



Université Lyon 1, Thèse de Doctorat, 12 décembre 2006

Propriétés Optiques de Nanoparticules Uniques de Métaux Nobles

Soutenue par : **Pierre BILLAUD**, Boursier Docteur Ingénieur du CNRS

Equipe "**Agrégats et Nanostructures**"

Directeur de thèse : **Pr Michel BROYER**

Responsable CEA : **Dr Jean-Luc RULLIER**

Collaboration : Equipe de Fabrice Vallée et Natalia Del Fatti





Un savoir-faire séculaire...

Coupe de Lycurgus, IV^{ème} siècle



↳ « Coloration des verres par des nanoparticules métalliques »
J. Lafait, **Verre** 12 (4) p 5 (2006)

...encore visible aujourd'hui !

Vitrail de la cathédrale de Chartres



Flacon de parfum

Les couleurs de ces verres proviennent des propriétés optiques des nanoparticules de métaux nobles.

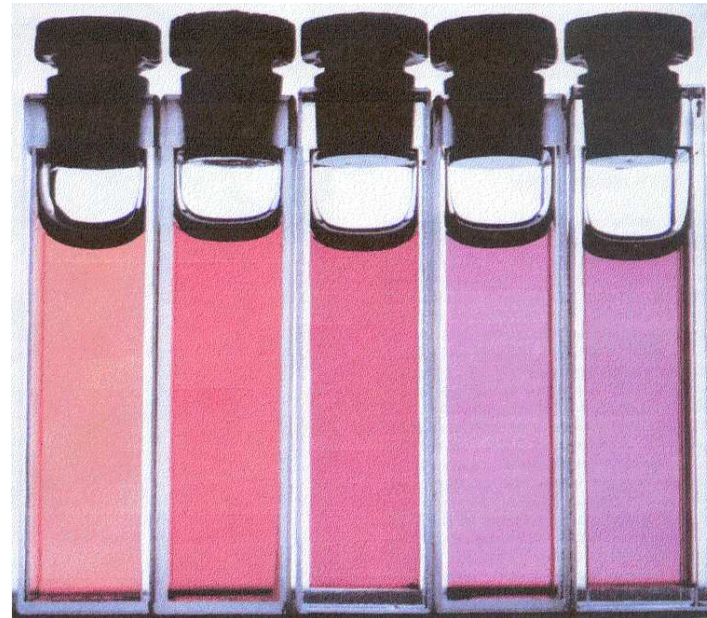
La problématique

Les nanoparticules sont trop petites (taille $\sim 1/1000 \times$ diamètre cheveu)

pour être vues par des moyens optiques (type microscope conventionnel)

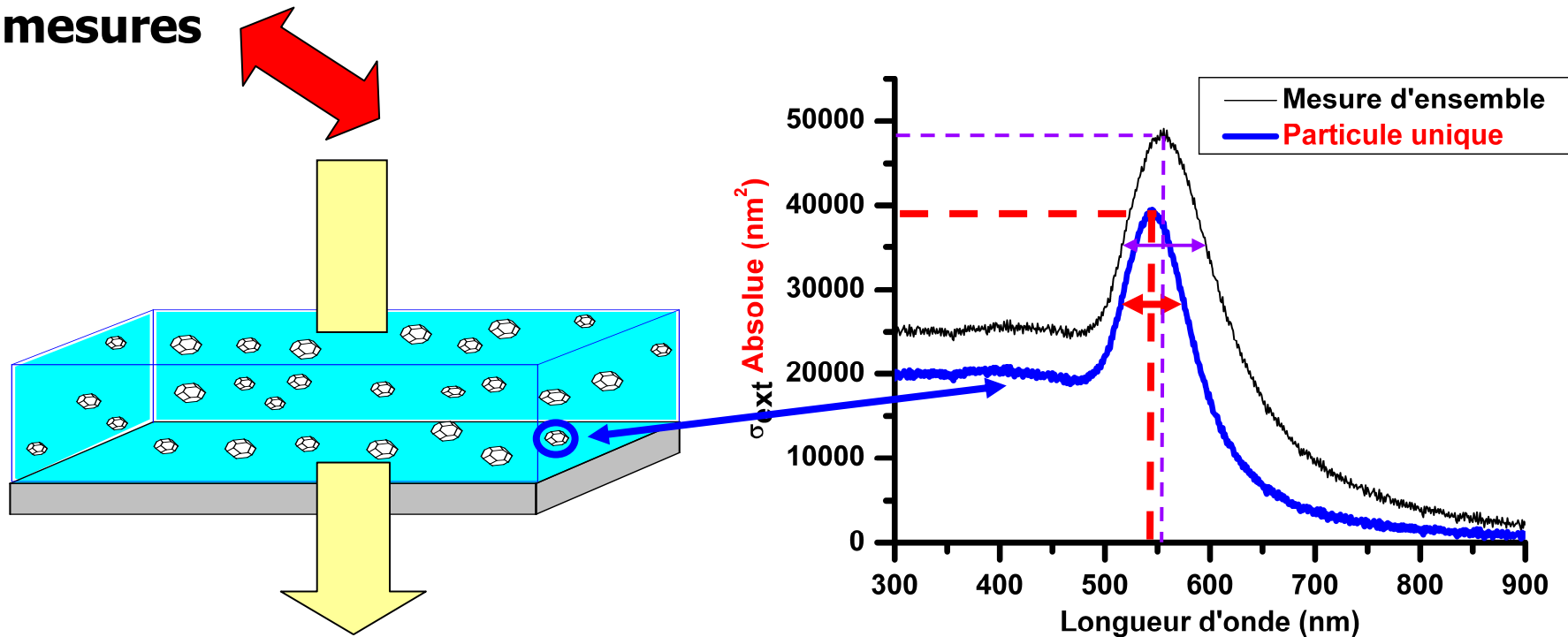
Les propriétés optiques des nanoparticules de métaux nobles dépendent :

- **de leur taille**
- **de leur forme**
- **de leur environnement**



La problématique

Jusqu'à ces dernières années, les études étaient menées sur des ensembles \Leftrightarrow problèmes d'élargissements inhomogènes des mesures



↪ nécessité d'étudier des nanoparticules uniques

Mais leur très petites tailles

↪ besoin d'une technique ultra-sensible



Etat de l'art

- ~~Photoluminescence~~
- Champ proche optique
- Photothermie laser
- Diffusion élastique
- Interférométrie confocale
- Imagerie planaire par plasmon



utilité d'une technique optique originale permettant la mesure directe de la section efficace absolue d'extinction (absorption + diffusion) et l'obtention d'une « image optique » d'une nanoparticule métallique individuelle



Plan

- **Propriétés optiques d'une nanoparticule métallique :**
 - ⇒ **Résonance de Plasmon de Surface**
 - ⇒ **Transitions interbandes**
- **Technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale**
- **Etudes de nanoparticules d'or :**
 - ⇒ **Nanoscopie optique**
 - ⇒ **Corrélation à la Microscopie Electronique à Transmission**
- **Etudes de nanoparticules d'argent :**
 - ⇒ **Effet de taille**
 - ⇒ **Effet du nanoenvironnement**
- **Bilan & Perspectives**

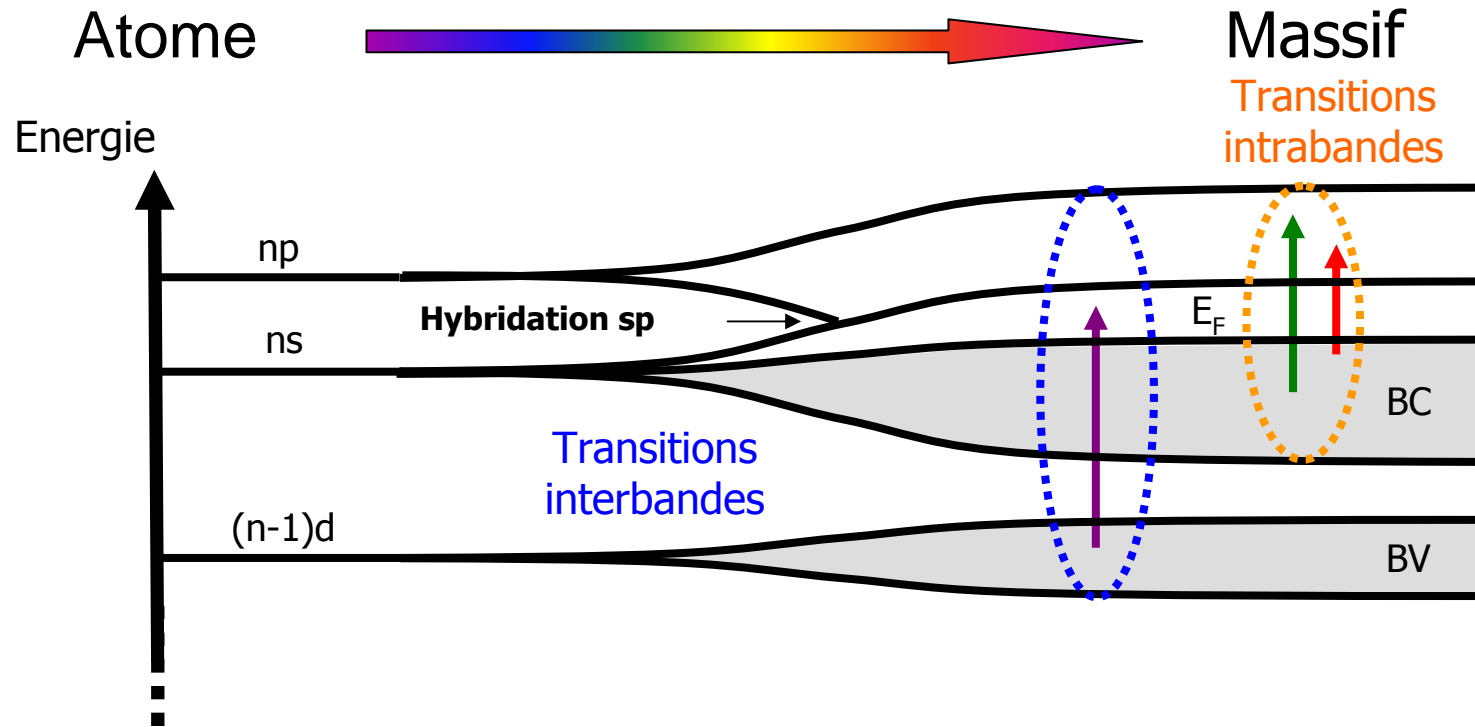


Plan

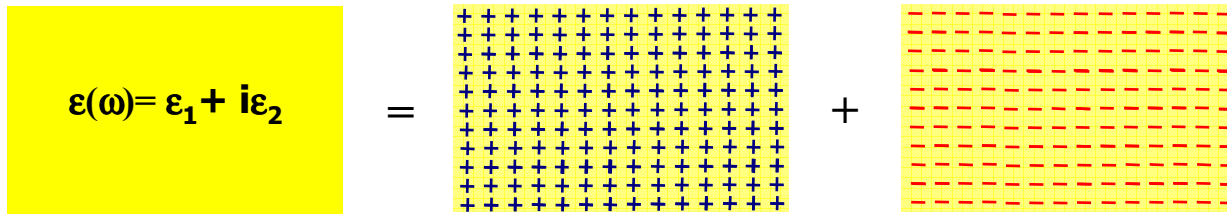
- **Propriétés optiques d'une nanoparticule métallique :**
 - ⇒ **Résonance de Plasmon de Surface**
 - ⇒ **Transitions interbandes**

Structure électronique

■ Métal noble



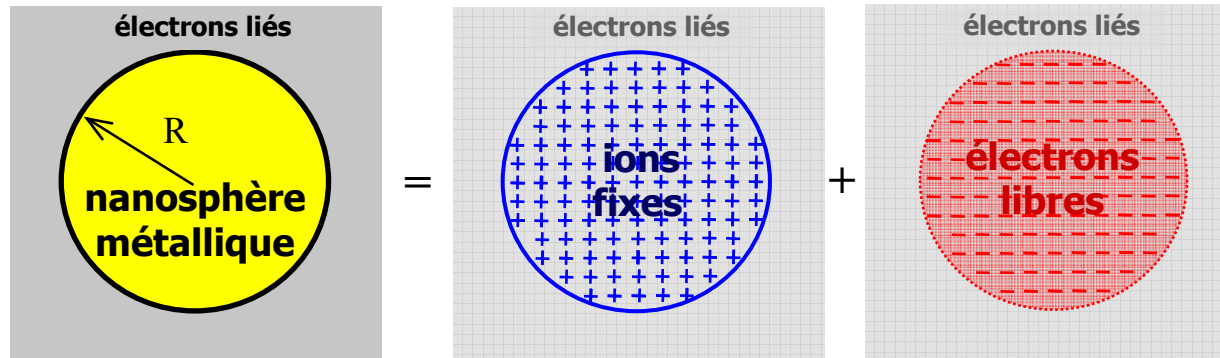
■ Métaux nobles massifs (CFC)



Cristal métallique = carcasse ionique + électrons libres

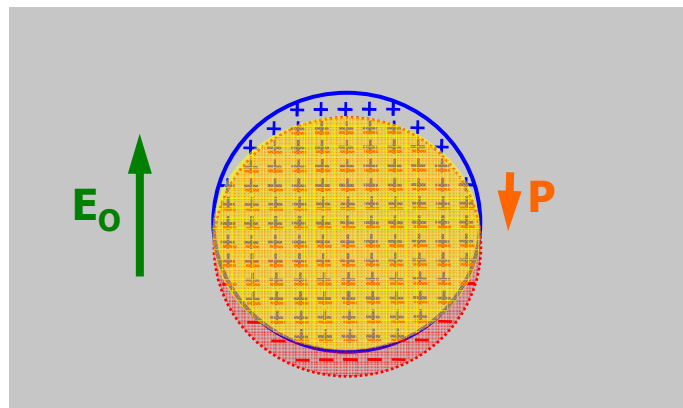
Confinement diélectrique

- Nanosphère métallique



- soumise à un **champ électrique externe** :

↳ Electrons libres sont soumis à une force $\mathbf{F} = -e \mathbf{E}_0$



Approximation quasi-statique

- Nanosphère ($\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) en matrice (ϵ_m) :

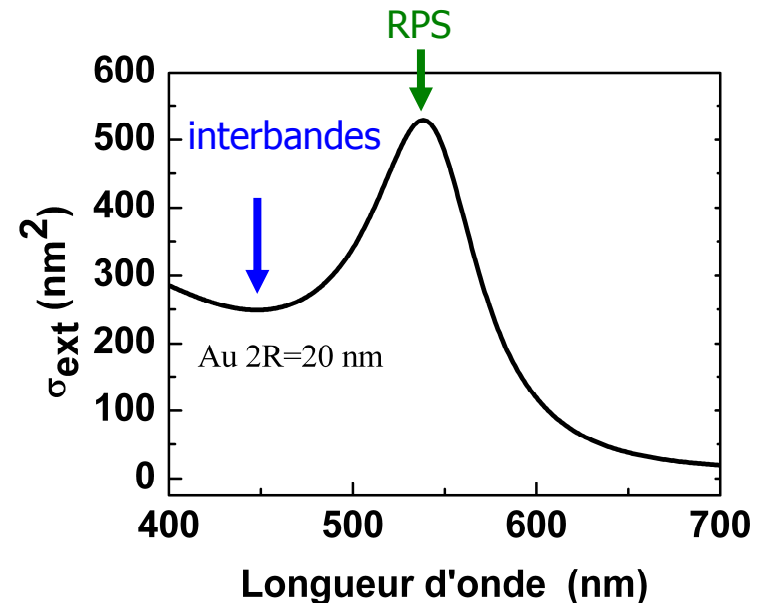
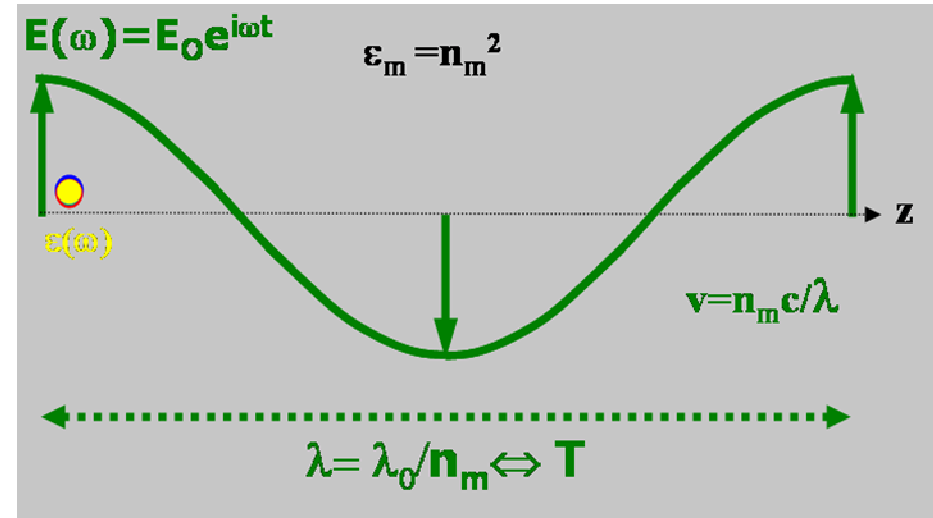
$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}$$

Approximation quasi-statique :
mode dipolaire de la théorie Mie

$$\sigma_{ext} = V \frac{18\pi\epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2(\lambda)}{|\epsilon(\lambda) + 2\epsilon_m|^2} \approx \sigma_{abs}$$

→ Résonance pour $\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m$:

Résonance Plasmon de Surface (RPS)

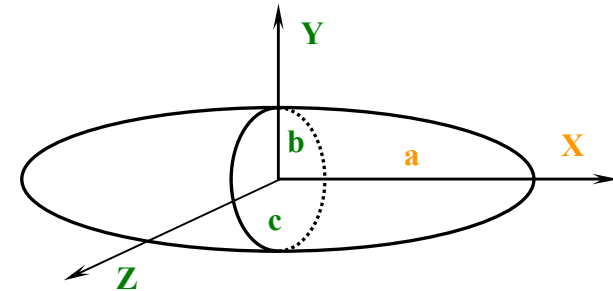


Effet de forme : nanosphéroïde

Nano-sphéroïde : dépendance en polarisation (i) de la

Résonance Plasmon de Surface

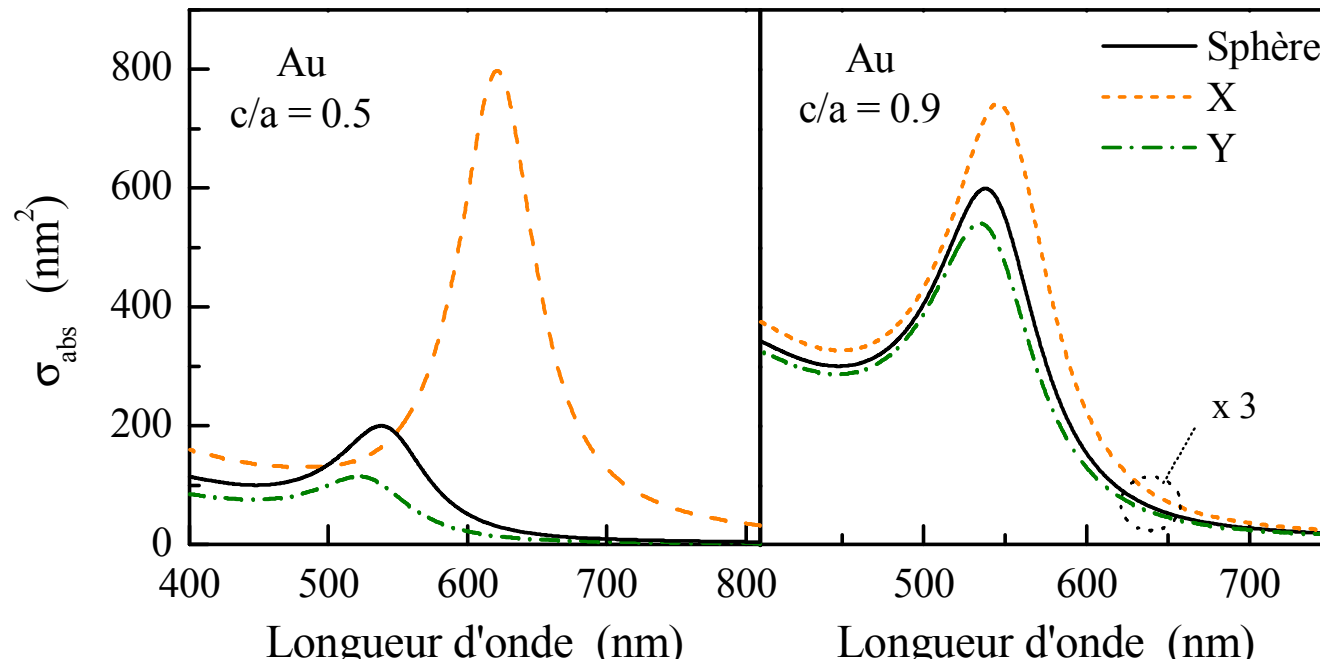
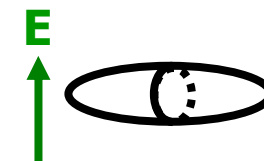
$$\sigma_a^i = \frac{2\pi V \epsilon_m^{3/2}}{\lambda L_i^2} \frac{\epsilon_2}{\left| \epsilon + \frac{1-L_i}{L_i} \epsilon_m \right|^2} \quad \text{où } L_i \text{ fonction de } \eta = c/a$$



Sphéroïde

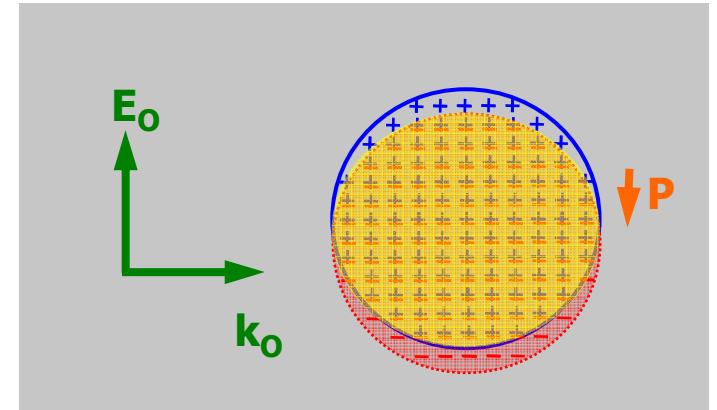
Forme prolate

$$a > b = c$$



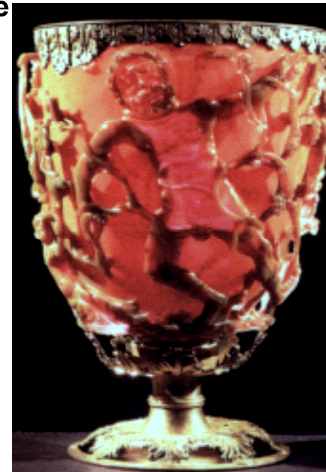
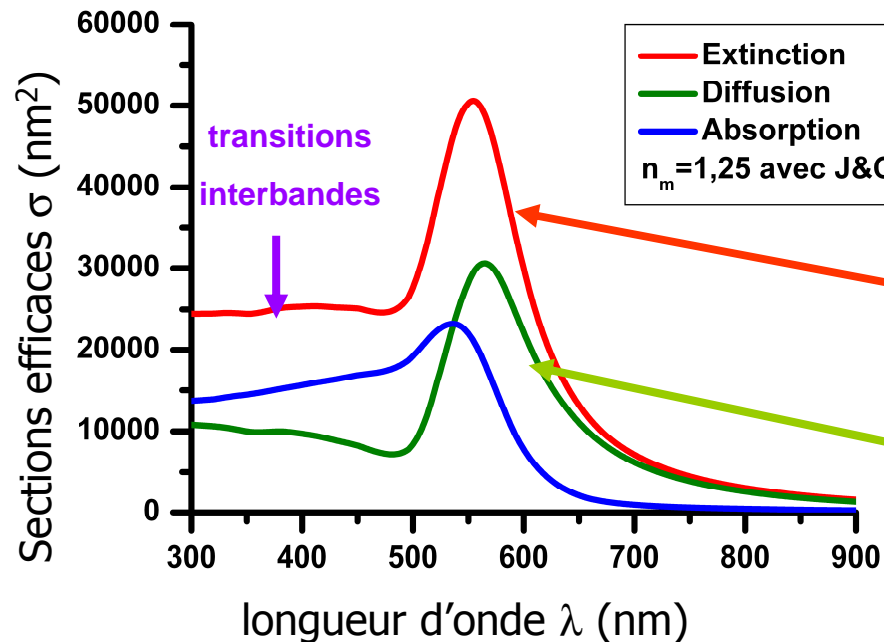
Théorie de Mie (1908)

- sphère métallique dans diélectrique soumise **champ électromagnétique** =
 - morceau de solide massif $\epsilon_{\text{nano}}(\omega) = \epsilon_{\text{solide}}(\omega)$
 - champ électromagnétique modélisé par une onde plane en coordonnées sphériques
 - Réponse optique \Rightarrow Théorie de Mie



Théorie Mie $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{sca}} + \sigma_{\text{abs}}$

calculs de Mie pour une particule d'or (Au) de 100 nm de diamètre



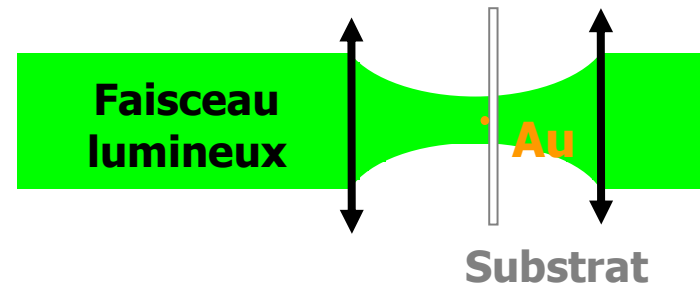


Plan

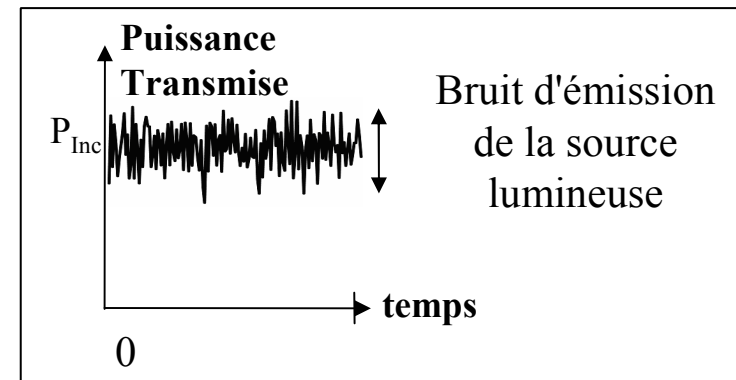
- **Propriétés optiques d'une nanoparticule métallique :**
 - ⇒ **Résonance de Plasmon de Surface**
 - ⇒ **Transitions interbandes**
- **Technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale**

Collaboration LASIM / CPMOH

- Accès large gamme de tailles : mesure de l'extinction = absorption + diffusion, c'est à dire mesure de Transmission (T)
- Faciliter expériences et interprétations => mesures en champ lointain :
 - Faisceau visible focalisé près de la limite de diffraction
 - milieux dilués et optique (< 1 particule/ μm^2)

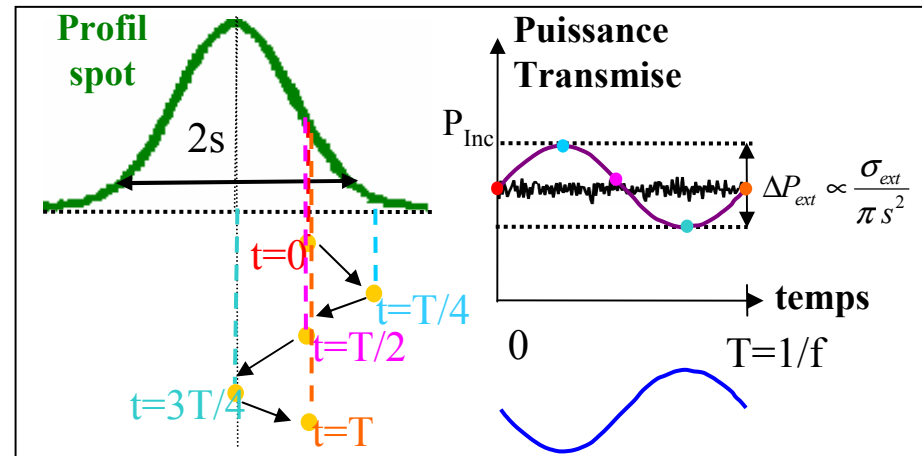
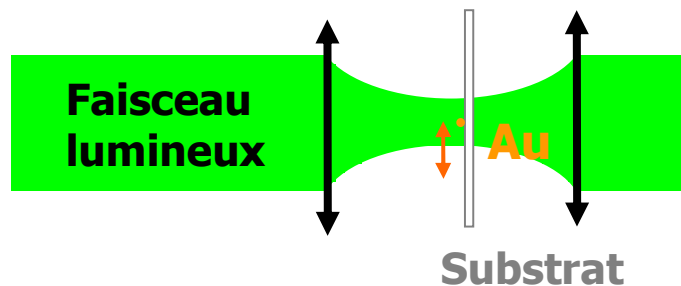


- Changement de Transmission ΔT
→ induit par une nanoparticule :
 $\Delta T/T \sim \sigma_{\text{ext}} / S_{\text{Spot}} \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ (Au, D = 20 - 5 nm)
Problème = Bruit d'émission de la source lumineuse



Technique optique originale en champ lointain

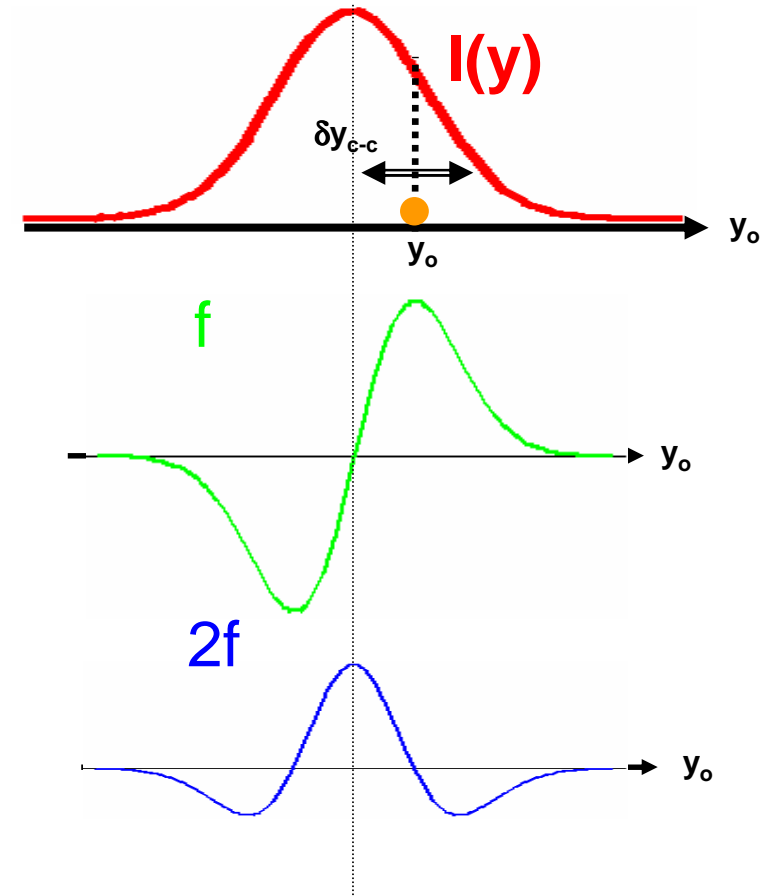
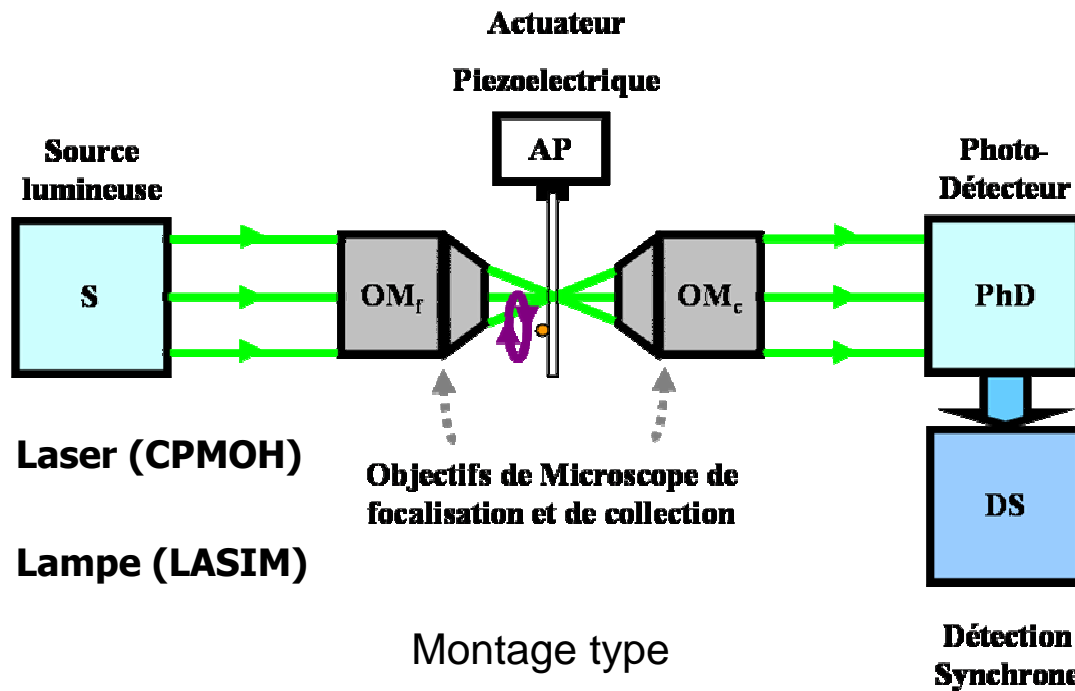
- Pour un bon Rapport Signal sur Bruit soit $RSB > 10$:
 - **Modulation Spatiale** de la particule à travers le faisceau
 - Puis **détection synchrone**



- **Détection et mesure directe de l'extinction par une seule nanoparticule**
- **Technique quantitative : mesure de la section efficace absolue**

Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS)

Préparation des échantillons dilués par *spin-coating*



Détection des nanoparticules

→ Mesure de la section efficace d'extinction absolue

→ Changement de longueur d'onde :

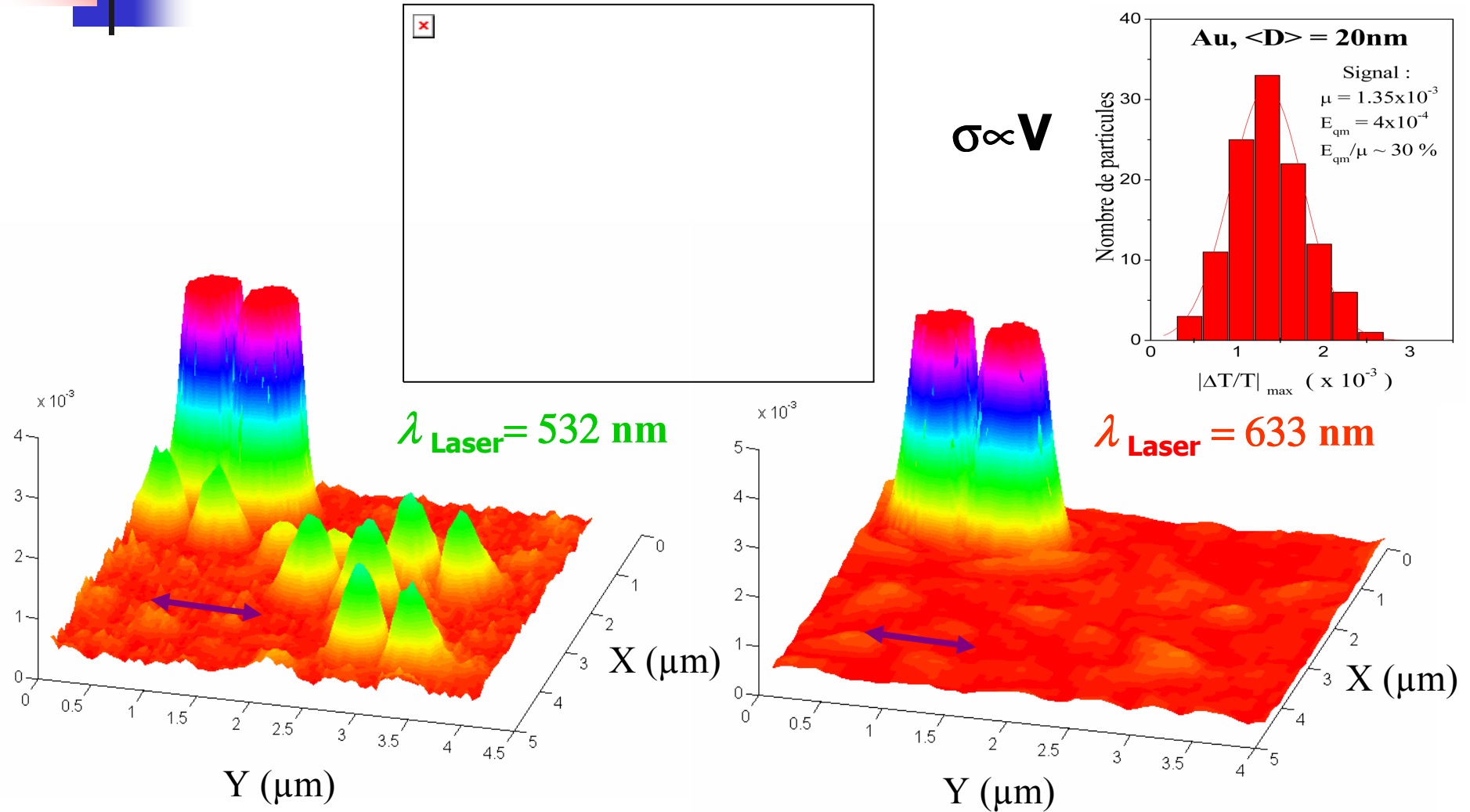
Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS)



Plan

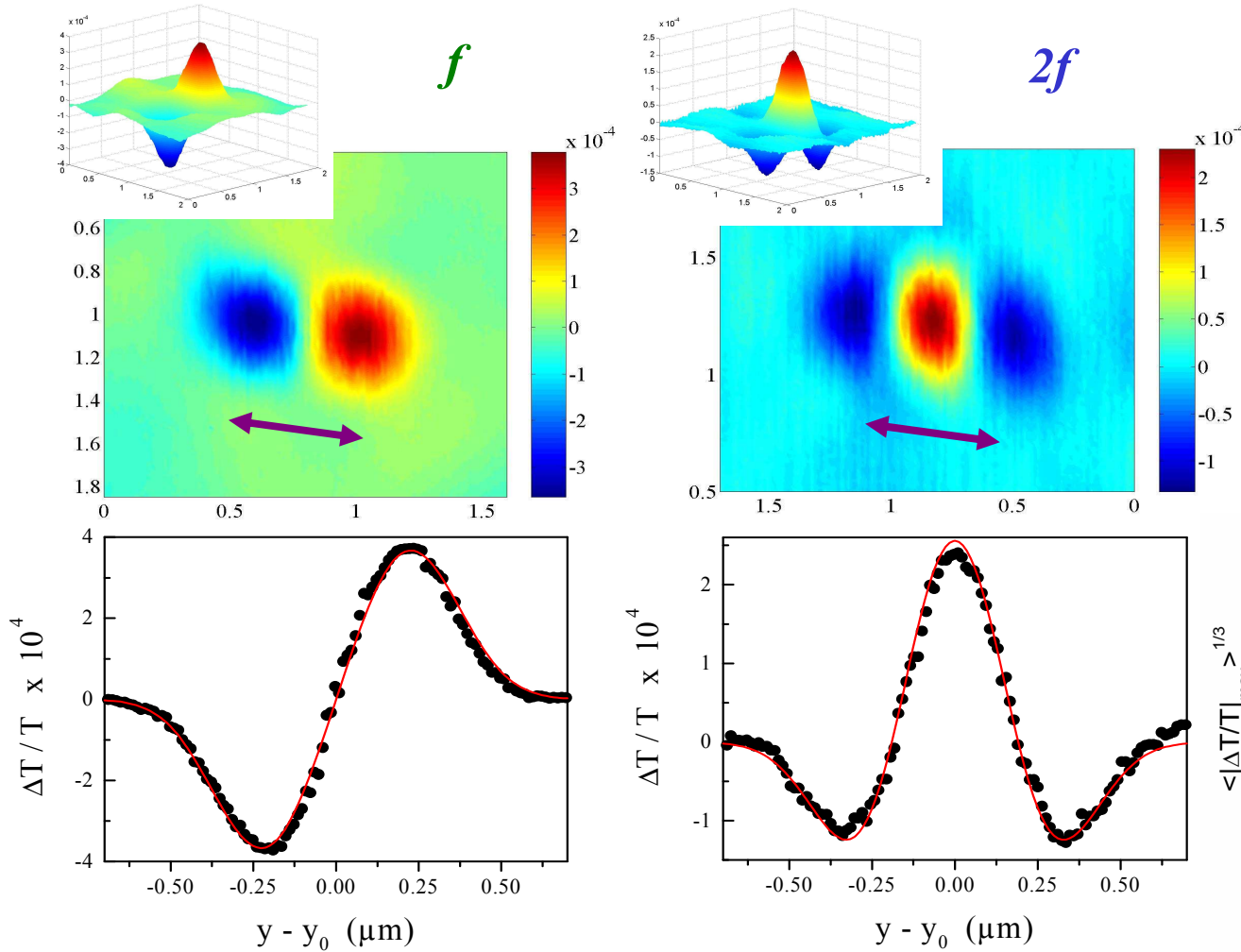
- **Propriétés optiques d'une nanoparticule métallique :**
 - ⇒ Résonance de Plasmon de Surface
 - ⇒ Transitions interbandes
- **Technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale**
- **Etudes de nanoparticules d'or :**
 - ⇒ Nanoscopie optique
 - ⇒ Corrélation à la Microscopie Electronique à Transmission

Détection de nanoparticules uniques (CPMOH)



Cartographies à 532 nm et 633 nm : détection de nanoparticules uniques d'or

Mesure directe et absolue

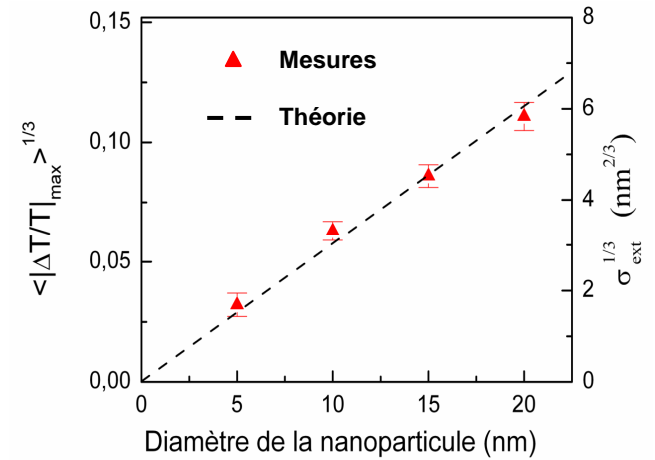
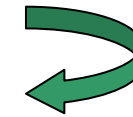


Au, D = 10 nm

$\lambda = 532$ nm

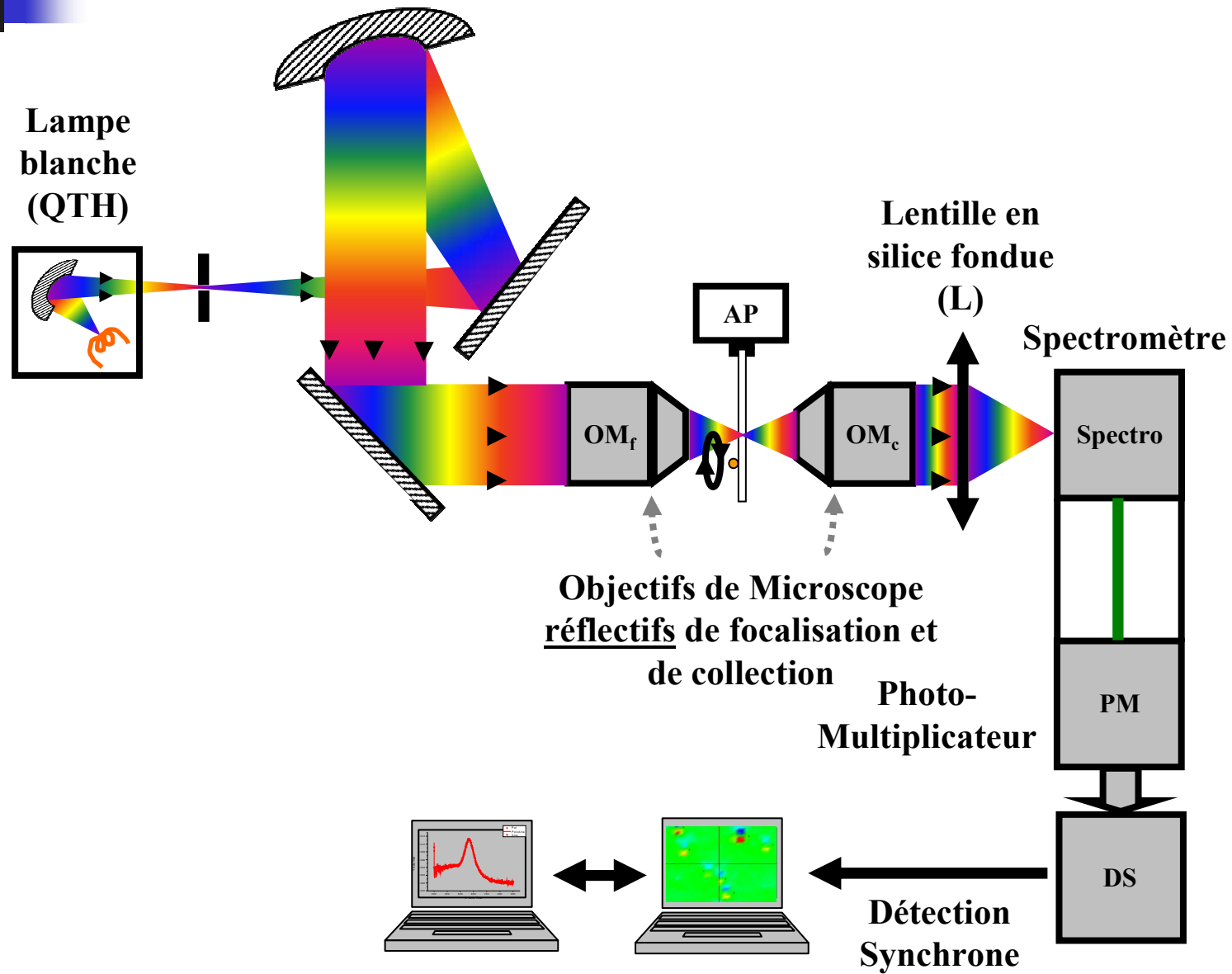
Section efficace
d'absorption

$$\sigma_{\text{ext}} = (53 \pm 2) \text{ nm}^2$$



« Direct measurement of the single-metal-cluster optical absorption »
 Arbouet *et al.*, **Physical Review Letters** 93 (12) p 127401 (2004)

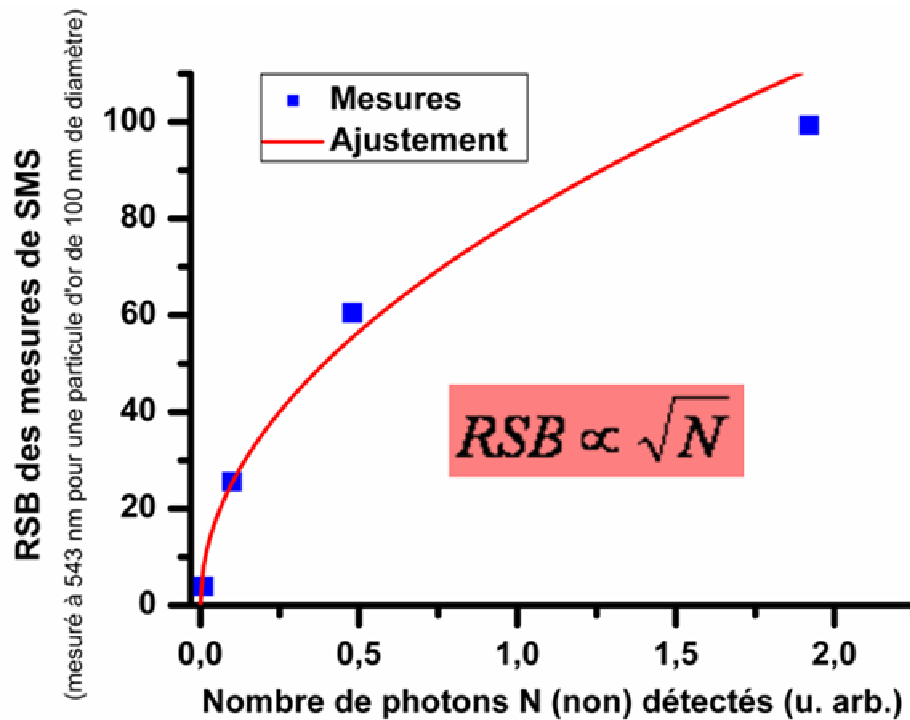
Montage SMS NUV - visible – NIR (LASIM)



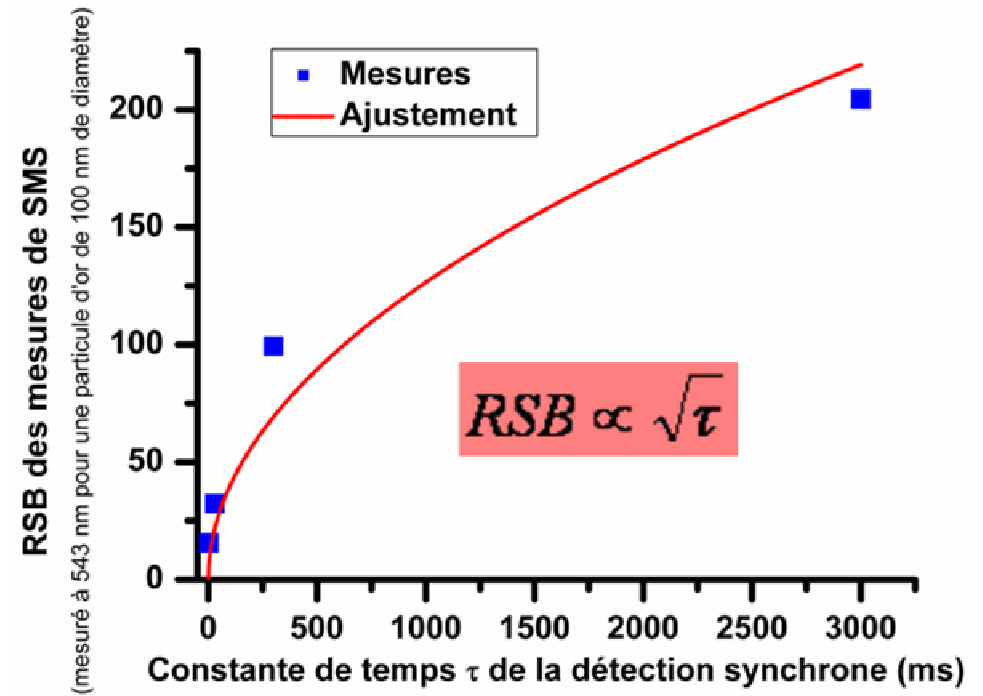
Stabilisations et Rapport Signal sur Bruit

- Stabilisation mécanique
- Stabilisation thermique

Stabilité du signal de SMS de l'ordre du % sur 48 heures



Limité par le bruit de photon



Possibilité d'augmenter le RSB

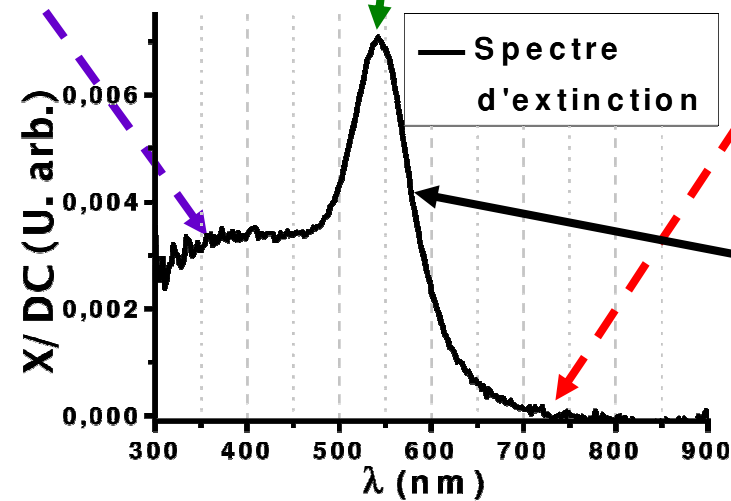
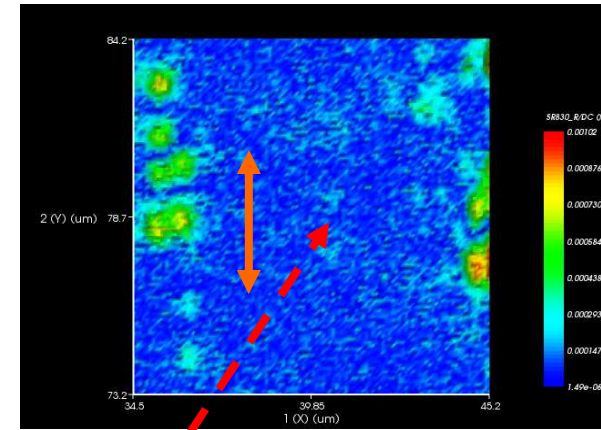
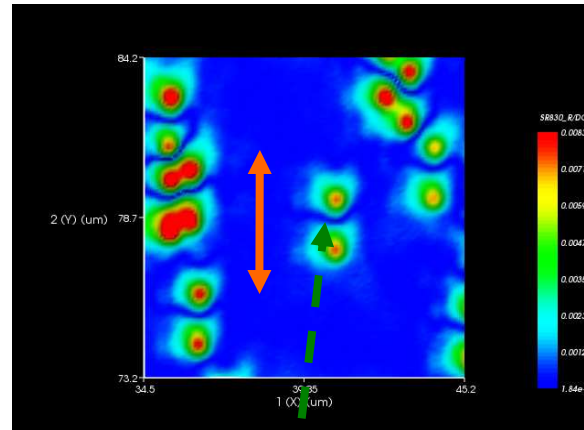
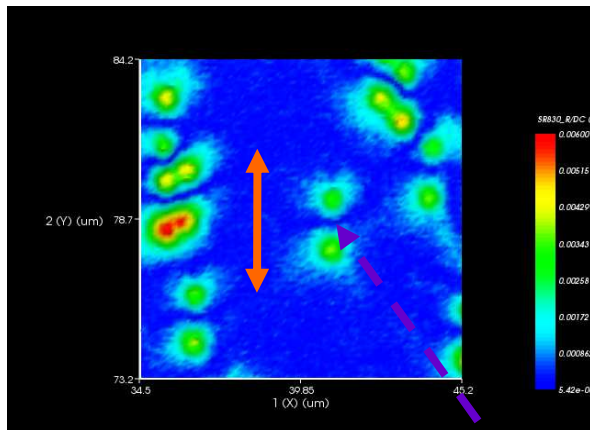
Spectroscopie d'une particule d'or (100 nm)

Cartographies (1 particule est entre 2 pics de signal) à

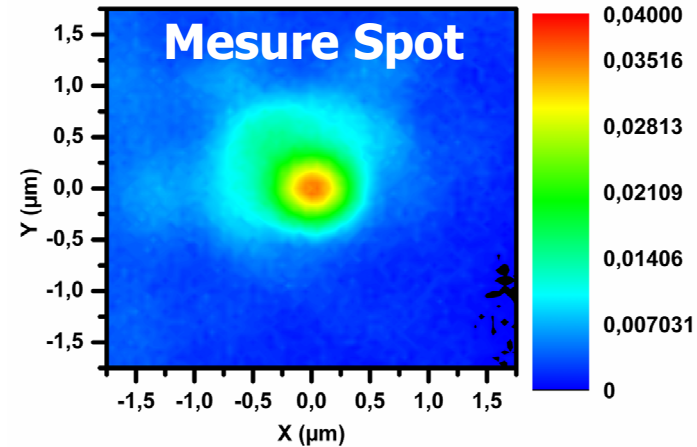
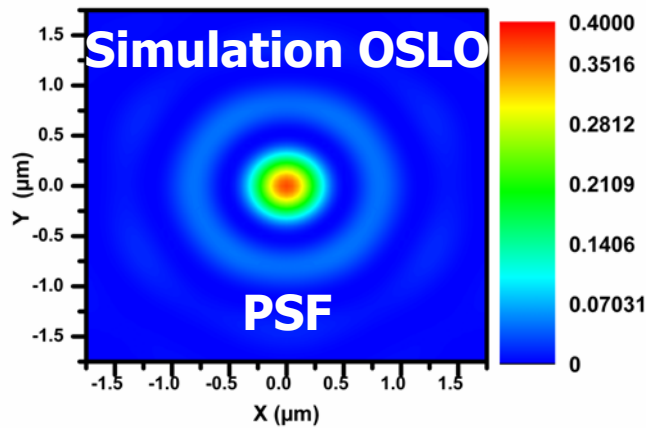
$\lambda = 340 \text{ nm}$ (interbandes)

$\lambda = 540 \text{ nm}$ (plasmon de surface)

$\lambda = 740 \text{ nm}$

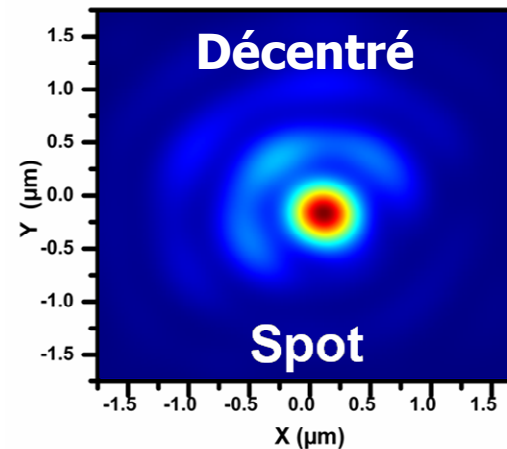
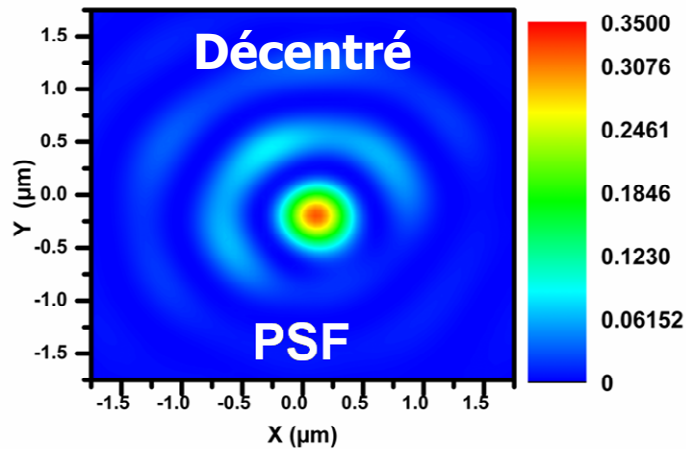


Spot lumineux et calibration



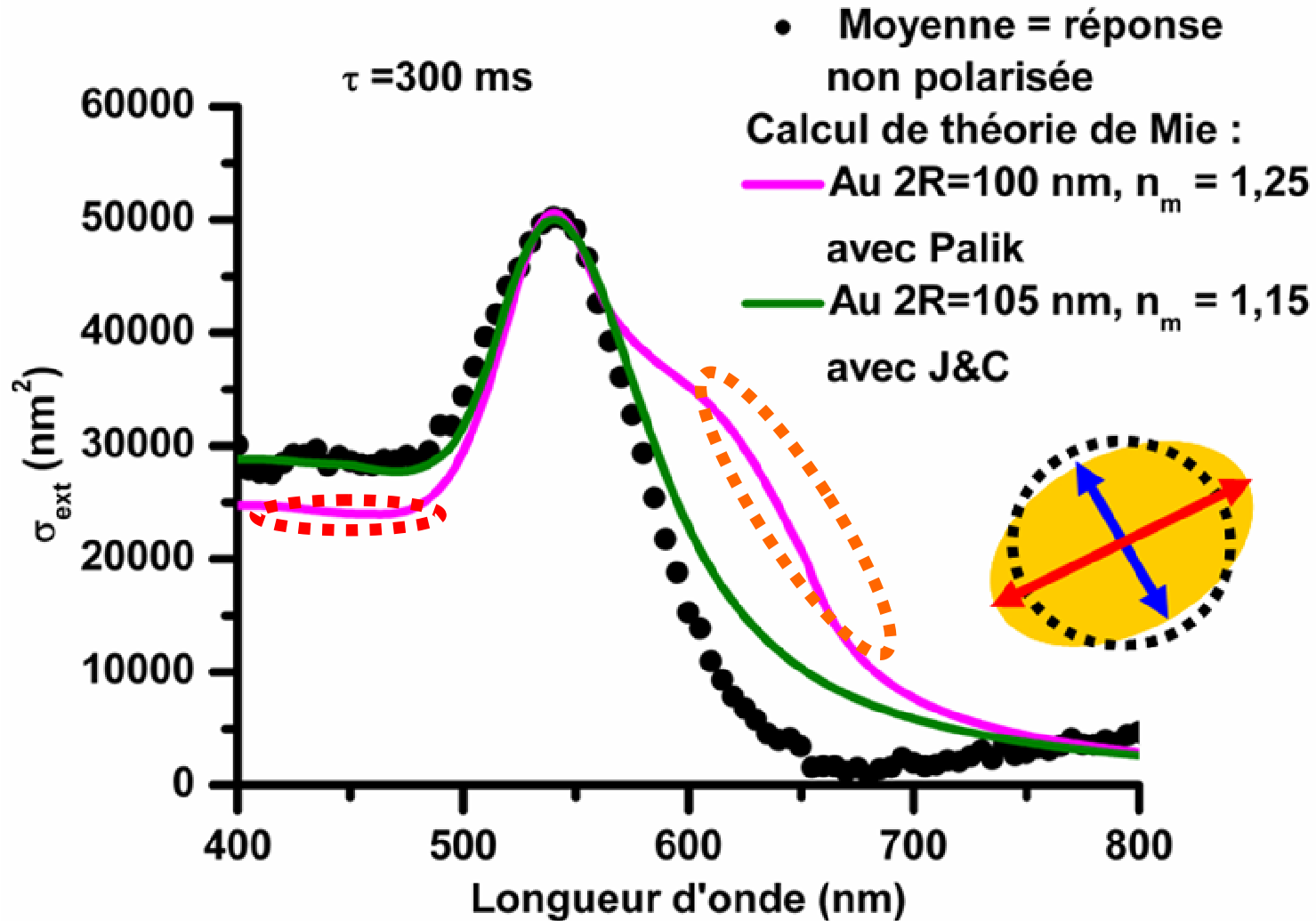
➔ **Problème de spot !???**

= décentrement miroir central objectif de microscope réflectif !!!



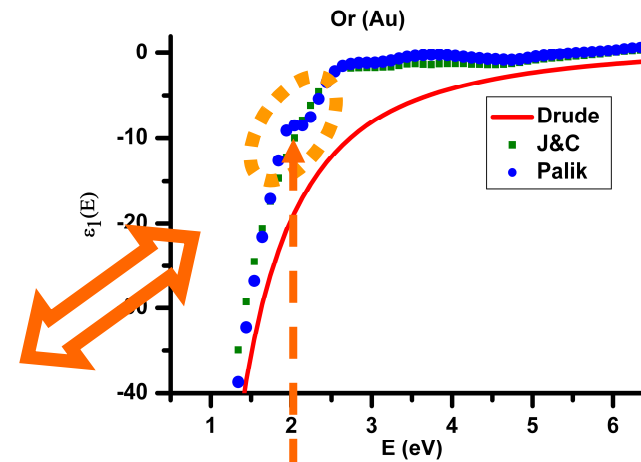
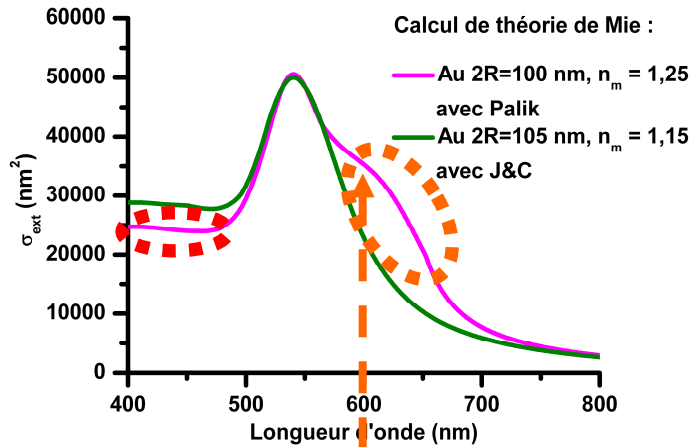
Calibration pour obtenir les valeurs absolues des spectres d'extinction

Orientation et diamètre moyen

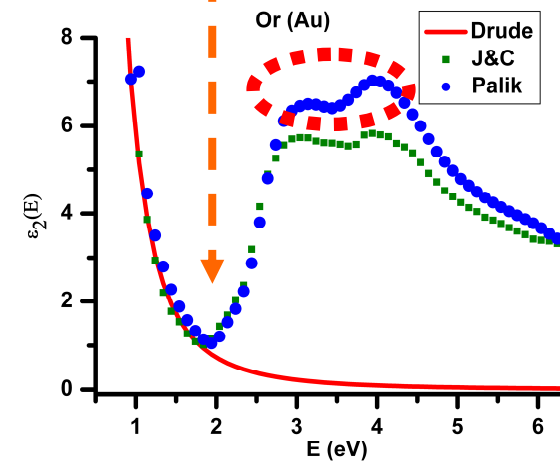
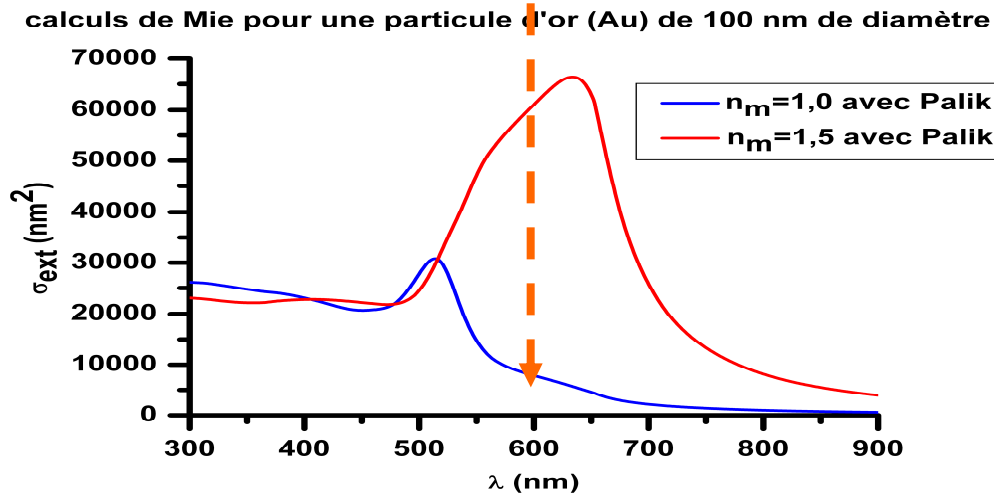


➡ Problèmes avec Palik, mais J&C Ok...

Validité des fonctions diélectriques tabulées

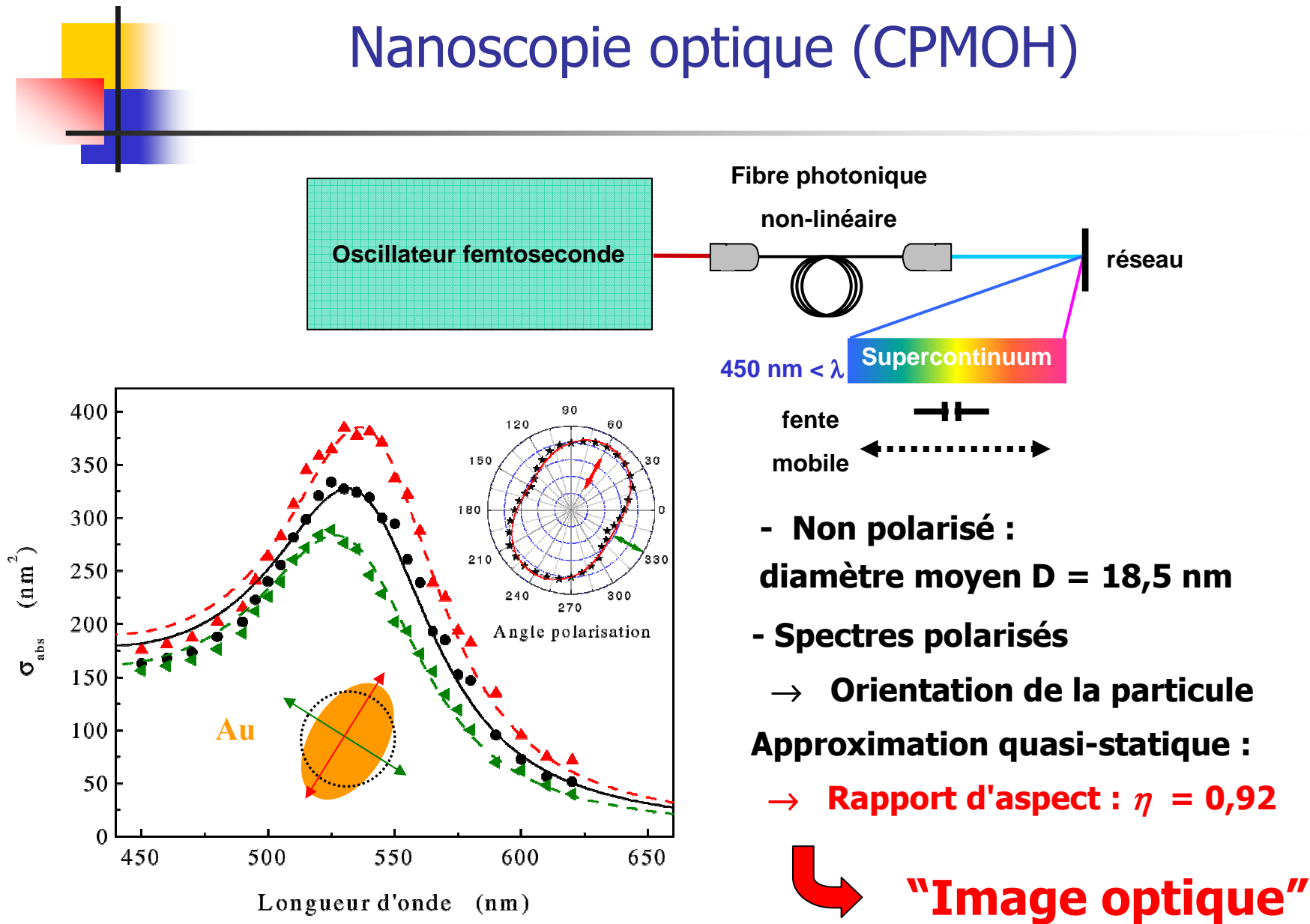


Problèmes avec Palik, mais J&C Ok...




 article en préparation, P. Billaud *et al.*

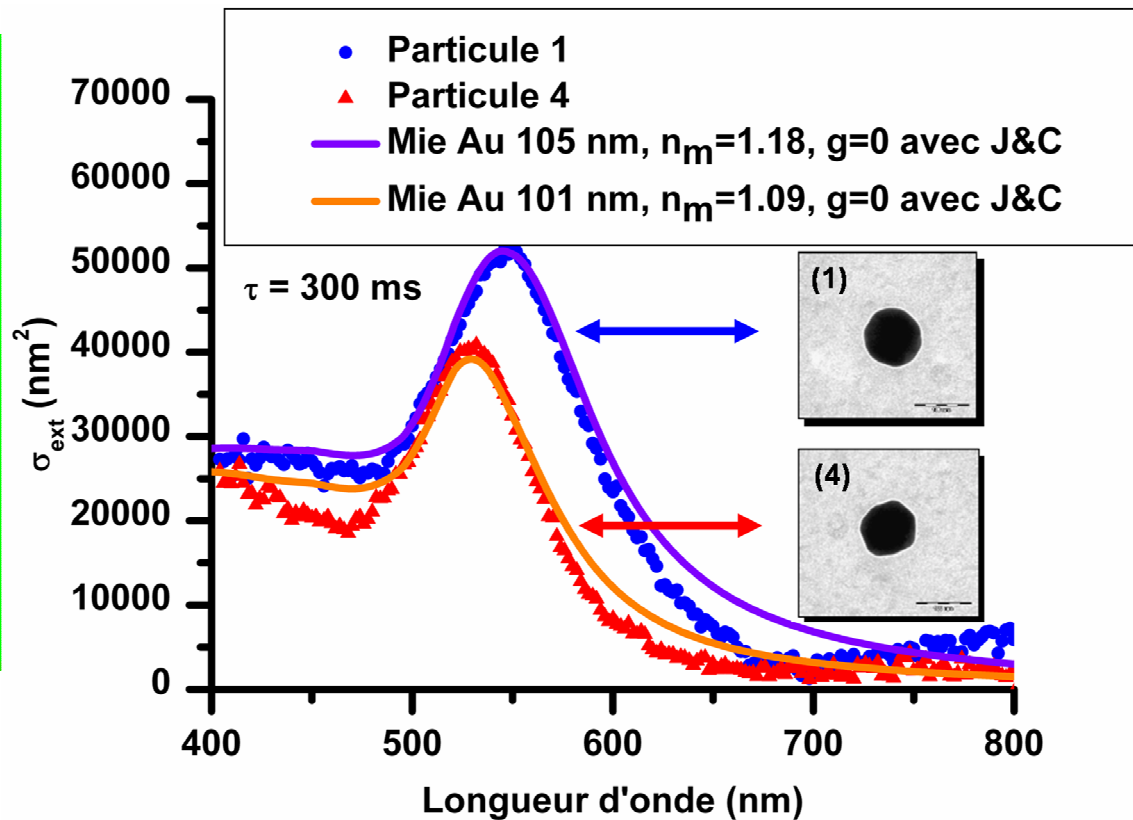
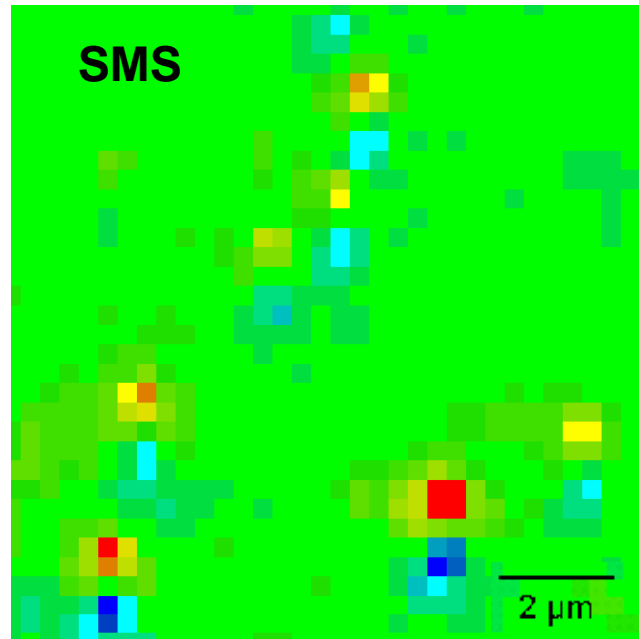
Nanoscopie optique (CPMOH)



Muskens *et al.*, *Applied Physics Letters* **88** (6) p 063109 (2006)

⇒ Ok pour les petites particules uniques...

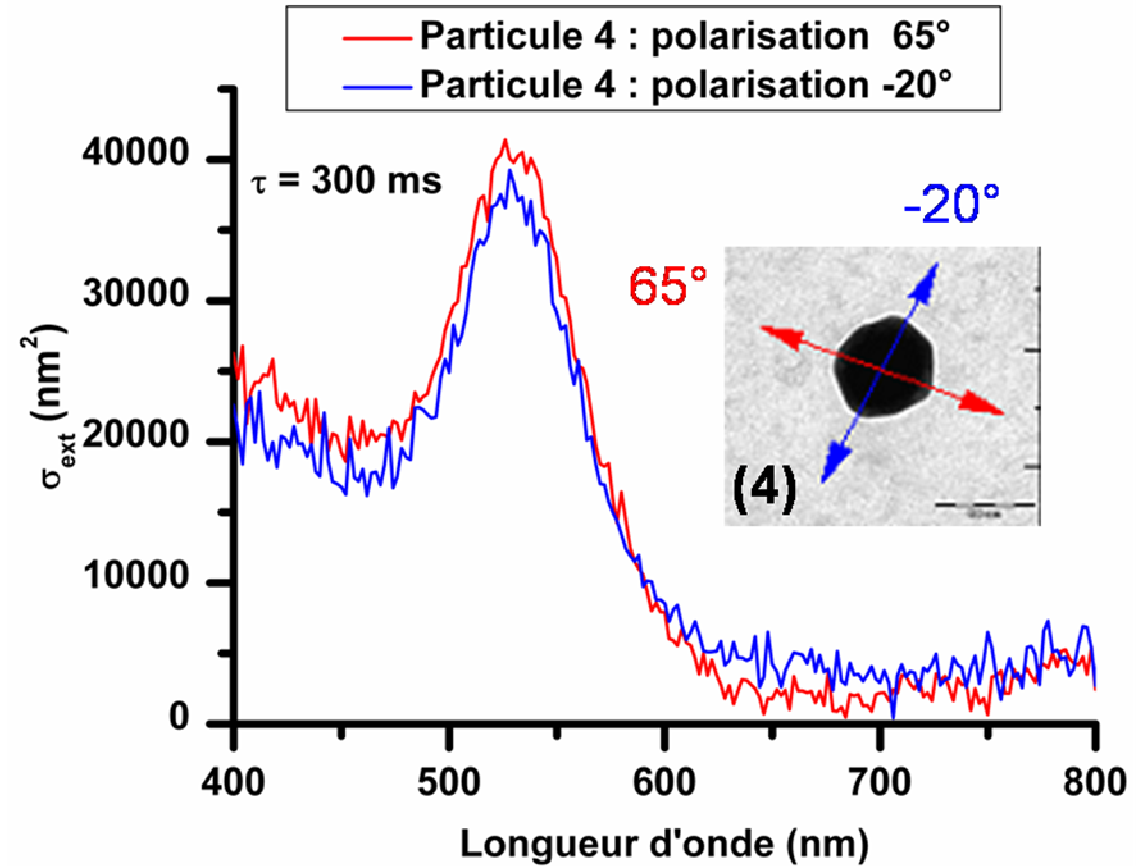
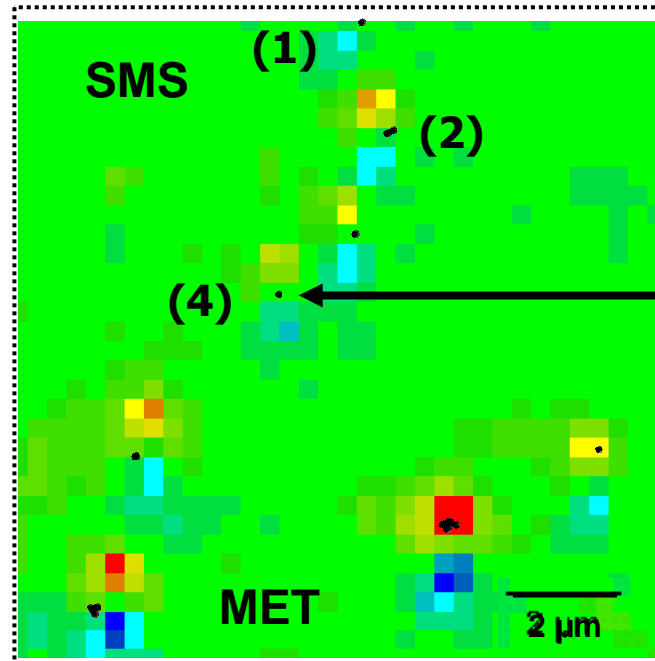
Corrélation avec la Microscopie Electronique à Transmission (LASIM)



Ok pour les diamètres moyens des nanoparticules uniques

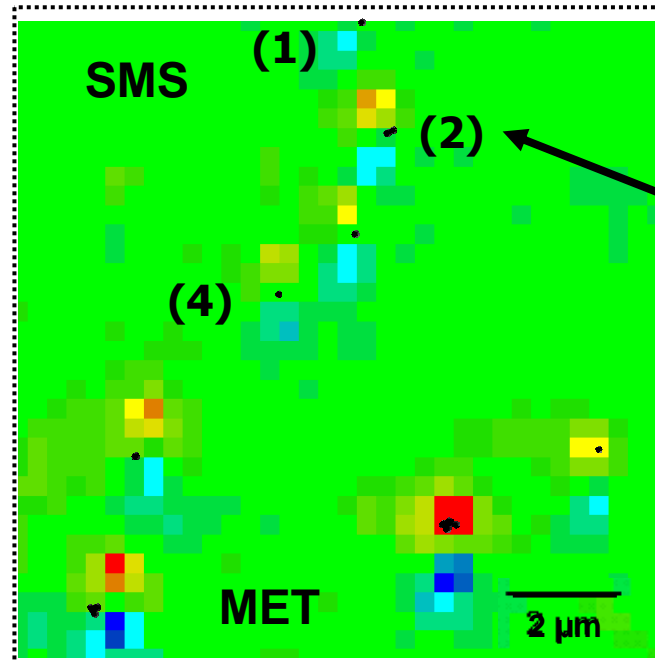
et pour leur orientation ?

Orientation et sensibilité

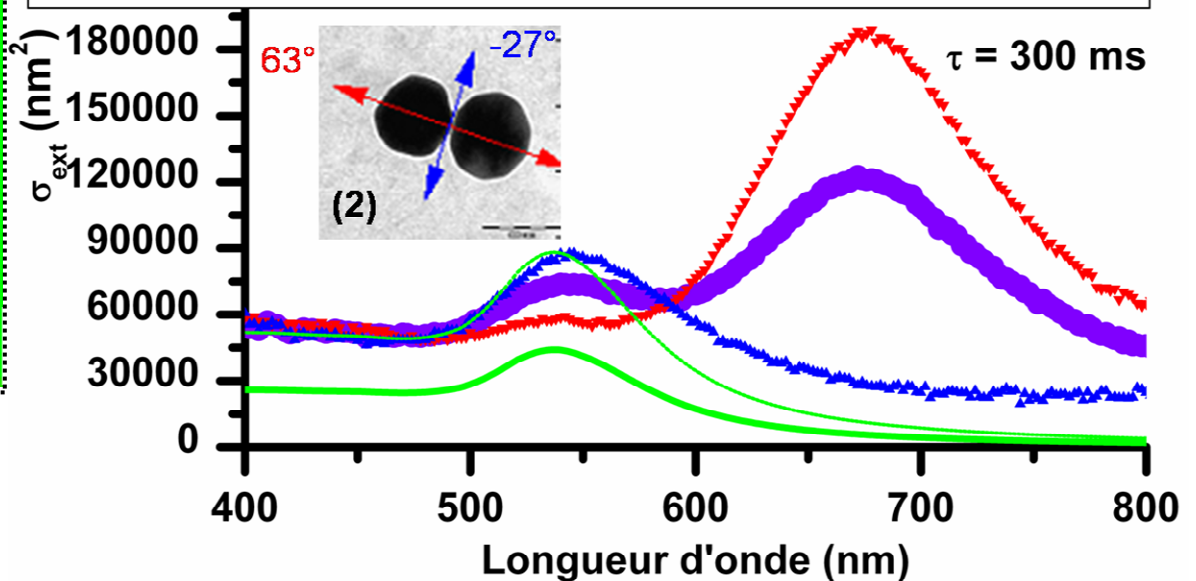


Ok pour les nanoparticules uniques
Mais lorsqu'elles forment des amas ?
étude des interactions

Interactions entre nanoparticules



- Structure 2 : réponse non polarisée
- ▼ Structure 2 : polarisation -27°
- ▲ Structure 2 : polarisation 63°
- Mie Au 100 nm, $n_m=1.15$, $g=0$ avec J&C
- ⋯ 2 x (Mie Au 100 nm, $n_m=1.15$, $g=0$ avec J&C)



Ok pour l'étude des interactions entre nanoparticules

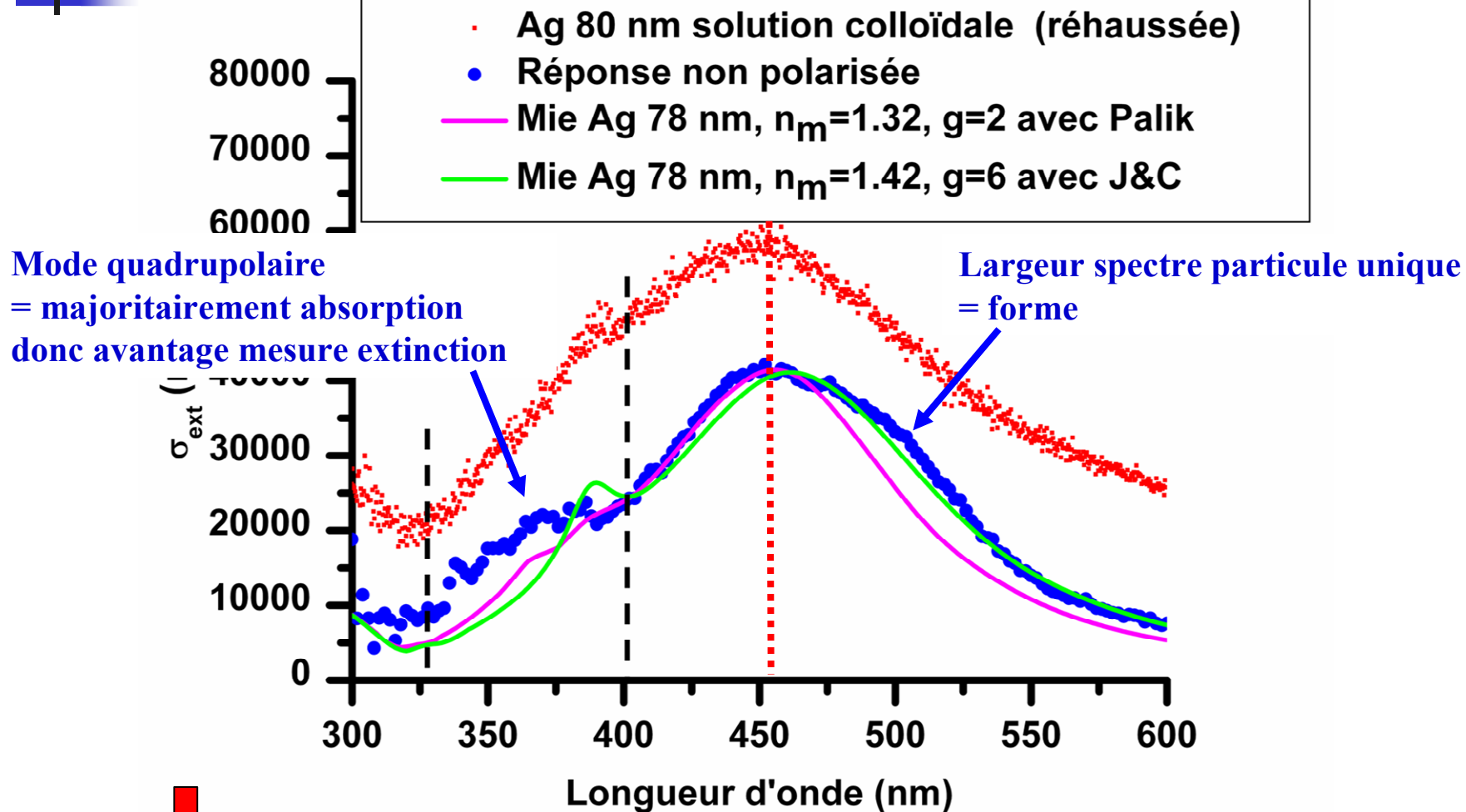
article en préparation, J-R. Huntzinger *et al.*



Plan

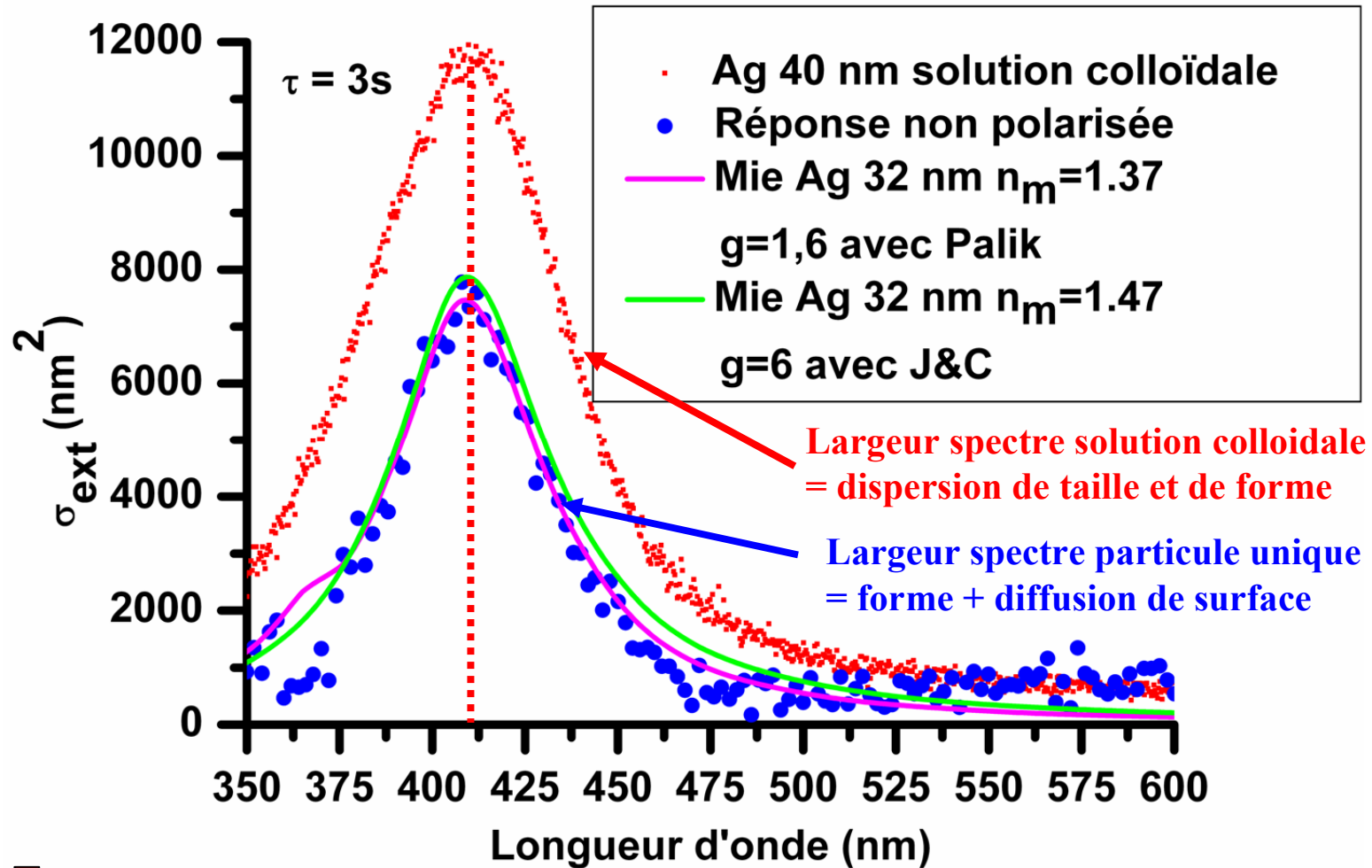
- **Propriétés optiques d'une nanoparticule métallique :**
 - ⇒ **Résonance de Plasmon de Surface**
 - ⇒ **Transitions interbandes**
- **Technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale**
- **Etudes de nanoparticules d'or :**
 - ⇒ **Nanoscopie optique**
 - ⇒ **Corrélation à la Microscopie Electronique à Transmission**
- **Etudes de nanoparticules d'argent :**
 - ⇒ **Effet de taille**
 - ⇒ **Effet du nanoenvironnement**

Particules d'argent sur substrat (LASIM)



Spectre multipolaire = sensible fonctions dielectriques
⇒ mesures en polarisation : analyse comparative valeurs experimentales

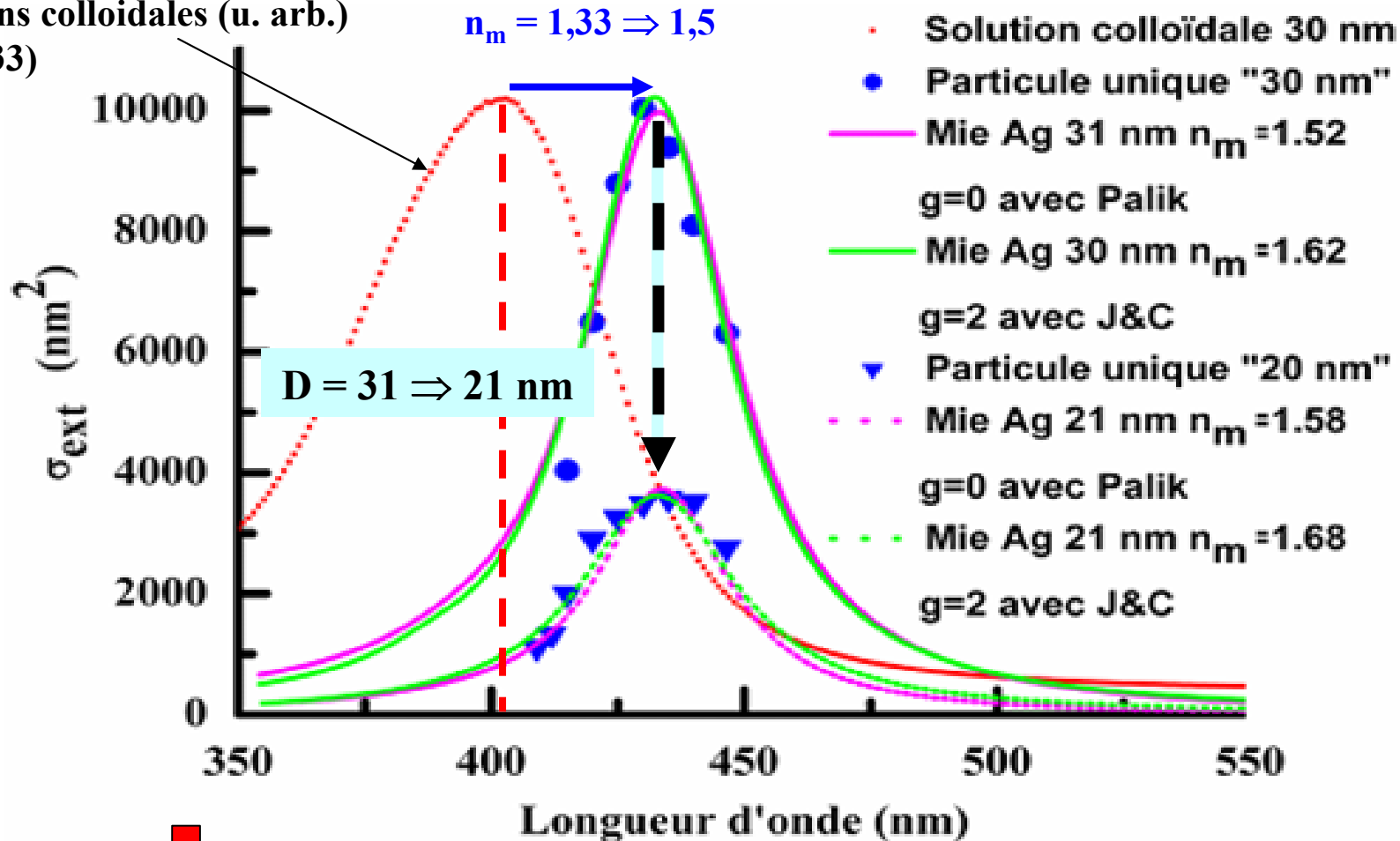
Passage au régime dipolaire aux petites tailles



Disparition des effets multipolaires \Rightarrow Mode dipolaire : $\lambda_{\text{RPS}} = \text{constante}$

Particules en matrice transparente (CPMOH)

Solutions colloïdales (u. arb.)
($n_m=1,33$)

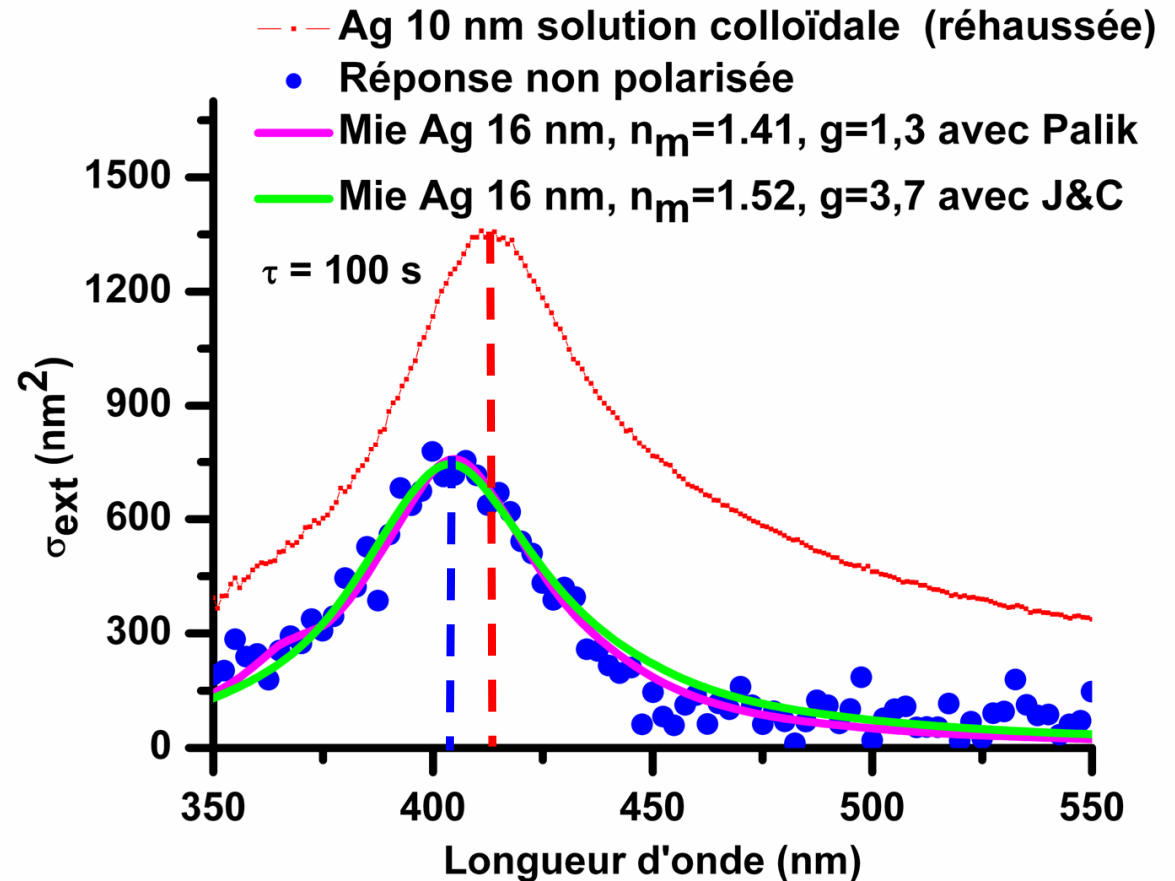
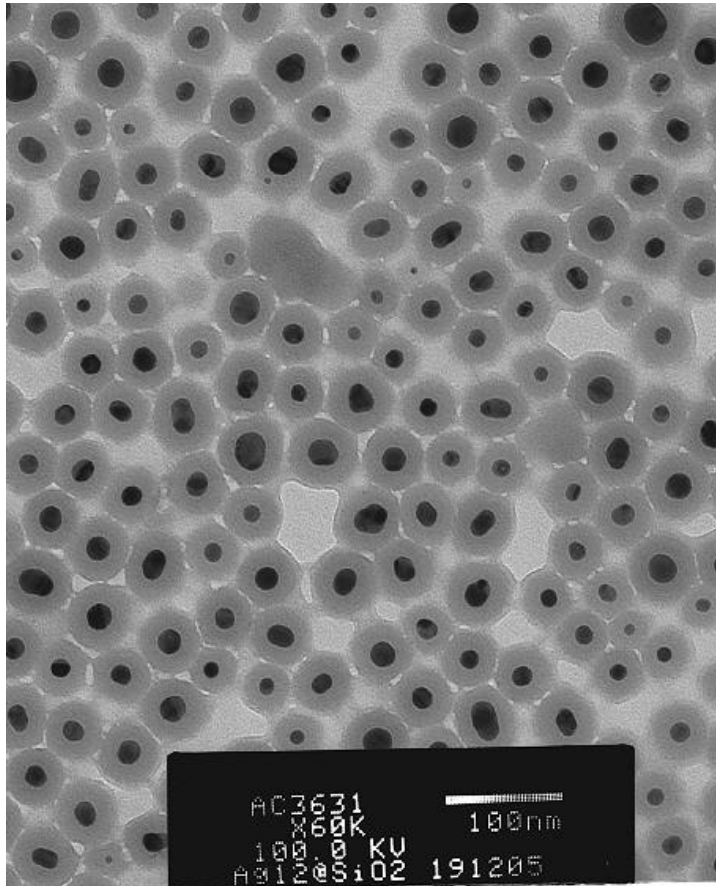


P. Billaud et al., à paraître dans European Physical Journal D



Effet de l'environnement ! Local ?

Particules entourées d'une couche de silice (Université Vigo, CPMOH, LASIM)



étude de particules uniques de 53 nm, 43 nm et 16 nm :
Effet de l'environnement = effet du NANOenvironnement !

article en préparation, N. Del Fatti *et al.*



Plan

- **Propriétés optiques d'une nanoparticule métallique :**
 - ⇒ Résonance de Plasmon de Surface
 - ⇒ Transitions interbandes
- **Technique de Spectroscopie à Modulation Spatiale**
- **Etudes de nanoparticules d'or :**
 - ⇒ Nanoscopie optique
 - ⇒ Corrélation à la Microscopie Electronique à Transmission
- **Etudes de nanoparticules d'argent :**
 - ⇒ Effet de taille
 - ⇒ Effet du nanoenvironnement
- **Bilan & Perspectives**



Bilan

Collaboration LASIM / CPMOH

- **Technique optique originale en champ lointain**
 - ⇒ **Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS)**
 - ⇒ **Détection et Spectroscopie absolue d'une nanoparticule unique**
- **Etudes de nanoparticules d'or :**
 - ⇒ **Nanoscopie optique**
 - ⇒ **SMS + MET => étude des interactions entre particules**
- **Etudes de nanoparticules d'argent :**
 - ⇒ **Effet de taille sur la Résonance de Plasmon de Surface (RPS)**
 - ⇒ **Effet du nanoenvironnement sur la RPS (+ Université Vigo)**

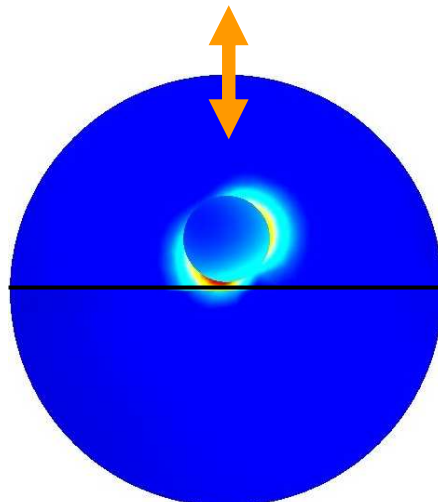


Perspectives : nombreuses (Collaborations LASIM)

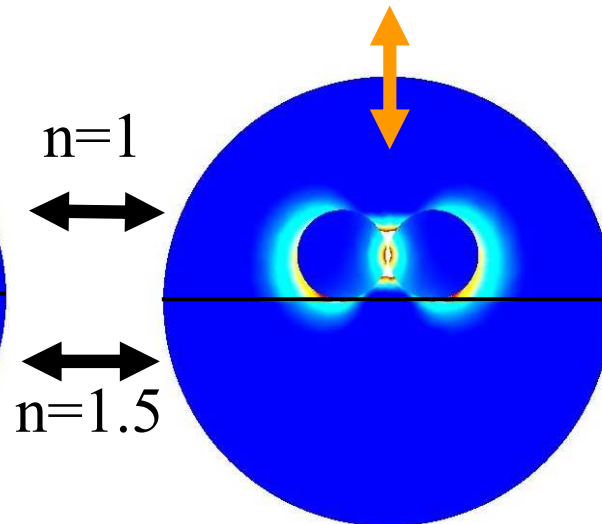
- **Modélisations**
- **Techniques**
- **Etudes de nanoparticules uniques ou en amas**
- **Effets quantiques de taille**

Perspectives : Calculs numériques (G. Bachelier, J. Lermé...)

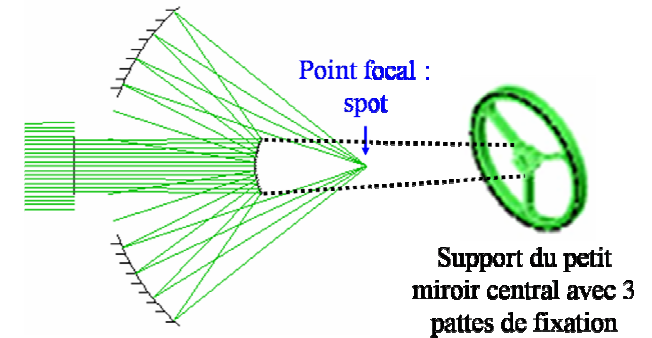
Nanoparticule d'or (Au)
de 100 nm de diamètre



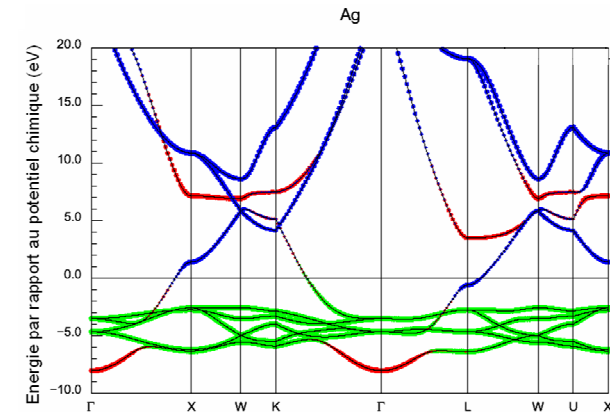
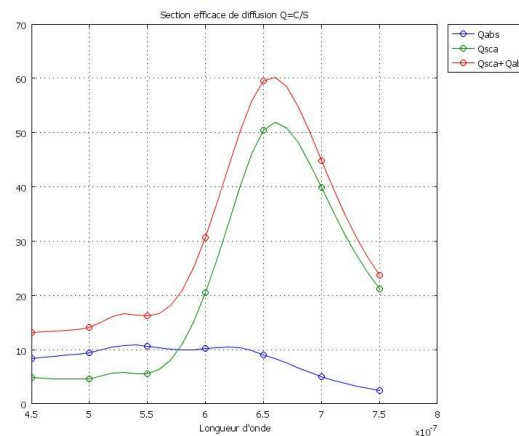
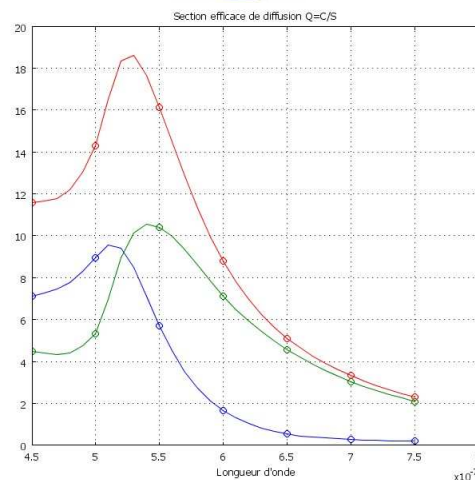
Dimère de nanoparticules d'or (Au)
de 100 nm de diamètre => Interactions



Objectif de microscope à miroirs type
Schwarzchild en configuration de réduction
de l'obturation centrale



Calculs hors approximations dipolaire :
distribution exacte du champ électrique
vectoriel



Calculs des fonctions
diélectriques (C. Loison) ?

Perspectives : Evolutions techniques

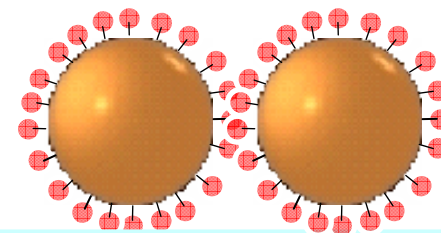
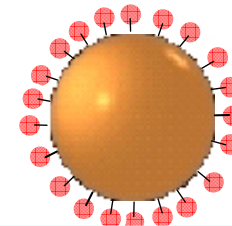
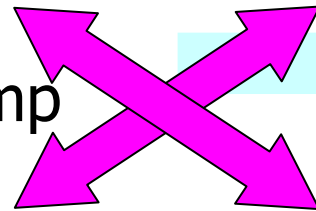
- supercontinuum NUV-visible-NIR
- extension pour les mesures sur les assemblées de nanostructures triées en taille

- microscopies sondes locales

AFM : mesure de la hauteur

Simulations donneront champ
lointain et champ proche

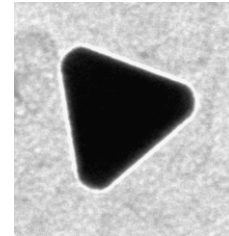
SNOM : mesure du champ proche



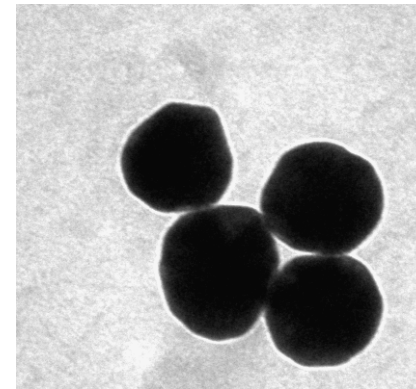
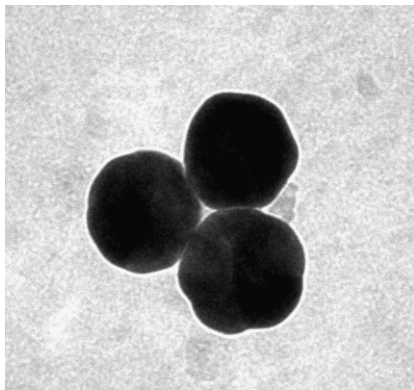


Perspectives : Nanoparticules uniques ou en amas

- taille (Or), corrélation SMS/MET et dimère (Argent)
- formes (Or, Argent) : triangle,...



- interactions (Or, Argent) : trimère, quadrimère,...

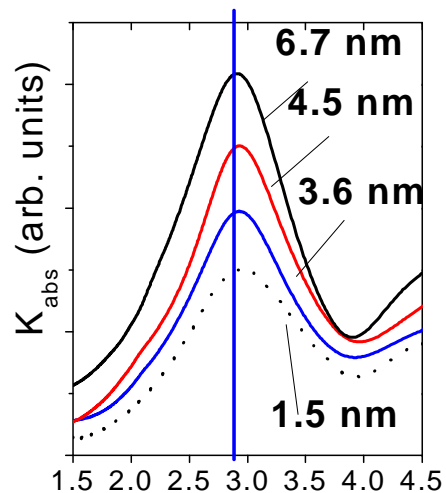


- taille, formes, interactions (Cuivre)

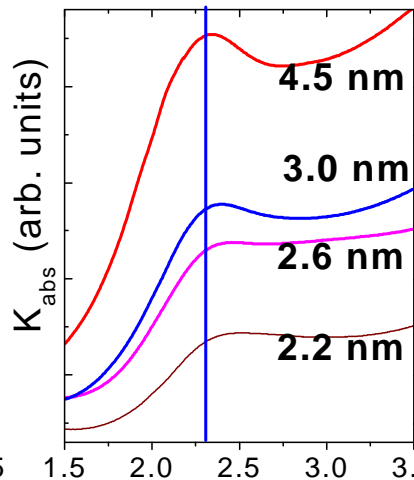
Perspectives : Effets quantiques de taille

Experience

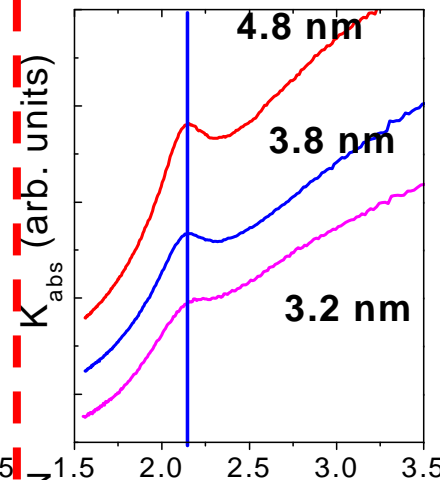
Ag



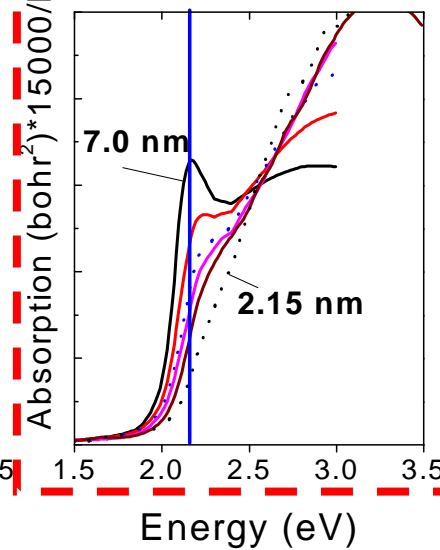
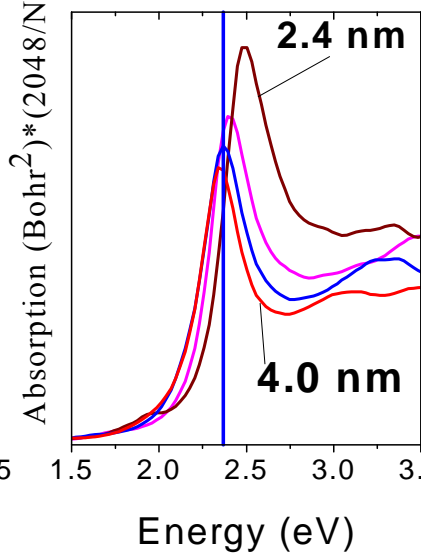
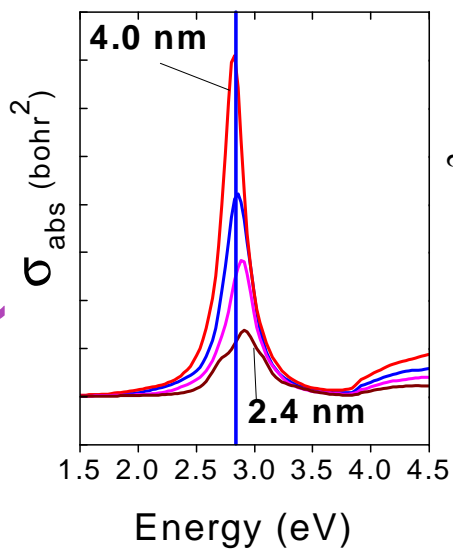
Au



Cu



Theorie (DFT-TDLDA)

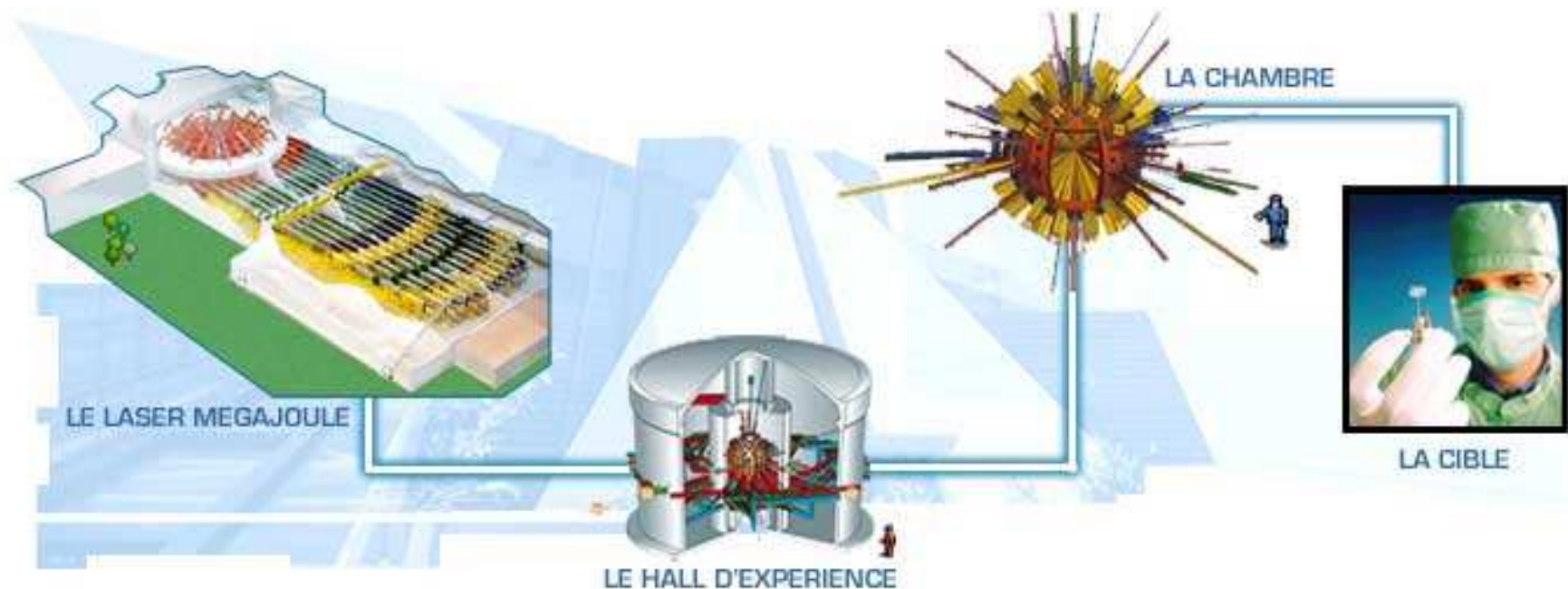


Perspectives :

Endommagement laser (Laser Méga Joule)

Endommagement des optiques des lasers de puissance soumises à des flux lumineux très intenses :

- présence de défauts structuraux du verres et également d'impuretés en surface, tous provenant du polissage
- entre autre, impuretés du type nanostructures de cuivre...





Remerciements : personnes impliquées

- LASIM :

Stagiaire, Doctorants et Post Doc : S. Latour, S. Marhaba, R. Alayan, G. Celep, C. Loison;

Chercheurs et Enseignants-Chercheurs : E. Cottancin, J-R. Huntzinger; C. Bonnet, J. Lermé, M. Pellarin, J-L. Vialle, G. Bachelier, E. Bénichou, I. Russier-Antoine, F. Lépine, M. Broyer;

Ingénieurs et techniciens : L. Arnaud, M. Barbaire, A. Bourgey, C. Clavier, M. Néri, M-J. Carmona;

Informaticiens et administratifs: F. Pinto, S. Mezzour, A. Derbez et C. Bordas.

- CPMOH :

Doctorant et Post-Docs : A. Arbouet, D. Christofilos, O. Muskens;

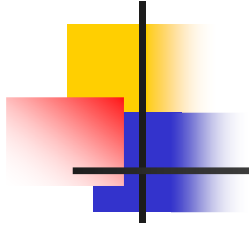
Chercheur et Enseignant-Chercheur : N. Del Fatti, F. Vallée.

- CEA/CESTA :

Ingénieur-Chercheur et Chargé des études :J-L. Rullier, H. Bercegol.

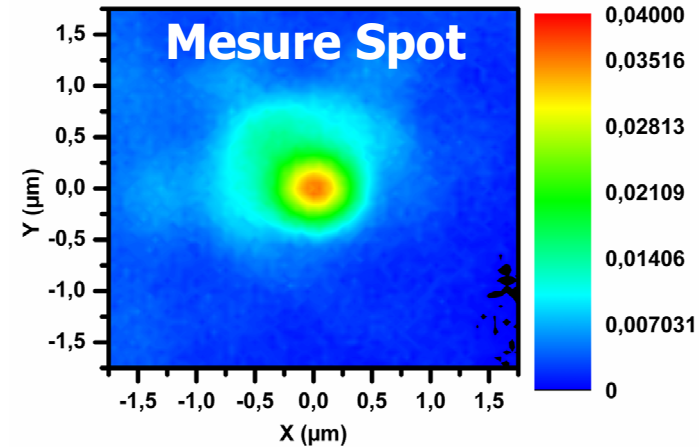
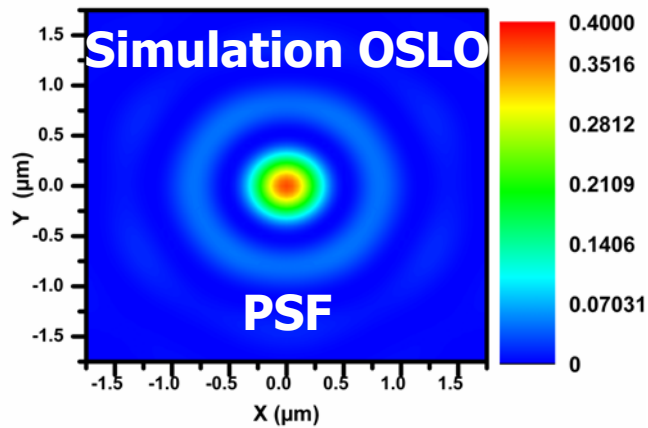
- NanOpTec :

D. Constantin, P. Moretti, B. Jacquier.



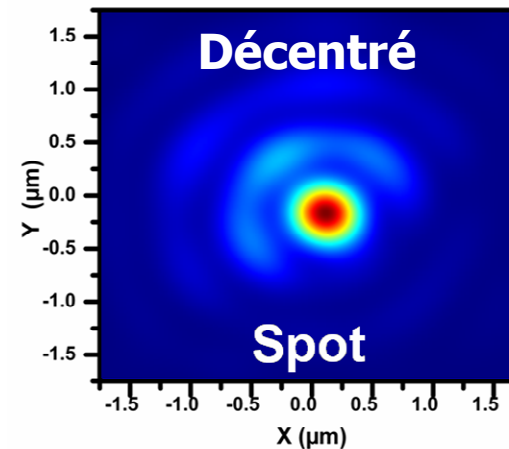
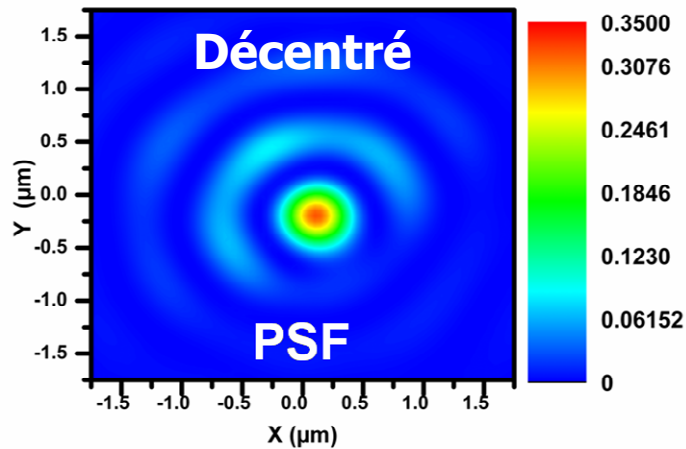
Merci pour votre attention 😊

Spot lumineux



➔ **Problème de spot !???**

= décentrement miroir central objectif de microscope réflectif !!!



Calibration pour obtenir les valeurs absolues des spectres d'extinction

Calibration

Système optique	Calcul analytique de la PSF	Simulations OSLO de la PSF	Commentaire
Lentille parfaite	Forme + Valeur absolue	Forme + Rapport de Strehl (=1)	Vérification de l'accord entre calcul analytique et simulations sur la forme de la PSF
Système de collimation + Lentille parfaite	Pas de calcul analytique	Forme + Rapport de Strehl (≈ 1)	Peu d'aberrations géométriques dues au système de collimation
Lentille parfaite Obturée	Forme + Valeur absolue	Forme + Rapport de Strehl (=1)	Vérification de l'accord entre calcul analytique et simulations sur la forme de la PSF
Lentille parfaite Obturée + 3 Pattes	Valeur absolue du pic par rapport à celui d'une lentille parfaite Obturée sans les pattes ($\gg 0,9$)	Forme + Rapport de Strehl (=1)	Combinaison des calculs analytiques et des simulations => valeur relative et forme de la PSF
Montage avec système de collimation et objectif de microscope a miroirs obturé avec 3 pattes	Grâce aux étapes précédentes : valeur absolue du pic de la PSF	Forme de la PSF et Rapport de Strehl < 1 et dépendant de la longueur d'onde car les objectifs de microscope ne sont pas des lentilles parfaites	Combinaison des étapes de calculs analytiques et simulation du système de focalisation => valeur absolue et forme de la PSF (=> accès aux sections efficaces d'extinction absolues)



Puissance incidente et particules

- thermalisation du réseau ionique ~ domaine picoseconde
- régime thermique ~ nanoseconde à continu

exemples :

⇒ Photothermie laser (D. Boyer *et al.* Science 297 p 1160 (2002)) Puissance dans le spot lumineux ~ 20 mW. $\sigma_{\text{ext}} / S_{\text{Spot}} \sim 1.10^{-3}$, donc puissance absorbée par une particule unique ~ 20 μW . échauffement en surface des nanoparticules ~ 15°C (dixit équipe Brahim Lounis au GdR "Or Nano")

⇒ Photothermie laser hétérodyne (S. Berciaud *et al.* Phys. Rev. Lett. 93 p 257402 (2004); S. Berciaud *et al.* Nanoletters 5 p 515 (2005); S. Berciaud *et al.* Nanoletters 5 p 2160 (2005)) Puissance moyenne dans le spot lumineux ~ 3,5 mW. $\sigma_{\text{ext}} / S_{\text{Spot}} \sim 1.10^{-3}$, donc puissance absorbée par une particule unique ~ 3,5 μW . échauffement en surface des nanoparticules ~ 1°C (dixit équipe Brahim Lounis au GdR "Or Nano")

⇒ Mesure directe de la section efficace absolue par Modulation Spatiale (A. Arbouet *et al.* Phys. Rev. Lett. 93 p 257402 (2004)) Puissance moyenne dans le spot lumineux ~ 1 μW . $\sigma_{\text{ext}} / S_{\text{Spot}} \sim 1.10^{-3}$, donc puissance absorbée par une particule unique ~ 1 nW. donc a priori aussi échauffement en surface des nanoparticules ~ 0°C

⇒ Spectroscopie à Modulation Spatiale visible ou NUV-vis-NIR (P. Billaud *et al.* article en préparation; J-R. Huntzinger *et al.* article en préparation; P. Billaud *et al.* à paraître dans Eur. Phys. Jour. D) puissance nominale de la lampe 50W, émission large bande (loi du corps noir) lambertienne par toute la surface du filament (longueur ~ $6 \times 2\pi \times 0,5 \text{ mm} \sim 20 \text{ mm}$; surface ~ $20 \times 2\pi \times 0,1 \text{ mm}^2 \sim 12 \text{ mm}^2$). Montage optique étendue géométrique ~ $[\pi \times (0,005 \text{ mm})^2] \times [\pi \times (2,3 \text{ mm})^2 \times \cos(0^\circ) / (65 \text{ mm})^2] \sim 3.10^{-7} \text{ mm}^2$. Puissance dans le spot lumineux ~ $50\text{W} \times 3.10^{-7} \text{ mm}^2 / 12 \text{ mm}^2 \sim 1 \mu\text{W}$. $\sigma_{\text{ext}} / S_{\text{Spot}} \sim 1.10^{-3}$, donc puissance absorbée par une particule unique ~ 1 nW. donc a priori aussi échauffement en surface des nanoparticules ~ 0°C

- régime athermal ~ femtoseconde

exemple :

⇒ Nanoscopie optique ou spectroscopie visible de nanoparticules d'argent ou réponse femtoseconde (O. Muskens *et al.* App. Phys. Lett. 88 p 063109; P. Billaud *et al.* à paraître dans Eur. Phys. Jour. D; O. Muskens *et al.* Nanoletters 6 p 552 (2006)) expériences en régime de faible perturbation = champ électrique lumineux < champ de cohésion du cristal métallique = pas de problème; remarque : au delà = explosion coulombienne de la nanoparticule

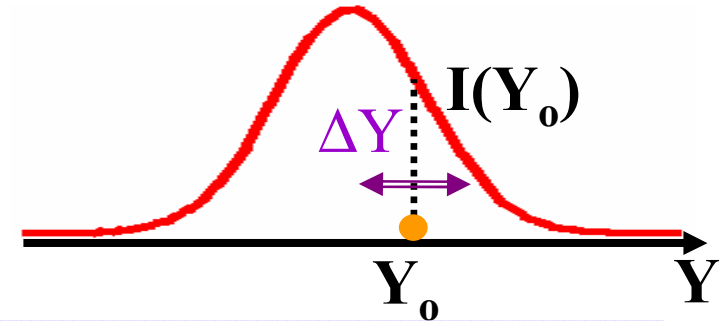
Allure spatiale du signal de modulation à f et $2f$

Puissance Transmise : $P_{Tr} = P_{Inc} - \sigma_{ext} I (Y(t))$

Modulation de la position :

$$Y_0 + \Delta Y \sin(2\pi f t)$$

$$P_{Tr} = P_{Inc} - \sigma_{ext} I (Y_0 + \Delta Y \sin(2\pi f t))$$

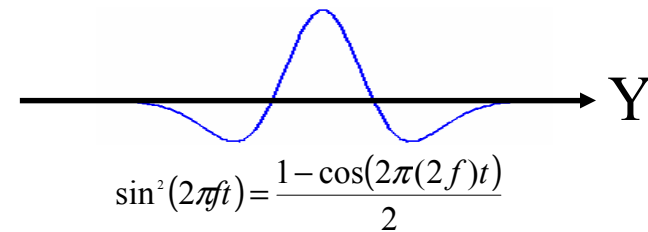
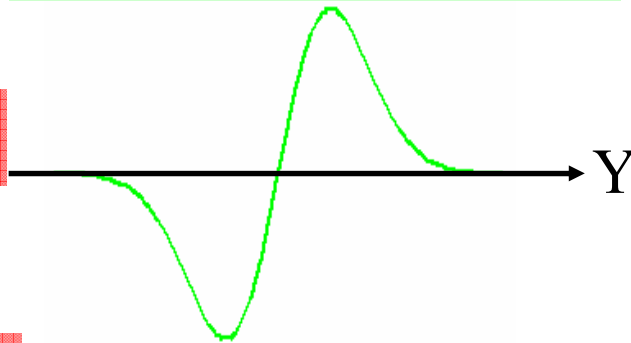


$$\approx P_{Inc} - \sigma_{ext} \left. \frac{dI}{dY} \right|_{Y_0} \Delta Y \sin(2\pi f t) - \frac{\sigma_{ext}}{2} \cdot \left. \frac{d^2 I}{dY^2} \right|_{Y_0} \Delta Y^2 \sin^2(2\pi f t)$$

détection à $f \propto$ pente de I

détection à $2f \propto$ courbure de I

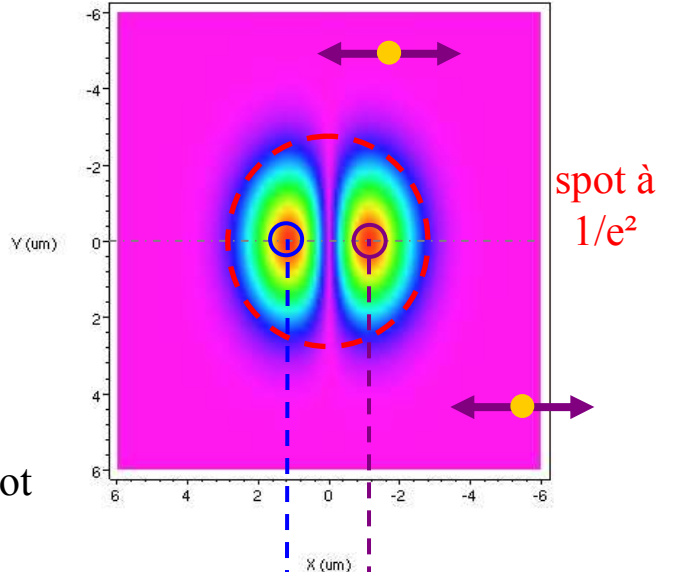
$\Delta Y \ll \text{FWHM}$



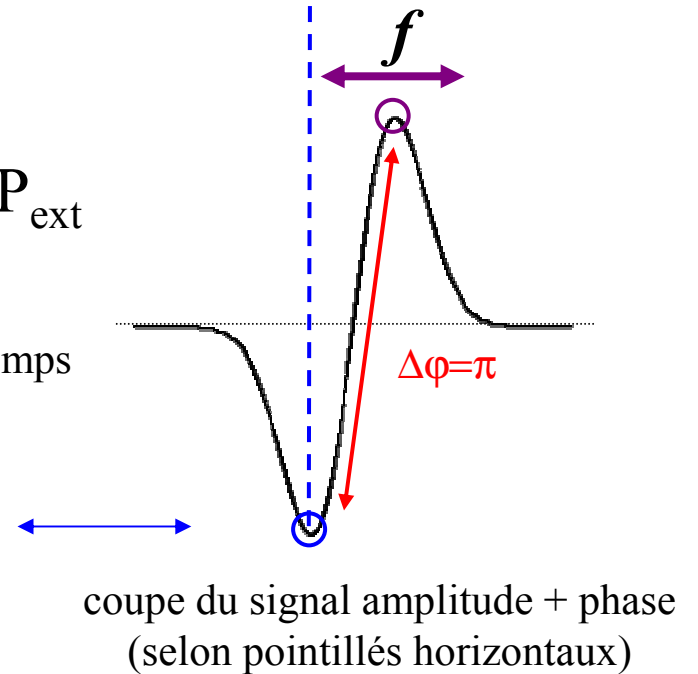
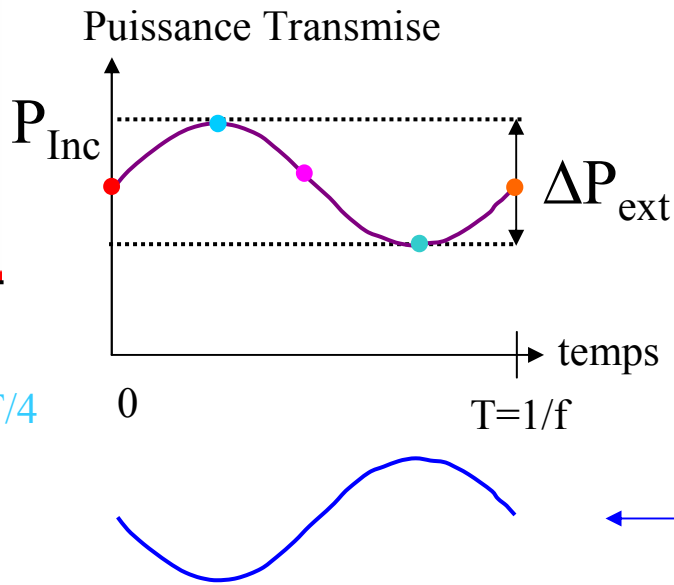
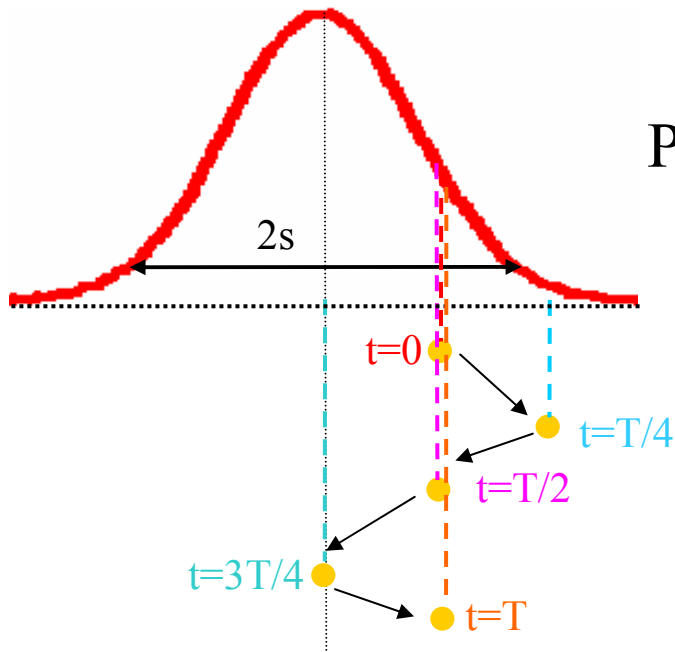
ΔY augmente \Rightarrow calculs : pics plus éloignés, même profil, augmentation du signal !

Cartographies théoriques à f

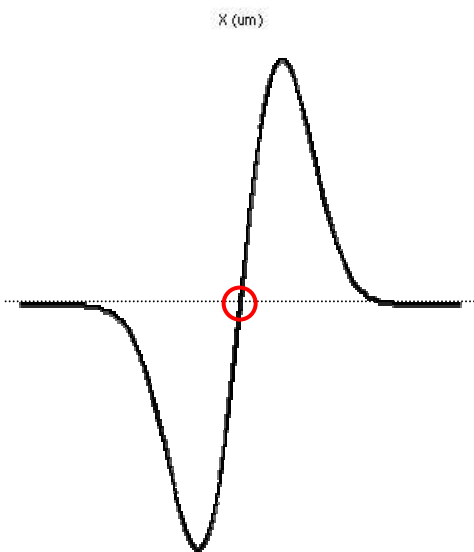
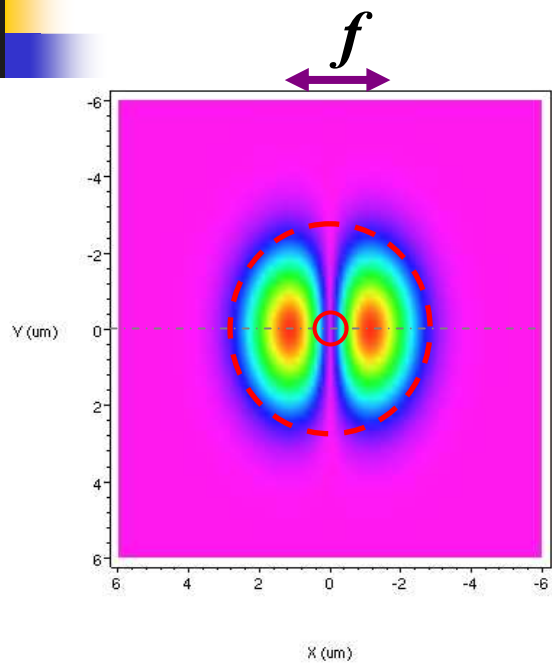
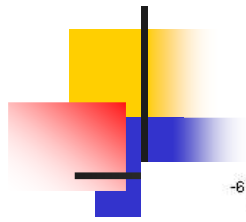
cartographie
(amplitude de la modulation à λ fixe)
↓
scan X-Y
chaque point est le barycentre d'oscillations
selon X à la fréquence f



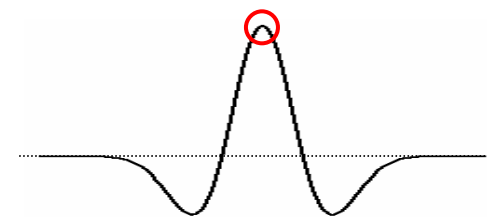
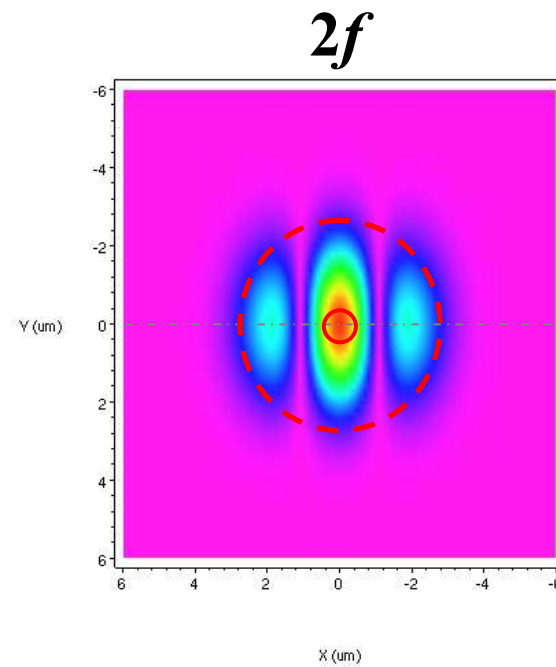
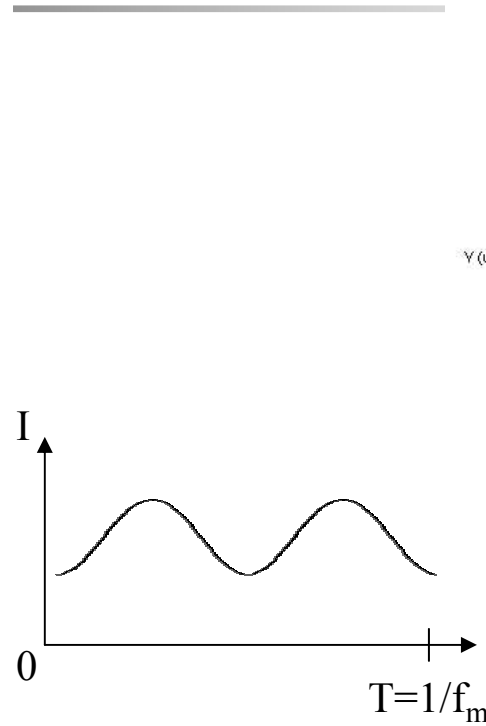
Point exemple: oscillation décalée de $\approx +s/2$ par rapport au centre du spot
(point optimal pour les spectres) (s = rayon à $1/e^2$ du spot lumineux)



Cartographies théoriques à $2f$

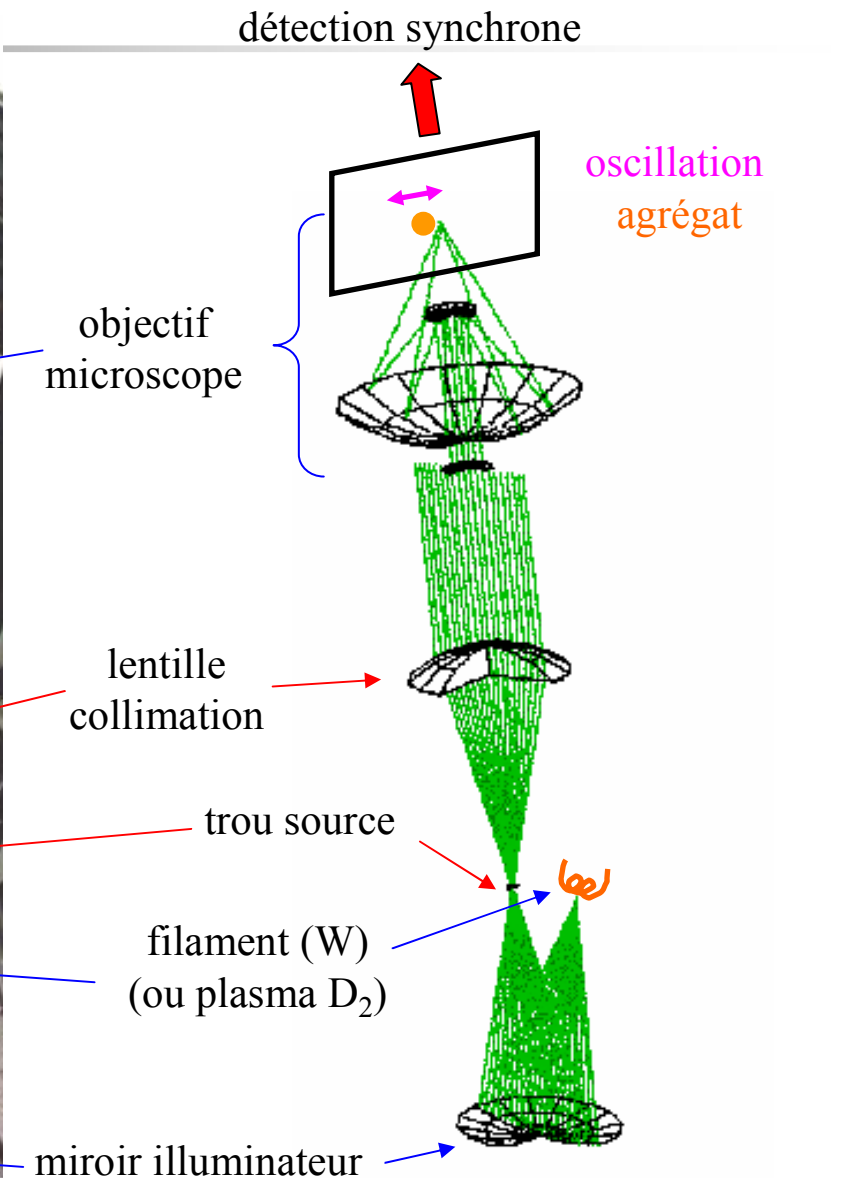
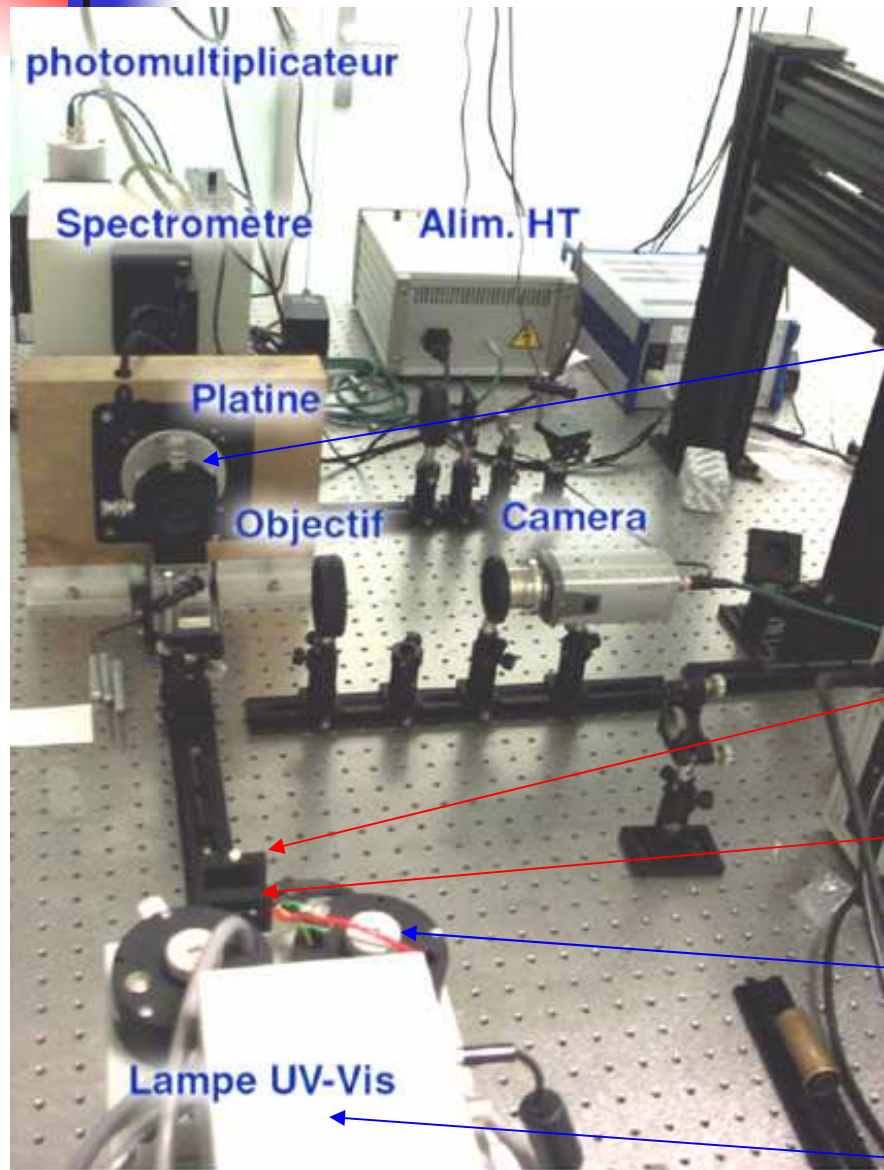


Avantage: signal plus important



Avantage: signal centré sur la nanoparticule

Montage au centre NanOpTec de Lyon

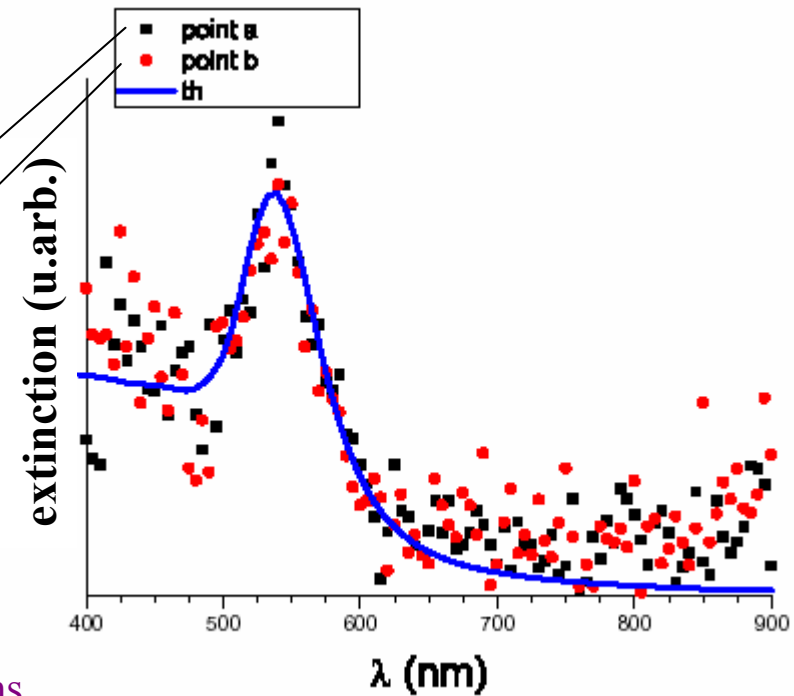
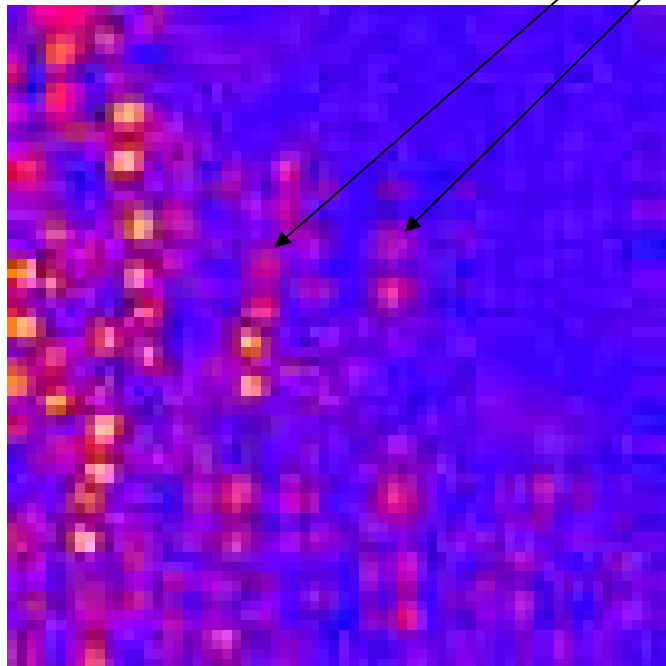


Nanoparticules uniques: janvier 2004

Cartographie (λ fixe) et spectre mesuré (X-Y fixe)

dépôt de nanoparticules d'or $\text{\O} = 100\text{nm}$
(30 millions d'atomes par nanoparticule)
par spin coating sur lame SiO_2 (150 nm)

$\lambda = 530\text{ nm}$
Cartographie $20 \times 20\ \mu\text{m}$



Trop de bruit \Rightarrow améliorations techniques :

- doublet achromatique
- filament + brillant
- stabilisation mécanique
- stabilisation en température (à finir)

Etat de l'art

- Photoluminescence (S. A. Empedocles *et al.* Phys. Rev. Lett. **77** 3873 (1996))
 - 😊 étude nanoparticule semiconductrice individuelle
 - ☁ mesure impossible sur des nanoparticules très faiblement luminescentes (métaux nobles)
- Champ proche optique (Klar *et al.* Phys. Rev. Lett. **80** 4249 (1998))
 - 😊 bonne résolution spatiale
 - ☁ difficulté d'interprétation de l'interaction pointe/objet
- Photothermie laser (D. Boyer *et al.* Science **297** 1160 (2002))
 - 😊 très petites particules (agrégat jusqu'à 67 atomes d'or; spectre relatif 5 nm de diamètre)
 - ☁ mesure indirecte
- Diffusion élastique (Sönnichsen *et al.* New J. Phys. **4** 93.1 (2002))
 - 😊 mesure directe
 - ☁ mais pas l'absorption qui domine pour les petits particules
- Interférométrie confocale (Lindfors *et al.* Phys. Rev. Lett. **93** 037401 (2004))
 - 😊 spectre jusqu'à 5 nm de diamètre pour de l'or (Au)
 - ☁ mesure impossible à l'interface air/verre
- Imagerie planaire par plasmon (Smolyaminov *et al.* Phys. Rev. Lett. **94** 057401 (2005))
 - 😊 image d'une nanoparticule individuelle
 - ☁ mais pas quantitative

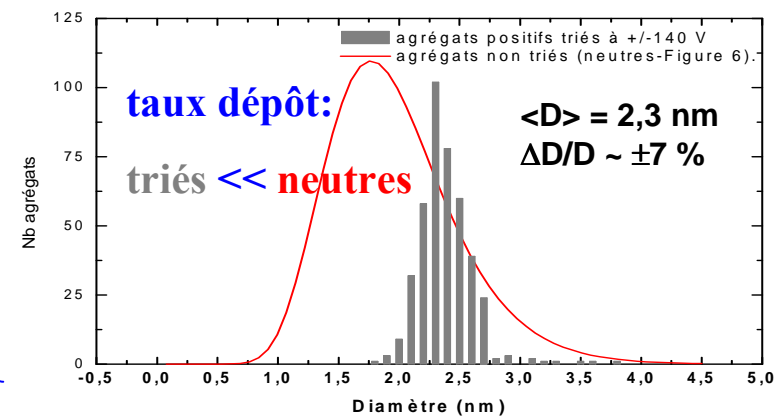
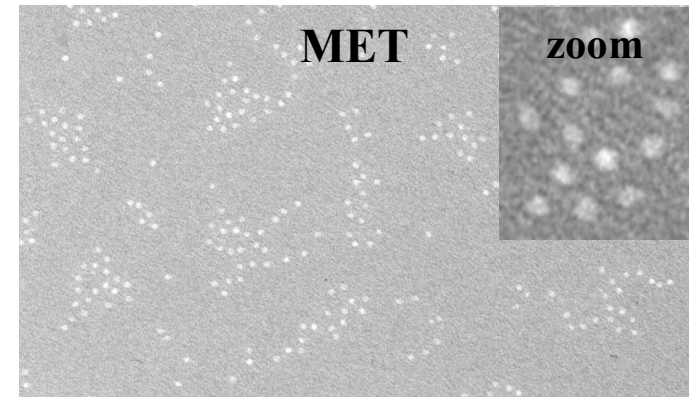
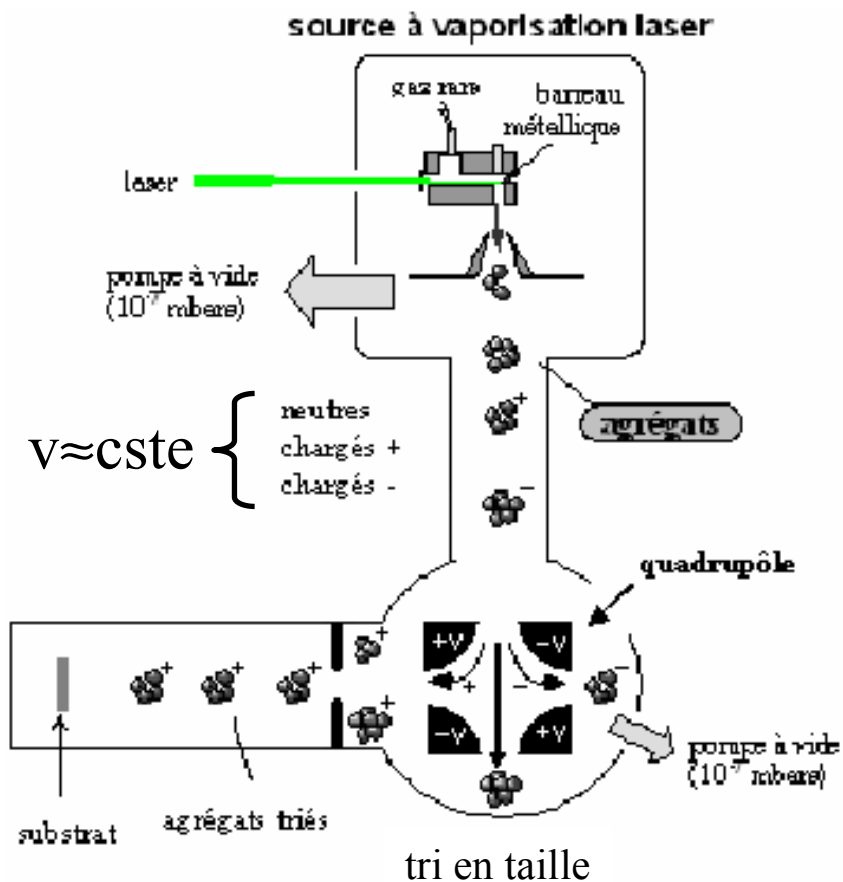


utilité d'une technique optique originale permettant la mesure directe 😊 de la section efficace absolue 😊 d'extinction (absorption + diffusion) et l'obtention d'une « image optique » 😊 d'une nanoparticule métallique individuelle

Tri en taille d'agrégats métalliques (DEA R. Alayan)

installation: Centre Agrégats

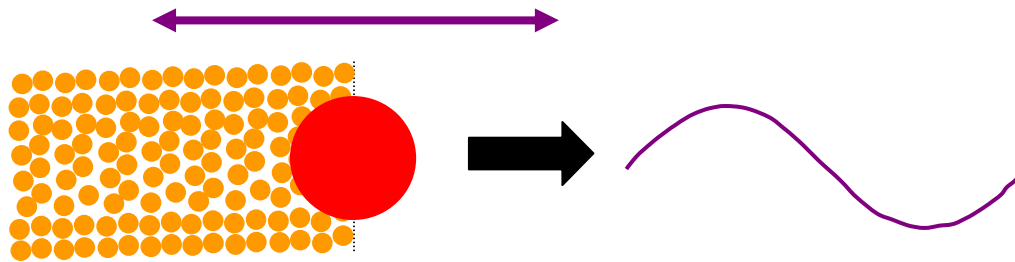
Exemple d'agrégats de platine (positivement chargés) triés en taille à ± 140 V déposés sur grille carbonée



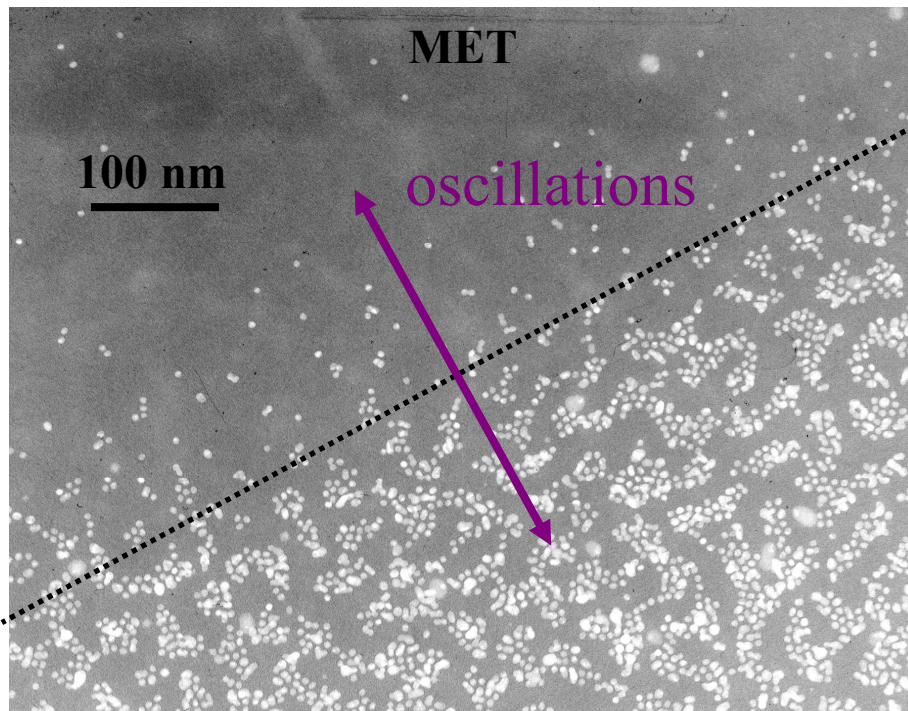
➤ résultats probants pour ce prototype (R. Alayan et al, Rev. Sci. Instrum. 75, 2461 (2004))

Agrégats triés en taille déposés: Février 2004

image MET et spectre mesuré (X-Y fixe)

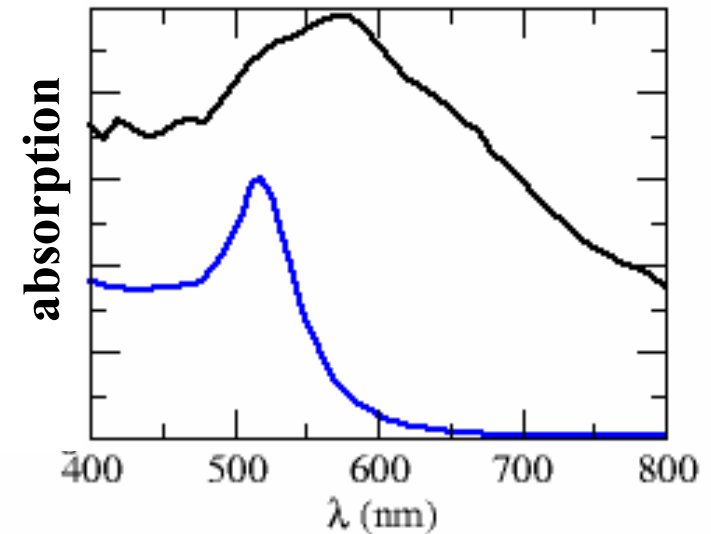


monocouche d'agrégats d'or $\varnothing = 5$ nm (≈ 4000 atomes)
triés en masse à ± 600 V



— spectre expérimental
— théorie de Mie (agrégat isolé)

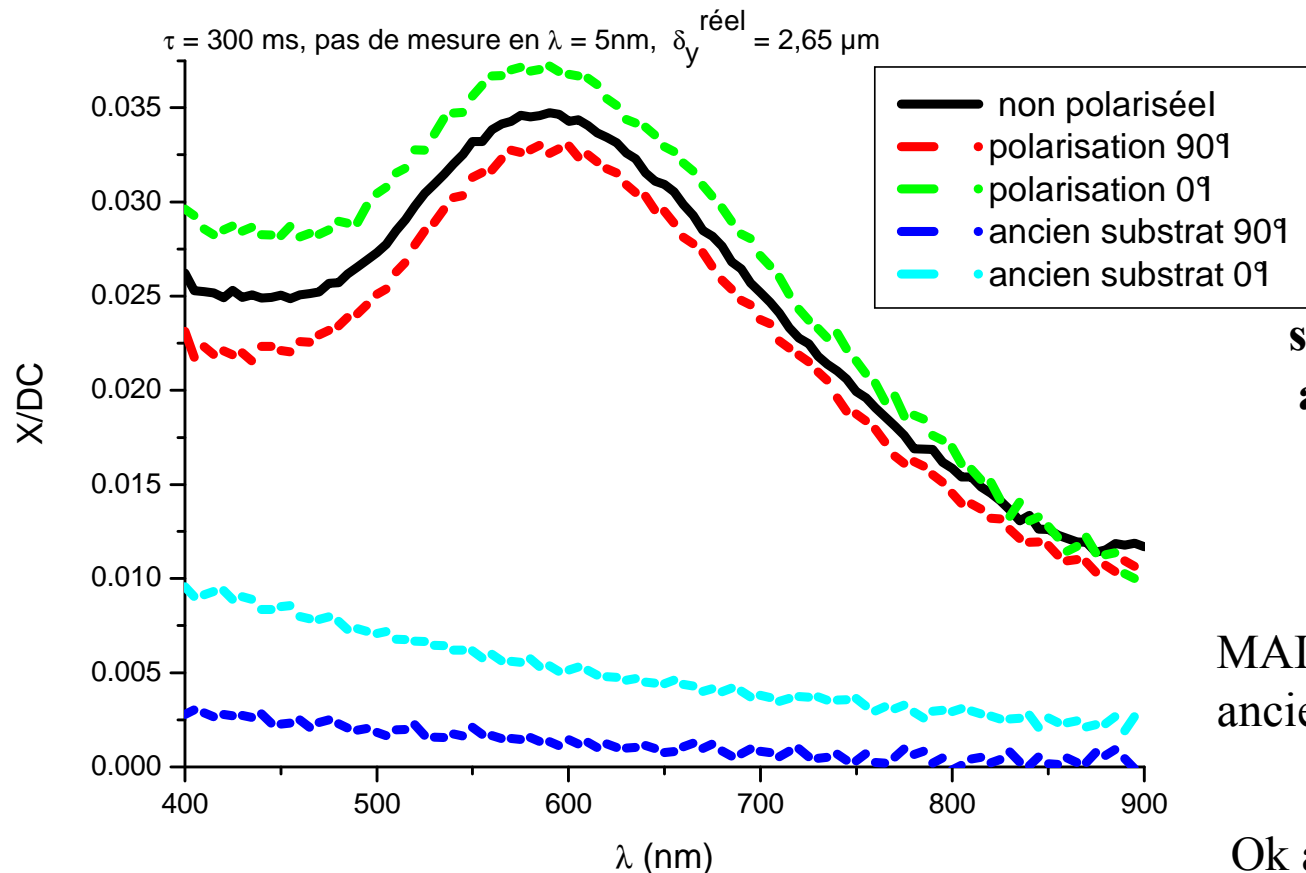
→ Coalescence/interaction EM ?



technique utilisable pour des systèmes
étendus faiblement absorbants avec une
zone vierge
Durée ~ 1 heure

Agrégats triés en taille déposés (Juin 2005) même échantillon, meilleur RSB

Agrégats triés en taille: Or diamètre = 5 nm (monocouche dense déposée sur SiO₂)



spectres avec montage
amélioré: Stabilité \Rightarrow

Meilleur RSB

durée ~ 2 minutes

MAIS problème = contribution
ancien substrat (inhomogène et
dépend polarisation)

Ok avec nouveaux substrats ?

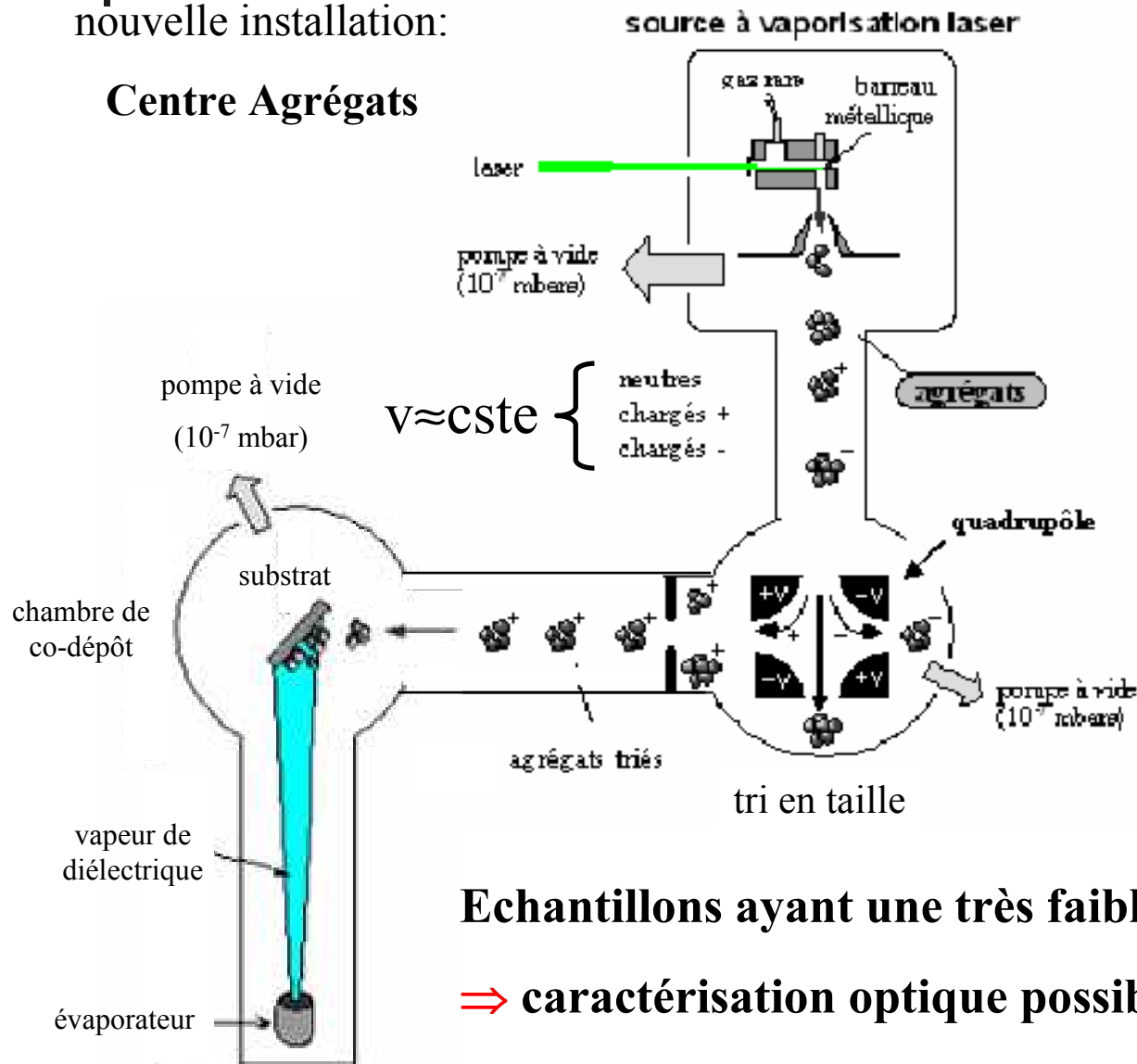
pour éviter coalescence des agrégats triés

\Rightarrow développement d'une source d'agrégats dédiée au tri en taille **avec** encapsulation
simultanée en matrice

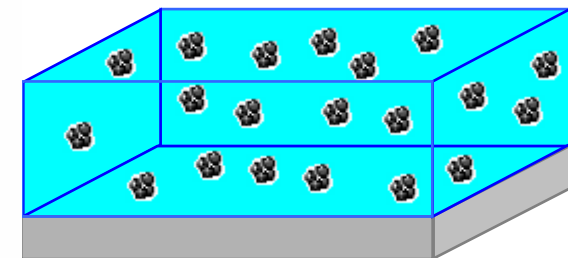
Agrégats triés encapsulés en matrice transparente nouvelle installation (thèse R. Alayan)

nouvelle installation:

Centre Agrégats



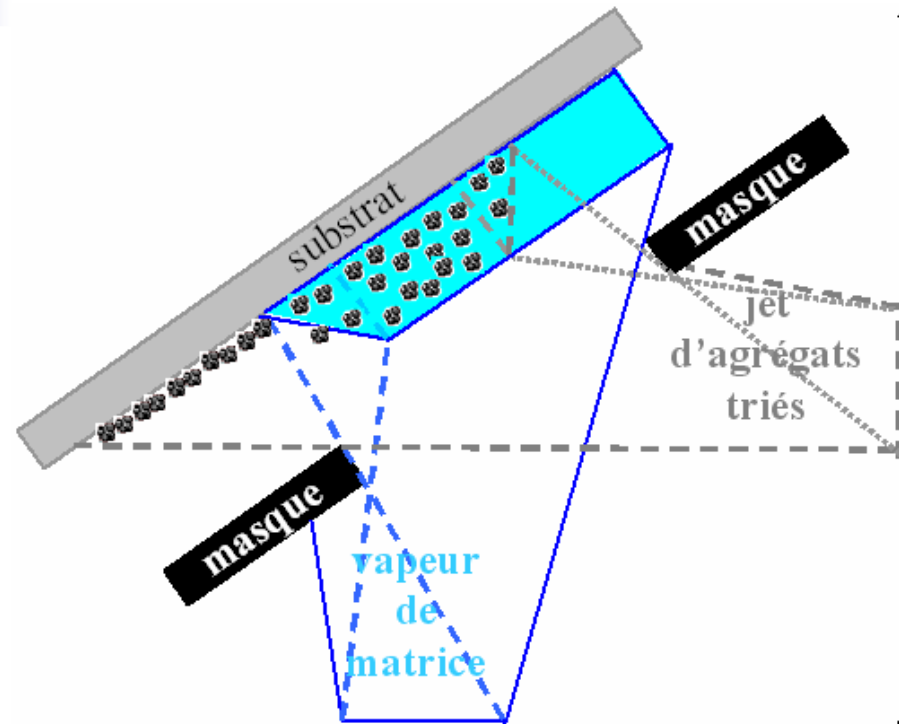
Dépôts d'agrégats triés et encapsulés en matrice transparente (pour éviter la coalescence et être en milieu homogène): OK en MET



Echantillons ayant une très faible absorption

⇒ caractérisation optique possible avec notre technique

Agrégats triés en taille et encapsulés en matrice transparente



Premiers essais en Spectroscopie à Modulation Spatiale

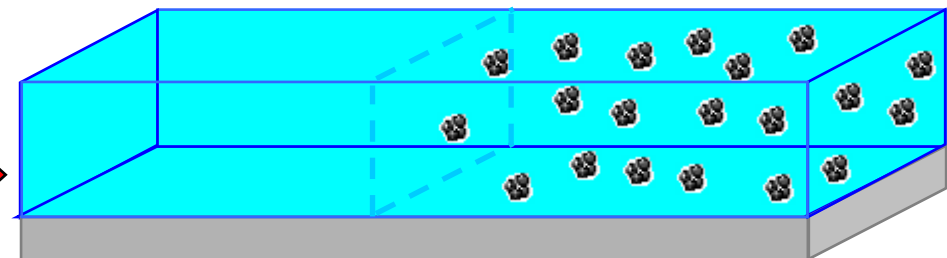
⇒ négatifs car :

- problème taux dépôt matrice = mauvais contrôle dilution

- problèmes d'ombrage des dépôts = mauvaises zones de transition

- vitesse du jet d'agrégats à calibrer pour connaître la taille équivalente à une tension de tri

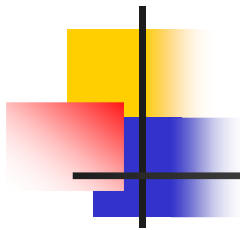
Adaptation des échantillons aux mesures en Spectroscopie à Modulation Spatiale



Mais problèmes de surépaisseur optique de la zone avec agrégats...



Adaptation de l'expérience aux échantillons !!!
(mesures à angle de Brewster : thèse S. Marhaba)



Métaux nobles définis par leur surface de Fermi

Periodic Table of the Fermi Surfaces of Elemental Solids

<http://www.phys.ufl.edu/fermisurface>

1A 2A 3B 4B 5B 6B 7B 8 9 10 11 12 3A 4A 5A 6A 7A 8G

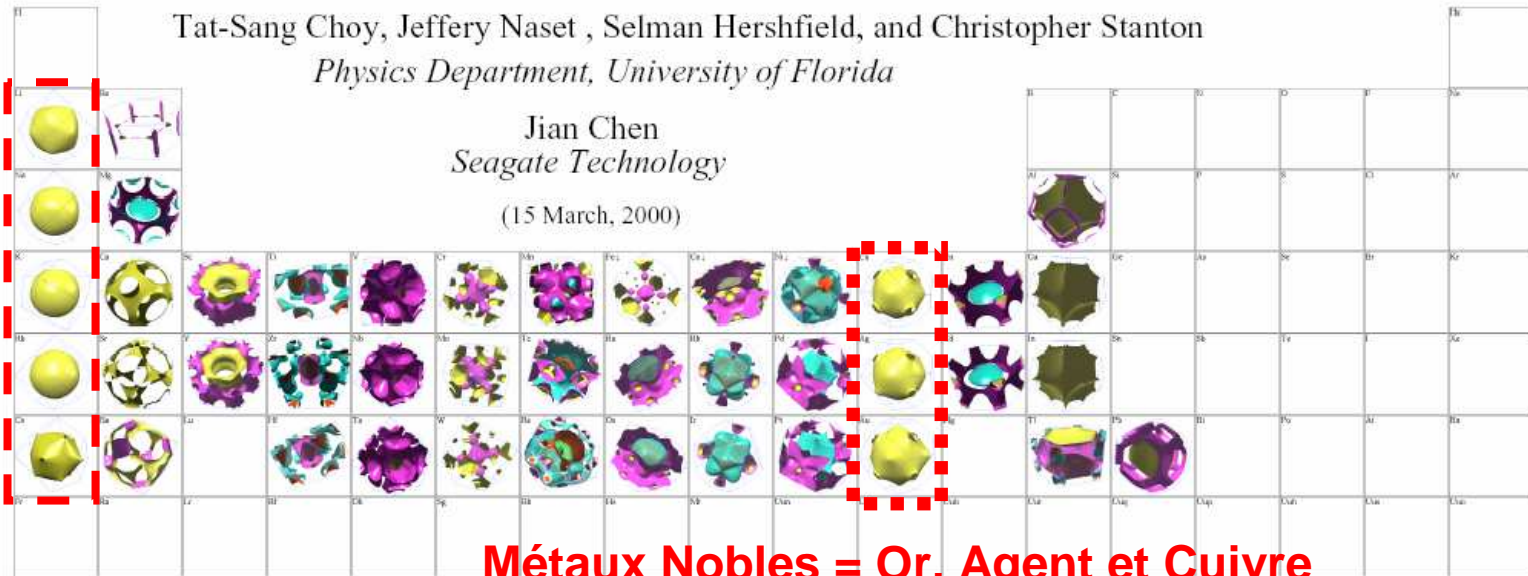
Tat-Sang Choy, Jeffery Naset, Selman Hershfield, and Christopher Stanton
Physics Department, University of Florida

Jian Chen
Seagate Technology
 (15 March, 2000)

Métaux

Alcalins

(~ gaz d'électrons libres)

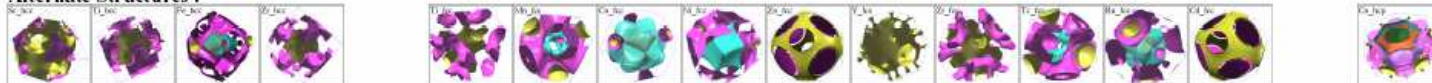


Métaux Nobles = Or, Argent et Cuivre
 (~ gaz d'électrons quasi-libres)

Ferromagnets:



Alternate Structures :



Source of tight binding parameters (except for fcc Co ferromagnet): D.A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the band structure of elemental solids*, Plenum 1986.

This work is supported by NSF, AFOSR, Research Corporation, and a Sun Microsystems Academic Equipment Grant.

Préparation des échantillons dilués

spin-coating

