

Interacción de electrones rápidos con esferas de plata sub-10 nm: resultados recientes

Interaction of fast electrons with sub-10 nm silver spheres: recent results

Alfredo Campos ^{1*}, Matthias Hillenkamp ², Mathieu Kociak ³

¹ Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidad Tecnológica de Panamá, Panamá.

² Institut Lumière Matière, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, UMR5306, Villeurbanne, France

³ Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502 CNRS and Université Paris-Sud, Orsay, France

*Autor de correspondencia: alfredo.campos@utp.ac.pa

RESUMEN— La interacción de electrones rápidos con nanopartículas metálicas ha sido de gran interés científico y tecnológico debido a la posibilidad de explorar las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas con resolución espacial sub-nanométrica y espectral en el orden de los meV. Esta combinación de información espacio-espectral es posible gracias a la microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) junto a un espectrómetro de pérdida de energía de electrones (EELS). Recientemente, diferentes artículos han mostrado estudios EELS en nanoesferas de plata de tamaños inferiores a los 10 nm, dimensión en la cual se esperan efectos cuánticos, reportando resultados contradictorios a los obtenidos en décadas pasadas por la conocida técnica de absorbancia óptica. Esta discrepancia EELS-óptica ha sido tema de debate en los últimos años y en este artículo de revisión mostraremos como este problema se ha venido esclareciendo, considerando la influencia del haz de electrones sobre la interfaz partícula-medio.

Palabras clave— *Espectroscopia de perdida de energía de electrones, Nanopartícula metálica, Plasmón de superficie.*

ABSTRACT— The interaction of fast electrons with metallic nanoparticles has been of great scientific and technological interest due to the possibility to explore the optical properties of metallic nanoparticles with sub-nanometric spatial resolution and spectral resolution in the order of few meV. This combination of spatial-spectral information is possible thanks to scanning transmission electron microscopy (STEM) together with an electron energy loss spectrometer (EELS). Recently, different articles have shown EELS studies in silver nanospheres of sizes less than 10 nm, where quantum size effects are expected, reporting contradictory results compared to those obtained in the past decades by the well-known optical absorbance technique. This EELS-optics discrepancy has been the subject of debate in recent years and in this review article we will show how this problem has been clarified considering the influence of the electron beam on the particle-medium interface.

Keywords— *Electron energy loss spectroscopy, Metallic nanoparticle, Surface plasmon.*

1. Introducción

Al hacer incidir radiación electromagnética sobre una nanopartícula metálica se excitan los denominados plasmones de superficie (SP), los cuales corresponden a las oscilaciones colectivas de los electrones libres en la nanopartícula. La energía o frecuencia de la resonancia de los plasmones de superficie depende del metal que compone la nanopartícula, de la dimensión y geometría de la nanopartícula, así como también del medio en el que está inmersa la nanopartícula. El control de estos parámetros permite sintonizar la frecuencia de

resonancia de los plasmones de superficie en rangos específicos, lo cual permite el desarrollo de aplicaciones en diferentes campos tales como: biosensores [1], celdas fotovoltaicas [2], ventanas de ahorro energético [3], [4], el tratamiento del cáncer [5], [6], efecto Raman amplificado [7], entre otras.

La habilidad de las nanopartículas metálicas para concentrar luz en la escala nanométrica ha despertado el interés por conocer hasta que tamaño mínimo de nanopartícula se manifiestan los plasmones de superficie. Es bien conocido que, en nanopartículas de varias

Citación: A. Campos, M. Hillenkamp y M. Kociak, "Interacción de electrones rápidos con esferas de plata sub-10 nm: resultados recientes", *Revista de I+D Tecnológico*, vol. 17, no. 1, pp. (no modificar), 2021.

Tipo de artículo: Original. **Recibido:** 27 de agosto de 2020. **Recibido con correcciones:** 10 de diciembre de 2020. **Aceptado:** 10 de diciembre de 2020.

DOI:

Copyright: 2020 A. Campos, M. Hillenkamp y M. Kociak. This is an open access article under the CC BY-NC-SA 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>).

decenas de nanómetros, la respuesta óptica está dominada por los plasmones de superficie. Por otro lado, en sistemas moleculares de algunos cuantos átomos la respuesta óptica está dominada por las transiciones energéticas discretas. La pregunta sobre cuantos átomos es necesario tener en una nanopartícula para pasar de los plasmones de superficie al régimen molecular (o viceversa) sigue siendo una pregunta con respuestas muy diversas. Además de la importancia de conocer la cantidad de átomos necesarios para pasar de un régimen a otro, también es importante conocer como los efectos cuánticos, esperados en partículas por debajo de los ~ 10 nm, modifican la posición y ancho de los picos de los plasmones de superficie. En pequeñas nanopartículas los efectos cuánticos que se pueden encontrar son: el spill-out (densidad de electrones no nula fuera de la superficie de la nanopartícula), la polarizabilidad reducida de electrones d cerca de la interfaz nanopartícula-medio y la no localidad. Además, el medio que rodea la nanopartícula puede hacer que un efecto cuántico sea más dominante que otro.

Para estudiar la influencia de los efectos cuánticos en los plasmones de superficie se han realizado diferentes estudios en partículas esféricas con tamaños inferiores a los 10nm [8]. Una de las técnicas ópticas más empleada para estos estudios ha sido la espectrofotometría de absorbancia óptica. En esta técnica se hace incidir un haz de luz a diferentes longitudes de onda sobre una muestra compuesta por una gran cantidad de nanopartículas y se detecta la cantidad de luz que atraviesa la muestra. Una de los limitantes de esta técnica es que tanto la posición como el ancho de los picos correspondientes a los plasmones de superficie están dominados por la convolución de la respuesta con la distribución de tamaño de nanopartícula, lo cual puede enmascarar la respuesta de las partículas más pequeñas. Esto implica que para realizar un estudio preciso las muestras deben tener un solo tamaño de nanopartícula, lo cual se ha logrado mediante la preparación física de nanopartículas y técnicas de filtrado de tamaño por espectrometría de masas [9]. Los resultados de estos experimentos de absorbancia han mostrado diferentes tendencias de la evolución de los SP con el tamaño de las nanopartículas, los cuales se han visto depender del tipo de metal (si es alcalino o noble) y del medio que rodea a las nanopartículas. Los modelos teóricos que incluyen

efectos cuánticos han explicado muy bien estas tendencias [10].

Para resolver las limitantes que tiene la técnica de absorbancia óptica, recientemente se han empleado técnicas de excitación de campo cercano que permiten el estudio de una nanopartícula individual. Dentro de las diferentes técnicas de campo cercano que existen se encuentra la técnica de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) acoplada a un microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM). La técnica EELS consiste en la excitación de una nanopartícula individual mediante un haz de electrones, los cuales pierden energía cuando pasan cerca o dentro de la nanopartícula debido a la excitación de los plasmones de superficie. La técnica STEM-EELS ha mostrado la posibilidad de explorar las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas individuales con resoluciones espaciales sub-nanométricas [11], [12] y resoluciones espectrales de algunos meV [13]. Teóricamente se ha demostrado que EELS está relacionado con la técnica de absorbancia óptica [14] y en el trabajo de J. García de Abajo y M. Kociak [15] se demostró la relación entre EELS y la densidad de estados locales electromagnéticos EMLDOS (cantidad importante en Nanoóptica).

Los resultados de la técnica EELS y de absorbancia óptica concuerdan muy bien para partículas superiores a 10 nm, las cuales pueden ser descritas clásicamente por la función dieléctrica del material en forma masiva (bulk). Sin embargo, cuando la partícula tiene dimensiones por debajo de los 10nm, régimen en que se espera se manifiesten efectos cuánticos, muchos de los resultados experimentales recientes en EELS no concuerdan con experimentos de absorbancia óptica obtenidos en décadas pasadas [8].

En este artículo exponemos una revisión de los últimos avances en el estudio de las propiedades ópticas de nanopartículas de plata por debajo de los 10 nm de diámetro bajo la técnica EELS y cómo se ha logrado avanzar en la solución de la discrepancia entre EELS y absorbancia óptica al considerar el efecto del bombardeo de electrones sobre la interfaz entre la nanopartícula y el medio que la rodea.

2. Teoría

En esta sección presentaremos la relación entre EELS y la absorbancia óptica para esferas pequeñas (régimen

cuasi-estático clásico). Primero presentaremos las ecuaciones que representan la extinción en óptica, la cual es una cantidad proporcional a la absorbancia, luego presentaremos las ecuaciones que representan la técnica EELS y finalmente la relacionan entre ambas cantidades.

La interacción de una nanopartícula con una onda plana, en el régimen cuasi-estático clásico, puede representarse con el campo eléctrico de la luz induciendo una distribución de carga dipolar en la nanopartícula (figura 1a). Asumiendo una onda plana incidiendo sobre una nanopartícula dentro de un medio no absorbente, la sección eficaz de extinción (suma de absorción y dispersión) queda expresada [10] [16].

$$\sigma_{ext} = \frac{\omega}{c\epsilon_0\sqrt{\epsilon_m}} \text{Im}[\alpha(\omega)] \quad (1)$$

Donde $\alpha(\omega)$ representa la polarizabilidad dipolar a la frecuencia ω , ϵ_m es la permitividad del medio (no absorbente), ϵ_0 y c son la permitividad del vacío y la rapidez de la luz respectivamente. Cabe resaltar que en pequeñas nanopartículas la absorción de la luz domina sobre la dispersión de la luz [10] y por este motivo la extinción se considera igual a la absorción.

Para modelar teóricamente la técnica EELS consideraremos un electrón incidente el cual induce un campo eléctrico \mathbf{E}_{ind} en la nanopartícula (ver figura 1b).

El campo eléctrico inducido reacciona sobre el electrón incidente haciendo que éste pierda energía. La pérdida de energía ΔE de un electrón de carga $-e$ (donde $e=1.6 \times 10^{-19}$ C), que pasa cerca de una partícula a velocidad constante \mathbf{v} y a lo largo de una línea $\mathbf{r}_e(t)$ está relacionada con la fuerza ejercida por el campo eléctrico inducido \mathbf{E}_{ind} actuando sobre el electrón [15], [17].

$$\begin{aligned} \Delta E &= e \int_{-\infty}^{\infty} dt \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}_{ind}(\mathbf{r}_e(t), t) \\ &= \int_0^{\infty} \hbar\omega d\omega \Gamma(\omega) \end{aligned} \quad (2)$$

Donde \hbar es la constante de Planck reducida y $\Gamma(\omega)$ es la probabilidad de pérdida de energía por unidad de frecuencia. Usando la ecuación 2 y expresando el campo eléctrico inducido en función del potencial eléctrico en el exterior de la nanopartícula $V_{ind,out}$ podemos escribir.

$$\Gamma(\omega) = -\frac{e}{\pi\hbar\omega} \int_{-\infty}^{\infty} dt \text{Re}\{\mathbf{v} \cdot \nabla V_{ind,out}(\mathbf{r}_e, \omega) e^{-i\omega t}\} \quad (3)$$

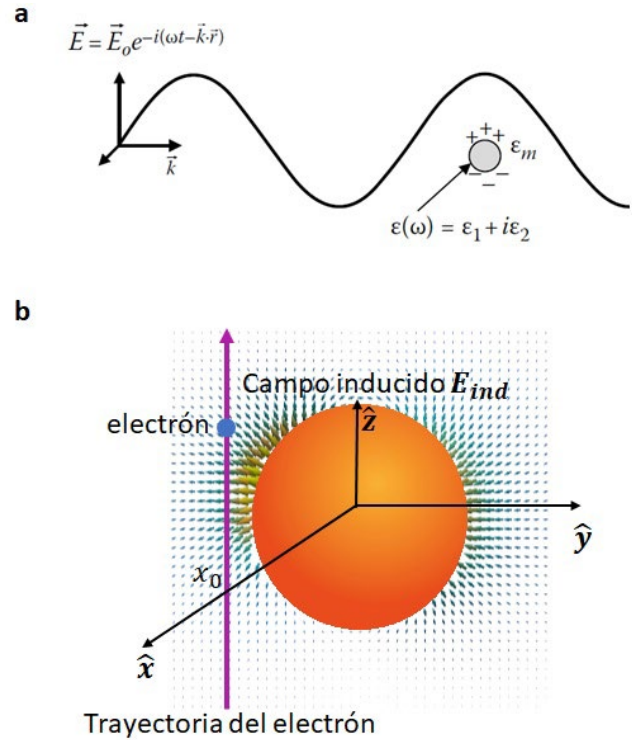


Figure 1. (a) Distribución de carga dipolar en una esfera metálica bajo la excitación de una onda plana [10]. (b) Campo eléctrico inducido en una esfera metálica al ser expuesta a un electrón que pasa cerca de la superficie. **Fuente:** Adaptado de [18].

Después de un largo procedimiento matemático podemos llegar a la expresión [19].

$$\Gamma_{L=1}(\omega) \propto \omega \sigma_{ext}(\omega) \left[\left[K_0 \left(\frac{\omega x_0}{v} \right) \right]^2 + \left[K_1 \left(\frac{\omega x_0}{v} \right) \right]^2 \right] \quad (4)$$

Donde K_0 y K_1 son las funciones de Bessel modificadas de segunda especie y x_0 es conocido como el parámetro de impacto del electrón el cual está relacionado con la posición en la que impacta el electrón (ver figura 1b). En la ecuación 4 observamos que el término dipolar ($L=1$) de la probabilidad de pérdida de energía EELS es proporcional a la extinción en óptica. Esta proporcionalidad también es válida aun cuando existan efectos cuánticos en la nanopartícula [20].

3. Resultados

La técnica EELS se ha utilizado desde los años 80 para el estudio de los plasmones de superficie en nanoesferas pequeñas [21], [22], sin embargo, las limitaciones en resolución espacial y espectral de la época no permitían hacer estudios con resultados claros sobre la evolución de la posición de los picos con el tamaño de las nanopartículas. Años más tarde en 1992 se abre uno de los primeros debates al publicarse el artículo de Ouyang et al. [23], el cual realiza un estudio en partículas de plata en el rango de 10 a 4nm de tamaño, donde se observa un comportamiento que difiere del clásico, atribuyendo esto a los efectos cuánticos. Sin embargo, este comportamiento pudo explicarse más tarde en 1996 por Aizpurua et al. [24] probando teóricamente que los resultados de Ouyang et al. se podían deducir de las teorías clásicas asumiendo nanopartículas hemisféricas y no esféricas.

Otro artículo que abre debate es el que se publica en el 2012 por Scholl et al. [25], donde se estudian nanopartículas esféricas de plata haciendo incidir un haz de electrones en un punto cerca de la superficie de las nanopartículas. En este estudio se observan resultados muy claros de la evolución de la posición del pico del plasmón de superficie con el tamaño de nanopartícula. En la figura 2a podemos observar los espectros EELS con un pico correspondiente al plasmón de superficie dipolar, el cual se desplaza a energías mayores a medida que disminuye el tamaño de las nanopartículas. En la figura 2b podemos ver de manera más clara la evolución de la posición del pico, el cual se desplaza de 3.3 a 3.8eV, cuando el tamaño de nanopartícula decrece de 20 a 1.7 nm. El desplazamiento del pico de ~ 0.5 eV resulta ser muy grande con respecto al desplazamiento observado mediante las técnicas de absorbancia óptica en décadas anteriores, como lo destaca la referencia [8]. Uno de los problemas en la comparación entre los resultados de Scholl et al. y los resultados de absorbancia óptica, es el hecho de que en el trabajo de Scholl et al. las nanopartículas fueron crecidas por métodos químicos, por lo que puede existir residuos en la superficie de las nanopartículas que podrían modificar la posición del plasmón de superficie debido a su alta sensibilidad al ambiente. Otro punto importante es que estas nanopartículas no están dentro de un medio homogéneo, ya que debajo de ellas hay un sustrato de carbono (3nm) y arriba hay vacío, lo que contrasta con las mediciones de

absorbancia óptica donde las muestras requieren nanopartículas dentro de una matriz que garantiza un medio homogéneo. Además, el sustrato de carbono (conductor) puede generar un acoplamiento entre plasmones del sustrato y de la nanopartícula generando así una señal de compleja interpretación. El uso de un sustrato resulta ser obligatorio en la técnica EELS y por tal motivo una comparación con los resultados de absorbancia óptica resulta difícil de hacer. Para poder comparar los resultados EELS con los de absorbancia óptica se deben estudiar sistemas similares. Esto se logra preparando las nanopartículas por métodos físicos y encapsulándolas dentro de un medio homogéneo como veremos en la discusión de las figuras 4 y 5.

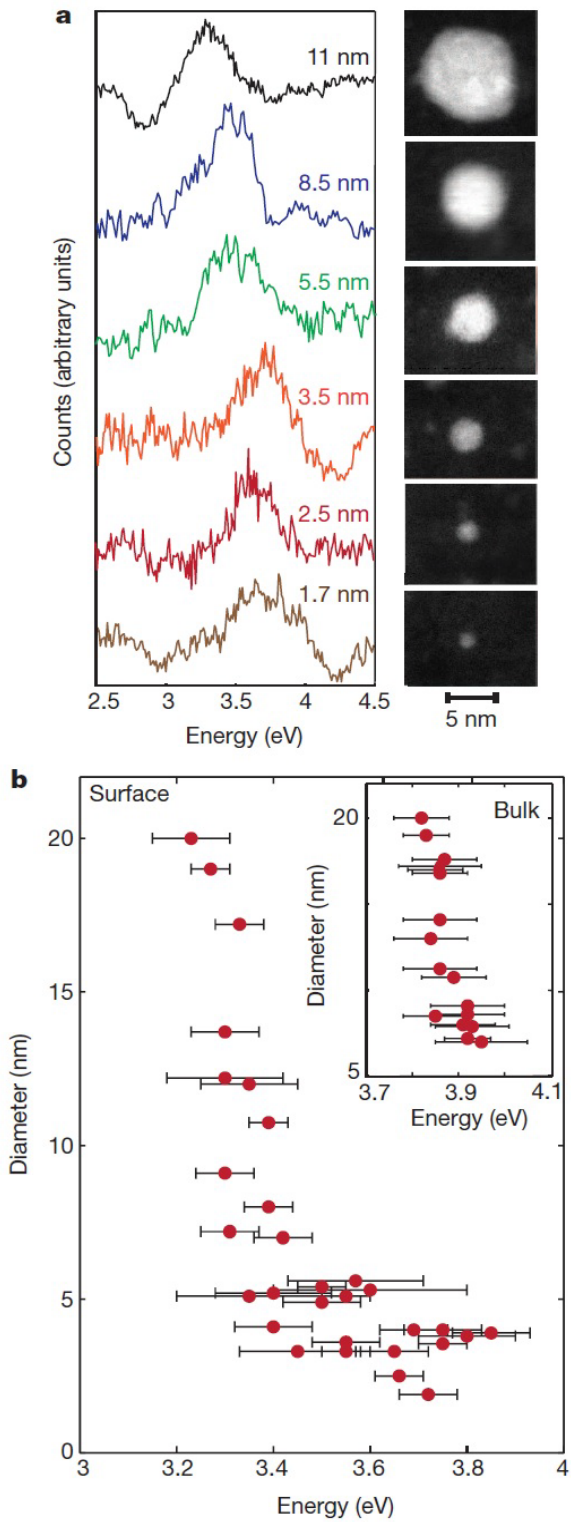


Figure 2. (a) Espectros EELS de nano esferas de plata de diferentes tamaños. Las imágenes de las nanopartículas corresponden a imágenes obtenidas por un microscopio de tipo STEM. (b) Evolución de la posición del pico del plasmón de superficie dipolar con el tamaño de las nanopartículas de plata. Arriba a la derecha también aparece la evolución de la señal EELS proveniente del interior

(bulk) de las partículas. Tomado de [25].

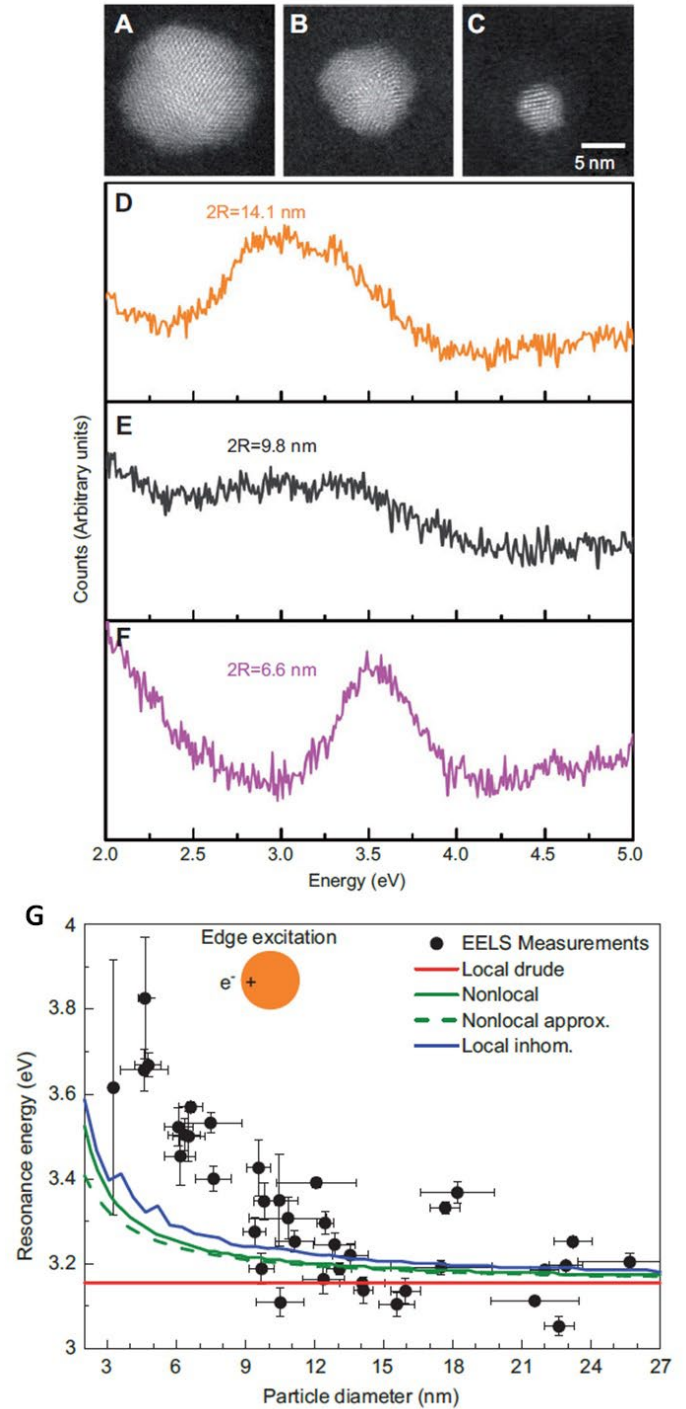


Figure 3. (a-c) Imágenes de microscopía STEM de diferentes tamaños de nanopartículas de plata. (d-f) Evolución de los espectros EELS de nano esferas de plata de tamaño decreciente. (g) Evolución de la posición del pico del plasmón de superficie dipolar con el tamaño de nanopartícula de plata (puntos negros). En rojo, verde, verde punteado y azul vemos diferentes modelos teóricos. Tomado de [26].

Sin embargo, cuando el tamaño de las partículas decrece por debajo de los 8nm de diámetro, la energía del plasmón de superficie dipolar aumenta hasta los 3.7eV (corrimiento de 0.9 eV). Este incremento en energía no se ha observado en técnicas de absorbancia óptica, por lo que se sospecha que hay algo detrás de la técnica EELS que hace que los resultados no concuerden a pesar de que teóricamente deben coincidir. En la figura 4b también vemos un plasmón de superficie de orden superior (cuadrupolar) en puntos blancos. Estos plasmones son observados en las partículas de mayor tamaño. El fondo de colores de la figura 4b representa los resultados predichos por modelos clásicos. En el 2015 se publica otro artículo por Raza et al. [27], donde ahora se depositan nanopartículas de plata por métodos físicos (magnetron sputtering) entre dos capas de SiN_x para garantizar un medio homogéneo (ver figura 4a). En este trabajo se hace incidir un haz de electrones cerca de la superficie de las nanopartículas y también dentro de la nanopartícula. Por esta razón se pueden excitar tanto el plasmón de superficie dipolar como plasmones de superficie de orden superior. En la figura 4b vemos la evolución de la energía del plasmón de superficie dipolar con el tamaño de las nanopartículas (puntos verdes en el gráfico). Vemos que para partículas entre 40 y 8nm de diámetro no se observa ningún corrimiento del plasmón de superficie dipolar, mostrando una energía constante de ~ 2.8eV. Esta energía es menor que la energía más pequeña observada en las figuras 2 y 3 debido a que la matriz desplaza el plasmón de superficie a energías menores. Sin embargo, cuando el tamaño de las partículas decrece por debajo de los 8nm de diámetro, la energía del plasmón de superficie dipolar aumenta hasta los 3.7eV (corrimiento de 0.9eV). Este incremento en energía no se ha observado en técnicas de absorbancia óptica, por lo que se sospecha que hay algo detrás de la técnica EELS que hace que los resultados no concuerden a pesar de que teóricamente deben coincidir. En la figura 4b también vemos un plasmón de superficie de orden superior (cuadrupolar) en puntos blancos. Estos plasmones son observados en las partículas de mayor tamaño. El fondo de colores de la figura 4b representa los resultados predichos por modelos clásicos

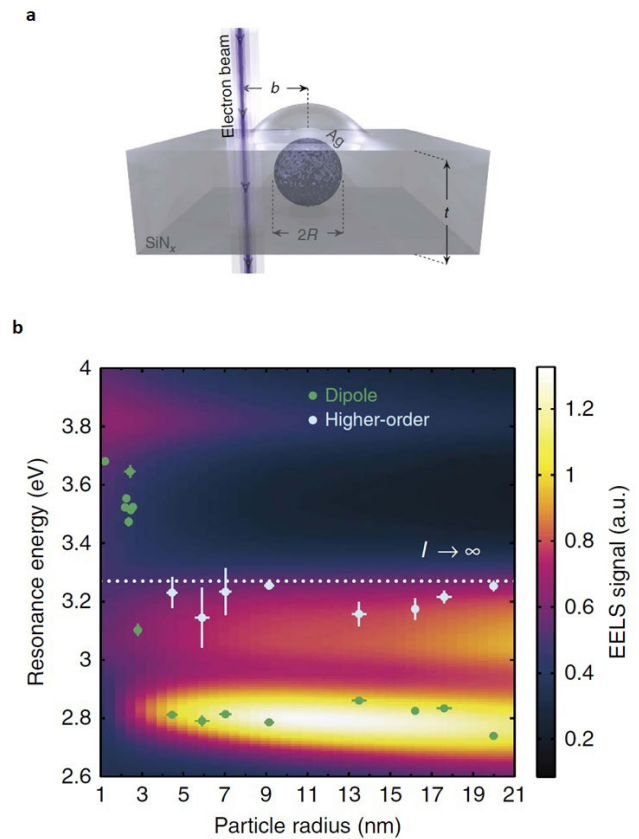


Figure 4. (a) Sistema de nanopartícula de plata dentro de un medio homogéneo de SiN_x estudiado por la técnica EELS en la referencia [27]. (b) Evolución de la energía del plasmón de superficie dipolar (en puntos verdes) con el tamaño de las nanopartículas. El fondo amarillo en la gráfica representa los resultados predichos por simulaciones EELS clásicas.

En el año 2018 se publica el artículo de Campos et al. [20], donde se estudian nanopartículas esféricas de plata depositadas por métodos físicos (vaporización láser y magnetron sputtering) dentro de un medio homogéneo de SiO_x. En este artículo se obtienen los espectros EELS al hacer incidir el haz de electrones en todos los puntos alrededor de la superficie de la nanopartícula para tener una data más representativa de la superficie. En la figura 5b se observa una situación compleja donde el plasmón de superficie dipolar aparece después de cierta cantidad de dosis de electrones. Esto se debe a que en un inicio las nanopartículas pueden estar oxidadas, como lo muestra la capa difusa que se observa alrededor de la nanopartícula en la primera imagen de microscopia STEM de la figura 5a, y esto hace que el plasmón de superficie dipolar se atenúe por completo (curva negra en figura 5b).

Por un efecto de colisiones entre el haz de electrones y el sistema nanopartícula-matriz, el haz de electrones

desprende átomos ligeros, como el oxígeno del óxido alrededor de la nanopartícula, haciendo que aparezca el plasmón de superficie dipolar (curva azul en figura 5b). Al mismo tiempo los átomos de la matriz (Silicio y Oxígeno) salen desprendidos. Esto hace que se cree una porosidad local alrededor de la nanopartícula, la cual se hace más grande entre mayor es la dosis de electrones y por esta razón el plasmón de superficie dipolar siente este cambio de ambiente y se desplaza a mayores energías (curvas rojas y verdes en figura 5b). De esta manera podemos ver que la situación es muy compleja ya que el haz de electrones puede crear una porosidad local que induce un desplazamiento del pico del plasmón de superficie dipolar que no se había tenido en cuenta en estudios EELS anteriores. En la figura 5c vemos la evolución de la posición del pico del plasmón de superficie dipolar con el tamaño de nanopartícula y con la dosis de electrones que está en escala de colores. Lo que vemos es que para las partículas más grandes el plasmón de superficie llega hasta los 3.2eV a altas dosis de electrones y para las nanopartículas más pequeñas el plasmón llega hasta los 3.6eV. Esto se debe a que las partículas más pequeñas son altamente sensibles al cambio de ambiente y aunado a esto están los efectos cuánticos manifestándose, desplazando el pico a mayor energía [20]. Del artículo de Campos et al. queda evidenciado que se debe tener mucho cuidado con la influencia de la dosis de electrones sobre el sistema nanopartícula-matriz.

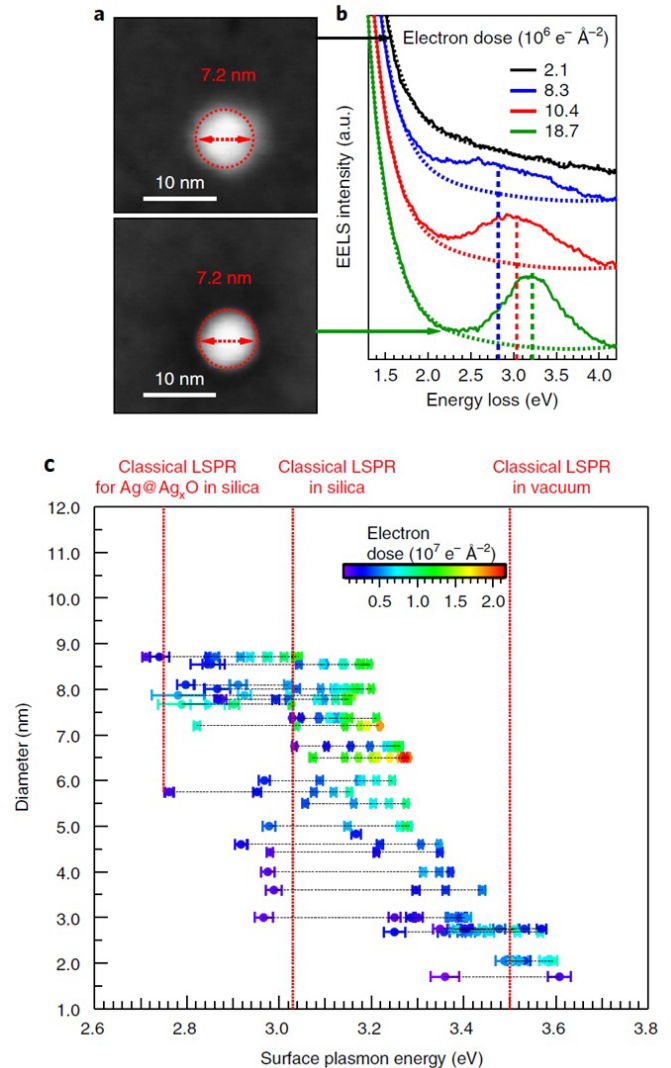


Figure 5. (a) Evolución de los espectros EELS de una nano esfera de plata con la dosis de electrones. (b) Evolución de la posición del pico del plasmón de superficie dipolar con el tamaño de las nanopartículas de plata y con la dosis de electrones.

Fuente: Tomado de [20].

4. Conclusiones

El avance de la técnica EELS junto a la microscopía electrónica STEM, ha permitido el estudio de nanopartículas de plata de dimensiones inferiores a los 10 nm con resoluciones espaciales y espectrales sin precedentes. Muchos de estos resultados, si bien muy claros, no concuerdan con estudios realizados anteriormente por la técnica de absorbancia óptica. Aquí hemos visto que esto es debido a que el corrimiento del pico del plasmón de superficie dipolar en EELS está determinado por un cambio en el medio debido al bombardeo de electrones, lo que induce un cambio en el

índice de refracción efectivo del medio. Por esta razón se debe tener mucho cuidado cuando se comparan resultados EELS con los de absorbancia óptica. Una posible solución al problema es la utilización de cámaras de detección directa de electrones en el espectrómetro EELS para que de esta manera se tenga una buena relación señal/ruido sin necesidad de usar dosis de electrones altas y evitar un daño excesivo a la interfaz nanopartícula-matriz. Otra posible solución puede ser el impacto del haz de electrones en unos cuantos puntos de la superficie y mediante técnicas de reconstrucción se podría conocer los espectros EELS en puntos donde no se ha excitado la partícula. Estas técnicas de reconstrucción son utilizadas en muestras biológicas muy sensibles al haz de electrones.

Para realizar la comparación EELS-óptica a través de simulaciones, los modelos deben incluir tanto los efectos cuánticos en la nanopartícula, así como también una capa de porosidad local para obtener resultados más realistas.

Los mayores avances hasta el momento se han hecho para nano esferas de plata, sin embargo, se tienen que realizar más estudios EELS en otros metales nobles como el oro y cobre para poder conocer una tendencia más general de los plasmones de superficie con el tamaño de nanopartícula. Por otro lado, también queda por realizar estudios del ancho del pico del plasmón de superficie mediante la técnica EELS en pequeñas nanopartículas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Secretaría Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (SENACYT) bajo el proyecto FID18-066, por el Sistema Nacional de Investigación (SNI) de Panamá y por la Agence Nationale de la Recherche (ANR) bajo el proyecto 'FIT SPRINGS' ANR-14-CE08-0009.

Se le agradece a Jean Lermé del Institut Lumière Matière en Lyon Francia por su contribución en la parte teórica de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] G. Qiu, Z. Gai, Y. Tao, J. Schmitt, G. A. Kullak-Ublick and J. Wang, "Dual-Functional Plasmonic Photothermal Biosensors for Highly Accurate Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2 Detection" *ACS Nano*, vol. 14 (5), pp. 5268-5277, April 2020.
- [2] H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics For Improved Photovoltaic Devices," *Nature Materials*, vol. 9, pp. 205-213, February 2010.
- [3] L. V. Besteiro, X.-T. Kong, Z. Wang, F. Rosei and A. O. Govorov, "Plasmonic Glasses and Films Based on Alternative Inexpensive Materials for Blocking Infrared Radiation", *Nano Letters*, vol. 18 (5), pp. 3147-3156, April 2018.
- [4] A. Campos and F. Aguilar, "Metallic Nanoparticles for Infrared-Blocking Windows", 2019 7th International Engineering, Sciences and Technology Conference (IESTEC), Panama, Panama, pp. 62-66, 2019.
- [5] C.-W. Chen, Y.-C. Chan, M. Hsiao and R.-S. Liu, "Plasmon-Enhanced Photodynamic Cancer Therapy by Upconversion Nanoparticles Conjugated with Au Nanorods", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 47, pp. 32108-32119, November 2016.
- [6] J. T. Jørgensen, K. Norregaard, P. Tian, P. M. Bendix, A. Kjaer and L. B. Oddershede, "Single Particle and PET-based Platform for Identifying Optimal Plasmonic Nano-Heaters for Photothermal Cancer Therapy", *Scientific Reports* 6, 30076, August 2016.
- [7] L.-A. Wu, W.-E. Li, D.-Z. Lin and Y.-F. Chen, "Three-Dimensional SERS Substrates Formed with Plasmonic Core-Satellite Nanostructures", *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 13066, October 2017.
- [8] H. Haberland, "Looking from both sides", *Nature*, vol. 494, no. 7435, pp. E1-E2, February. 2013.
- [9] M. Hillenkamp, G. D. Domenicantonio, O. Eugster and C. Félix, "Instability of Ag nanoparticles in SiO₂ at ambient conditions", *Nanotechnology*, vol. 18, no. 1, p. 015702, 2007.
- [10] E. Cottancin, M. Broyer, J. Lermé and M. Pellarin, "Handbook of Nanophysics: Nanoelectronics and Nanophotonics", chapter Optical Properties of Metal Clusters and Nanoparticles, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2011.
- [11] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, F. J. García de Abajo, M. Tencé, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán and C. Colliex, "Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle", *Nat. Phys.*, vol. 3, no. 5, pp. 348-353, May 2007.
- [12] D. Rossouw, M. Couillard, J. Vickery, E. Kumacheva and G. A. Botton, "Multipolar Plasmonic Resonances in Silver Nanowire Antennas Imaged with a Subnanometer Electron Probe", *Nano Lett.*, vol. 11, no. 4, pp. 1499-1504, April 2011.
- [13] M. Bosman, E. Ye, S. F. Tan, C. A. Nijhuis, J. K. W. Yang, R. Marty, A. Mlayah, A. Arbouet, C. Girard and M.-Y. Han, "Surface Plasmon Damping Quantified with an Electron Nanoprobe", *Scientific Reports*, vol. 3, p. 1312, February. 2013.
- [14] A. Losquin, L. F. Zagonel, V. Myroshnychenko, B. Rodríguez-González, M. Tencé, L. Scarabelli, J. Förstner, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, O. Stéphan and M. Kociak, "Unveiling Nanometer Scale Extinction and Scattering Phenomena through Combined Electron Energy Loss Spectroscopy and Cathodoluminescence

- Measurements”, *Nano Letters*, vol. 15 (2), pp.1229-1237, January 2015.
- [15] F. J. García de Abajo and M. Kociak, ‘Probing the Photonic Local Density of States with Electron Energy Loss Spectroscopy’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 10, p. 106804, March 2008.
- [16] L. Novotny and B. Hecht, “Principles of Nano-Optics”, Cambridge Core, September 2012.
- [17] F. J. García de Abajo, “Optical excitations in electron microscopy”, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, no. 1, pp. 209–275, February 2010.
- [18] U. Hohenester, “Plasmon Excitation by Fast Electros”, *World Scientific Handbook of Metamaterials and Plasmonics*, pp. 339-377, December 2017.
- [19] A. Campos. Optics and structure of metal clusters at the atomic scale. *Condensed Matter [cond-mat]*. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. English. ffNNT: 2018SACLS401ff. fftel-02342598f.
- [20] A. Campos, N. Troc, E. Cottancin, M. Pellarin, H. C. Weissker, J. Lermé, M. Kociak and M. Hillenkamp, “Plasmonic quantum size effects in silver nanoparticles are dominated by interfaces and local environments”. *Nat. Phys.* Vol. 15, pp. 275–280, March 2019.
- [21] P. E. Batson, “A new surface plasmon resonance in clusters of small aluminum spheres”, *Ultramicroscopy*, vol. 9, no. 3, pp. 277–282, January 1982.
- [22] M. Achèche, C. Colliex, H. Kohl, A. Nourtier and P. Trebbia, “Theoretical and experimental study of plasmon excitations in small metallic spheres”, *Ultramicroscopy*, vol. 20, no. 1, pp. 99–105, January 1986.
- [23] F. Ouyang, P. E. Batson and M. Isaacson, “Quantum size effects in the surfaceplasmon excitation of small metallic particles by electron-energy-loss spectroscopy”, *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 23, pp. 15421–15425, December 1992.
- [24] J. Aizpurua, A. Rivacoba and S. P. Apell, “Electron-energy losses in hemispherical targets”, *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 4, pp. 2901–2909, July 1996.
- [25] J. A. Scholl, A. L. Koh and J. A. Dionne, ‘Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles’, *Nature*, vol. 483, no. 7390, pp. 421–427, March 2012.
- [26] S. Raza, N. Stenger, S. Kadkhodazadeh, S. V. Fischer, N. Kostesha, A.-P. Jauho, A. Burrows, M. Wubs and N. A. Mortensen, “Blueshift of the surface plasmon resonance in silver nanoparticles studied with EELS”, *Nanophotonics*, vol. 2, no. 2, pp. 131–138, 2013.
- [27] S. Raza, S. Kadkhodazadeh, T. Christensen, M. Di Vece, M. Wubs, N. A. Mortensen, and N. Stenger, “Multipole plasmons and their disappearance in fewnanometre silver nanoparticles”, *Nature Communication*, vol. 6, November 2015.