

Sujet de thèse

Nanostructures métalliques revêtues et fonctionnalisées pour applications SERS

Financé par l'Université de Nantes et le Labex Interactifs (<http://labex-interactifs.pprime.fr/>)

Ouverture des candidatures: Mars 2021

Date de début de thèse : entre Septembre et Décembre 2021

Collaboration entre :

Institut Pprime, CNRS-Univ. Poitiers, UPR 3346, Dpt de Physique et Mécanique des Matériaux,
SP2MI, 11 Bld Marie et Pierre Curie, 86360 Futuroscope Chasseneuil du Poitou, France

Et

Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), CNRS-Univ. Nantes UMR 6502,
BP 32229, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex 3, FRANCE

Sujet

Les capteurs chimiques sont présents dans de nombreux domaines et utiles à de diverses applications telles que la pharmacologie, la production chimique, la sécurité et la sûreté industrielle, pour n'en citer que quelques-unes. Parmi ces capteurs, de liquides ou de gaz, ceux basés sur la spectroscopie Raman et utilisés dans plusieurs processus industriels sont limités à la détection de concentrations élevées du fait de la faible efficacité de la diffusion Raman. Cet inconvénient peut être surmonté par l'utilisation de nanoparticules plasmoniques. En effet, du fait de la résonance de plasmon de surface, ce type de nanostructures métalliques présente des zones localisées où a lieu une forte amplification du champ électrique (appelées points chauds) exaltant ainsi le signal Raman des molécules-sondes. De plus, si l'on enterrait les nanoparticules sous une faible couche protectrice de diélectrique (de l'ordre de quelques nanomètres), on éviterait alors l'adsorption sélective et l'interaction directe entre les nanoparticules et les molécules. Cette couche de protection chimiquement inerte pourrait également permettre de fonctionnaliser la surface du capteur mais aussi de le nettoyer et de le réutiliser, assurant ainsi une reproductibilité, une durabilité et une durée d'utilisation allongée.

Le ou la doctorant(e) contribuera au projet **FUNSERS** (financé par le Labex Interactifs) qui vise à développer ce nouveau type de substrats SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) pour des applications de détection et constitués de réseaux périodiques 2D de chaînes de nanoparticules métalliques fortement couplées, enterrées sous une fine couche de matériau diélectrique. Le projet s'articule autour de plusieurs axes scientifiques : 1) l'élaboration de surfaces nanostructurées et fonctionnalisées, 2) l'étude de l'amplification du champ proche plasmonique en fonction de la longueur d'onde d'excitation laser, 3) les interactions plasmon/molécules-sondes. Il s'appuie sur la complémentarité des compétences et des moyens expérimentaux disponibles à l'Institut Pprime (équipe PPNa) à Poitiers et à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) à Nantes.

Le savoir-faire original développé au sein de l'Institut Pprime consiste à produire des réseaux de nanoparticules plasmoniques (typiquement Ag ou Au) de périodicité souhaitée, en réalisant un dépôt métallique en incidence rasante sur des rides, obtenues sur une surface diélectrique nanostructurée par pulvérisation ionique (fig.1a). Grâce à cette méthode, il est possible de former sur de grandes surfaces (supérieures au cm^2) et en quelques dizaines de minutes seulement, des chaînes périodiques de nanoparticules allongées dont les dimensions et les distances interparticules sont inférieures à la résolution obtenue par des techniques de lithographie (fig.1b). Lorsque la lumière incidente est polarisée parallèlement aux chaînes de particules, une haute densité de points chauds peut être obtenue, ce qui conduit à un signal SERS plus intense que celui obtenu avec des nanoparticules non organisées. Ces nanostructures métalliques

peuvent être recouvertes d'une très fine couche de protection, assurant la stabilité contre les effets du vieillissement et de la température, mais permettant également des cycles répétés de nettoyage de la surface par les solvants habituels (fig.1c).

Des nanostructures plasmoniques constituées de nanoparticules d'Ag englobées dans une matrice diélectrique amorphe (Al_2O_3 ou Si_3N_4), développées à l'Institut Pprime, ont déjà été testées à l'IMN avec des molécules non résonantes de bipyridine et des nanotubes de carbone. Ces surfaces ont ainsi montré des résultats prometteurs (fig.2a) : (i) une détection inférieure à 10^{-6} mol/L, c'est-à-dire entre 0,5 et 3 molécules par nm^2 ; (ii) les surfaces se sont révélées résistantes au nettoyage à l'alcool, les mesures étant reproductibles ; (iii) les gaz aromatiques présents dans l'environnement de l'espace de travail ont également été facilement détectés. La présence de la couche protectrice évitant l'interaction directe entre les nanoparticules et les molécules-sondes, seuls les effets électromagnétiques contribuent à l'intensité du SERS, qui varie linéairement avec la concentration des analytes comme le montre la figure 2b. De plus, ces substrats ne nécessitent pas de manipulation particulière et peuvent être conservés à température ambiante pendant des mois, voire des années. Enfin, la couche de recouvrement protège les nanostructures plasmoniques de l'oxydation ou de la coalescence potentiellement causées par le contact avec les solutions (solutions sondes ou solvants de nettoyage). Ces substrats SERS, qui semblent non sélectifs pour une espèce moléculaire spécifique, ouvrent des possibilités prometteuses pour l'étude de mélanges de différents composants d'intérêt avec une quantification dans une plage de détection intermédiaire, comprise entre 10^{-3} et 10^{-6} M.

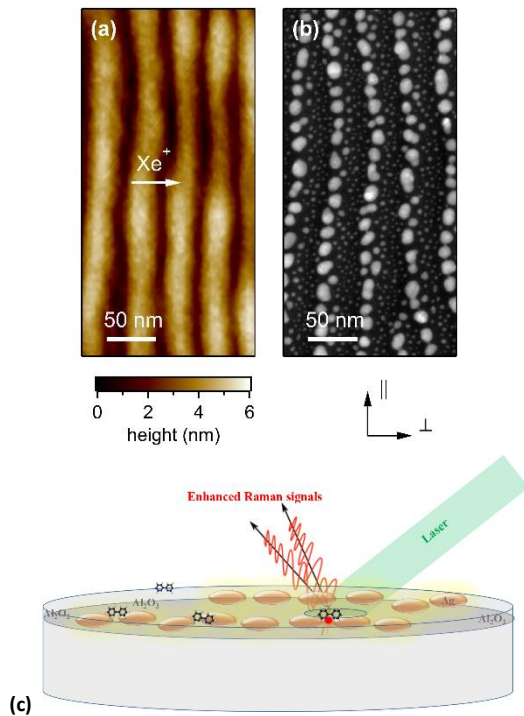


Fig.1 : (a) Image AFM d'un film d' Al_2O_3 nanostructuré par un faisceau d'ions Xe^+ d'énergie 1 keV. (b) Image HAADF-STEM obtenue sur des nanoparticules d'Ag déposées sur une surface d' Al_2O_3 nanostructurée et recouvertes par une fine couche d' Al_2O_3 . (c) Représentation schématique du substrat SERS.

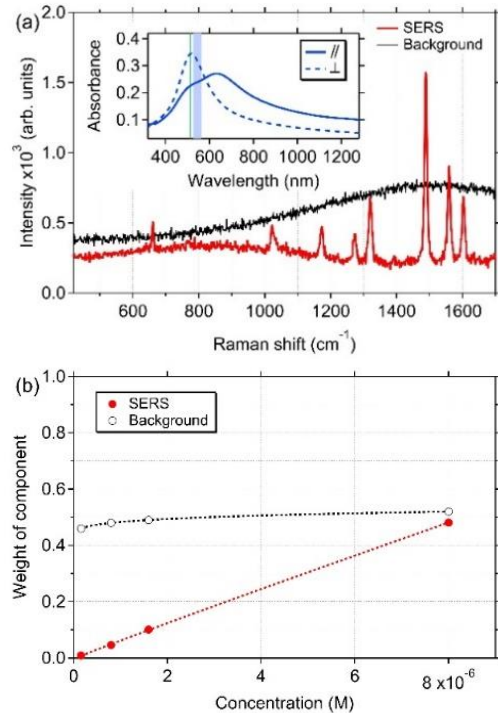


Fig.2 : a) Analyse multivariée de 108 spectres SERS obtenus sur un substrat SERS $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ SERS (couche protectrice de 5 nm) à la longueur d'onde d'excitation de 514.53 nm en polarisation transverse. Encadré : Spectre d'absorbance de la tricouche en polarisation transverse et longitudinale (b) Poids respectif des composantes spectrale du fond 'background' et du signal 'SERS' en fonction de la concentration de bipyridine .

La comparaison et l'optimisation des substrats SERS est souvent difficile car leur caractérisation rigoureuse est complexe et donc souvent négligée. En outre, l'exaltation du champ électrique au niveau de la surface de la couche de protection et par là même, l'amplification du signal Raman des molécules adsorbées, résultent d'un équilibre subtil entre différents paramètres notamment la nature, la taille, la forme et l'organisation des nanoparticules métalliques, la nature et l'épaisseur de la couche de protection, la longueur d'onde d'excitation laser, sa polarisation, la position spectrale, l'amplitude, la largeur de la résonance plasmon de surface, le type de molécules, etc. Autant de paramètre qu'il s'agira d'étudier. Aussi, à partir des études précédentes, plusieurs questions seront abordées au cours de la thèse comme l'identification de matériaux

diélectriques alternatifs, l'identification d'espèces plasmoniques alternatives, l'étude des propriétés optiques en champ lointain et en champ proche (mesure et simulation), l'étude de la réponse SERS des espèces ciblées, afin d'orienter la collaboration vers l'élaboration de capteurs chimiques viables.

Calendrier de la thèse :

- La première année sera passée principalement à Poitiers afin d'élaborer des premiers substrats SERS. De courts séjours à l'IMN seront prévus pour effectuer les premiers tests et optimiser les réponses SERS.
- La deuxième année sera passée à Nantes pour développer et optimiser les protocoles de mesure SERS avec de courts séjours à l'Institut Pprime afin de réaliser la synthèse des substrats optimisés.
- La dernière année sera consacrée à la sélection du substrat le plus efficace et qui servira de base pour un capteur chimique. En fonction de l'avancement du projet, le doctorant restera à Nantes ou à Poitiers pour rédiger son manuscrit de thèse.

Profil recherché

Le ou la candidat(e) doit être diplômé(e) en physique, sciences des matériaux ou nanosciences. Il ou elle doit faire preuve d'une forte motivation pour mener des travaux expérimentaux et numériques en collaboration avec deux équipes de recherche. Une expérience en modélisation électromagnétique et en plasmonique serait très appréciée. La capacité à travailler de manière autonome et à prendre des initiatives est obligatoire pour mener à bien cette thèse. Le ou la candidat(e) doit être ouvert(e) d'esprit et curieux(se), capable d'apprendre par lui(elle)-même grâce à des études bibliographiques.

Documents à fournir : Envoyer le plus rapidement possible

- un CV et une lettre de motivation ,
- les relevés de notes de L, M1, M2
- une lettre d'appréciation de l'encadrant de stage de M2
- éventuellement des lettres de recommandations

Les candidat(e)s sélectionné(e)s passeront un entretien par visioconférence.

Contacts :

Sophie CAMELIO, Institut Pprime, sophie.camelio@univ-poitiers.fr

(<https://pprime.fr/la-recherche/physique-mecanique-des-materiaux/physique-et-proprietes-des-nanostructures-ppna/>)

Maxime BAYLE, IMN, maxime.bayle@cnrs-imn.fr

(<https://www.cnrs-imn.fr/index.php/recherche-equipes-et-travaux/physique-des-materiaux-et-nanostructures-equipe-pmn>)