

INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE SUR LES PROPRIETES OPTIQUES DE NANO-OBJETS METALLIQUES UNIQUES

Salem MARHABA

Equipe: Agrégats et nanostructures

Directeur de thèse: Michel PELLARIN

Co-directeur de thèse: Emmanuel COTTANCIN

12/11/2008

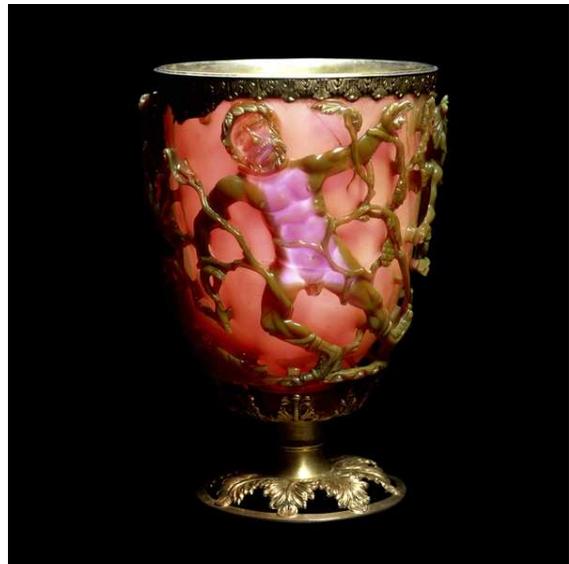


Coloration des verres

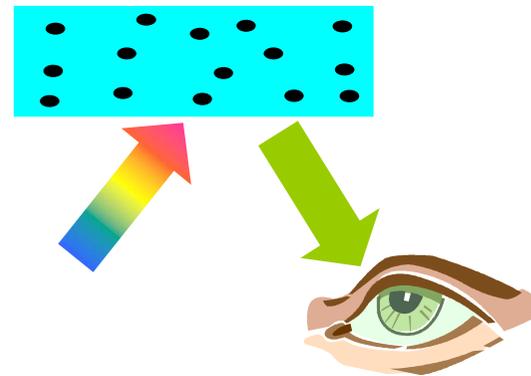


Coupe de Lycurgus:
IV^{ème} siècle

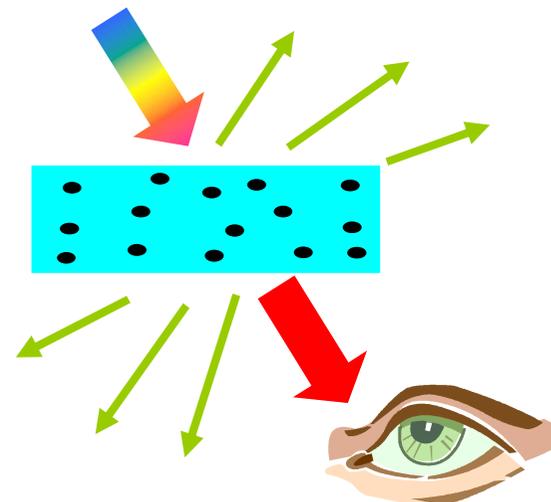
Coloration des verres



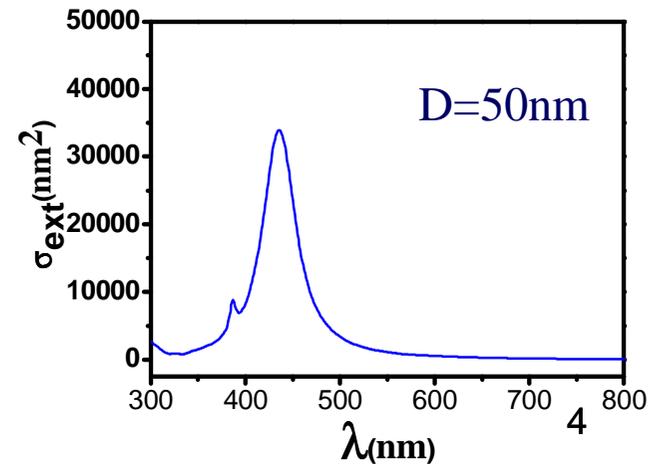
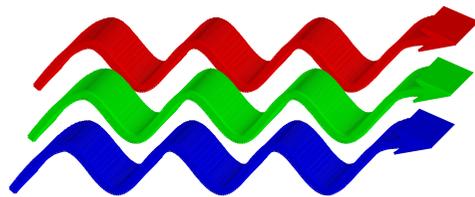
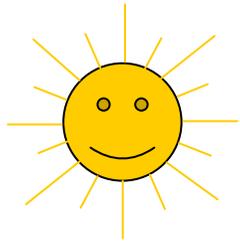
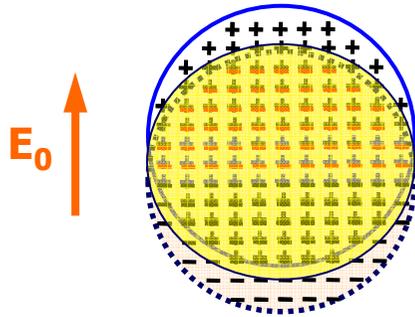
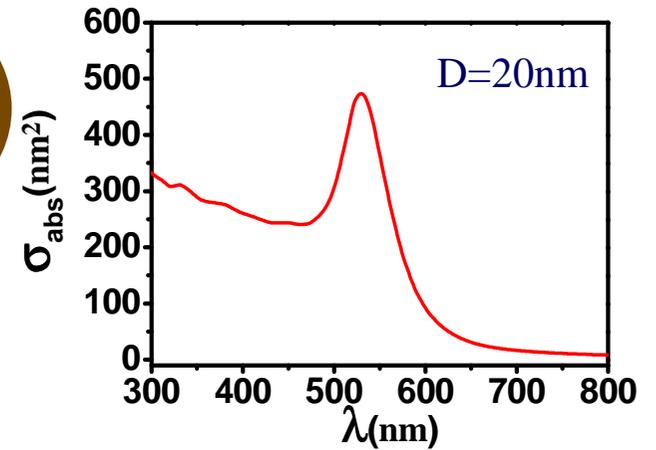
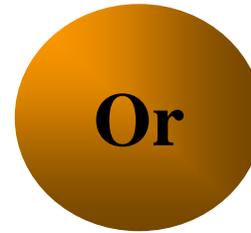
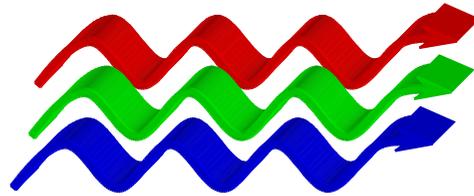
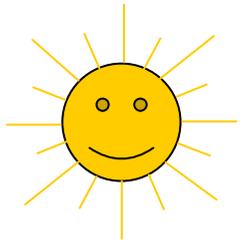
Réflexion



Transmission

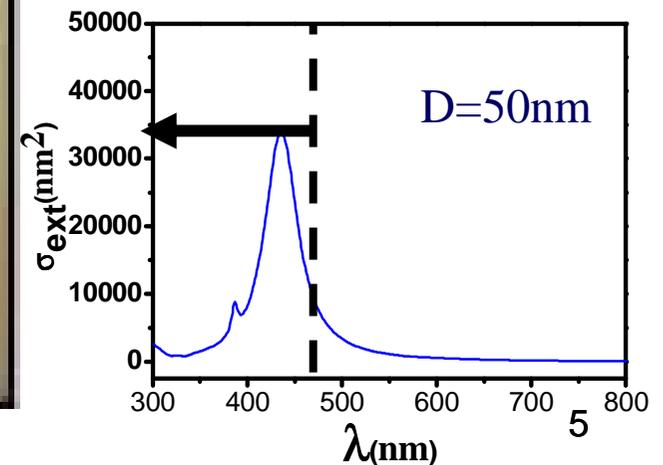
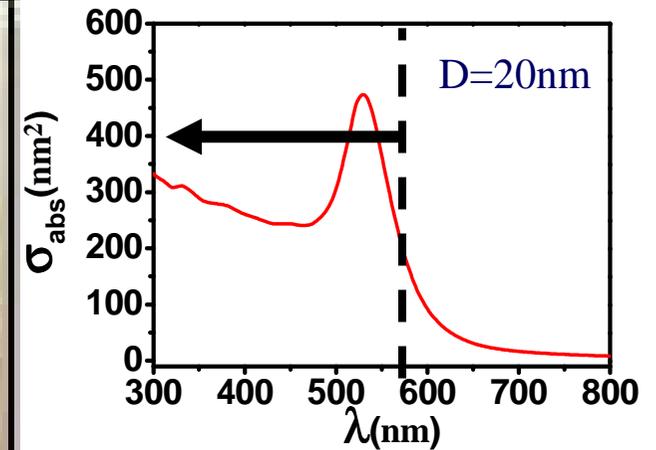


Résonance de Plasmon de Surface (RPS) des nanoparticules métalliques

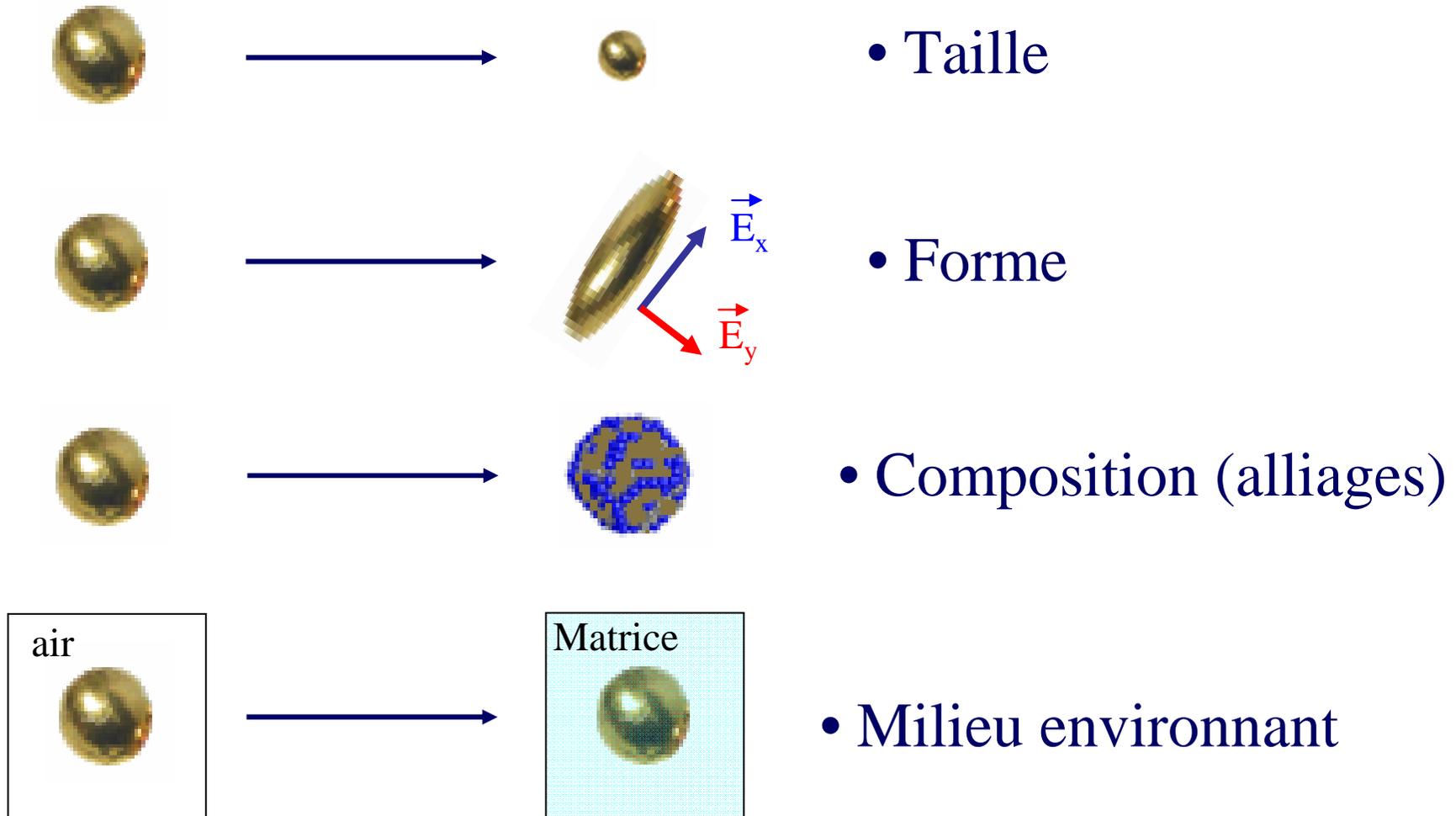


Résonance de Plasmon de Surface (RPS) des nanoparticules métalliques

Vase antique(transmission)



Paramètres contrôlant la RPS



Compréhension de ces effets



Mesures expérimentales et modélisation théorique

Plan de l'exposé

I. Cadre de ce travail

II. Les techniques expérimentales

- Spectroscopie à Modulation Spatiale
- Corrélation avec la microscopie électronique

III. Illustrations et résultats expérimentaux

- Effets de taille, de forme et d'environnement: cas des NPs d'argent
- Nanoparticules en interaction: doublets de NPs d'or

IV. Conclusion et perspectives

Plan de l'exposé

I. Cadre de ce travail

II. Les techniques expérimentales

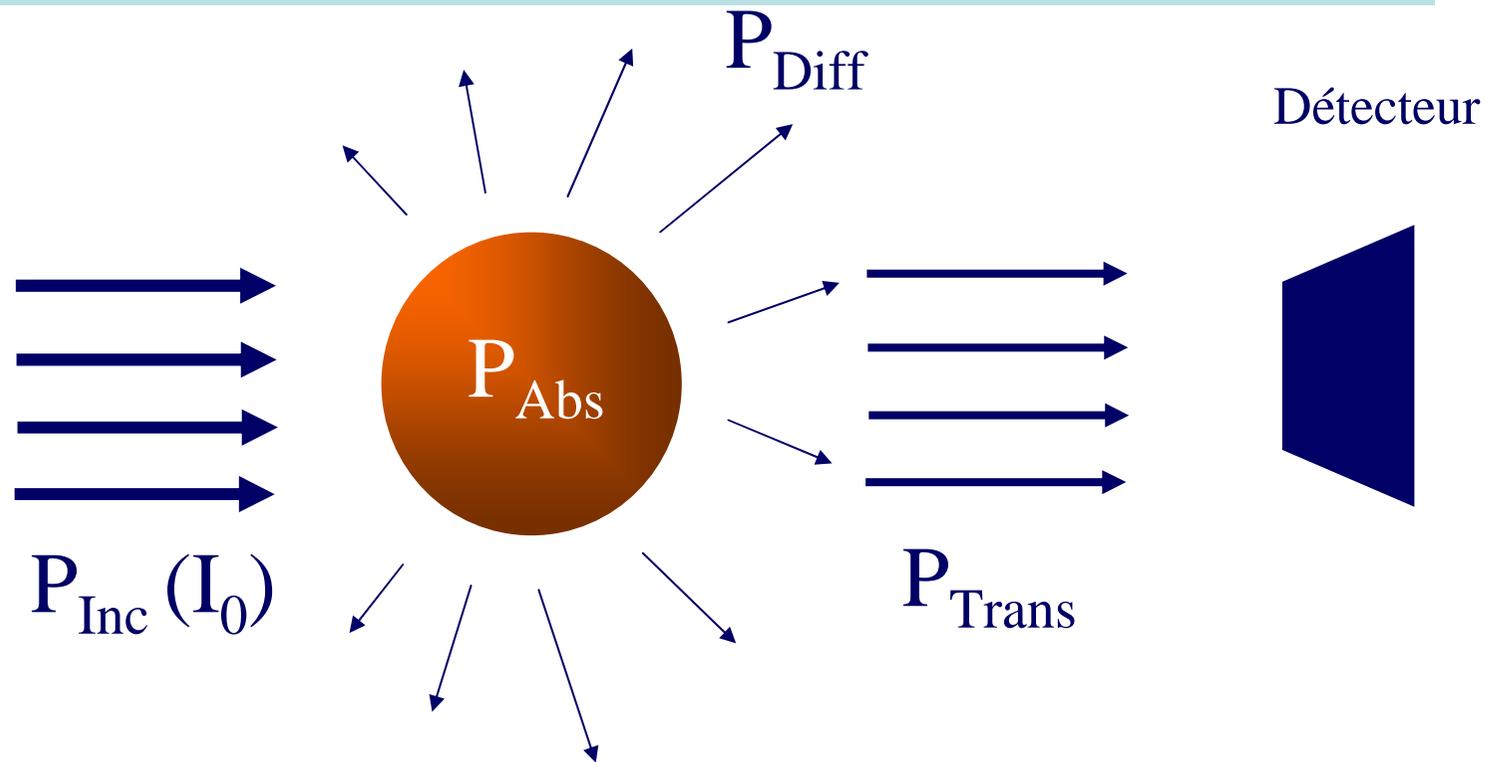
- Spectroscopie à Modulation Spatiale
- Corrélation avec la microscopie électronique

III. Illustrations et résultats expérimentaux

- Effets de taille, de forme et d'environnement: cas des NPs d'argent
- Nanoparticules en interaction: doublets de NPs d'or

IV. Conclusion et perspectives

Section efficace d'extinction



$$P_{\text{Trans}} = P_{\text{Inc}} - P_{\text{Diff}} - P_{\text{Abs}} = P_{\text{Inc}} - \Delta P$$

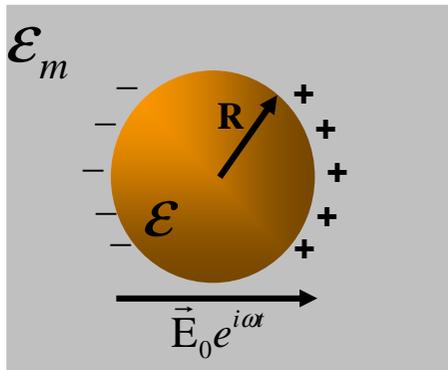
$$\left. \begin{aligned} P_{\text{Diff}} &= \sigma_{\text{diff}} I_0 \\ P_{\text{Abs}} &= \sigma_{\text{Abs}} I_0 \end{aligned} \right\} \Delta P = \sigma_{\text{ext}} I_0$$

$$\sigma_{\text{Ext}} = \sigma_{\text{Diff}} + \sigma_{\text{Abs}}$$

Cas d'une nanoparticule métallique : Résonance de Plasmon de Surface

Approximation dipolaire électrique ($2R \ll \lambda$):

$$\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs}$$



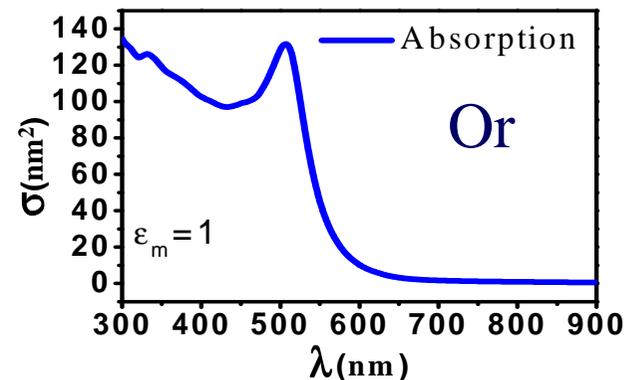
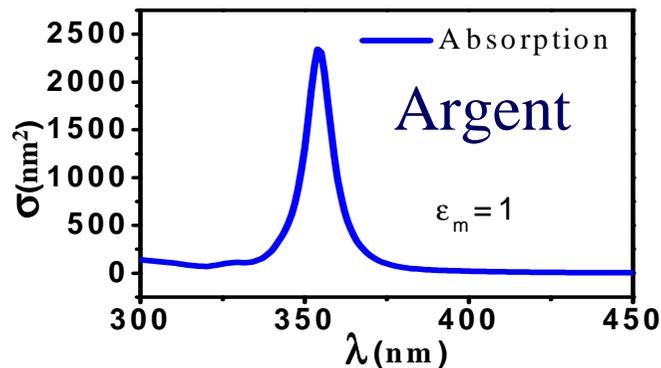
$$\sigma_{ext}(\lambda) = 18\pi\epsilon_m^{3/2} \frac{V}{\lambda} \left[\frac{\epsilon_2(\lambda)}{(\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2(\lambda))^2} \right]$$

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$$

Condition de résonance :

$$\epsilon_1(\lambda_R) + 2\epsilon_m = 0$$

➔ Résonance Plasmon de Surface



Fonction diélectrique de l'or et de l'argent

$$\sigma_{ext}(\lambda) = 18\pi\epsilon_m^{3/2} \frac{V}{\lambda} \left[\frac{\epsilon_2(\lambda)}{(\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2(\lambda))^2} \right]$$

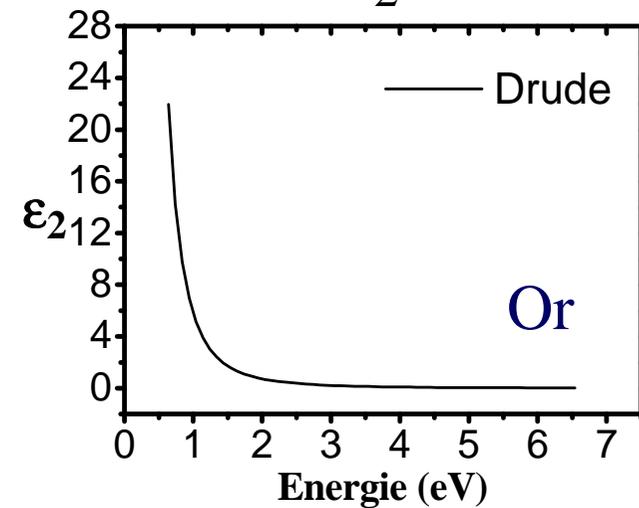
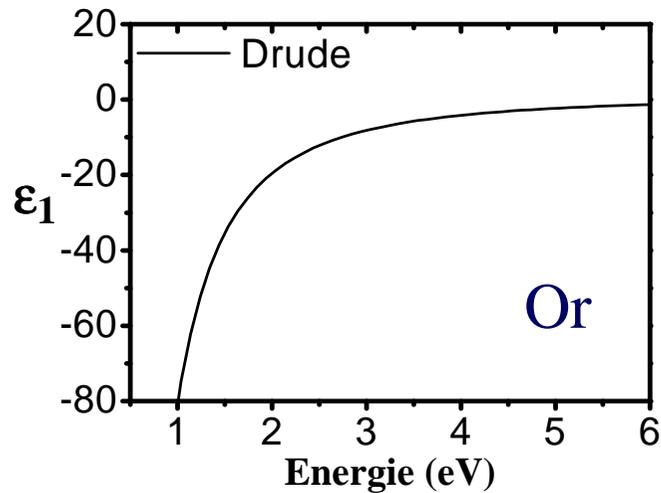
RPS: $\epsilon_1(\lambda_R) = -2\epsilon_m$

$$\mathcal{E} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$$

ϵ_1

Modèle de Drude

ϵ_2



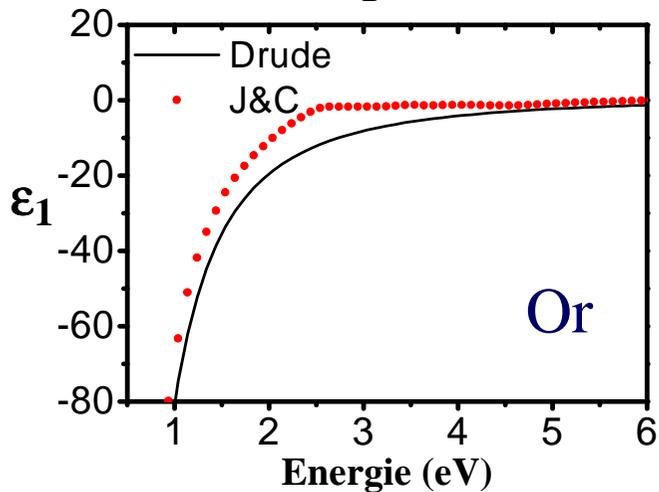
Fonction diélectrique de l'or et de l'argent

$$\sigma_{ext}(\lambda) = 18\pi\epsilon_m^{3/2} \frac{V}{\lambda} \left[\frac{\epsilon_2(\lambda)}{(\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2(\lambda))^2} \right]$$

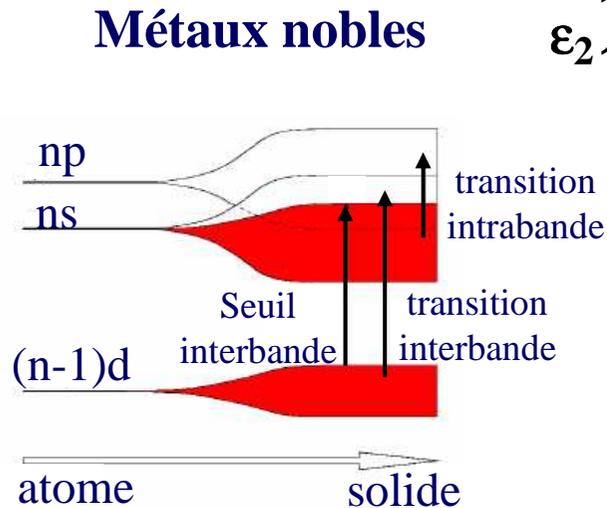
RPS: $\epsilon_1(\lambda_R) = -2\epsilon_m$

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$$

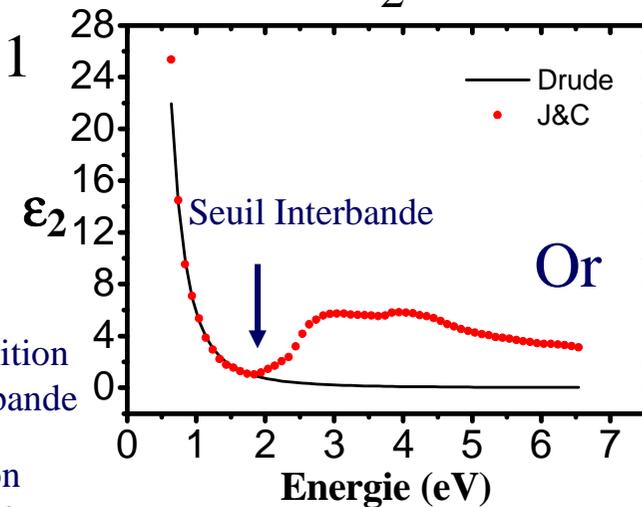
ϵ_1



$$\epsilon(solide) = \epsilon^D + \epsilon^{IB} - 1$$



ϵ_2



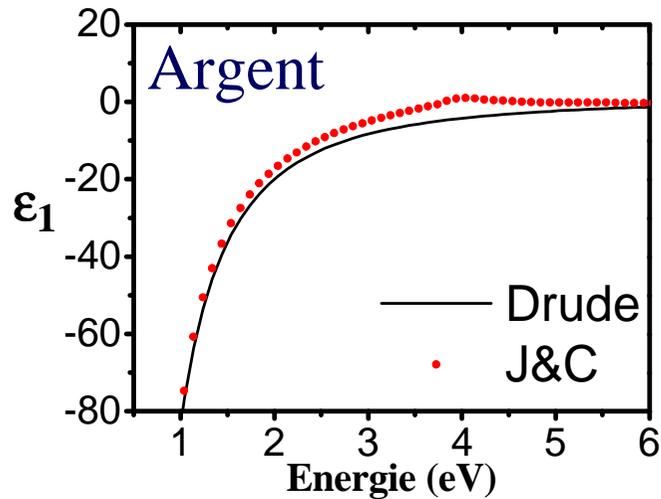
Fonction diélectrique de l'or et de l'argent

$$\sigma_{ext}(\lambda) = 18\pi\epsilon_m^{3/2} \frac{V}{\lambda} \left[\frac{\epsilon_2(\lambda)}{(\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2(\lambda))^2} \right]$$

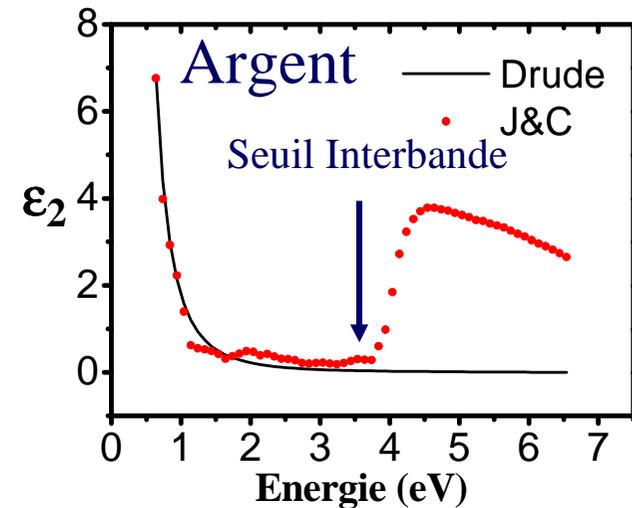
RPS: $\epsilon_1(\lambda_R) = -2\epsilon_m$

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$$

ϵ_1



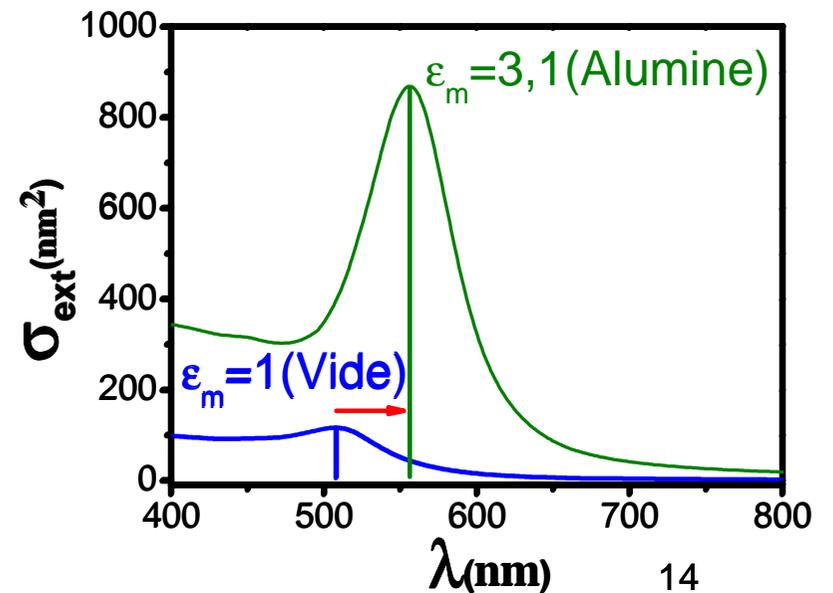
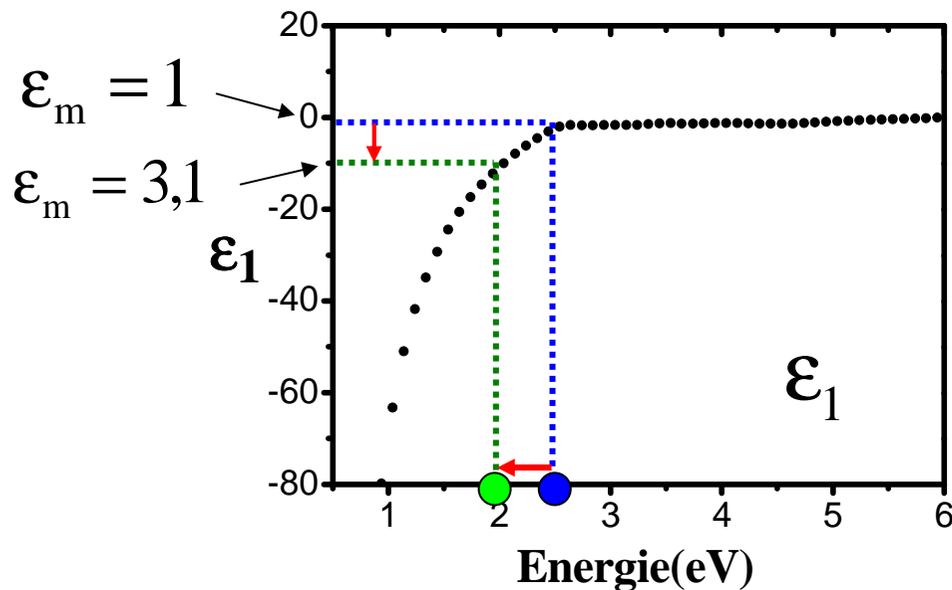
ϵ_2



Effets de l'environnement

$$\sigma_{ext}(\lambda) = 18\pi \epsilon_m^{3/2} \frac{V}{\lambda} \left[\frac{\epsilon_2(\lambda)}{(\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2(\lambda))^2} \right]$$

Condition de résonance: $\epsilon_1(\lambda_R) = -2\epsilon_m$

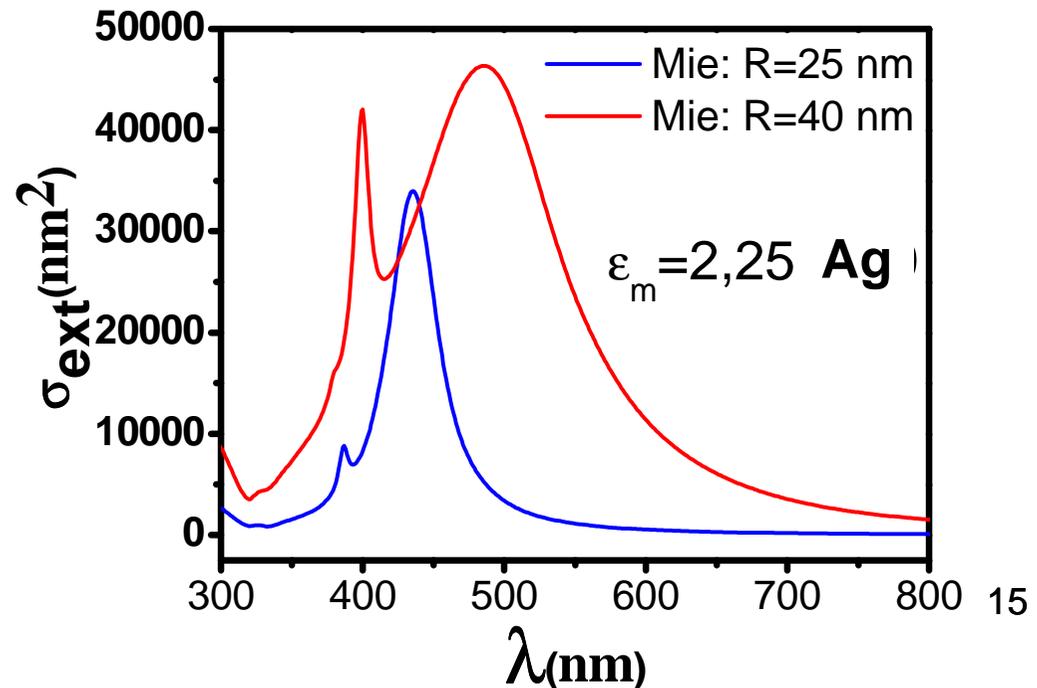
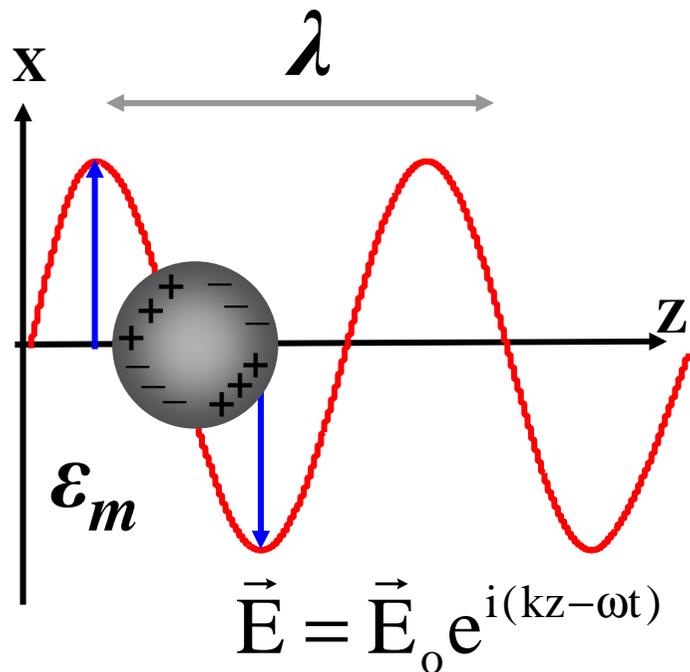


Effets de taille

- $D < 1 \text{ nm}$ \longrightarrow Effets quantiques
- $D \ll \lambda$ \longrightarrow Approximation dipolaire

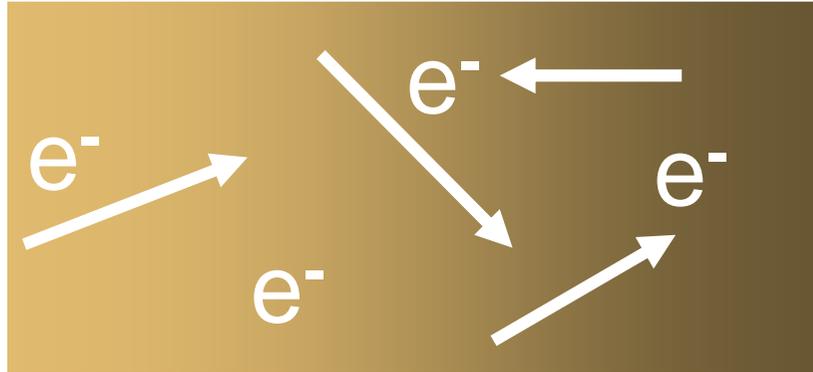
$$\sigma_{ext}(\lambda) = 18\pi\epsilon_m^{3/2} \frac{V}{\lambda} \frac{\epsilon_2(\lambda)}{(\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2(\lambda))^2}$$

- $D > \lambda/10$ \longrightarrow Effets Multipolaires (théorie de Mie)



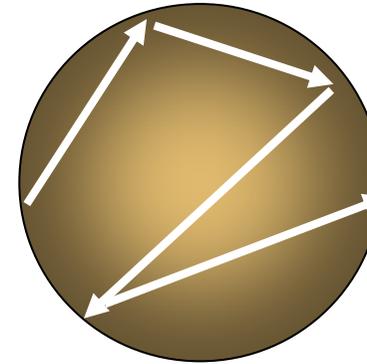
Effets de confinement

Solide massif



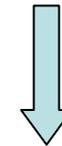
γ_0

nanoparticule

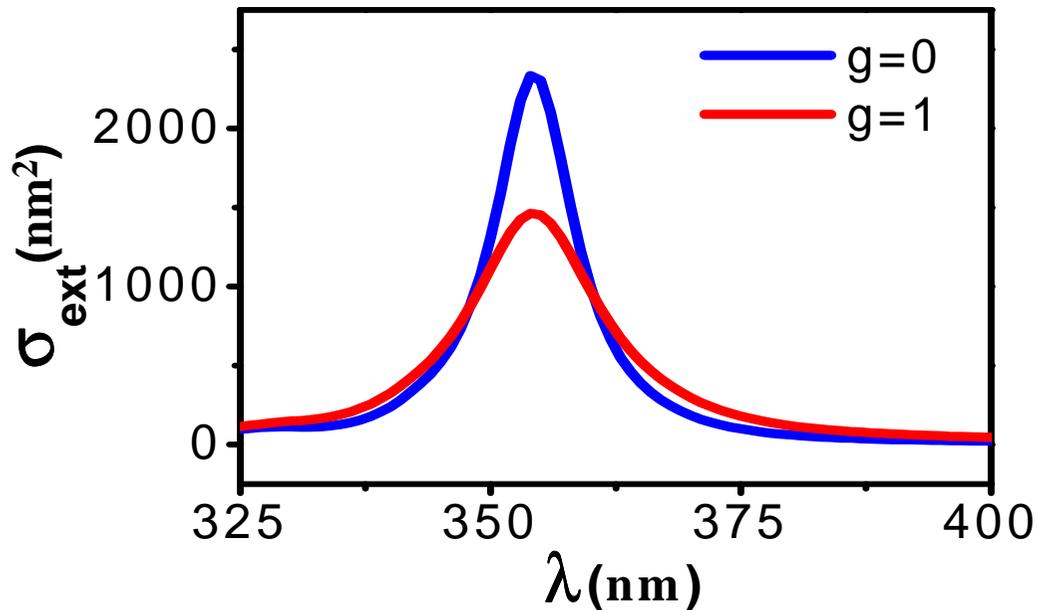


$$\gamma(R) \cong \gamma_0 + g \frac{v_F}{R}$$

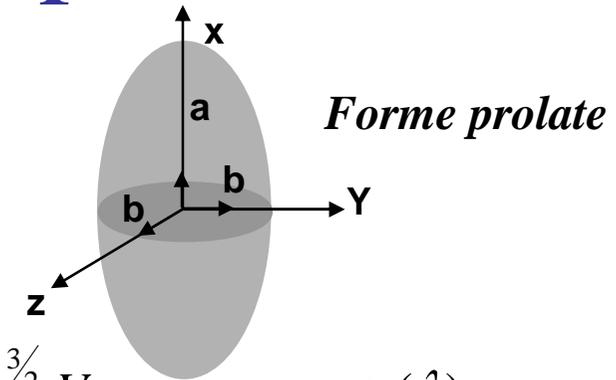
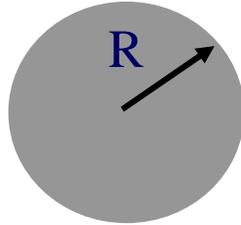
(Collisions avec la surface)



Modification de la
constante
diélectrique du
solide massif ¹⁶



Effet de forme: nanosphéroïdes



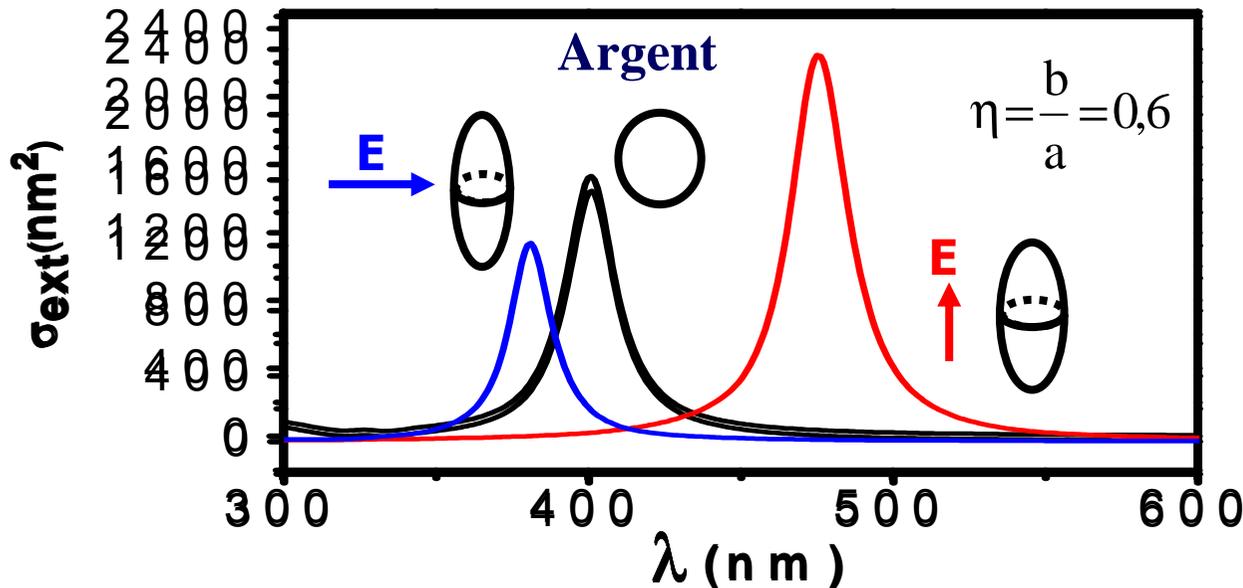
$$\sigma_{ext}(\lambda) = 18\pi\epsilon_m^{3/2} \frac{V}{\lambda} \frac{\epsilon_2(\lambda)}{(\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2(\lambda))^2}$$

$$\sigma_{ext}^{x,y,z} = \frac{2\pi\epsilon_m^{3/2} V}{L_i^2} \frac{\epsilon_2(\lambda)}{\lambda \left(\epsilon_1(\lambda) + \frac{1-L_i}{L_i} \epsilon_m \right)^2 + (\epsilon_2(\lambda))^2}$$

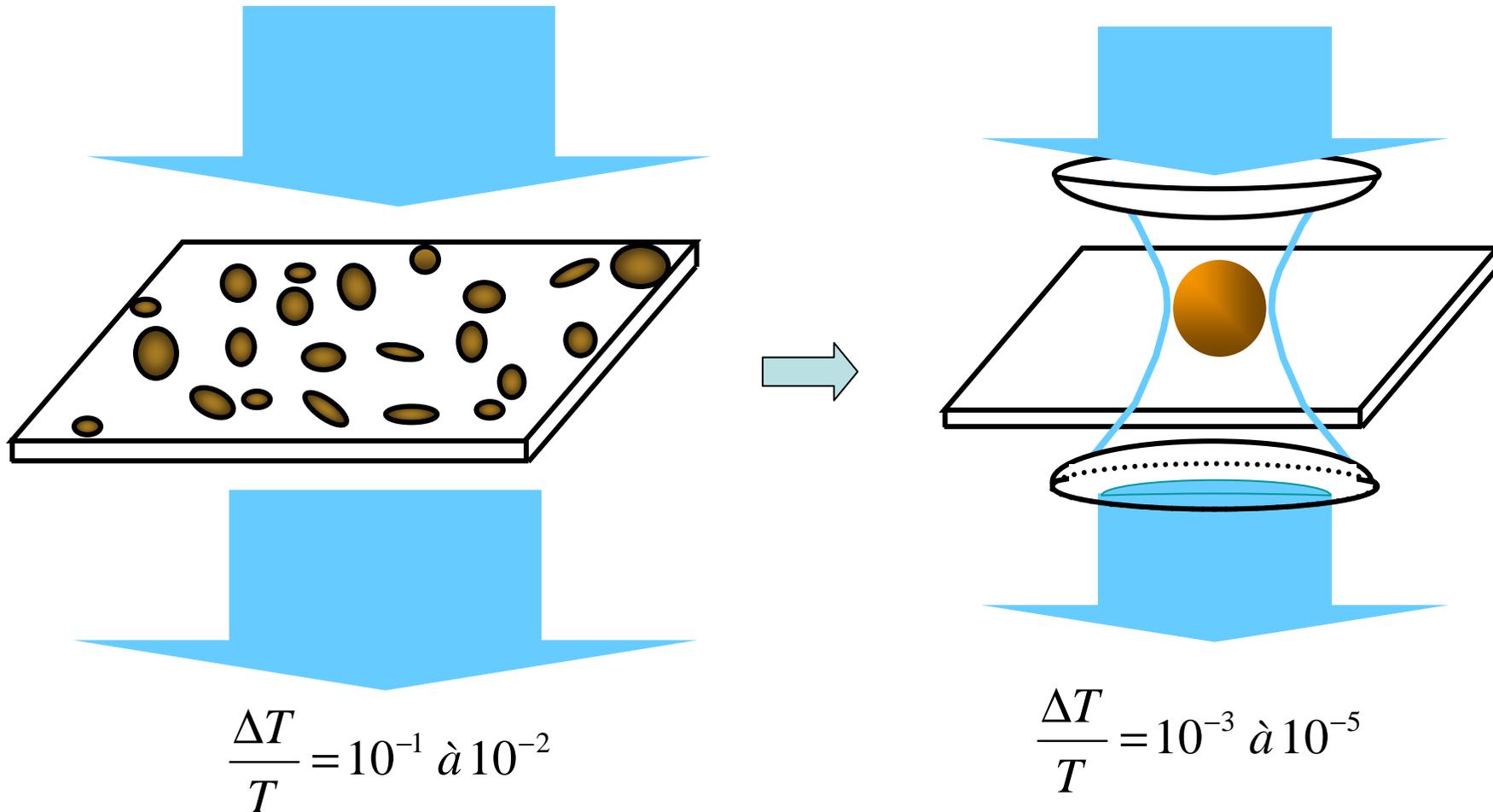
RPS: $\epsilon_1(\lambda_R) = -2\epsilon_m$

RPS: $L_i \epsilon_1(\lambda_{RPS}^i) + (1-L_i)\epsilon_m \cong 0$

L_i dépend de $\eta = \frac{b}{a}$



Etude d'une nanoparticule unique



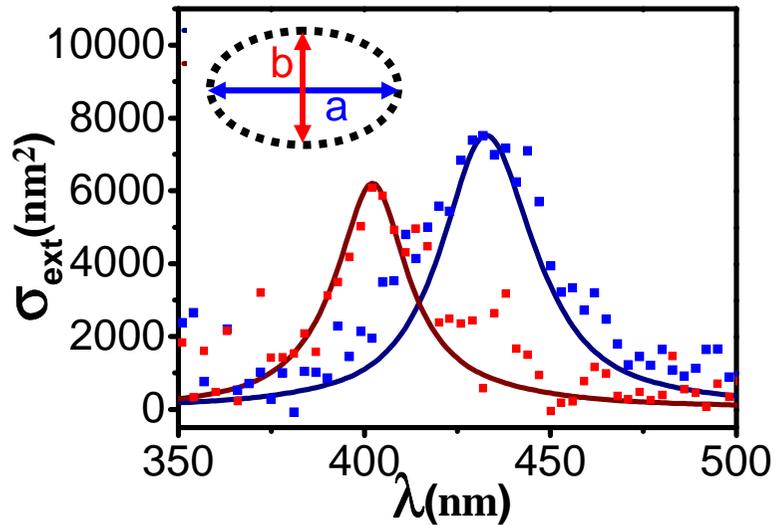
Nécessité d'un dispositif de spectroscopie ultra-sensible

Détection et spectroscopie des nanoparticules métalliques uniques

- Microscopes optiques en champ proche:
Perturbation de l'environnement local par la «pointe»
 - Microscopes optiques en champ lointain:
 - $\phi > 20 \text{ nm} \rightarrow$ Diffusion ($\propto V^2$)
Microscopie en champ sombre
 - $\phi < 20 \text{ nm} \rightarrow$ Diffusion négligeable
Spectroscopie d'absorption ($\propto V$)
- **Choix d'une spectroscopie d'extinction**

Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS)¹⁹

• Possibilités des mesures optiques

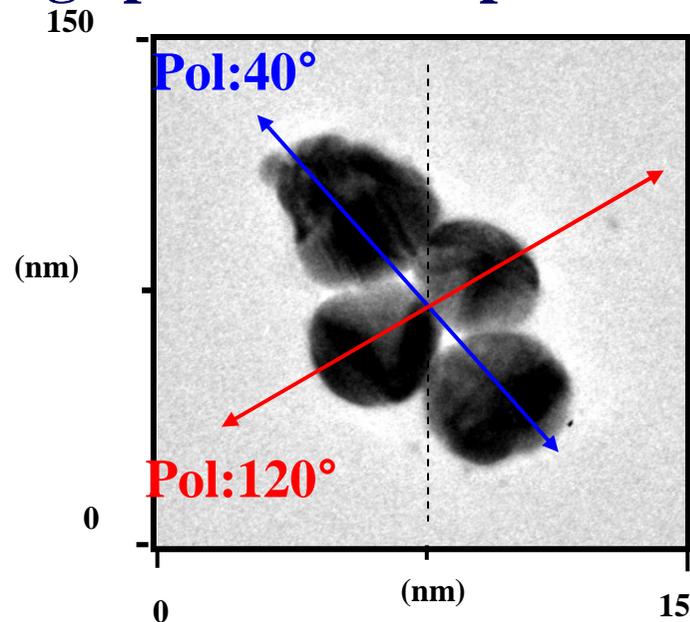
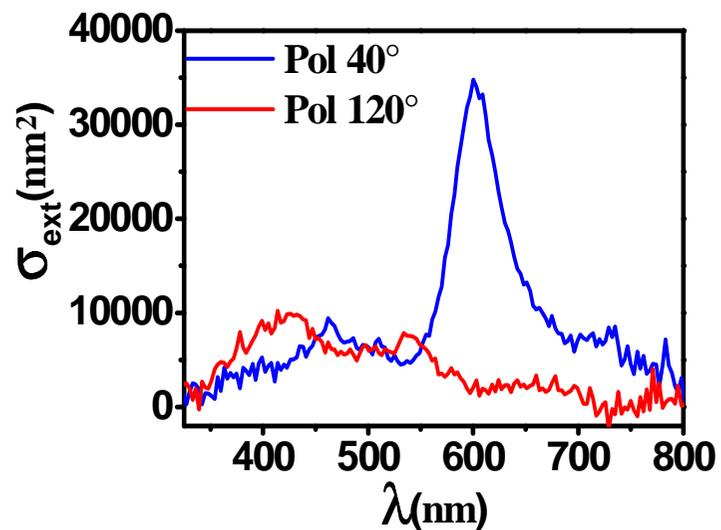


**Signature
optique de la
particule**

$V, n_m, b/a \dots$

Image par microscopie électronique

• Limitations



Plan de l'exposé

I. Cadre de ce travail

II. Les techniques expérimentales

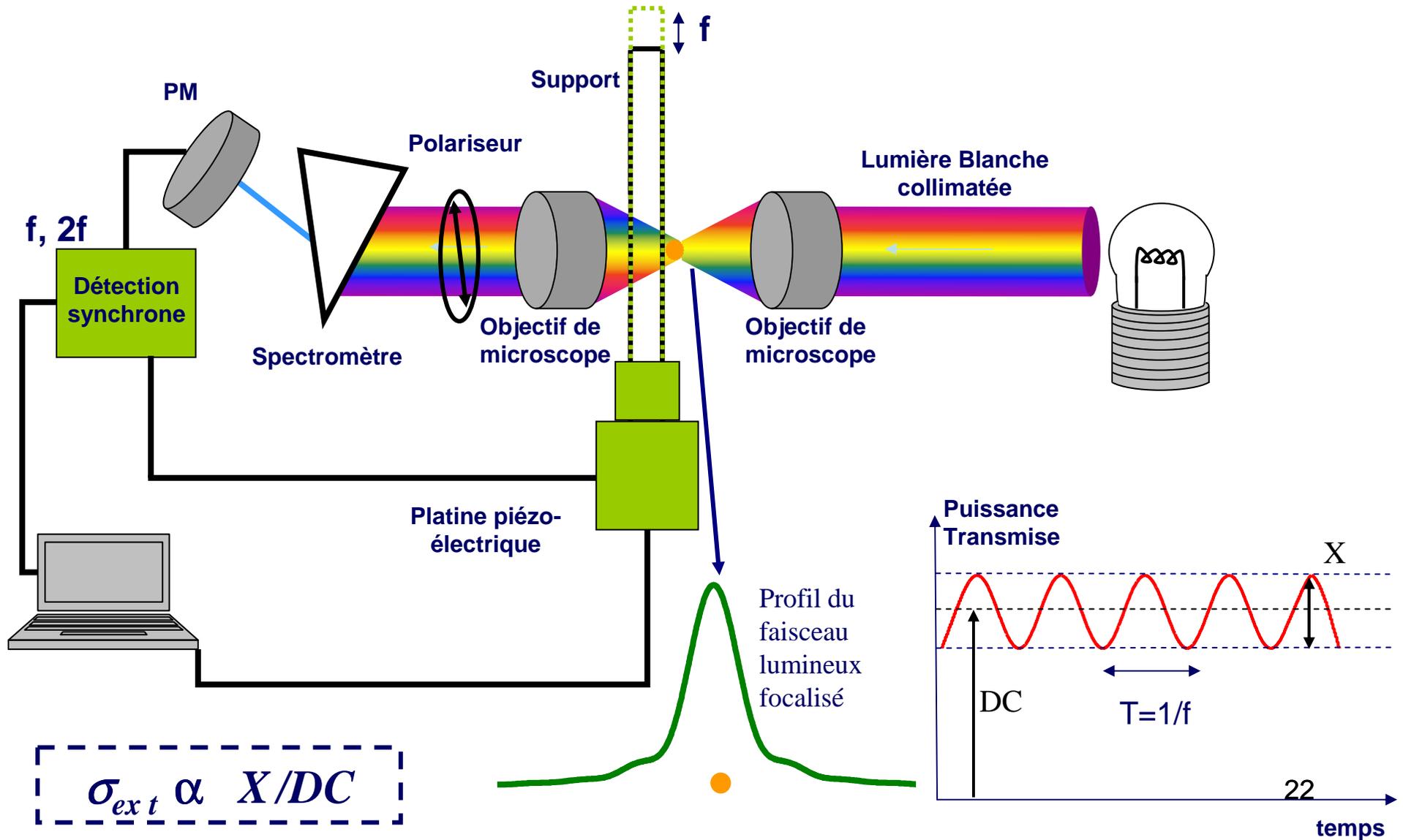
- Spectroscopie à Modulation Spatiale
- Corrélation avec la microscopie électronique

III. Illustrations et résultats expérimentaux

- Effets de taille, de forme et d'environnement: cas des NPs d'argent
- Nanoparticules en interaction: doublets de NPs d'or

IV. Conclusion et perspectives

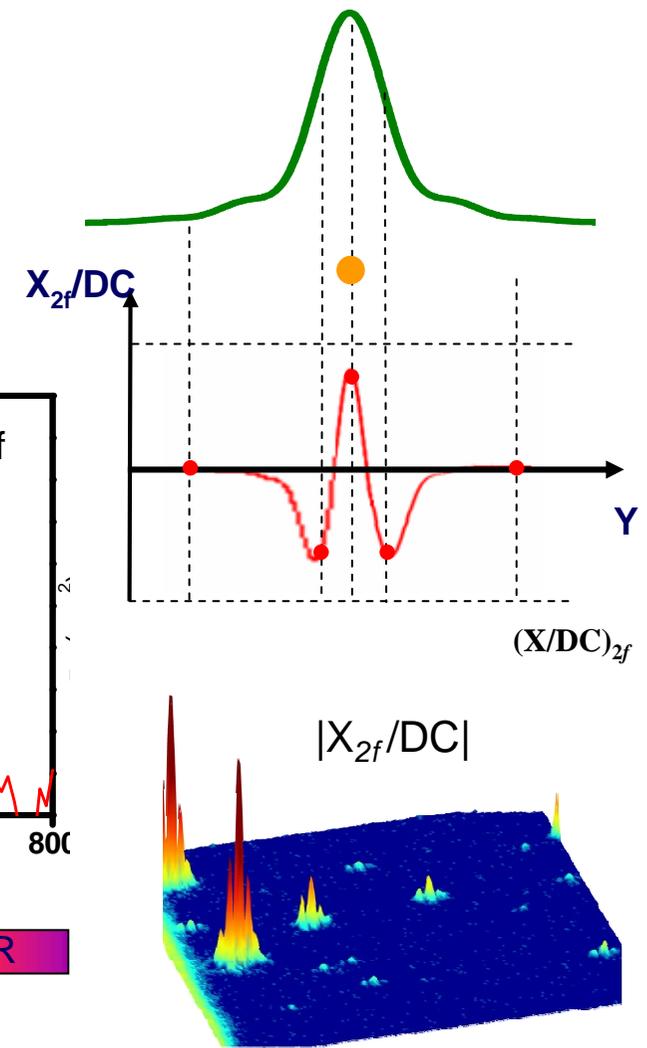
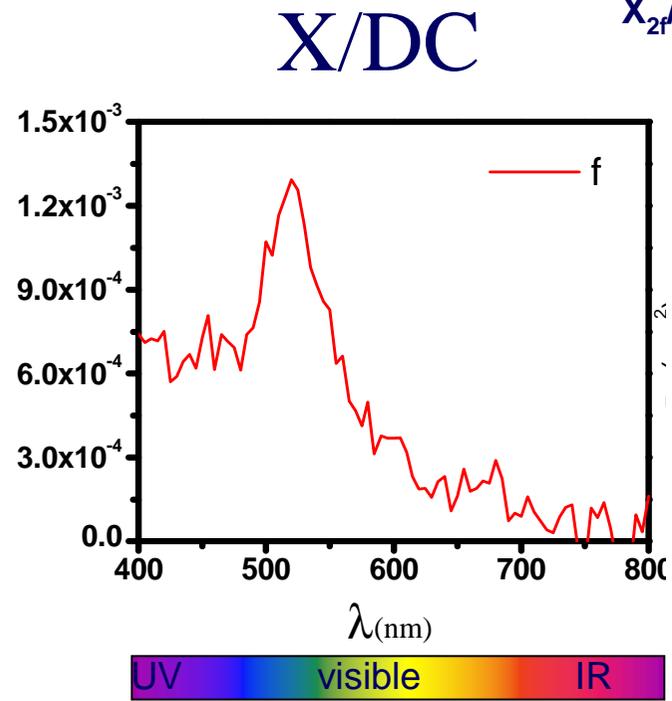
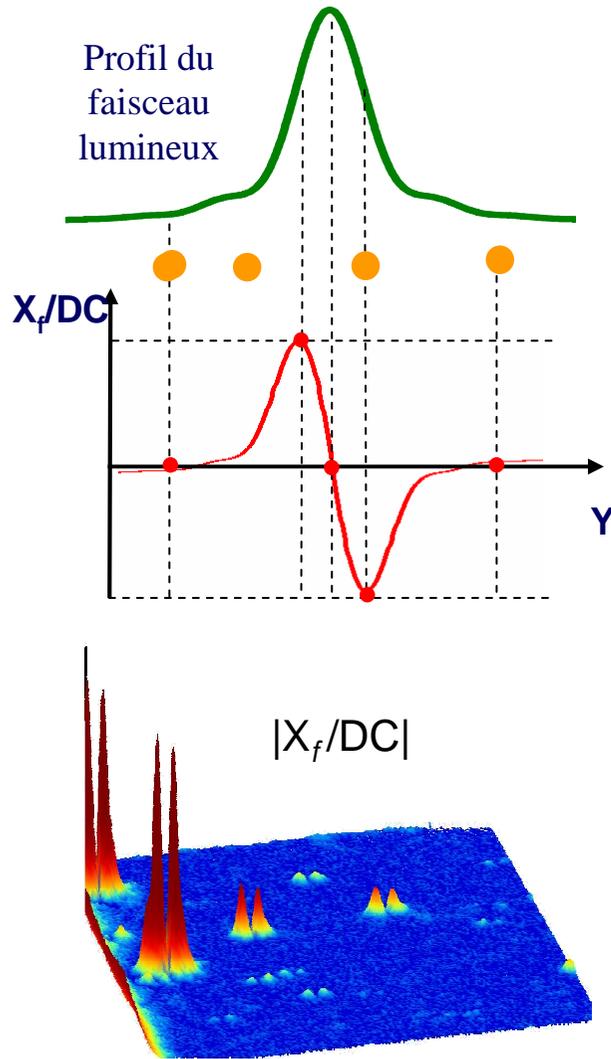
Principe de la Spectroscopie à Modulation Spatiale



Réalisation de cartographies optiques

Détection à f

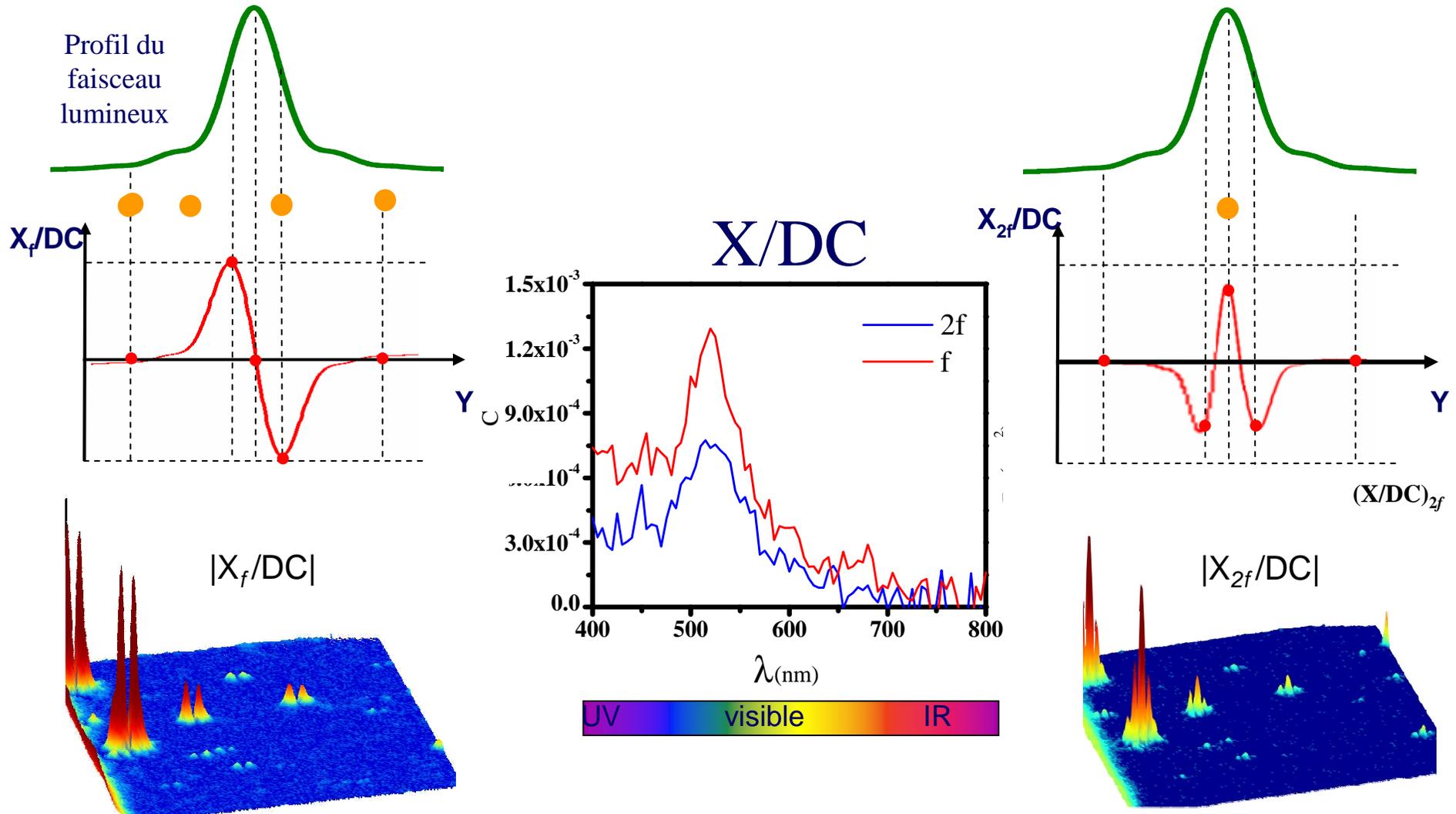
Détection à $2f$



Réalisation de cartographies optiques

Détection à f

Détection à $2f$



Comment remonter à la section efficace absolue ?

Fonction de Calibration de la technique SMS

$$\left(\frac{X(\lambda)}{DC} \right)_{nf} \xrightarrow{F_{nf}^{Cal}(\lambda)} \sigma_{ext}(\lambda)$$

$$P_{trans}(t) = P_{inc} - \sigma_{ext}(\lambda) I_0(r_o(t)) \rightarrow P_{trans}^N(t) = \frac{P_{trans}(t)}{P_{inc}} = 1 - \sigma_{ext}(\lambda) I_0^N(r_o(t))$$

Développement du signal en série de Fourier

$$P_{trans}^N(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(2\pi n f t) + b_n \sin(2\pi n f t)$$

Principe de la détection synchrone

$$a_1 \propto (X/DC)_f \text{ et } b_2 \propto (X/DC)_{2f}$$

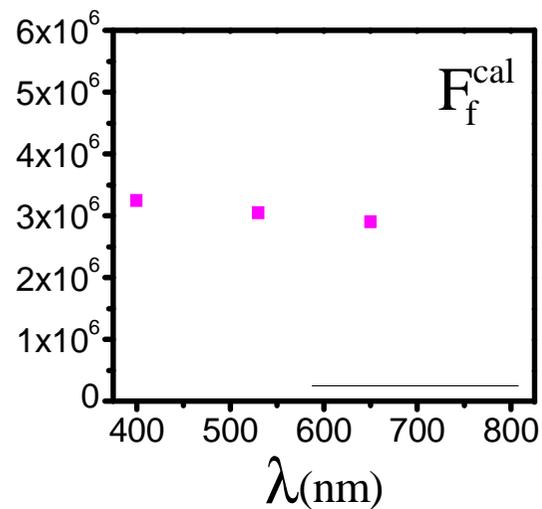
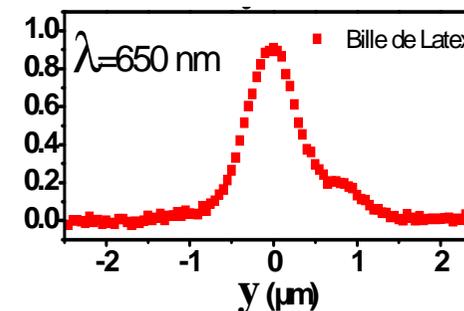
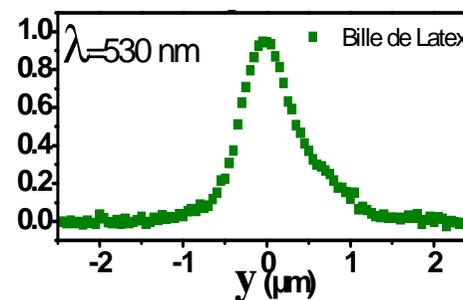
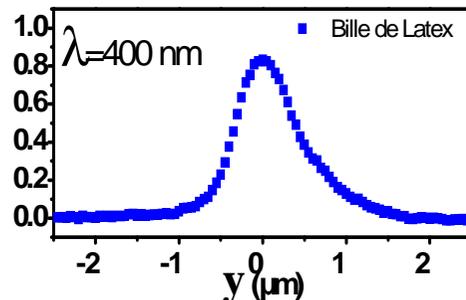
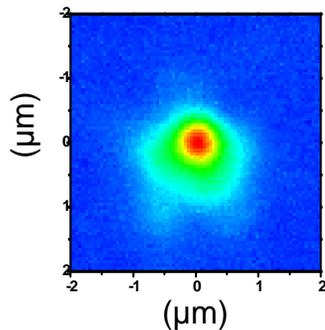
↳ **Ex:** $(X/DC)_f = \sigma_{ext} \int_0^{1/f} \sqrt{2} f I_0^N(r_o(t)) \cos(2\pi f t) dt$

$$F_f^{Cal} = \left(\sqrt{2} f \int_0^{1/f} I_0^N(r_o(t)) \cos(2\pi f t) dt \right)^{-1}$$

Section efficace d'extinction absolue

$$F_f^{\text{Cal}} = \left(\sqrt{2} f \int_0^{\frac{1}{f}} I_0^N(r_0(t)) \cos(2\pi f t) dt \right)^{-1}$$

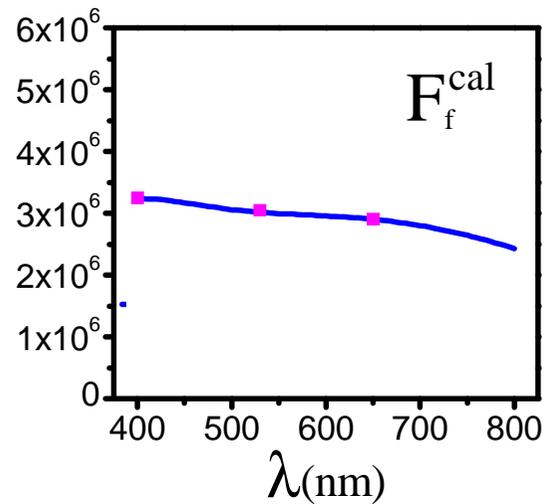
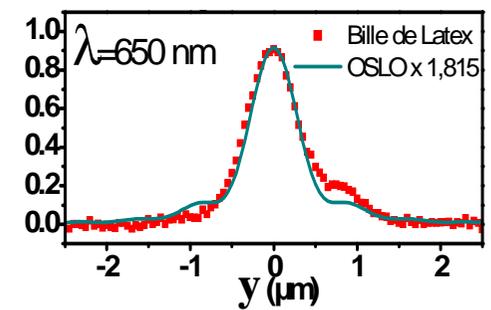
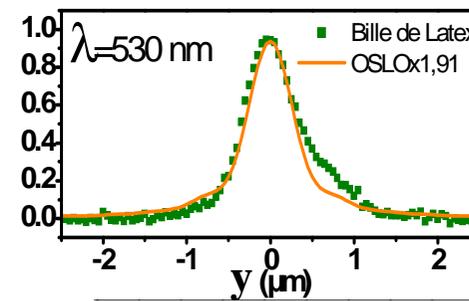
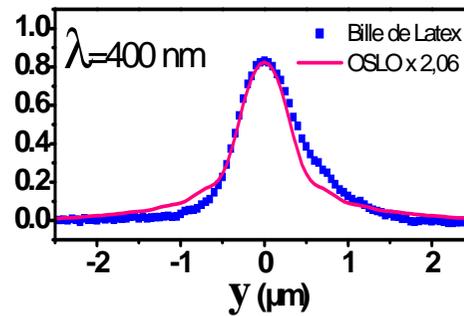
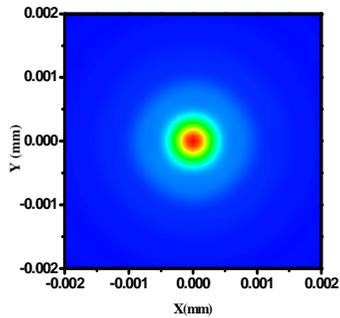
Cartographie



Section efficace d'extinction absolue

$$F_f^{\text{Cal}} = \left(\sqrt{2} f \int_0^{1/f} I_0^N(r_0(t)) \cos(2\pi f t) dt \right)^{-1}$$

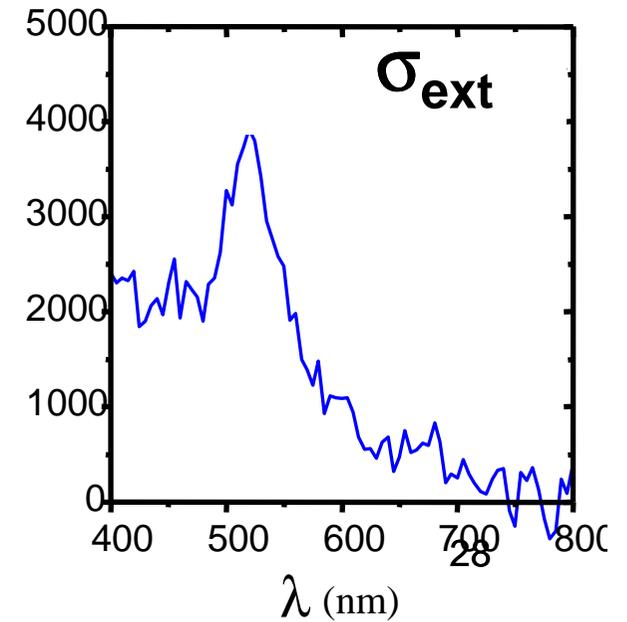
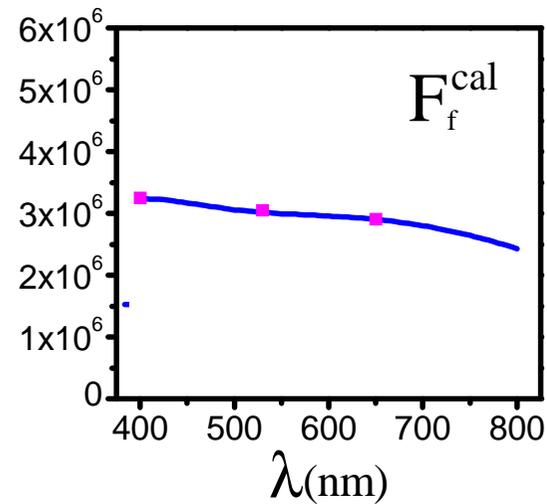
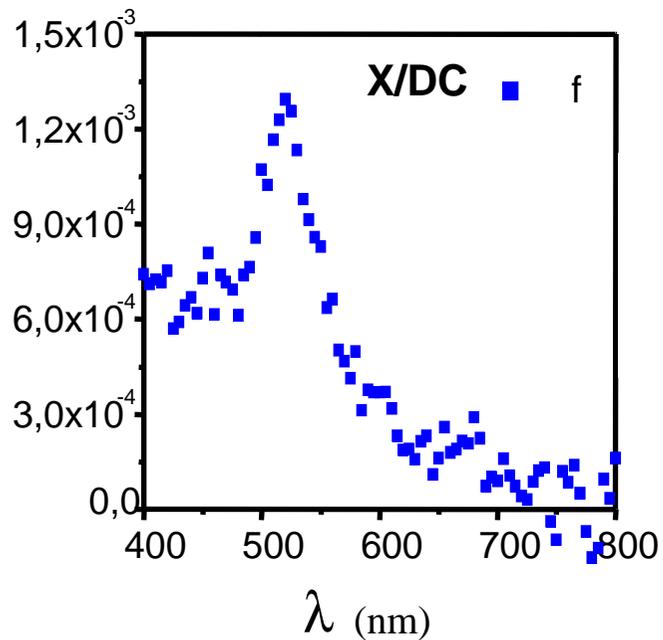
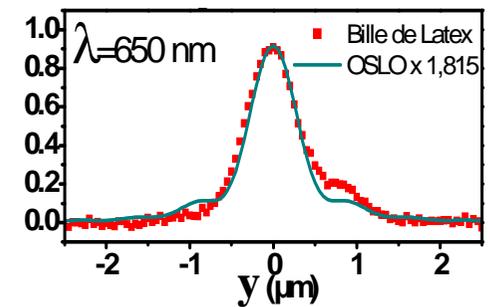
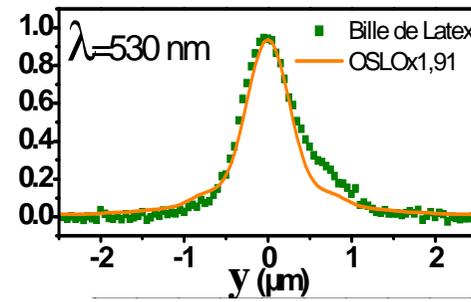
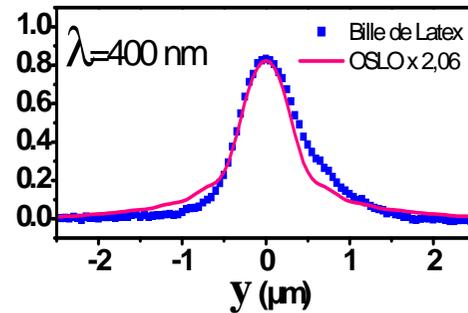
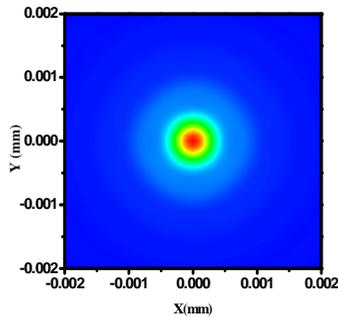
Profil calculé (OSLO)



Section efficace d'extinction absolue

$$F_f^{\text{Cal}} = \left(\sqrt{2} f \int_0^{\frac{1}{f}} I_0^N(r_0(t)) \cos(2\pi f t) dt \right)^{-1}$$

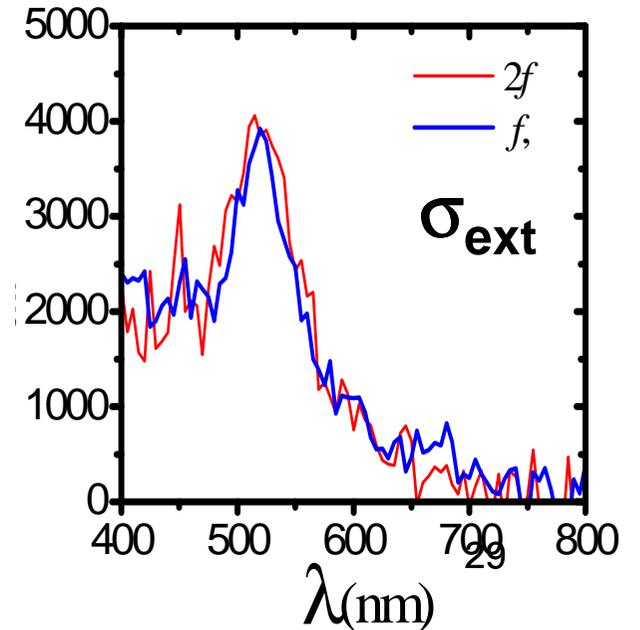
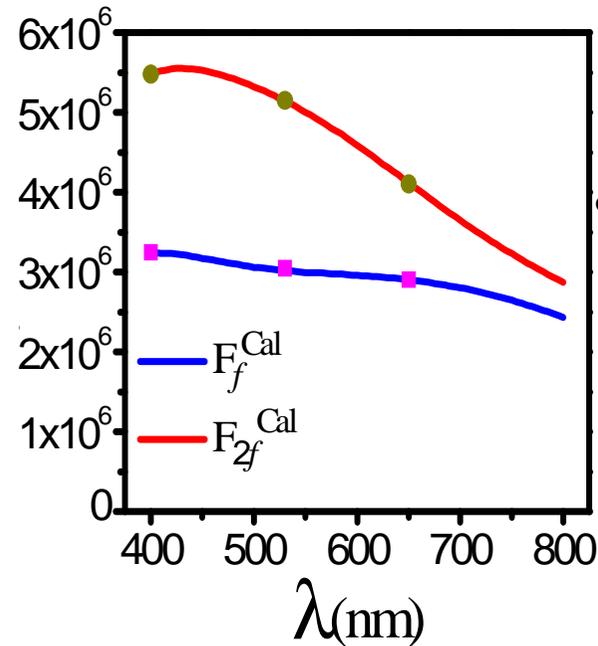
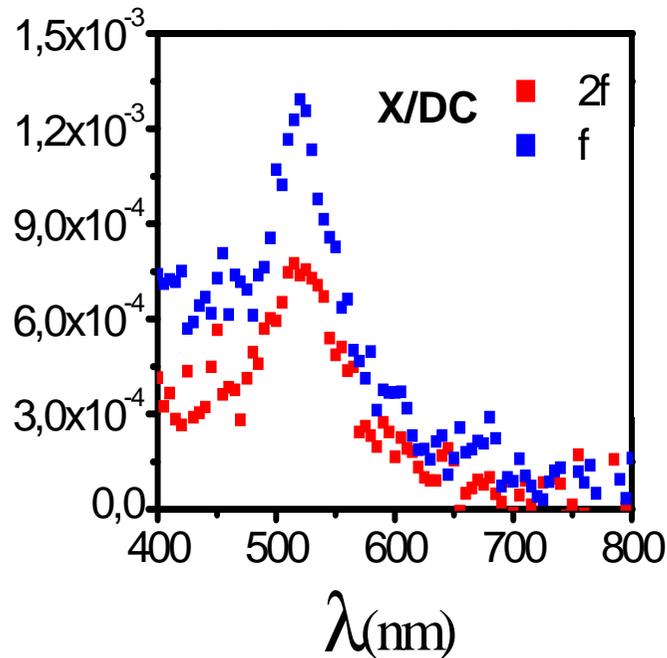
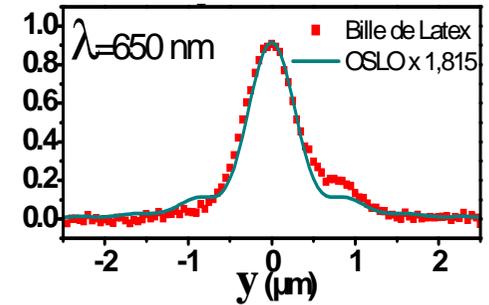
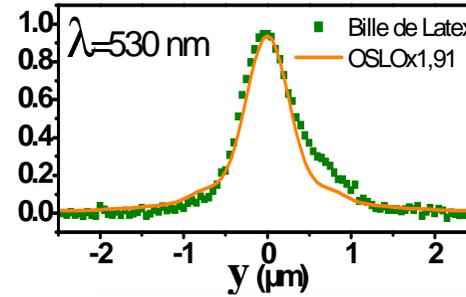
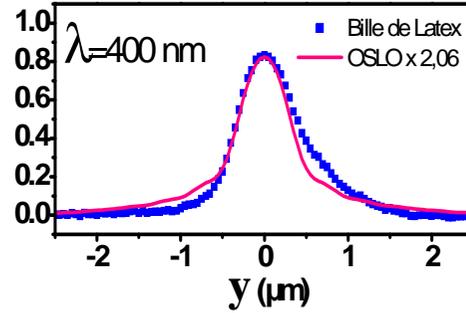
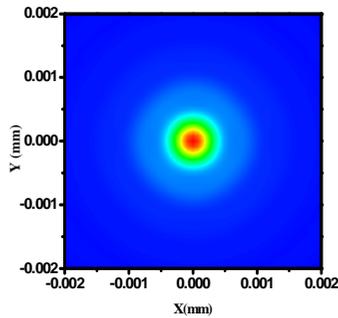
Profil calculé (OSLO)



Section efficace d'extinction absolue

$$F_f^{\text{Cal}} = \left(\sqrt{2} f \int_0^{\frac{1}{f}} I_0^N(r_0(t)) \cos(2\pi f t) dt \right)^{-1}$$

Profil calculé (OSLO)



Plan de l'exposé

I. Cadre de ce travail

II. Les techniques expérimentales

- Spectroscopie à Modulation Spatiale
- Corrélation avec la microscopie électronique

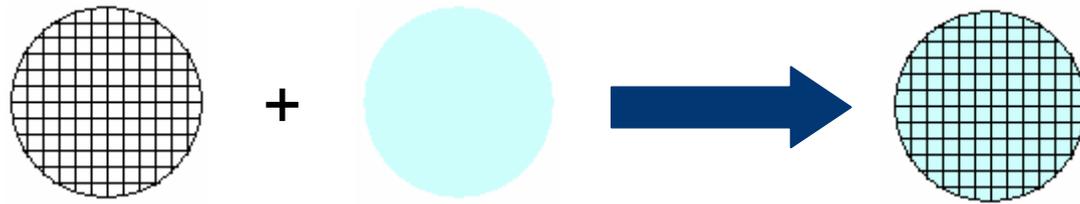
III. Illustrations et résultats expérimentaux

- Effets de taille, de forme et d'environnement: cas des NPs d'argent
- Nanoparticules en interaction: doublets de NPs d'or

IV. Conclusion et perspectives

Corrélation avec la Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Supports compatibles entre MET et optique



Grille MET

Film mince transparent

Particules déposées par spin-coating

Changement de repère

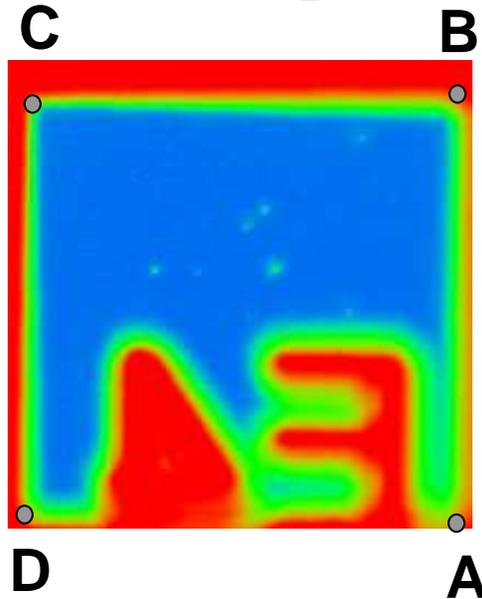


Image SMS

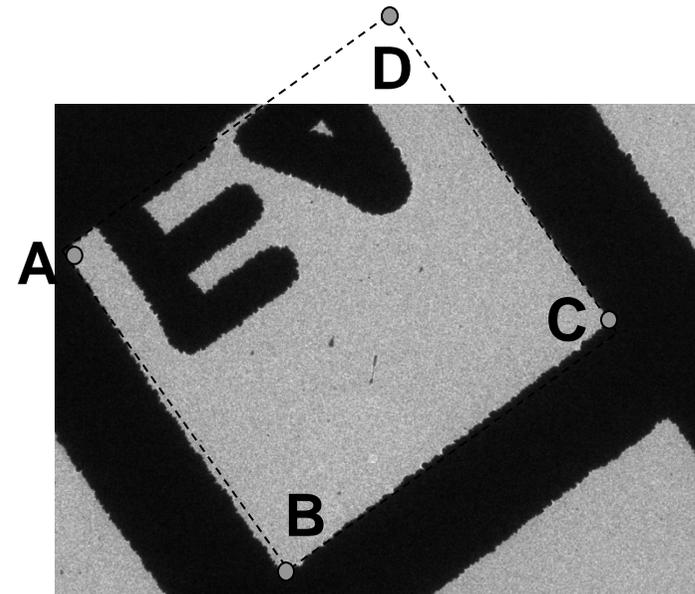


Image MET

Corrélation avec la Microscopie Electronique à Transmission (suite)

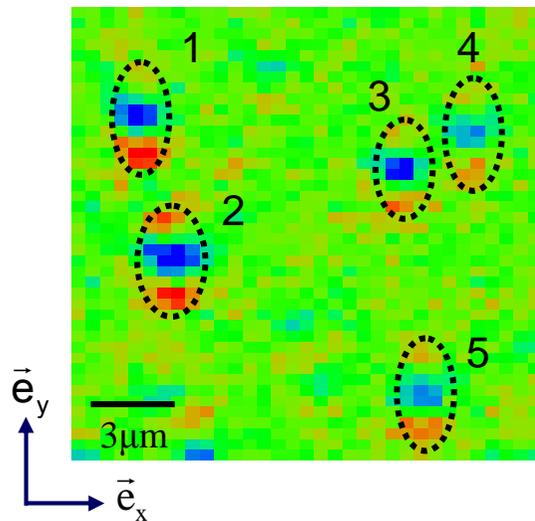


Image optique à 2f

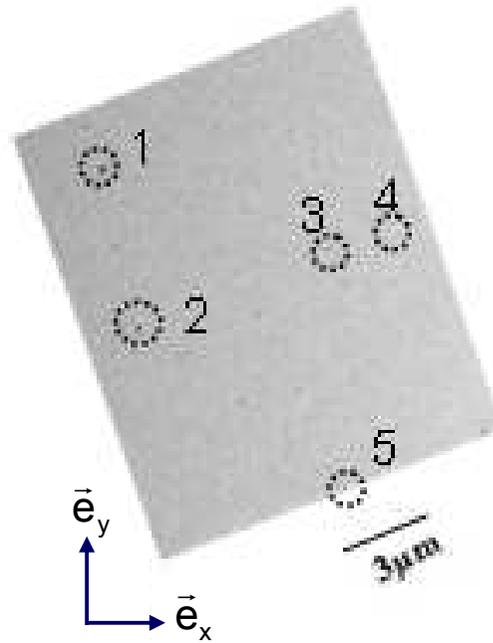
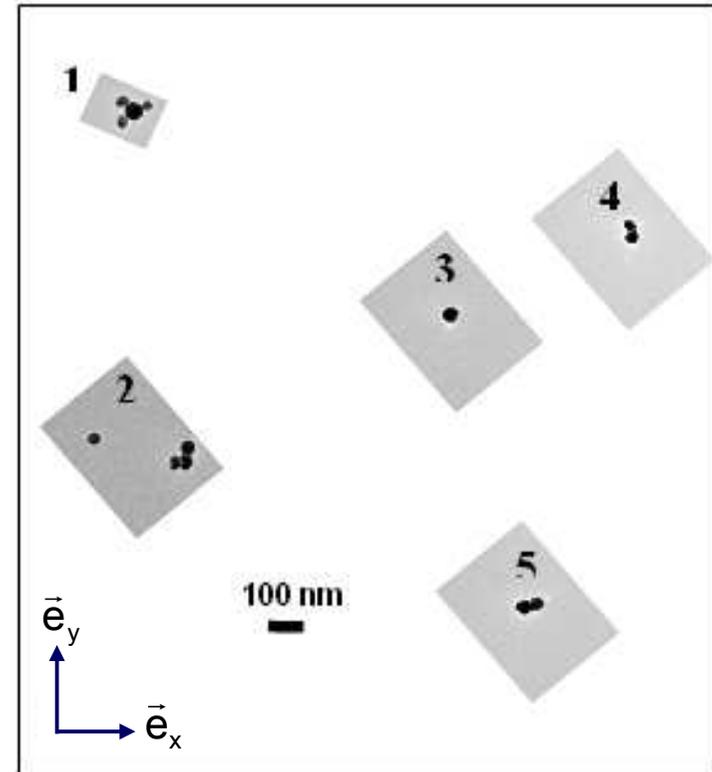


Image par MET



Images à fort grossissement

Illustrations de la corrélation optique-MET

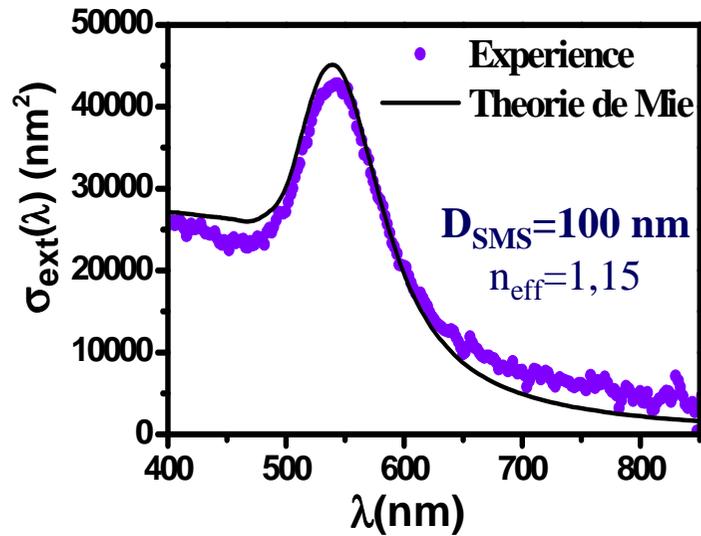
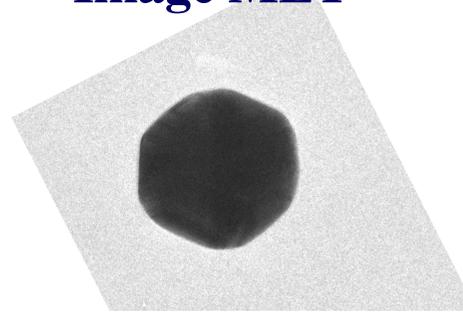
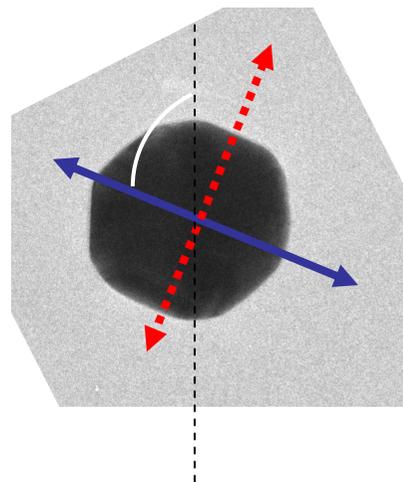
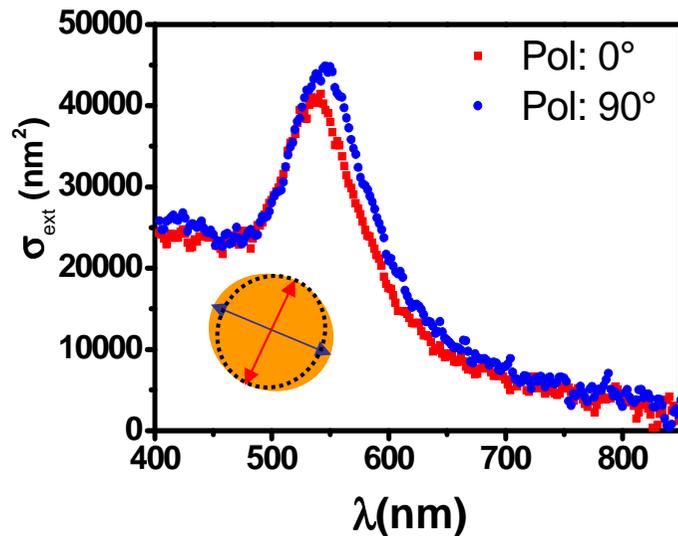


Image MET



Mesure de la taille

$D_{\text{MET}} = 102$ nm



Détermination de l'ellipticité

Plan de l'exposé

I. Cadre de ce travail

II. Les techniques expérimentales

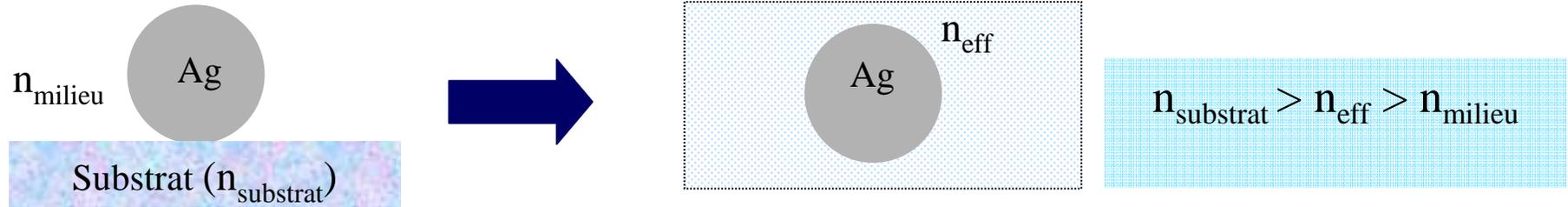
- Spectroscopie à Modulation Spatiale
- Corrélation avec la microscopie électronique

III. Illustrations et résultats expérimentaux

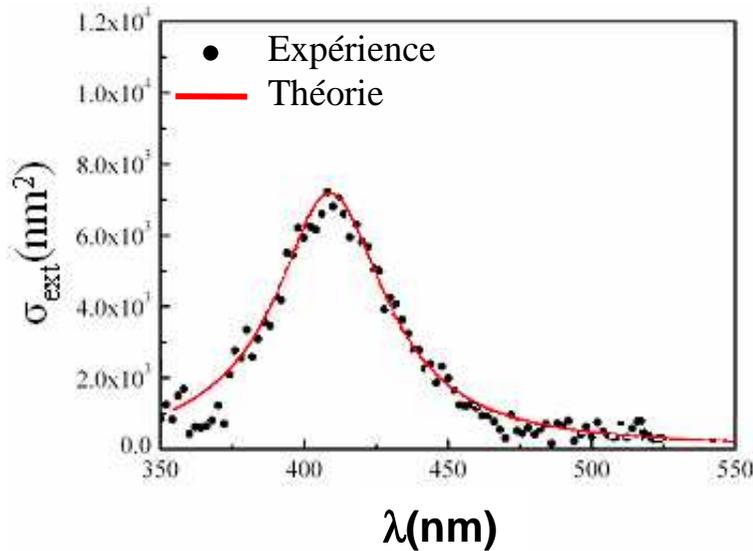
- Effets de taille, de forme et d'environnement: cas des NPs d'argent
- Nanoparticules en interaction: doublets de NPs d'or

IV. Conclusion et perspectives

Nanoparticules d'argent: effet de l'environnement

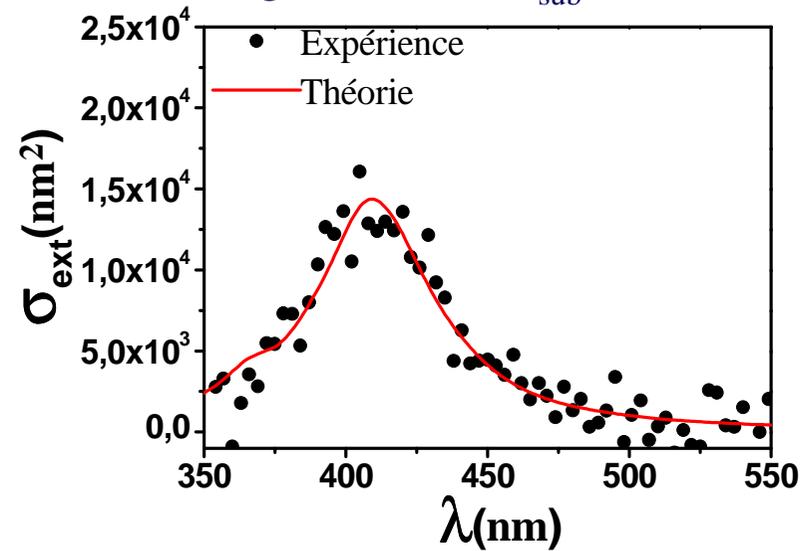


Ag / Al₂O₃ ($n_{\text{sub}}=1.7$)



$n_{\text{eff}}=1,37$

Ag / Formvar ($n_{\text{sub}}=1.45$)

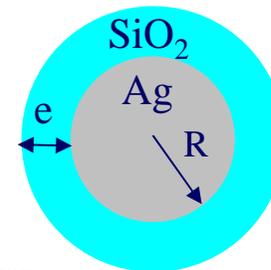


$n_{\text{eff}}=1,31$

Nanoparticules d'argent: limitation des effets de l'environnement

Etude en collaboration avec l'équipe «Phénomènes ultrarapides dans les nanomatériaux »

Echantillons synthésés
dans le groupe du prof.
Liz Marzan

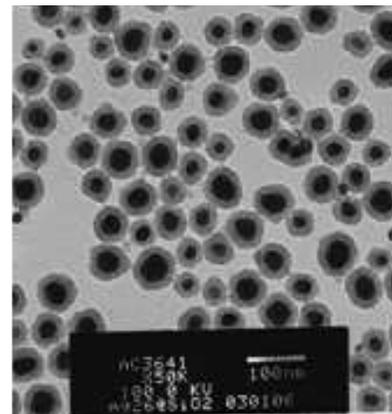


$\langle D \rangle = 50 \text{ nm}$



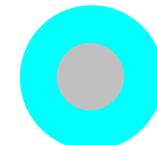
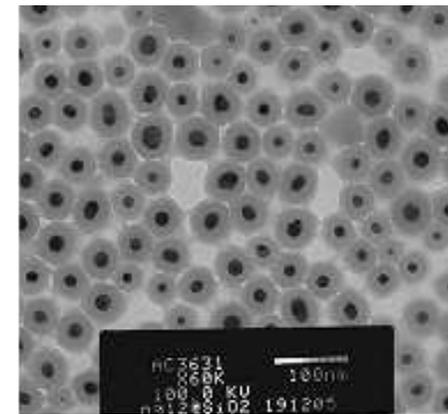
$\langle e/R \rangle = 0,5$

$\langle D \rangle = 25 \text{ nm}$



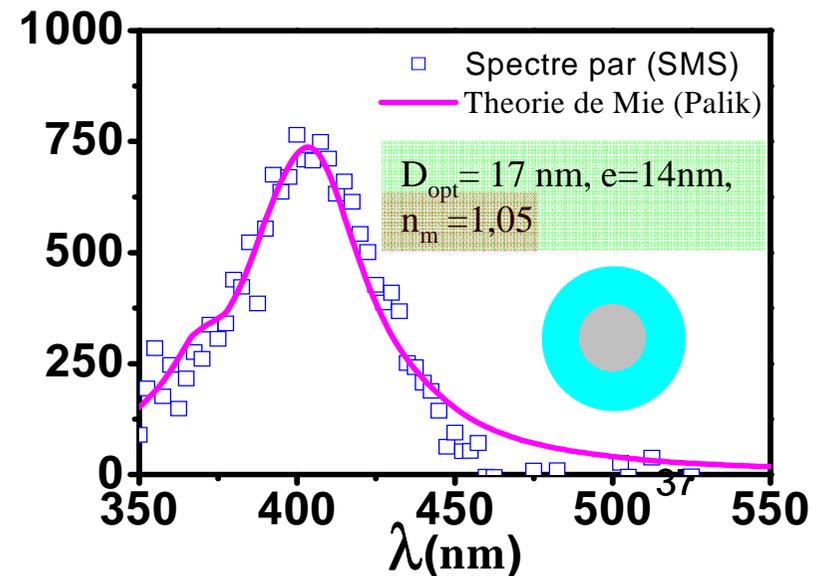
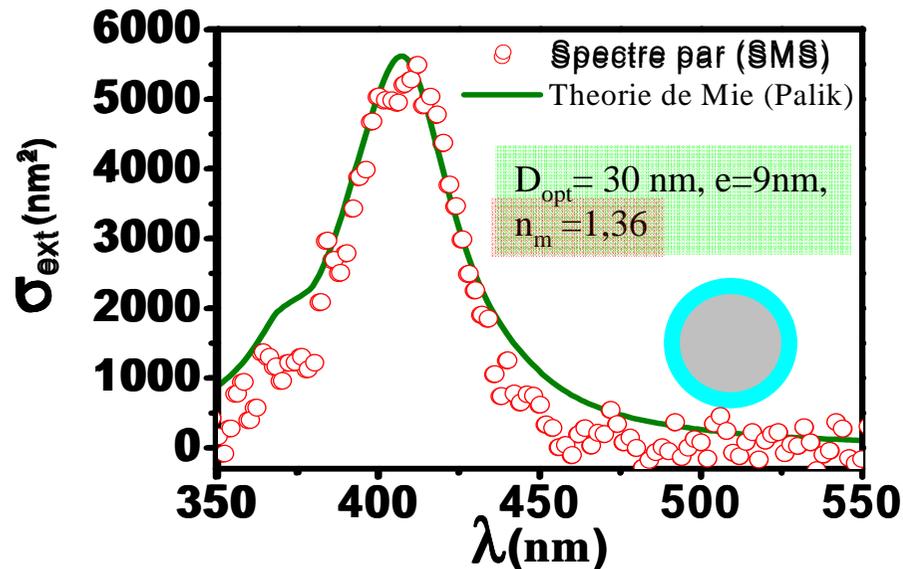
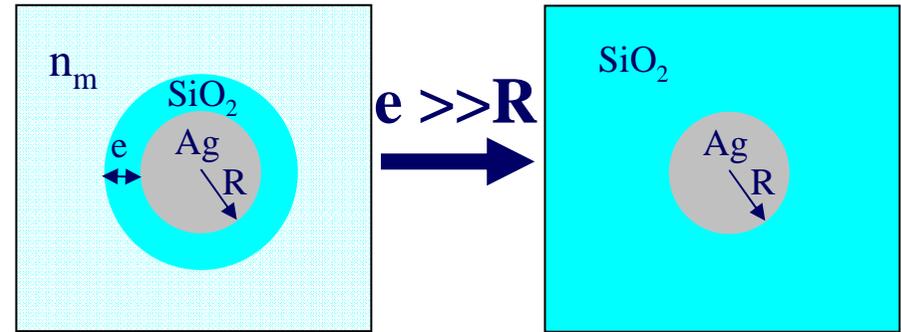
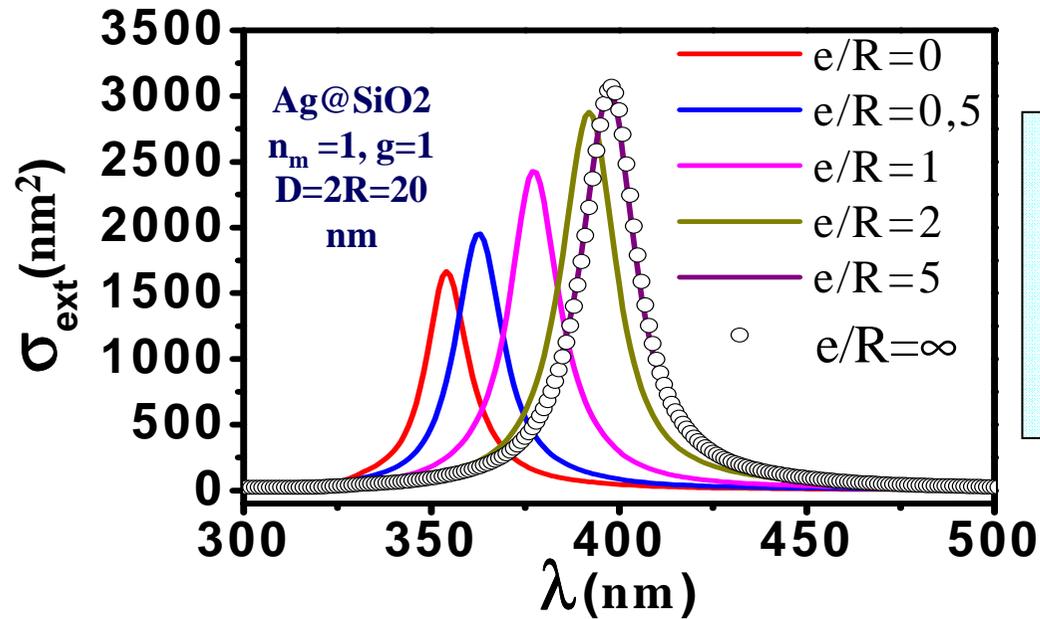
$\langle e/R \rangle = 1$

$\langle D \rangle = 12 \text{ nm}$



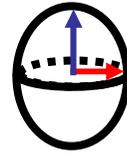
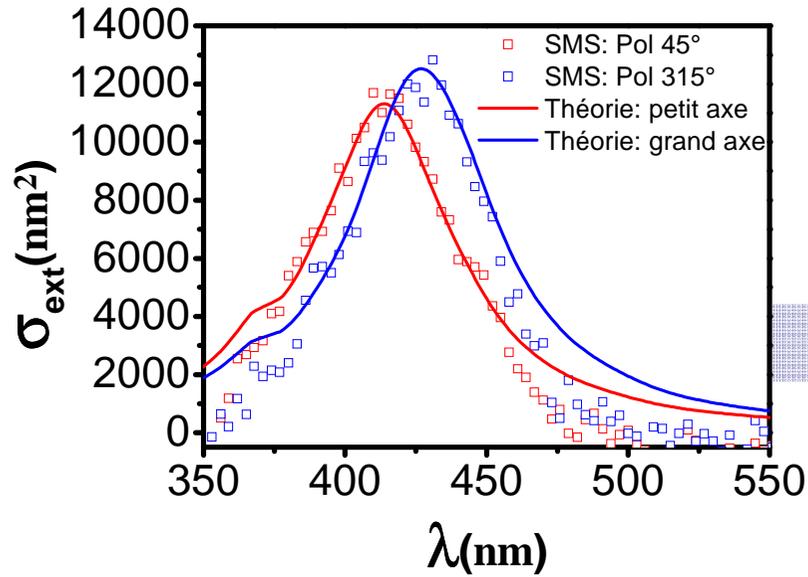
$\langle e/R \rangle = 2$

Modèle cœur-coquille: rôle de l'épaisseur de silice

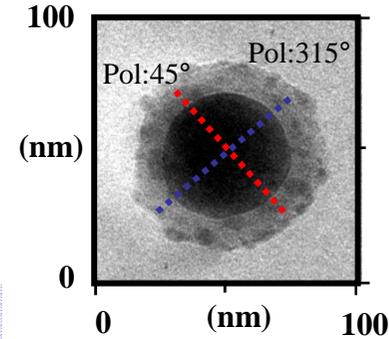


Nanoparticules d'argent

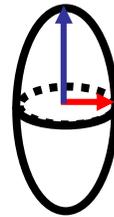
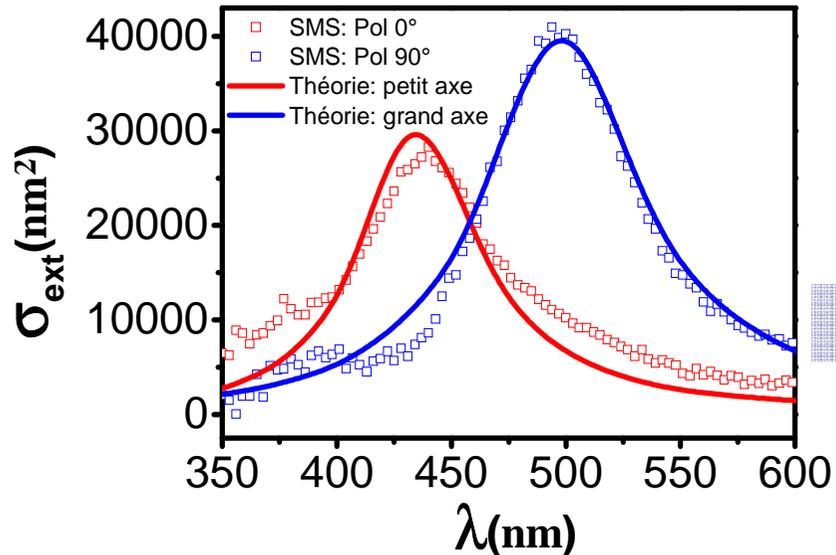
Effet de forme



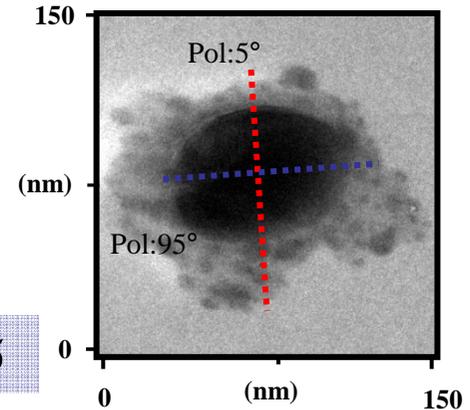
$$(a/b)_{opt} = (19/21) = 0,9$$



$$\left(\frac{a}{b}\right)_{eff} = \frac{23}{24.5} = 0.94$$

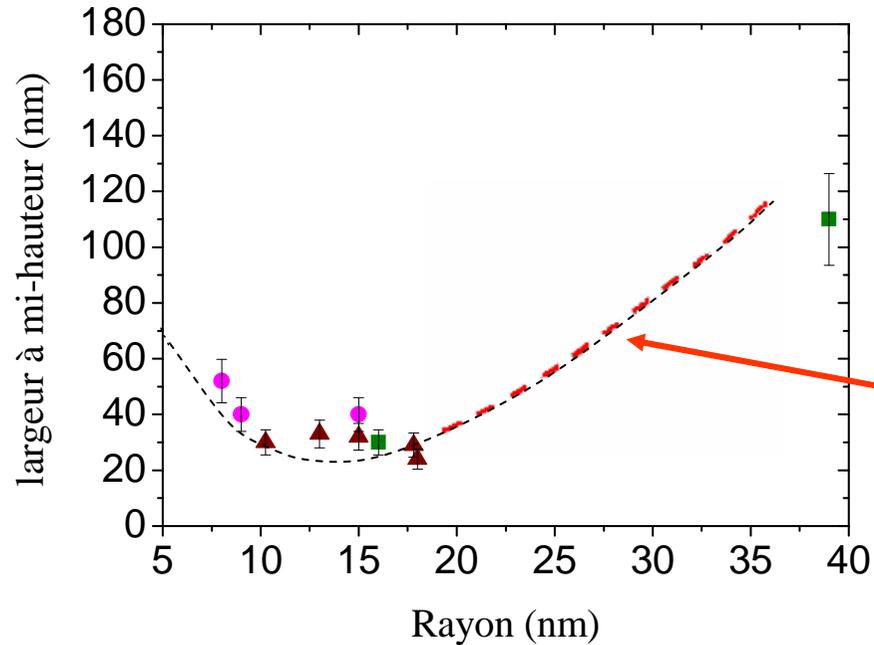


$$(a/b)_{opt} = (24,5/32) = 0,75$$

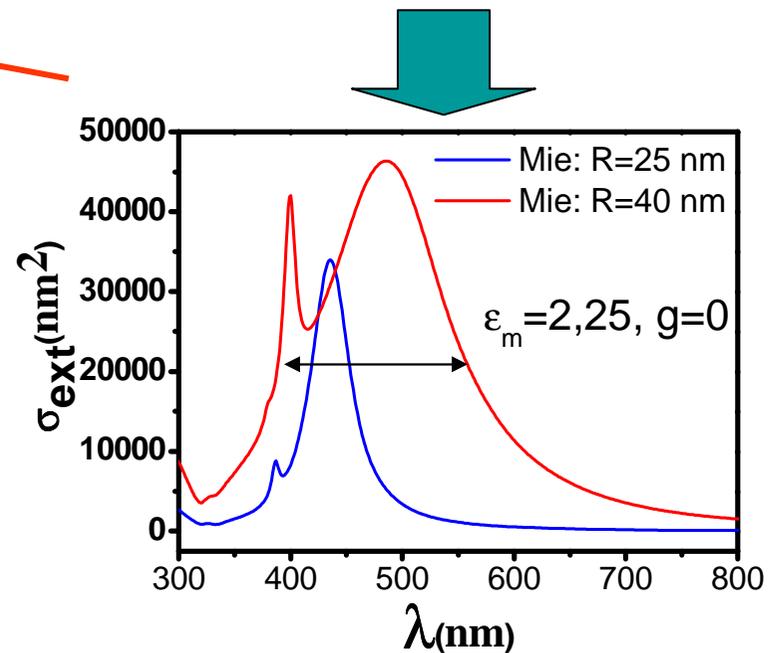


$$\left(\frac{a}{b}\right)_{eff} = \frac{27}{37} = 0.73$$

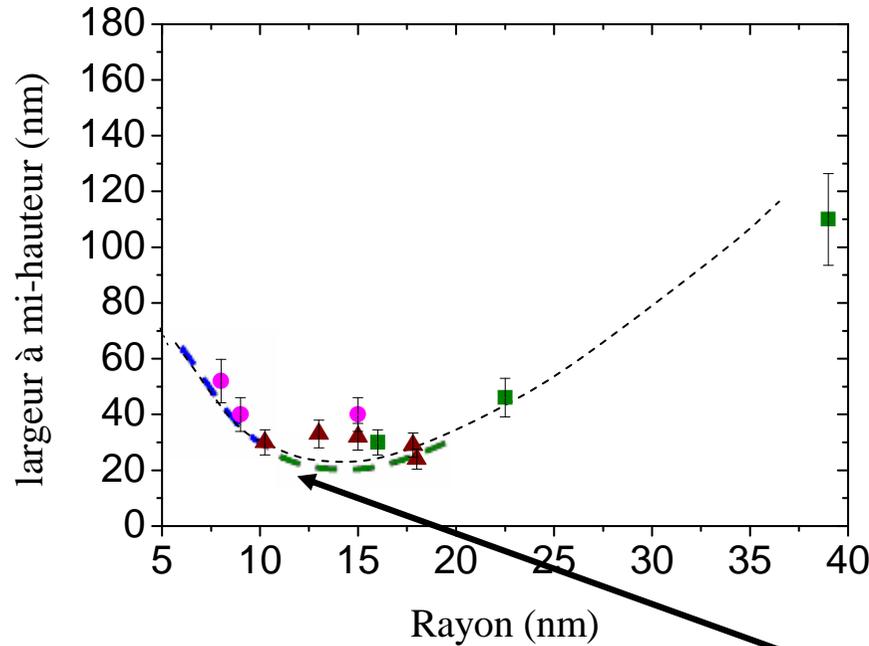
Nanoparticules d'argent: effets de taille sur la largeur de la RPS



**Grosses particules
 $R > 20 \text{ nm}$:
la RPS est élargie par les
effets multipolaires**

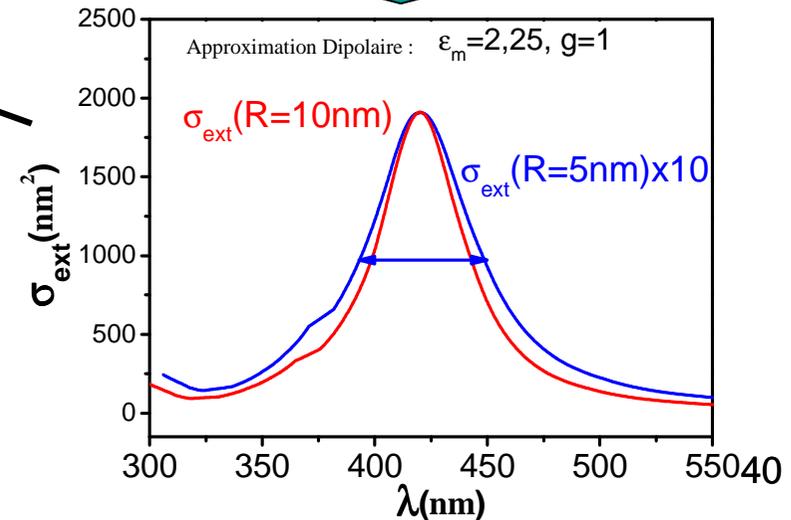


Nanoparticules d'argent: effets de taille sur la largeur de la RPS

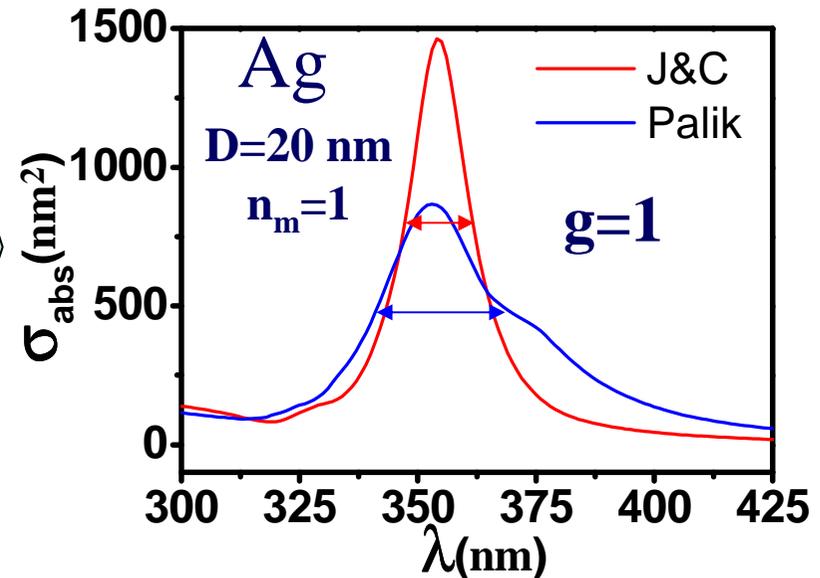
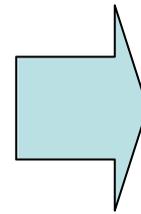
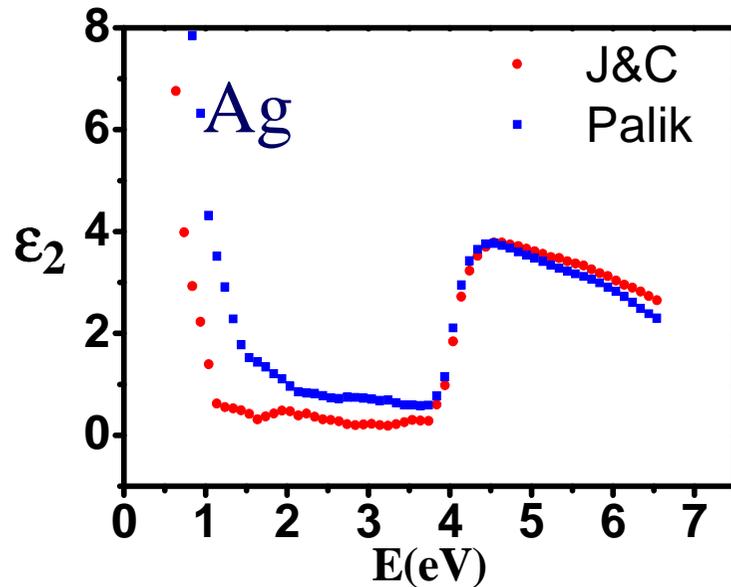


Petites particules $R < 10$ nm : la RPS est principalement élargie par les collisions électroniques avec la surface

$$\Gamma \cong \gamma_0 + g \frac{V_F}{R} + \left(\frac{\omega_{RPS}^3}{\omega_p^2} \right) \epsilon_2^{IB}(\omega_{RPS}) \cong \gamma'_0 + g \frac{V_F}{R}$$



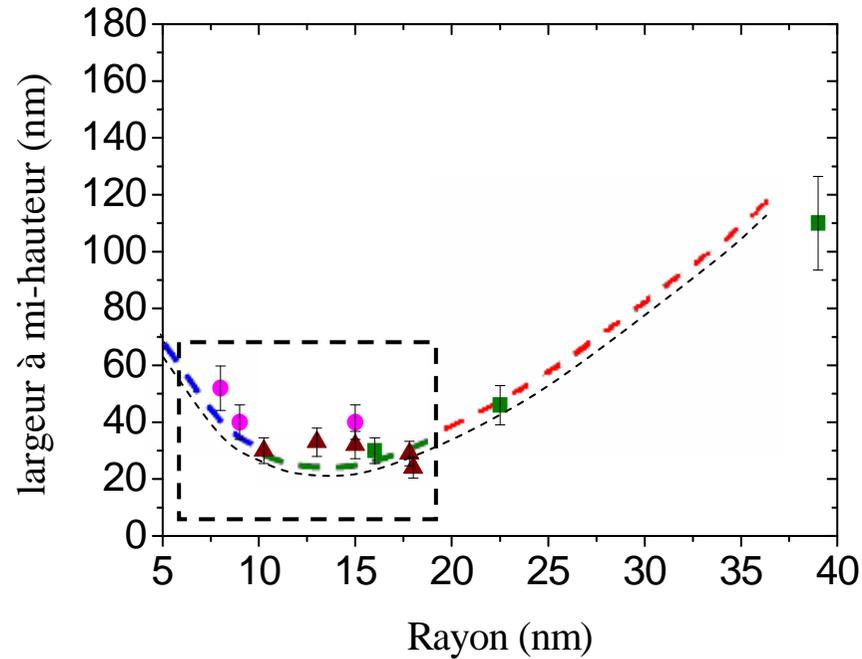
Nanoparticules d'argent: choix d'une fonction diélectrique



↳ \neq tables → \neq largeurs de la RPS (mêmes paramètres)

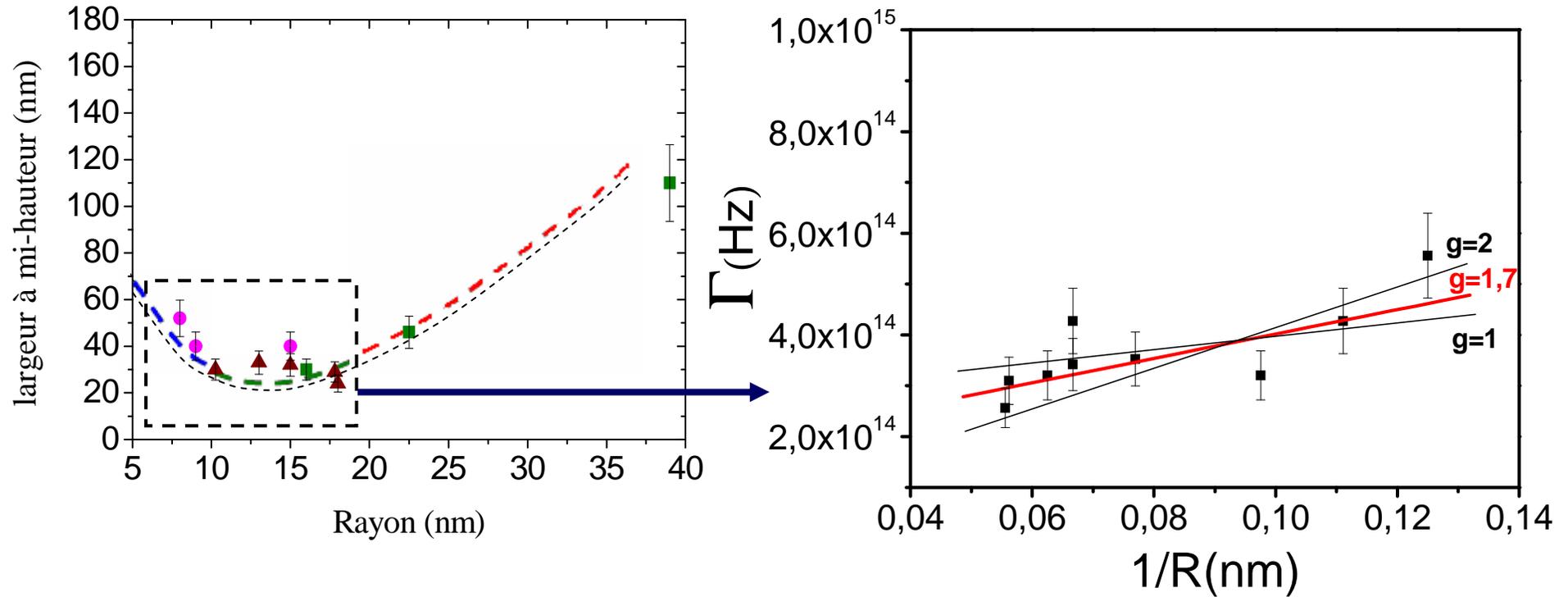
↳ Ajustements théorie-expérience → surestimation des valeurs de g avec J&C par rapport à Palik

Nanoparticules d'argent: effets de taille sur la largeur à mi-hauteur



$$\Gamma \cong \gamma_0 + g \frac{V_F}{R} + \left(\frac{\omega_{RPS}^3}{\omega_p^2} \right) \epsilon_2^{IB}(\omega_{RPS}) \cong \gamma'_0 + g \frac{V_F}{R}$$

Nanoparticules d'argent: effets de taille sur la largeur à mi-hauteur



$$\Gamma \cong \gamma_0 + g \frac{V_F}{R} + \left(\frac{\omega_{RPS}^3}{\omega_p^2} \right) \epsilon_2^{IB}(\omega_{RPS}) \cong \gamma'_0 + g \frac{V_F}{R}$$

Plan de l'exposé

I. Cadre de ce travail

II. Les techniques expérimentales

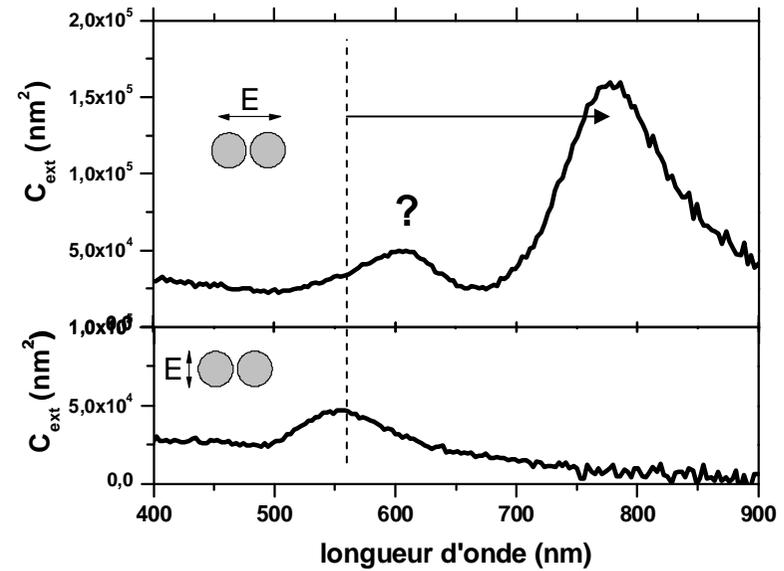
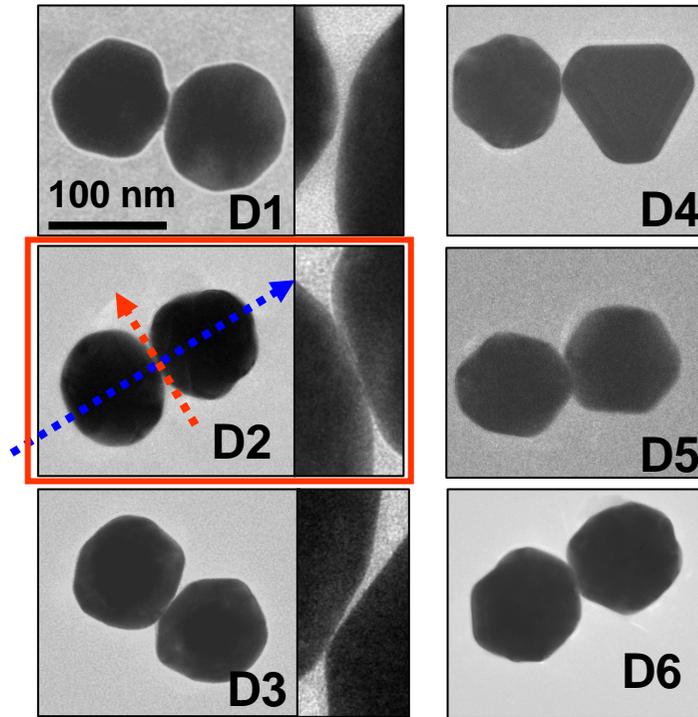
- Spectroscopie à Modulation Spatiale
- Corrélation avec la microscopie électronique

III. Illustrations et résultats expérimentaux

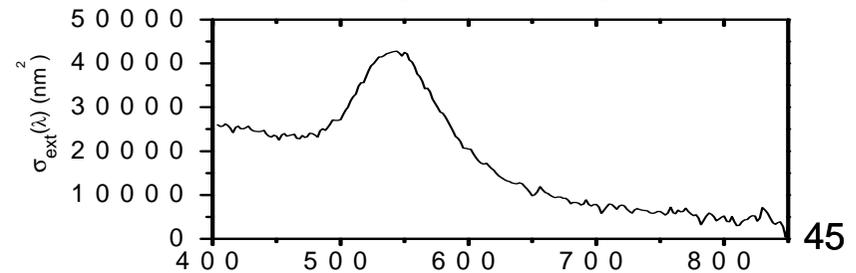
- Effets de taille, de forme et d'environnement: cas des NPs d'argent
- Nanoparticules en interaction: doublets de NPs d'or

IV. Conclusion et perspectives

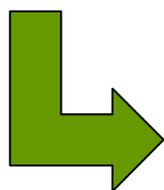
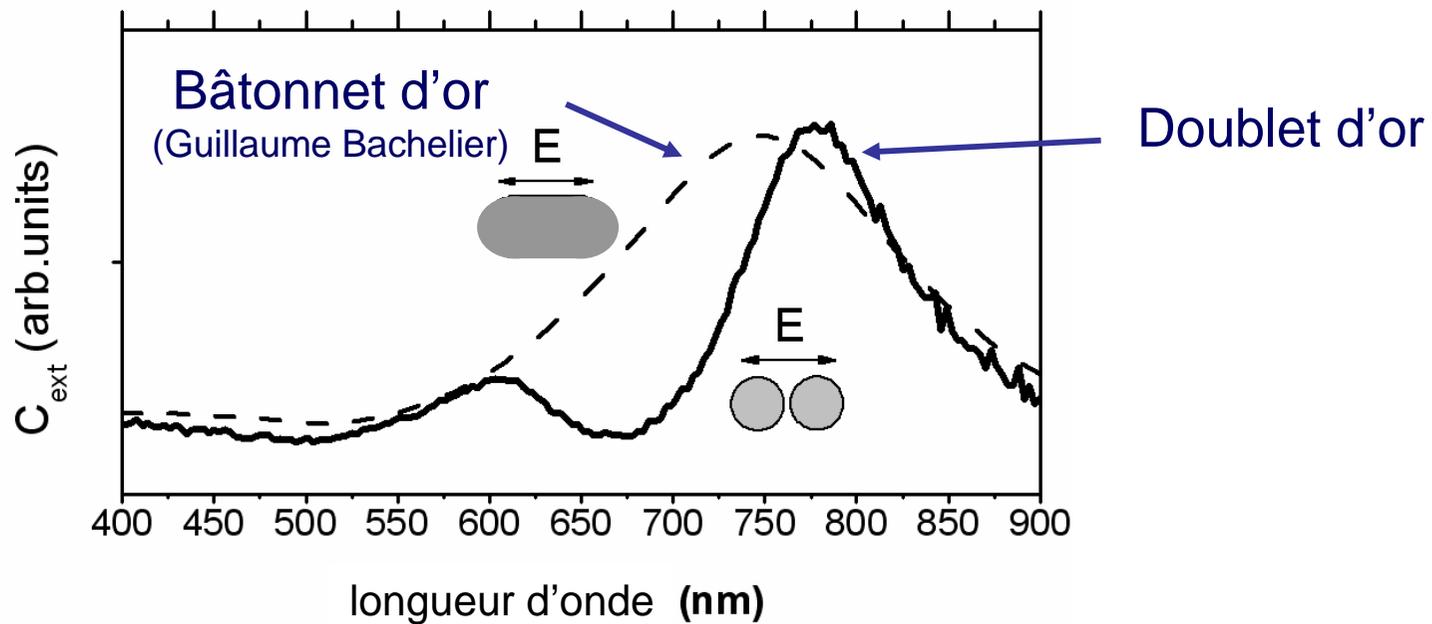
Doublets de nanoparticules d'or



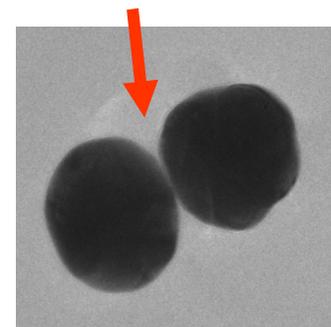
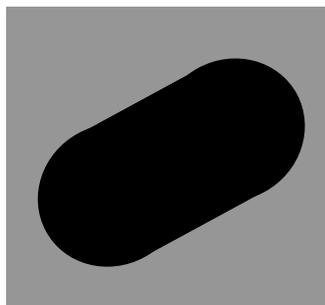
Nanoparticule Unique



Doublets de nanoparticules d'or

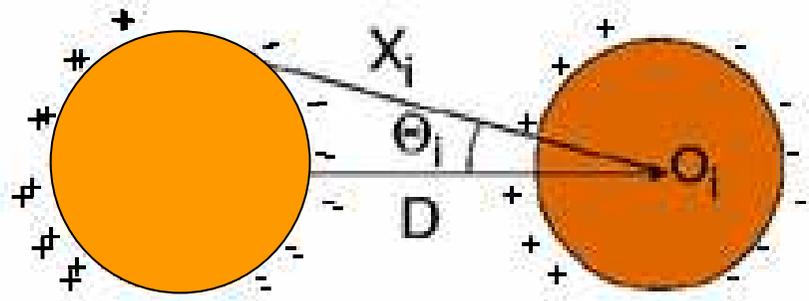


Réponse optique spécifique
(importance de la présence d'une zone "d'étranglement")



Interprétation du décalage de la résonance plasmon (excitation longitudinale)

Modèle d'hybridation de plasmons

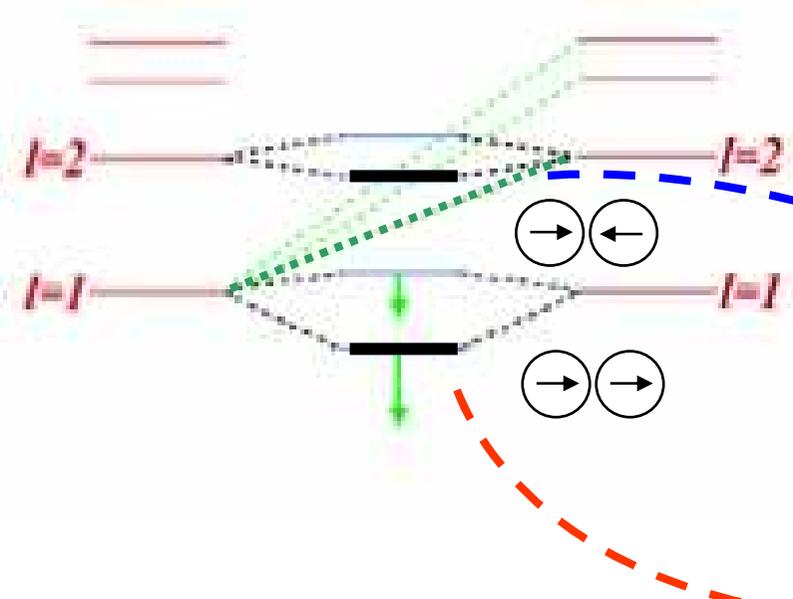


$$\sigma(\Omega, t) = n_0 e \sum_{l,m} \sqrt{\frac{1}{R^3}} S_{lm}(t) Y_{lm}(\Omega)$$

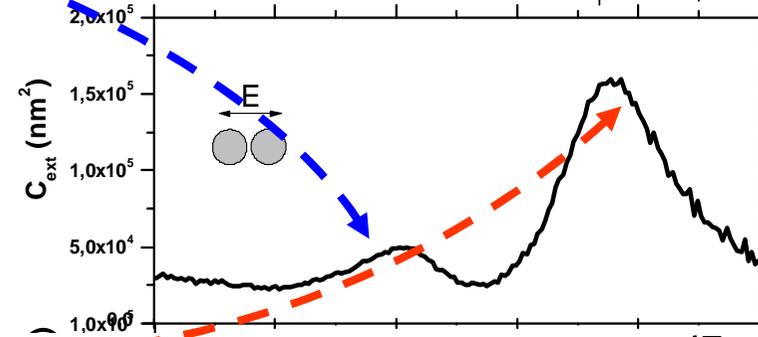
$$\omega_{S,l} = \omega_B \sqrt{\frac{l}{2l+1}}$$

$l=1$ (dipolaire)

$l=2$ (quadrupolaire)...

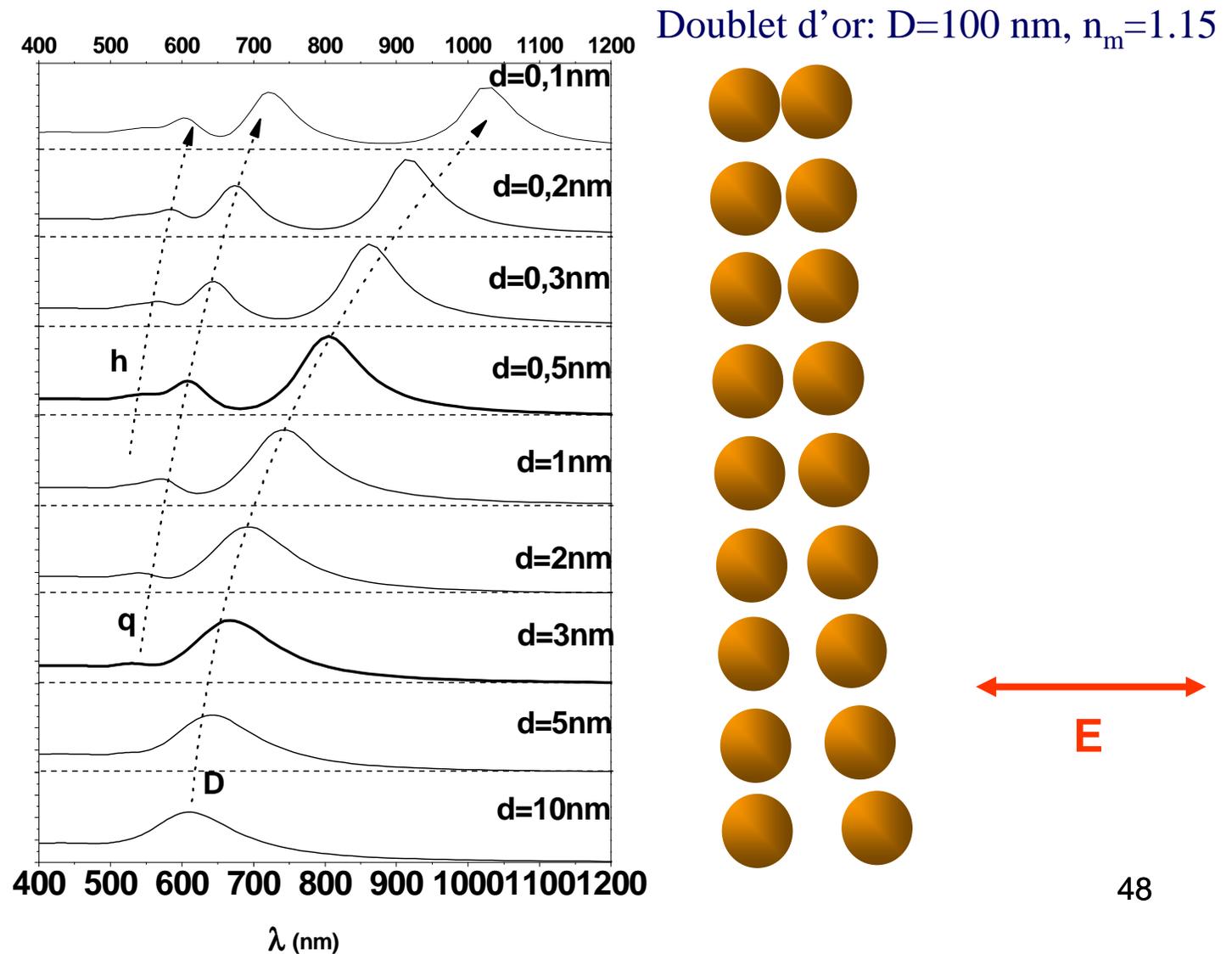


$$V(D) = \int R_1^2 d\Omega_1 \int R_2^2 d\Omega_2 \frac{\sigma^1(\Omega_1) \sigma^2(\Omega_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

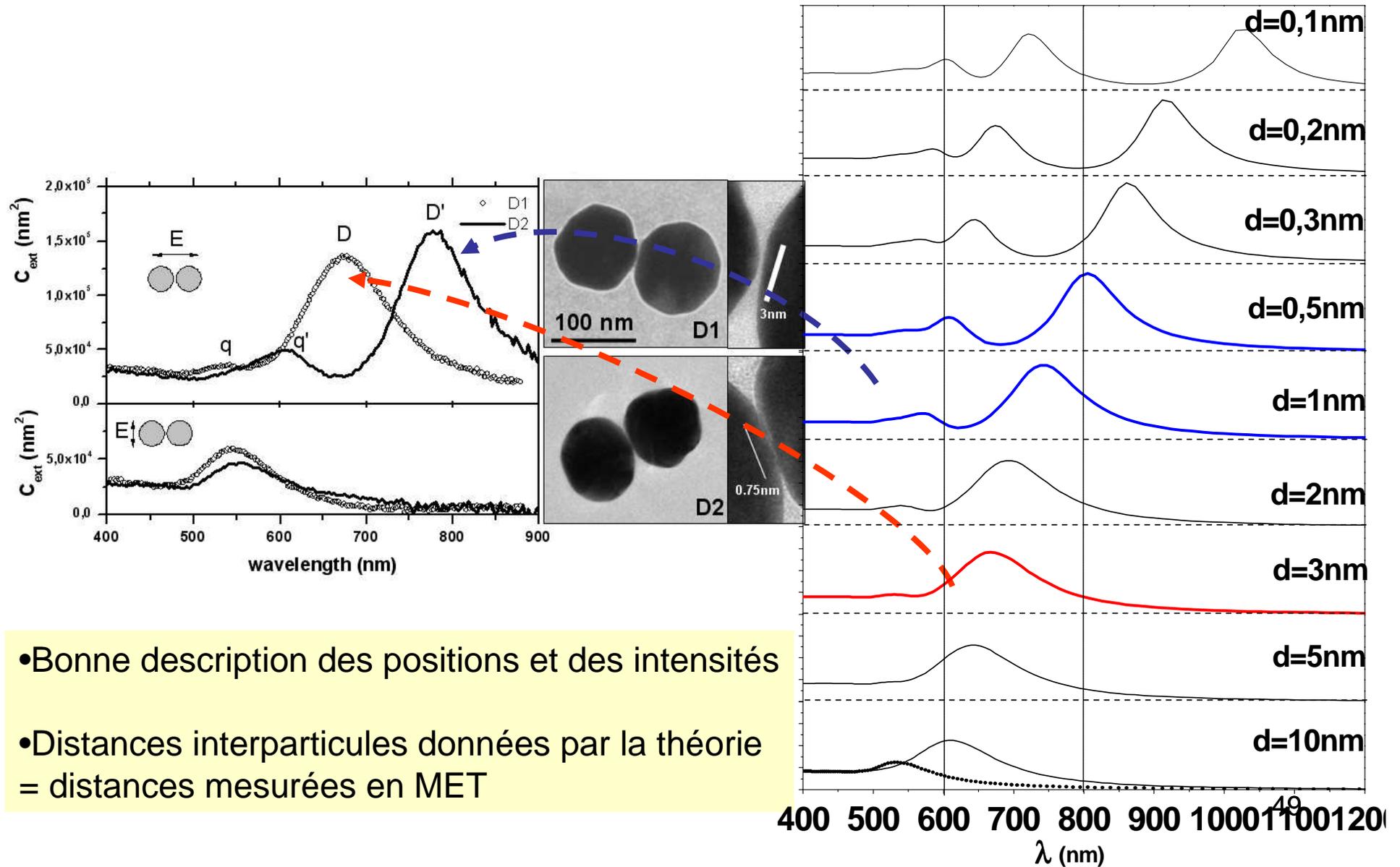


Décalage de la résonance dipolaire et apparition de résonances d'ordres plus élevés

Théorie de Mie généralisée (Jean Lermé)



Description quantitative



- Bonne description des positions et des intensités
- Distances interparticules données par la théorie = distances mesurées en MET

Plan de l'exposé

I. Cadre de ce travail

II. Les techniques expérimentales

- Spectroscopie à Modulation Spatiale
- Corrélation avec la microscopie électronique

III. Illustrations et résultats expérimentaux

- Effets de taille, de forme et d'environnement: cas des NPs d'argent
- Nanoparticules en interaction: doublets de NPs d'or

IV. Conclusion et perspectives

Conclusion

- **Spectroscopie à Modulation Spatiale (SMS) et corrélation avec la Microscopie Electronique à Transmission (MET):**
 - ⇒ **Détection et Spectroscopie d'une nanoparticule unique**
(section efficace d'extinction absolue)
 - ⇒ **mise en parallèle de la réponse optique et de la morphologie d'une nanoparticule**
- **Etudes sur des systèmes modèles : nanoparticules d'argent**
 - ⇒ **Largeur de la Résonance de Plasmon de Surface**
 - ⇒ **Forme**
 - ⇒ **Environnement local**
- **Etudes de nanoparticules d'or en interaction :**
 - ⇒ **SMS + MET : Effet de la distance entre particules sur la réponse optique d'un doublet de nanoparticules d'or**

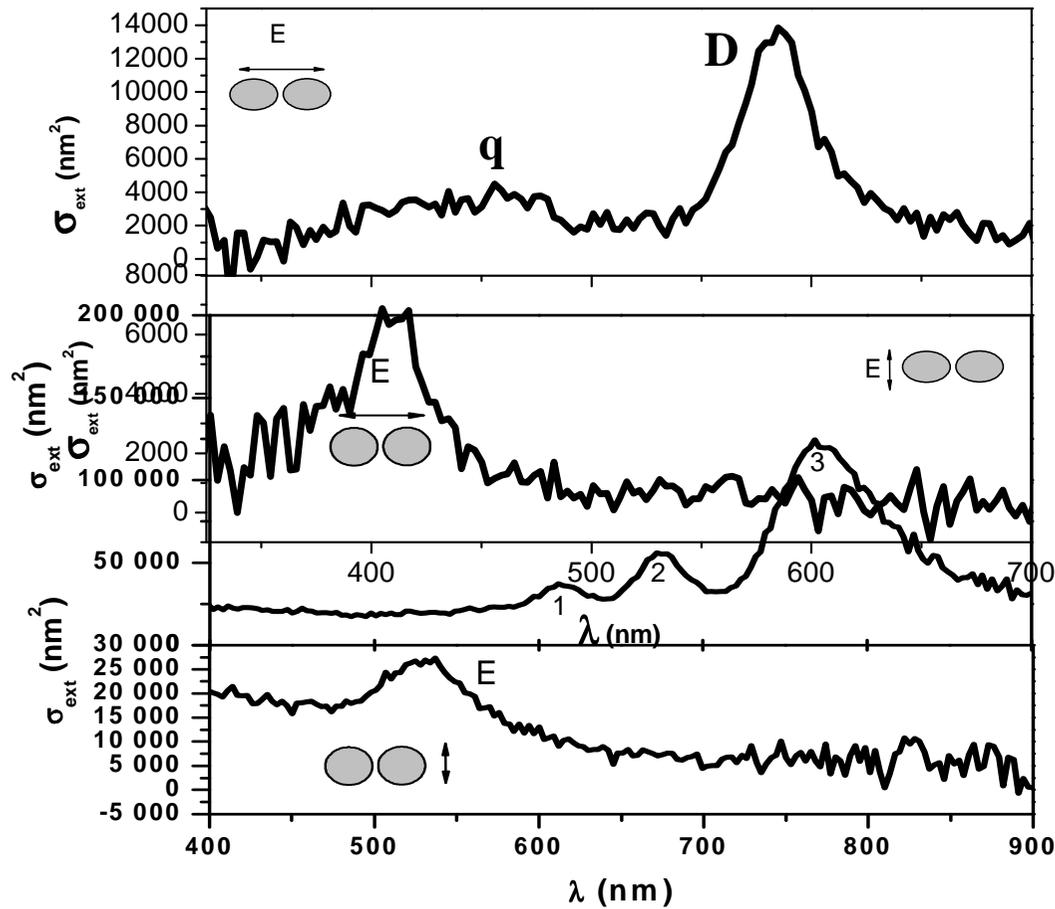
Perspectives

- **Etude de plus petits systèmes**
 - ⇒ **Source de lumière plus intense (large bande)**
 - ⇒ **lampe au Xénon, « supercontinuum » de lumière blanche (laser injecté dans une fibre photonique)...**
- **Etude de nanoparticules en interaction:**
 - ⇒ **Au-Ag et Ag-Ag**
 - ⇒ **Contrôler la distance entre les particules en utilisant des chaînes moléculaires de longueurs variables et calibrées (thiols)**
- **Développement d'un dispositif optique permettant de mesurer la diffusion de nanoparticules sur le principe de la technique (SMS): information complète (absorption et diffusion d'un même objet)**

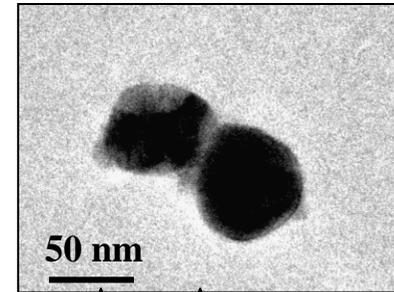
Perspectives

- **Etude de plus petits systèmes**
 - ⇒ **Source de lumière plus intense (large bande)**
 - ⇒ **lampe au Xénon, « supercontinuum » de lumière blanche (laser injecté dans une fibre photonique)...**
- **Etude de nanoparticules en interaction:**
 - ⇒ **Au-Ag et Ag-Ag**
- **Développement d'un dispositif optique permettant de mesurer la diffusion de nanoparticules sur le principe de la technique (SMS): information complète (absorption et diffusion d'un même objet)**

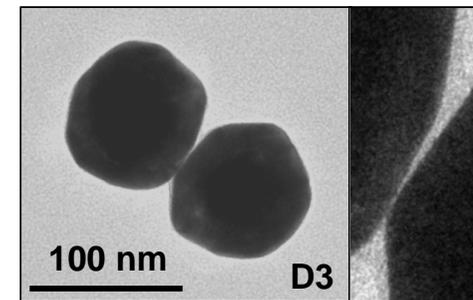
Perspectives : étude de doublets



Ag-Ag



Au-Au

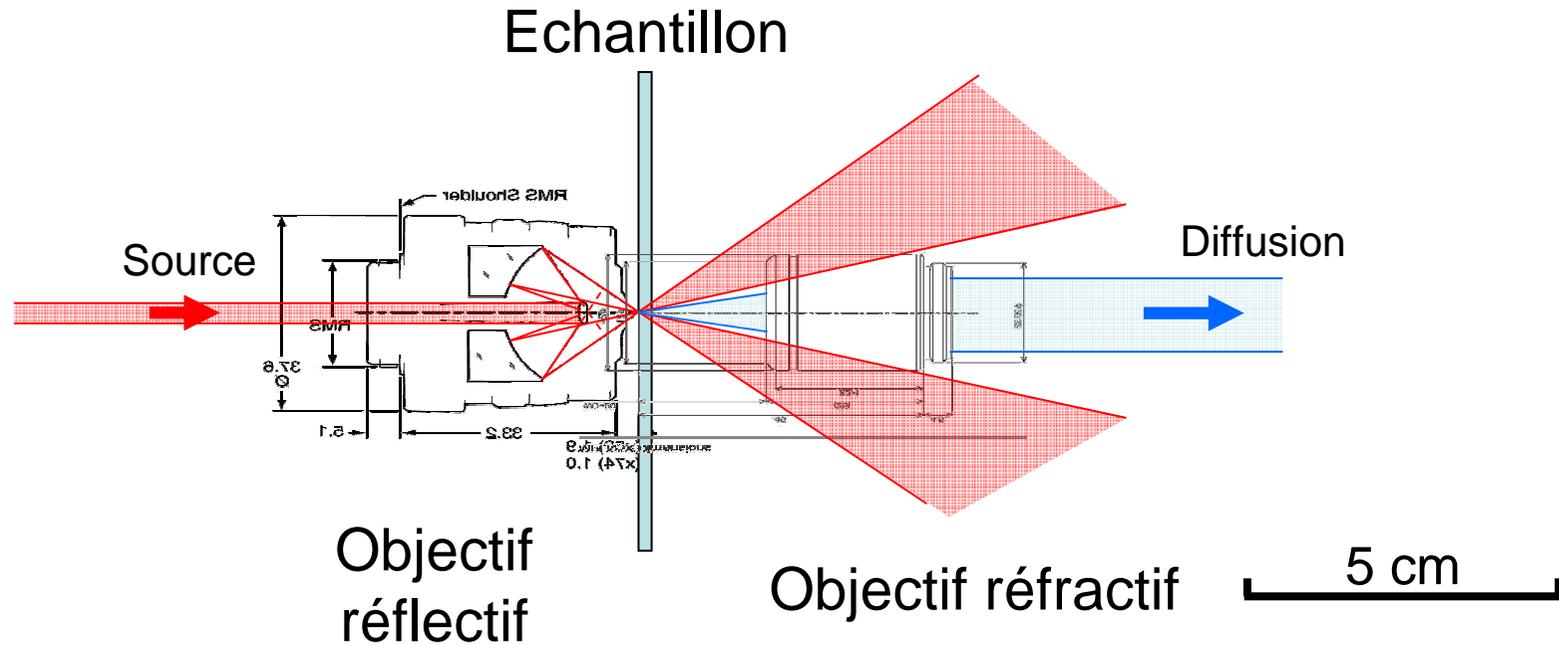


⇒ Contrôler la distance entre les particules en utilisant des chaînes moléculaires de longueurs variables et calibrées (thiols)

Perspectives

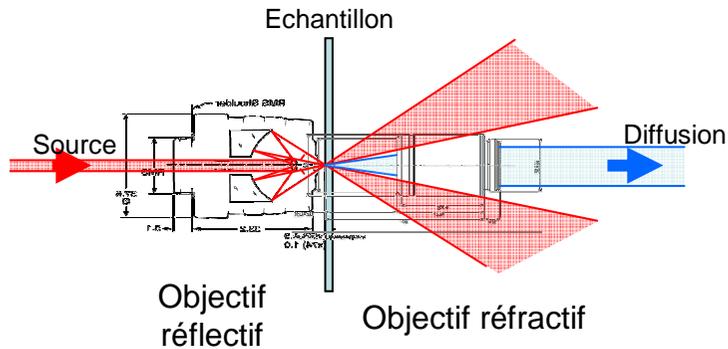
- Etude de plus petits systèmes
 - ⇒ Source de lumière plus intense (large bande)
 - ⇒ lampe au Xénon, « supercontinuum » de lumière blanche (laser injecté dans une fibre photonique)...
- Etude de nanoparticules en interaction:
 - ⇒ Au-Ag et Ag-Ag
 - ⇒ Contrôler la distance entre les particules en utilisant des chaînes moléculaires de longueurs variables et calibrées (thiols)
- **Développement d'un dispositif optique permettant de mesurer la diffusion de nanoparticules sur le principe de la technique (SMS): information complète (absorption et diffusion d'un même objet)**

Perspectives : mesure de diffusion

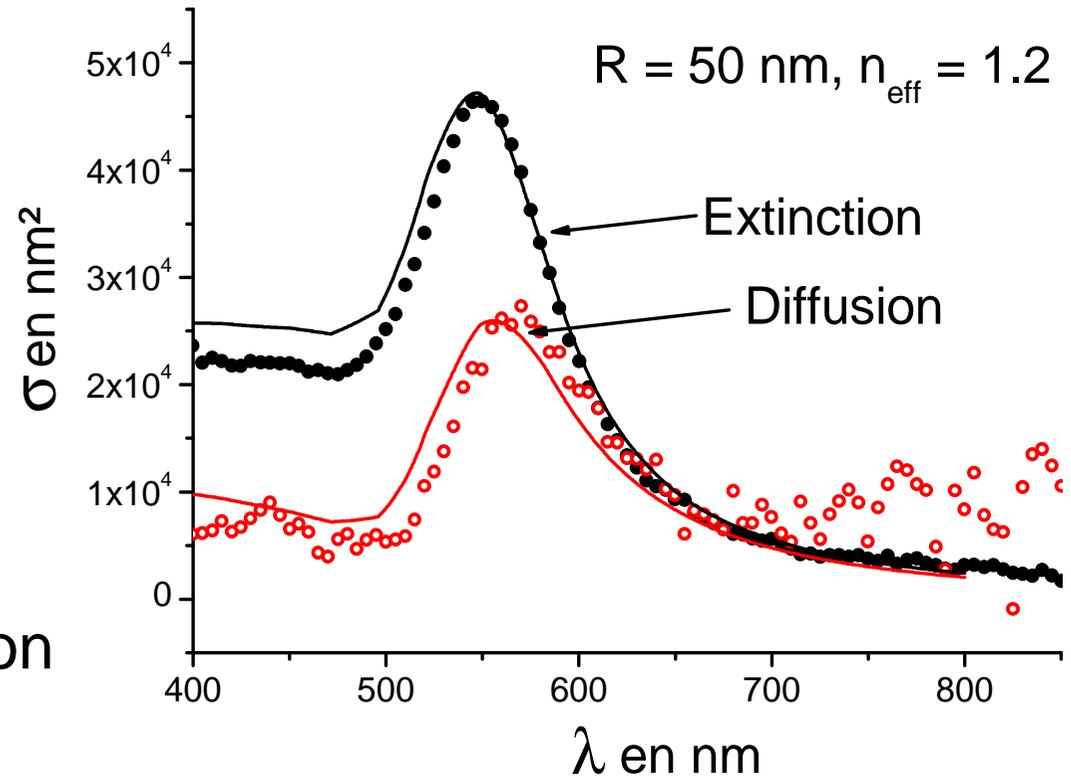


- Eclairage identique aux mesures d'extinction
 - Mesures d'extinction et de diffusion

Perspectives : mesure de diffusion



Première mesure
d'extinction et de diffusion
sur un même objet



Remerciements

- **LASIM**

Doctorants :

N. Grillet, H. Baida, C. Awada, R. Salamé, M. Harb, et tous les autres...

Chercheurs et Enseignants-Chercheurs :

E. Cottancin, C. Bonnet, J. Lermé, M. Pellarin, J-L. Vialle, M. Broyer, G. Bachelier, J.-R. Huntzinger (Montpellier) et P. Billaud (Paris)

Ingénieurs et techniciens : F. Bertorelle, A. Bourgey, M. Néri, C. Clavier

Informaticiens et secrétaires : F. Pinto; S. Mezzour, X. Dagany ; A. Derbez, C. Lagriffoul.

Equipe Femto-Nano-optics : N. Del Fatti et F. Vallée.

- **Centre NanOpTec**

- **Centre Agrégats**

Merci pour votre attention