

Croissance cristalline de nanoparticules d'or catalysée par électrons chauds

Encadrants: Christophe Labbez (Département Interfaces) & Benoît Cluzel (Département Photonique)

Contexte du projet : Les technologies à base d'électrons chauds constituent un domaine de recherche en pleine croissance¹. En effet, les électrons chauds sont des charges hors équilibres mises en jeu dans un métal ou un semiconducteur sous excitation optique ou électrique et qui peuvent être transférées vers un autre milieu afin d'initier ou de catalyser un autre processus. La catalyse de réactions chimiques² et la photodétection³ par le biais d'électrons chauds sont les voies les plus explorées dans la communauté internationale. Les travaux conduits à l'ICB ces dernières années ont permis de montrer que les résonances plasmoniques mises en jeu dans les nanoantennes métalliques permettent d'exalter l'efficacité de production d'électrons chauds⁴ ainsi que de contrôler leur distribution spatiale à l'échelle sub-longueur d'onde⁵.

Contrairement aux semiconducteurs qui bénéficient de la maturité des technologies issues de la microélectronique pour leur élaboration et leur mise en forme, les métaux utilisés en plasmonique tel que l'or ou l'argent sont des matériaux aux propriétés optiques et électroniques mal maîtrisées qui fluctuent généralement suivant la méthode d'élaboration utilisée. En particulier, les propriétés des nanoantennes obtenues par synthèse colloïdale, qui possèdent un état de cristallinité bien défini mais une variété de forme limitée, diffèrent significativement de celles réalisées par lithographie et évaporation d'or, qui possèdent une cristallinité aléatoire mais une morphologie contrôlée par le design. Ainsi que nous l'avons montré récemment, les propriétés optiques d'une nanoantenne monocristalline sont significativement meilleures que leur contrepartie polycristalline⁶. Être capable d'élaborer des dispositifs plasmoniques monocristallins possédant des géométries complexes donnant lieu à des propriétés optiques spécifiques (chiralité, biréfringence par exemple) est désormais un enjeu majeur de la communauté internationale en plasmonique. L'approche généralement privilégiée réside dans la combinaison d'une synthèse colloïdale d'un flocon d'or monocristallin de dimension micrométrique (illustration dans la figure ci-dessous) dans lequel des dispositifs plasmoniques nanométriques sont ensuite inscrits par usinage ionique focalisé⁷ (FIB) ou lithographie-gravure⁸. Ces méthodes de fabrication sont complexes à mettre en œuvre, coûteuses, non généralisables à grande échelle, et introduisent des contaminants chimiques et des rugosités dégradant les propriétés optiques finales du dispositif.

¹ M.L.Brongersma, N.J. Halas, P.Nordlander, Plasmon-induced hot carrier science and technology, *Nat. Nano.* 10, 25 (2015)

² Y. Zhang, S. He, W. Guo, Y. Hu, J. Huang, J. Mulcahy, W.D. Wei, Surface-Plasmon-Driven Hot electron photochemistry, *Chemical Reviews* 118, 2927 (2018)

³ Y. Salamin, P. Ma, B. Bäuerle, A. Emboras, Y. Fedoryshyn, W. Heni, B. Cheng, A. Josten and Juerg Leuthold, 100 GHz Plasmonic Photodetector, *ACS Photonics* 5, 3291 (2018)

⁴ O. Demichel, M. Petit, S. Viarbitskaya, R. Méjard, F. de Fornel, E. Hertz, F. Billard, A. Bouhelier, B. Cluzel, Dynamics, Efficiency and Energy Distribution of Nonlinear Plasmon-Assisted Generation of Hot Carriers, *ACS Phot.* 3, 791 (2016)

⁵ R. Hernandez, R. Juliano Martins, A. Agreda, M. Petit, J.C. Weber, A. Bouhelier, B. Cluzel, O. Demichel, Delocalized hot electron generation with propagative surface plasmon polaritons, submitted to *ACS Photonics*

⁶ R. Méjard, A. Verdy, O. Demichel, M. Petit, L. Markey, F. Herbst, R. Chassagnon, G. Colas-des-Francis, B. Cluzel & A. Bouhelier, Advanced engineering of single-crystal gold nanoantennas, *Optical Materials Express* 7, 284709 (2017)

⁷ J.-S. Huang, V. Callegari, P. Geisler, C. Brüning, J. Kern, J. C. Prangma, X. Wu, T. Feichtner, J. Ziegler, P. Weinmann, M. Kamp, A. Forchel, P. Biagioni, U. Sennhauser, and B. Hecht, "Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry," *Nat. Comm.* 1, 150 (2010).

⁸ R. Méjard, A. Verdy, O. Demichel, M. Petit, L. Markey, F. Herbst, R. Chassagnon, G. Colas-des-Francis, B. Cluzel & A. Bouhelier, Advanced engineering of single-crystal gold nanoantennas, *Optical Materials Express* 7, 284709 (2017)

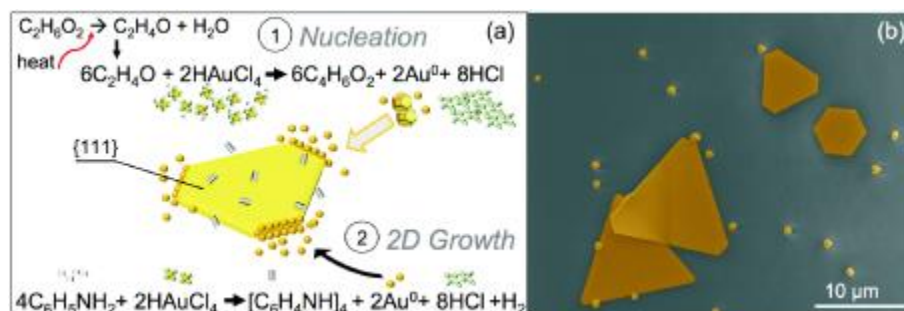


Figure. (a) Illustration de la croissance colloïdale de flocons d'or cristallins. (b) Vue au microscope électronique à balayage des produits de synthèse.

Notre proposition dans ce projet est d'explorer une voie radicalement différente à ces approches technologiques complexes. Celle-ci consiste à contrôler optiquement la croissance colloïdale d'une métasurface plasmonique par le biais des électrons chauds résultant de ses résonances afin de la faire évoluer vers une morphologie présentant une propriété optique cible (lame d'onde, hologramme, métalenteille).

Déroulement prévisionnel : Le déroulement du projet comportera différentes étapes visant à mettre en évidence la preuve de principe de la croissance nanoparticules d'or assistée par LASER. Nous chercherons ensuite à établir le lien entre les résonances plasmoniques, la population d'électrons chauds photoexcités et les directions de croissance privilégiées d'un précurseur de géométrie maîtrisée (flocon d'or colloïdal et nanobâtonnet d'or lithographié). Nous chercherons en particulier à distinguer les mécanismes de croissance dues aux effets thermo-plasmoniques⁹ de ceux dues à la catalyse d'électrons chauds¹⁰. La morphologie et l'état de cristallinité des colloïdes obtenus seront caractérisés à l'aide des équipements disponibles sur la plateforme ARCEN CARNOT (MEB, TEM, DRX) du laboratoire ICB et ces analyses préliminaires permettront d'identifier les mécanismes élémentaires contrôlant la croissance cristalline assistée par électrons chauds afin de définir les paramètres optiques clefs à maîtriser pour contrôler la directivité de la croissance par rapport aux différents plans cristallographiques. Enfin, le suivi in situ de la croissance par microscopie optique sous excitation laser continue et impulsionnelle permettra enfin de caractériser ces mécanismes de croissance de façon sélective en vue de les modéliser par simulation mésoscopique.

⁹ G. Baffou, R. Quidant, Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat, *Laser and Photonics Reviews* 7, 171-187 (2013)

¹⁰ Y. Zhai, J. S. DuChene, Y-C. Wang, J. Qiu, A. C. Johnston-Peck, B. You, W. Guo, B. DiCiaccio, K. Qian, E.W. Zhao, F. Ooi, D. Hu, D. Su, E. A. Stach, Z. Zhu, W. D. Wei, Polyvinylpyrrolidone-induced anisotropic growth of gold nanoprisms in plasmon-driven synthesis, *Nature Mat.* 15, 889 (2016)