



Vendredi 21/10/2016, 14h00-17h00

Amphi. Bloch, Bât. 774, Orme des Merisiers, CEA-Saclay

Céline Molinaro

SPEC/LEPO

Etude par luminescence à deux photons des propriétés plasmoniques de nano-objets uniques métalliques ou hybrides

Résumé :

Ma thèse a été centrée sur l'étude par luminescence à 2 photons (TPL) de nanostructures d'or uniques, éventuellement couplées, dans le but d'en déterminer les propriétés de nano-antennes optiques. Un second volet de mes travaux a concerné la mise en œuvre et la caractérisation des propriétés optiques linéaires et nonlinéaires de nano-émetteurs hybrides individuels couplant une nano-antenne (nano-bâtonnets colloïdaux, dimères et disques d'or lithographiés) à des fluorophores (molécules ou boîtes quantiques).

J'ai travaillé sur un dispositif expérimental couplant un microscope à force atomique (AFM) à un microscope optique inversé associé à un laser Ti:Sa accordable dans la gamme 760 - 920 nm. Ce banc expérimental m'a permis de réaliser simultanément des images corrélées en topographie et en luminescence à un (Ti:Sa doublé) ou deux photons.

Les différentes expériences réalisées ont permis de mettre en évidence les paramètres clés à l'origine de la luminescence à deux photons (TPL) de petits nanobâtonnets d'or colloïdaux. Plus particulièrement nous avons montré que la TPL observée sur ces nanobâtonnets, excités suivant leur résonance longitudinale, dépendait également fortement de leur résonance transverse. Ainsi, l'exaltation locale de champ à la résonance longitudinale entraîne une augmentation de la création de paires électron-trou. La relaxation des paires électron-trou créées donne ensuite lieu à l'excitation du mode de plasmon transverse qui relaxe finalement radiativement. Ce résultat a été confirmé par l'étude de nanobipyramides présentant des caractéristiques plasmoniques légèrement différentes. Ce modèle a été approfondi via l'étude des propriétés TPL de nanobâtonnets présentant des volumes différents mais des résonances plasmoniques identiques. En confrontant les résultats expérimentaux à des simulations obtenues par BEM (Boundary Element Method), nous avons montré que le signal provenait a priori des atomes du volume de la NP, le rendement d'excitation des modes plasmoniques par les électrons chauds jouant également un rôle important.

Des problèmes de photo-dégradations ont par ailleurs été constatés et analysés : ils semblent indiquer une migration photo-induite des atomes d'or de l'extrémité de ces structures même pour des puissances d'excitation laser relativement restreintes, n'entraînant aucune élévation de température supérieure à la température de fusion des objets considérés. Au-delà des nano-bâtonnets, nous avons quantifié les effets dits de pointes de nanobipyramides présentant des caractéristiques plasmoniques proches de celles des bâtonnets. Nous avons également pu mettre en évidence de très fortes intensités TPL sur les points chauds issus d'échantillons d'or semi-continu. Nos études, qui devront être poursuivies, tendent par ailleurs à indiquer l'existence de très grandes longueurs de corrélation sur ces échantillons.

Différentes techniques ont enfin été testées en ce qui concerne la réalisation de nano-objets hybrides : la mise en

œuvre de dépôts multicouches basés sur les interactions électrostatiques entre chaînes de polymères polyelectrolytiques (méthode dite "layer-by-layer"), ou la nanophotopolymérisation localisée, qui offre la possibilité d'une fonctionnalisation anisotrope, en exploitant la localisation du champ au niveau de structures plasmoniques. Dans les deux cas, outre la complexité de mise en œuvre de ces techniques, nous avons pu constater les limites de la microscopie AFM pour la caractérisation des structures réalisées. Nous avons enfin été confrontés à la difficulté d'extraire le signal des molécules du très fort signal de luminescence à deux photons des nanostructures d'or.

Two-photon luminescence study of plasmonic properties of single metallic or hybrid nano-objects

Abstract:

My PhD work has been dealing with the two-photon luminescence (TPL) study of single gold nanostructures, possibly coupled in order to determine their nano-antenna optical properties. A second part of my study was related to the fabrication and the characterization of the optical properties of hybrid nano-emitters. These hybrid nano-emitters were fabricated by coupling a nano-antenna (colloidal gold nanorods, gold dimers and disks made by e-beam lithography) with fluorophores (molecules or quantum dots).

I have been working on an experimental set up involving an atomic force microscope (AFM) coupled to an inverted microscope associated to a Ti:Sa laser source tunable from 760 to 920 nm. This set-up was developed in order to perform correlated topographic and luminescence intensity measurements at the single object level using either one or two photon excitation.

Key parameters to explain the origin of the TPL were provided from the two-photon luminescence study of single small 10 nm x 40 nm colloidal gold nanorods (GNR) combining polarization resolved TPL and simultaneously acquired topography. We have shown that the important TPL observed in these small nanorods results from resonance effects both at the excitation and emission level: local field enhancement at the longitudinal surface plasmon resonances first results in an increase of the electron-hole generation. Further relaxation of electron-hole pairs then mostly leads to the excitation of the GNR transverse plasmon mode and its subsequent radiative relaxation. This conclusion was confirmed by the results obtained after the characterization of nanobipyramid exhibiting plasmonics properties closed to nanorods. A deeper insight in this model was further developed after investigating the properties of gold nanorods having closed aspect ratio and plasmonics resonances but increasing volume. Experimental data were correlated with BEM (Boundary Elements Method) simulations. It was shown that the TPL signal was apparently coming from the bulk atoms, the efficiency of the transverse plasmonics mode excitation by hot plasmon playing also an important role.

Photodegradations problems have moreover been observed and analyzed, indicating photo-induced gold atoms migration from the rod extremities, arising even in the case of quite low power excitations that preclude any heating of the nanorods above its melting temperature. Above the analysis of gold nanorods, the lightning rod effect of nanobipyramid was also investigated. Finally very high TPL intensity spots were recorded in semi-continuous gold films close to percolation. These experiments, although needing further confirmation seem to point the existence of unexpectedly high correlation lengths in such samples.

Finally the fabrication of hybrid nano-emitters was tested implementing two different techniques: the so-called layer-by-layer method, based on electrostatic interactions between polyelectrolytes polymer layers and localized nanophotopolymerization. The latter, which takes profit of local field enhancement processes in the vicinity plasmonics particles interestingly enables their anisotropic functionalization. In both cases, together with the difficulty to accurately control both methods, AFM microscopy was revealed to lack resolution for an accurate characterization of such hybrid particles. Besides, retrieving the molecules signal from the huge TPL signal of the gold nanostructures was shown to be rather difficult.