 2001, *Phys. Stat. Sol.*, Vol. 188, p. 1455.
123. **J. D. Jackson.** 2001, *Classical Electrodynamics*, troisième édition, Dunod, New York.
124. **C. Bartual-Murgui.** 2010, Polymères de coordination à transition de spin : synthèse, élaboration de couches minces, nanostructuration et propriétés physiques, Thèse, Université Paul Sabatier.
125. **M. R. Beversluis, A. Bouhelier, L. Novotny.** 2003, *Phys Rev B*, Vol. 68, p. 115433.
126. **T. Chung, S.-Y. Lee, E. Y. Song, H. Chun, B. Lee.** 2011, *Sensors*, Vol. 11, p. 10907.
127. **J. P. Kottmann, O. J. F. Martin.** 2001, *Optic Express*, Vol. 8, p. 655.
128. **B. Lamprecht, G. Schider, R. T. Lechner, H. Ditlbacher, J. R. Krenn, A. Leitner, F. R. Aussenegg.** 2000, *Physical Review Letters*, Vol. 84, p. 4721.
129. **K. M. Mayern, J. H. Hafner.** 2011, *Chem. Rev.*, Vol. 111, p. 3828.
130. **R.W. Wood.** 1902, *Philos. Mag.*, Vol. 4, p. 396 .

131. **U. Fano.** 1941, J. Opt. Soc. Am., Vol. 31, p. 213.
132. **A. Otto.** 1968, Z. Phys., Vol. 216, p. 398.
133. **E. Kretschmann, H. Reather.** 1968, Z. Naturforsch. Teil A, Vol. 23, p. 2135.
134. **R. B. M. Schasfoort, A. J. Tudos.** 2008, Handbook of Surface Plasmon Resonance, RSC Publishing, Cambridge, UK.
135. **J. Homola.** 2003, Analytical and Bioanalytical Chemistry, Vol. 377, p. 528.
136. **R. Slavik, J. Homola, J. Ctyroky.** 2001, Sensors and Actuators B,, Vol. 74, p. 106.
137. **H. A. Macleod.** 2001, Thin-Film Optical Filters, Third Edition.
138. **B. D. Gupta, A. K. Sharma.** 2005, Sens. Actuators B, Vol. 107, p. 40.
139. **B. J. Frey, D. B. Leviton, T. J. Madison.** Cryogenic temperature-dependent refractive index measurements of N-BK7, BaLKN3, and SF15 for NOTES PDT.
140. **J. C. Owens.** 1967, Applied Optics, Vol. 6, p. 51.
141. **C. S. Moreira, A. M. N. Lima, H. Neff, C. Thistrup.** 2008, Sens. Actuators B, Vol. 134, p. 854.
142. **K. Matsubara, S. Kawata, S. Minami.** 1988, App. Optics, Vol. 27, p. 1160.
143. **J. M. Cariou, J. Dugas, L. Martin, P. Michel.** 1986, Applied Optics, Vol. 25, p. 335.
144. <http://refractiveindex.info/?group=PLASTICS&material=PMMA>.
145. **K. Abdul-Kader, M. Lopes, C. Bartual-Murgui, O. Kraieva, E. M. Hernandez, L. Salmon, W. Nicolazzi, F. Carcenac, C. Thibault, G. Molnar, A. Bousseksou.** 2013, Nanoscale, Vol. 5, p. 5288.
146. **M. Garnett, I.** 1904, J. C. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, Vol. 203, p. 385.
147. **M. D. Pickett, R. S. Williams.** 2012, Nanotechnology, Vol. 23, p. 215202.
148. **M. B. Cortie, A. Dowd, N. Harris and M. J. Ford,.** 2007, Phys. Rev. B, Vol. 75, p. 113405.

ANNEXES

Annexe 1 : Liste des publications

1. **Khaldoun Abdul-Kader**, Manuel Lopes, Carlos Bartual-Murgui, Olena Kraieva, Edna M. Hernández, Lionel Salmon, William Nicolazzi, Franck Carcenac, Christophe Thibault, Gábor Molnár and Azzedine Bousseksou, “ **Synergistic Switching of Plasmonic Resonances and Molecular Spin States** ”, *Nanoscale* , 2013, Volume 5, Issue 12, Pages 5288 - 5293. DOI : 10.1039/C3NR01337E
2. Gautier Félix, **Khaldoun Abdul-Kader**, Tarik Mahfoud, Il'ya A. Gural'skiy, William Nicolazzi, Lionel Salmon, Gábor Molnár and Azzedine Bousseksou, “ **Surface plasmons reveal spin crossover in nanometric layers** ”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, Volume 133, Issue 39, Pages 15342–15345. DOI : 10.1021/ja207196b
3. Amal Akou, Carlos Bartual, **Khaldoun Abdul-Kader**, Manuel Lopes, Gábor Molnár, Christophe Thibault, Christophe Vieu, Lionel Salmon and Azzedine Bousseksou, “ **Photonic gratings of the metal-organic framework {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]}** with synergetic spin transition and host-guest properties ”, *Dalton Trans.*, 2013, Volume 42, Pages 16028–16028. DOI : 10.1039/C3DT51687C
4. Il'ya A. Gural'skiy, Carlos M. Quintero, **Khaldoun Abdul-Kader**, Manuel Lopes, Carlos Bartual-Murgui, Lionel Salmon, Pengxiang Zhao, Gábor Molnár, Didier Astruc and Azzedine Bousseksou, “ **Detection of molecular spin-state changes in ultra-thin films by photonic methods** ”, *Journal of Nanophotonics*, 2012, Volume 6, Issue 1, Pages 063517. DOI : 10.1117/1.JNP.6.063517

Annexe 2 : Fonctions Riccati – Bessel

Le développement en série des fonctions sphériques des fonctions de Bessel et de Hankel s'écrivent sous les formes suivantes :

$$J_l(x) = \frac{x^l}{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2l+1)} \left[1 - \frac{\frac{1}{2} l^2}{1! (2l+3)} + \frac{\left(\frac{1}{2} l^2\right)^2}{2! (2l+3)(2l+5)} - \dots \right]$$

$$H_l(x) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2l-1)}{x^{l+1}} \left[1 - \frac{\frac{1}{2} l^2}{1! (1-2l)} + \frac{\left(\frac{1}{2} l^2\right)^2}{2! (1-2l)(3-2l)} - \dots \right]$$

En remplaçant les expressions des fonctions de Bessel et de Hankel dans les fonctions de Riccati-Bessel d'ordre l , nous trouvons :

$$\psi_l(x) = x * J_l^1(x) = \frac{x^{l+1}}{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2l+1)} \left[1 - \frac{\frac{1}{2} l^2}{1! (2l+3)} + \frac{\left(\frac{1}{2} l^2\right)^2}{2! (2l+3)(2l+5)} - \dots \right]$$

$$\eta_l(x) = x * H_l^1(x) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2l-1)}{x^l} \left[1 - \frac{\frac{1}{2} l^2}{1! (1-2l)} + \frac{\left(\frac{1}{2} l^2\right)^2}{2! (1-2l)(3-2l)} - \dots \right]$$

A l'ordre $l = 1$, nous obtenons les fonctions de Riccati-Bessel et leurs dérivés sous les formes suivants :

$$\psi_1(x) \cong \frac{x^2}{3} - \frac{x^4}{30}$$

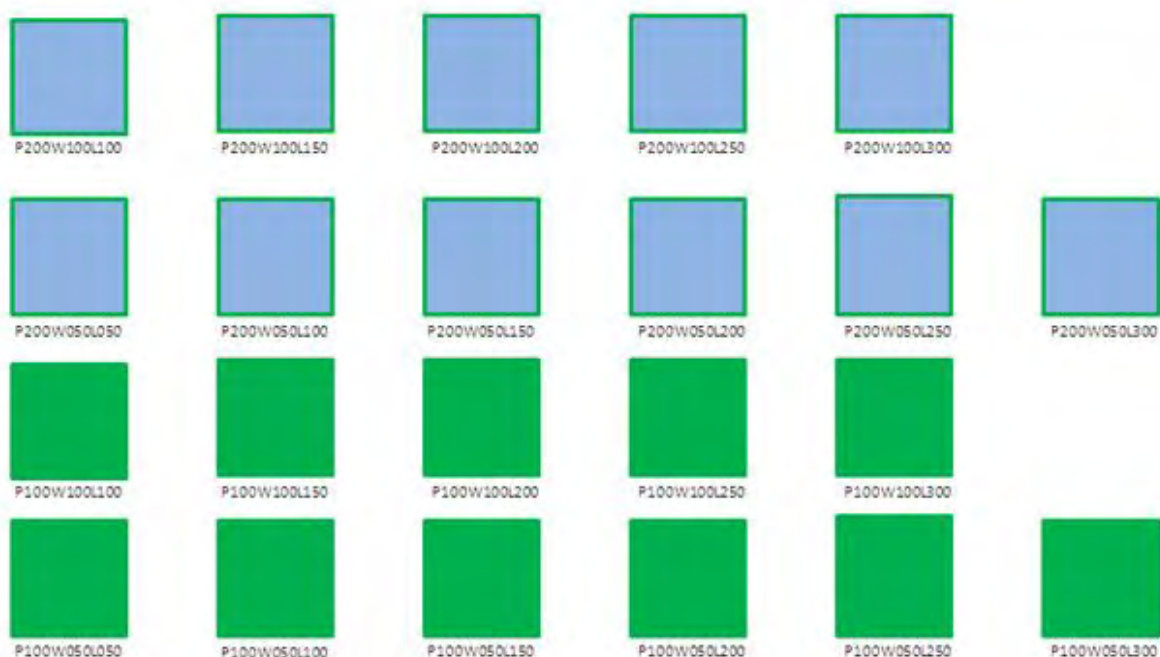
$$\psi_1'(x) \cong \frac{2x}{3} - \frac{4x^3}{30}$$

et

$$\eta_1(x) \cong -\frac{i}{x} - \frac{ix}{2} + \frac{x^2}{3}$$

$$\eta_1'(x) \cong \frac{i}{x^2} - \frac{i}{2} + \frac{2x}{3}$$

Annexe 3 : Photo et schéma du dispositif LSPR avec les différents réseaux de nanobâtonnets d'or



P : période, W : largeur, L : longueur (en nm)

Annexe 4 : Programme Octave pour l'ajustement des spectres d'extinction LSPR

```
close all;
%clear all;
function [y] = lorentz(x,v)
y0 = v(1);
A = v(2);
w = v(3);
x0 = v(4);
y = y0+(2*A/pi).*(w./(4*(x-x0).^2 + w.^2));
endfunction
%chauffe : manip 1
%refroidissement : manip 2
%nbr_manip =2;
%for manip = 1:nbr_manip,
manip =1;
if manip==1,
%close all;
data = dlmread('r.txt');
c = 'or';
cc = 'r';
elseif manip==2,
data = dlmread('rf.txt');
c = 'ob';
cc = 'b';
end;
[data_ligne data_colonne] = size(data);
T = data(1,2:data_colonne);
plasmon = data(2:data_ligne,2:data_colonne);
lambda = data(2:data_ligne,1);
lambda_max =1000;%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%
indice = 1;
while lambda(indice)<lambda_max,
    indice = indice+1;
end;
plasmon = plasmon(1:indice,:);
lambda = lambda(1:indice);
N =35;% changement depend de la figure 1 le fit 50 100 200 ..
TEST_FIT = 1; % Si TEST_FIT = 1 fit polynom, Si = 2 fit gaussian , Si =3 fit lorentzien
%%%%%%%%
afficher_courbe = 1; % Si = 1 affiche toutes les courbes, sinon
rien=0%%%%%%%%%%
for ii=1:(data_colonne-1),
    [a b] = max(plasmon(:,ii));
    if b+N+1>indice,
        fit_max = indice;
    else,
```

```

        fit_max = b+N+1;
    end;
    if TEST_FIT == 1,
        p{ii} = polyfit(lambda(b-N+1:fit_max),plasmon(b-N+1:fit_max,ii),6);
        vecteur{ii} = (lambda(b-N+1):abs(lambda(b-N+2)-lambda(b-
N+1))/20:lambda(fit_max))';
        f{ii} = polyval(p{ii},vecteur{ii});
    elseif TEST_FIT ==2,
        [sigma,mu,A]=gaussfit(lambda(b-N+1:fit_max),plasmon(b-N+1:fit_max,ii));
        vecteur{ii} = (lambda(b-N+1):abs(lambda(b-N+2)-lambda(b-
N+1))/20:lambda(fit_max))';
        f{ii} = A .* exp( -(vecteur{ii}-mu).^2 ./ (2*sigma^2) );
    elseif TEST_FIT ==3,
        pin = [1 1 1 1];%%%%%%%% [1 1 1 dépend de la position maximum de la courbe]
        [ff,p] = leasqr(lambda(b-N+1:fit_max),plasmon(b-
N+1:fit_max,ii),pin,'lorentz',0.001,100);
        vecteur{ii} = (lambda(b-N+1):abs(lambda(b-N+2)-lambda(b-
N+1))/20:lambda(fit_max))';
        f{ii} = lorentz(vecteur{ii},p);
    end;
    [aa bb] = max(f{ii});
    maximum(ii) = vecteur{ii}(bb);
    figure (3);
    if afficher_courbe==1,
        plot(lambda,plasmon(:,ii),cc,vecteur{ii},f{ii},'b');
        pause(0.1);
        dlmwrite('c3.txt',[vecteur{ii} f{ii}],9);
    end;
end;
close (3);
if manip==1,
    mat_resultat=[T,maximum'];
    dlmwrite('maximum-c3.txt',mat_resultat,9);
elseif manip==2,
    mat_resultat=[T,maximum'];
    dlmwrite('data_numero-motif_maximum_refroidissemnt.txt',mat_resultat,9);
end;
figure (1)
plot(T,maximum,c);
hold on;
grid on;
xlabel('Température (en °C)');
ylabel(['Maximum des courbes (en nm)']);
figure (2);
plot(lambda,plasmon(:,ii),cc,vecteur{ii},f{ii},'b');
%elem = 10;
%
%figure (3);
%plot(lambda,plasmon(:,elem),cc,vecteur{elem},f{elem},'b');

```

Annexe 5 : Programme Octave de traitement des images SPR et de simulation des spectres SPP

```
close all;
clear all;
noma = dir('avec*.bmp');
s = imread('sansplasmon_f.bmp');
b = imread('background_f.bmp');
s = double(s);
b = double(b);
nbrenom = length(noma);
for uu = 1:nbrenom;
noma_a = noma(uu).name;
a = imread(noma_a);
a = double(a);
N = 200; % N doit être paire
pas=1;
pixel = 1:length(a);
anglecentral = 45+(360 - 350);% changer l'angle
manip = 1;
if manip ==1,
focal = 40;
dteta = 2*atand(6.656/2/focal)/1280;
%teta2 = pixel.*dteta - dteta*1280/2;
d = 6.656/1280.*pixel-6.656/2;
teta2 = atand(d./focal);
phi = -teta2+anglecentral;
elseif manip ==2,
f1 = 100;
f2 = 100;
D = 160;
d = 6.656/1280.*pixel-6.656/2;
phi = anglecentral + atand(f2/f1.*d./(D-f2));
end;
for ii=1:length(phi),
if phi(ii) == 45,
teta(ii) = phi(ii);
elseif phi(ii)<45,
teta(ii) = - asind(1/1.51*sind(-phi(ii)+45))+45;
else,
teta(ii) = asind(1/1.51*sind(phi(ii)-45))+45;
end;
end;
%teta = phi;
for n=1:N,
ligne = 500 - N/2 + n;
r = (a(ligne,:)-b(ligne,:))./(s(ligne,:)-b(ligne,:));
II = length(r);
indice=0;
```

```
for ii=1:pas:II,
indice = indice +1;
moyennex=0;
moyenney=0;
if (pas+ii)<=II,
for jj=ii:(pas-1+ii),
moyennex=moyennex+teta(jj)/pas;
moyenney=moyenney+r(jj)/pas;
end;
else
for jj=ii:II,
moyennex=moyennex+teta(jj)/(II-ii+1);
moyenney=moyenney+r(jj)/(II-ii+1);
end;
end;
x(indice)=moyennex;
y(indice)=moyenney;
if n==1,yyy(indice)=0;end;
end;
for ii = 1:length(y),
%yy(length(y)+1-ii) = y(ii);
%yyy(length(y)+1-ii) = y(ii)/N + yyy(length(y)+1-ii);
yyy(ii) = y(ii)/N + yyy(ii);
end;
hold on;
end;
Y = yyy;
X = x;
if uu==1,
Y1 = Y(2);
Y2 = Y(10);
%Y1 = max(Y);
else,
correction = (Y(2)-Y1 + Y(10)-Y2)/2;
%correction = max(Y)-Y1;
Y = Y - correction;
end;
indice = 0;
for ii = 1:1280,
indice = indice+1;
X(indice) = x(1281-ii);
end;
if uu==1,
XX = [0 X];
plasmonc = XX';
plasmonrf = XX';
end;
[A,B] = min(Y);
minimum=X(B);
disp(['Minimum de la courbe ',noma(uu).name,' : ',num2str(minimum)]);
```

```
tirebas = findstr(nomaa, '_');
point = findstr(nomaa, '.');
heure = str2num(nomaa(tirebas(2)+1:tirebas(3)-1));
minute = str2num(nomaa(tirebas(3)+1:tirebas(4)-1));
seconde = str2num(nomaa(tirebas(4)+1:point-1));
temps = heure * 10000 + minute * 100 + seconde;
YY = [temps Y];
if nomaa(tirebas(1)+1)=='c',
    %plot(X,Y,'r');
    [Ac Bc] = size(plasmonc);
    plasmonc = [plasmonc(:,1) plasmonc(:,2:Bc) YY'];
elseif nomaa(tirebas(1)+1)=='r',
    %plot(X,Y,'b');
    [Arf Brf] = size(plasmonrf);
    plasmonrf = [plasmonrf(:,1) plasmonrf(:,2:Brf) YY'];
else,
    %plot(X,Y,'m');
end;
%grid on;
%pause (0.1);
hold on
end;
save('datac.txt','plasmonc');
save('datarf.txt','plasmonrf');
%print(1,'spectre.gif','-S800,600')
```


Annexe 6 : Etude SPR des dépôts du composé 2 à différentes longueurs d'onde

Dépôt	λ (nm)	θ_{SPR} (°)	Epaisseur théorique {Fe ^{II} (bpac)}[Pt(CN) ₄] (nm)	Epaisseur expérimentale {Fe ^{II} (bpac)}[Pt(CN) ₄] (nm)		
Ti / Au	605	44,77	N/A			
	632,8	44,10				
	660	43,59				
	700	43,15				
	780	42,77				
Ethyle-(4-pyridyl)disulfure	605	44,86				
	632,8	44,15				
	660	43,60				
	700	43,24				
	780	42,78				
Fe(BF ₄) ₂	605	44,92				
	632,8	44,19				
	660	43,64				
	700	43,25				
	780	42,82				
K ₂ [Pt(CN) ₄]	605	44,94				
	632,8	44,16				
	660	44,65				
	700	43,30				
	780	42,87				
Bpac (1 cycle)	605	45,28			1,4	1,8
	632,8	44,48				
	660	43,80				
	700	43,52				
	780	42,92				

2 cycles	605	45,36	2,8	3,3
	632,8	44,53		
	660	44,00		
	700	43,54		
	780	42,96		
3 cycles	605	45,42	4,2	4,8
	632,8	44,55		
	660	44,20		
	700	43,56		
	780	43,03		
4 cycles	605	45,75	5,6	5,7
	632,8	44,80		
	660	44,32		
	700	43,71		
	780	43,07		
5 cycles	605	45,90	7	6,9
	632,8	44,88		
	660	44,50		
	700	43,87		
	780	43,26		
10 cycles	605	46,68	14	20,1
	632,8	48,06		
	660	47,08		
	700	45,99		
	780	44,55		
15 cycles	605	56,46	21	32,6
	632,8	51,59		
	660	51,06		
	700	49,31		
	780	46,83		

Etude du phénomène de la transition de spin dans les couches ultra-minces à l'aide des plasmons de surface

Depuis de nombreuses années, l'idée qu'une molécule ou un ensemble de molécules puissent servir comme élément actif dans un dispositif électronique ou photonique stimule de plus en plus l'activité scientifique des chercheurs à l'échelle mondiale. Certains complexes de métaux de transition présentent un phénomène de bistabilité moléculaire, ce sont les matériaux à transition de spin (TS). Le changement de l'état de spin s'accompagne d'une modification des propriétés physiques de la molécule telles que les propriétés magnétiques, optiques, électriques et mécaniques. Cependant, la détection de la transition de spin dans ces matériaux pose de grandes difficultés à l'échelle nanométrique (couches minces, nanoparticules, ...), en raison de la faible quantité de matière sondée d'une part, et d'autre part, par la résolution spatiale limitée des techniques utilisées. Pour palier ces difficultés, de nouvelles méthodes sont développées dans le cadre de cette thèse pour étudier ces matériaux à l'échelle nanométrique. Elles sont basées sur le phénomène de résonances des plasmons de surface localisés et des plasmons de surface délocalisés. Ces dispositifs plasmoniques, couches minces ou nano-objets d'or, nous ont permis de suivre la variation du changement d'indice de réfraction optique qui accompagne la TS. Ainsi, dans ce travail de thèse, nous avons pu, pour la première fois, détecter expérimentalement le phénomène de transition de spin dans des couches très minces (jusqu'à 15 nm) de différents matériaux mettant en évidence une variation de l'indice de réfraction de l'ordre de 10^{-1} - 10^{-2} . De plus, nous avons montré que ces nano-objets hybrides métalliques/moléculaires peuvent être utilisés comme "dispositifs plasmoniques actifs" en modulant le signal plasmonique par un effet photo-thermique.

Investigation of the spin crossover phenomenon in ultra-thin layers by surface plasmons

Recently, nano-objects and thin films displaying molecular spin crossover phenomenon have attracted much attention for their possible application as an active element in electronic or photonic devices. The change of the spin state is accompanied by a change in various physical properties of this molecule such as magnetic, optical, electrical and mechanical properties. However, the detection of the spin crossover in these materials at the nanoscale (thin films, nanoparticles, ...) makes for great difficulties, due to the small amount of the probed material, as well as due to the limited spatial resolution of the usual detection methods. To overcome these problems new methods have been developed in this thesis to study these materials at the nanoscale. Our approach is based on the resonance phenomena of localised surface plasmons and surface plasmon polaritons. These techniques use thin noble metal layers or patterned nanorod arrays, which allowed us to detect the refractive index change accompanying the spin crossover. In this thesis work, for the first time, we have been able to detect the spin crossover phenomenon in nanometric layers (down to 15 nm) for different materials, highlighting a refractive index variation of 10^{-1} - 10^{-2} . In addition, we have shown that the molecular spin state switching can be very efficiently triggered by a photo-thermal effect (plasmonic heating), which - in turn - allows for an active tuning of the plasmon resonance.

Mots clés : Transition de spin, Plasmons de surface localisés, Plasmons de surface délocalisés, Transition de phase, Matériaux moléculaires, Spectroscopie, SERS, Couches minces, Nanostructures, Théorie de Mie, théorie de Gans, Equation de Fresnel.