

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.

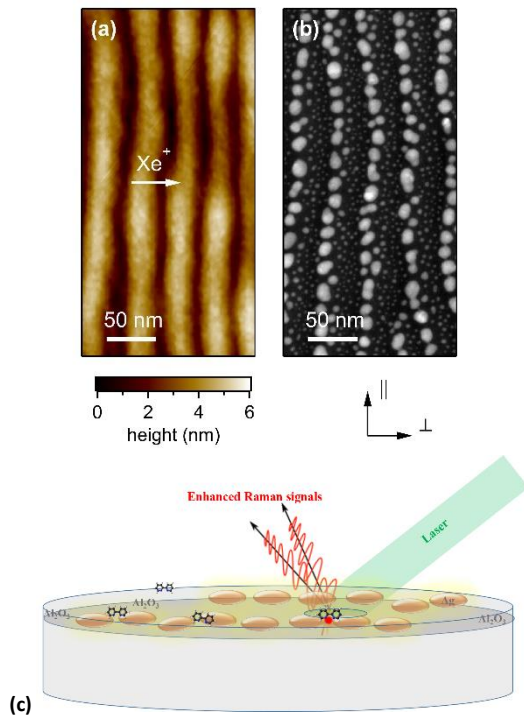


Fig.1 : (a) Image AFM d'un film d' Al_2O_3 nanostructuré par un faisceau d'ions Xe^+ d'énergie 1 keV. (b) Image HAADF-STEM obtenue sur des nanoparticules d'Ag déposées sur une surface d' Al_2O_3 nanostructurée et recouvertes par une fine couche d' Al_2O_3 . (c) Représentation schématique du substrat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

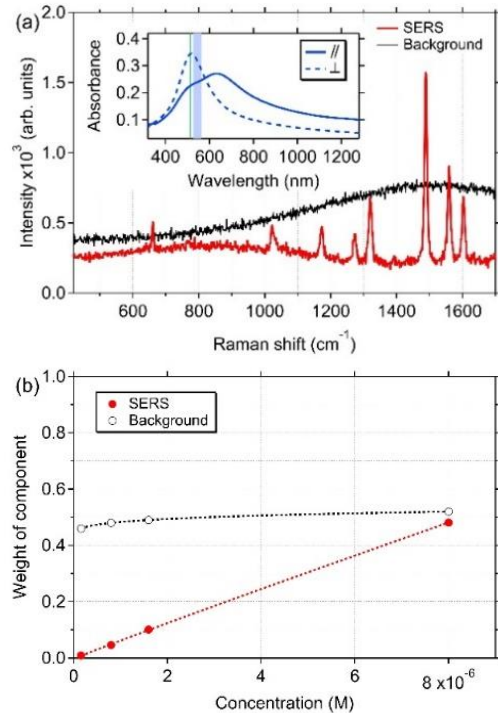


Fig.2 : a) Analyse multivariée de 108 spectres SERS obtenus sur un substrat SERS $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ SERS (couche protectrice de 5 nm) à la longueur d'onde d'excitation de 514.53 nm en polarisation transverse. Encadré : Spectre d'absorbance de la tricouche en polarisation 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>)

3-year PhD position

Functionnalized metallic nanostructures embedded in dielectrics for Surface Enhanced Raman signals

funded by Nantes University and Labex Interactifs (<http://labex-interactifs.pprime.fr/>)

Application opens from: March 2021

Starting date: between September and December 2021

Collaboration between :

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

And

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

Subject

Chemical sensors have become an indispensable part of our technology-driven society and can be found in various fields such as chemical process, pharmaceutical, environmental, security and industrial safety applications to highlight a few of them. Liquid or gas sensors based on Raman spectroscopy are used nowadays in several industrial processes. However, the weak efficiency of the Raman process limits its use as an analytical technique to high concentration measurements. This drawback can be overcome with the use of plasmonic nanoparticles that present localized near field amplifying regions, called hot spots, due to Surface Plasmon Resonance (SPR). Furthermore, a dielectric capping-layer of controlled thickness (in the order of a few nm) would protect the metallic nanoparticles from external aggressions while preventing selective adsorption and direct interaction between the nanoparticles and the probed molecules. Moreover, the chemically inert capping-layer could also enable the sensor substrate to be functionalized or grafted, but also to be cleaned and reused thus ensuring long operational lifetime, reproducibility and durability.

The PhD student will contribute to the **FUNSERS project** (funded by Labex Interactifs) that aims at the development of such novel sensitive SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) substrates consisting of large-scale 2D periodic arrays of strongly coupled metal nanoparticles sandwiched between dielectric layers so as to obtain surfaces with extremely high-density of hot spots. The project addresses different scientific issues concerning 1) the production of nanostructured and functionalized surfaces, 2) the wavelength-dependent plasmonic near-field enhancement, and 3) the plasmon/molecules interactions for reproducible sensing applications. It takes the advantages of the complementary expertise and facilities available at Institut Pprime (PPNa team) at Poitiers and Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) at Nantes.

The original knowhow developed within Institut Pprime consists in producing plasmonic nanoparticle arrays (typically Ag or Au) of desired periodicity, by oblique angle metal deposition under high vacuum onto unidirectional nanorippled patterns fabricated by broad-beam ion sputtering of a solid dielectric surface (fig.1a). Using this method, periodic chains of elongated nanoparticles with dimensions and interparticle gaps below the resolution of lithographic techniques can be formed on large surface areas (> cm²) in just a few tens of minutes (fig.1b). For light polarized along the particle chains, a high density of hot spots can thus be obtained leading to a stronger SERS signal compared to non-ordered nanoparticles. These very fine structured surfaces can then be coated with a very thin protective layer, which provides stability against ageing effects and temperature, but also enables repeated cycles of surface cleaning by usual solvents (fig.1c). Plasmonic nanostructures consisting of Ag nanoparticles embedded in an amorphous dielectric matrix (Al₂O₃ or Si₃N₄), developed at Pprime, have been already tested at the IMN lab on liquid samples with

non-resonant bipyridine molecules and carbon nanotubes. As a proof of concept, they showed promising results (fig.2a): (i) detection of less than 10^{-6} mol/L, *i.e.* between 0.5 and 3 molecules per nm^2 ; (ii) the surfaces have proven to be robust to alcohol cleaning as measurements were reproducible; (iii) aromatic gases present in environmental conditions workspaces were also easily detected. Also, by preventing direct interaction between the nanoparticles and the probed molecules, only electromagnetic effects contribute to the SERS intensity, which scales linearly with the concentration of analytes (fig.2b). Moreover, these substrates do not require special handling and can be stored at room temperature for months or even years. The capping layer protects the plasmonic nanostructures from damaging effects (e.g., oxidation or coalescence) caused by contact with solutions (*i.e.*, solutions of interest or cleaning solvents). These SERS substrates, which appear then non-selective to a specific molecular specie, open up promising opportunities for investigating mixtures of different components of interest with quantitative feedback in an intermediate detection range typically from 10^{-3} to 10^{-6} M.

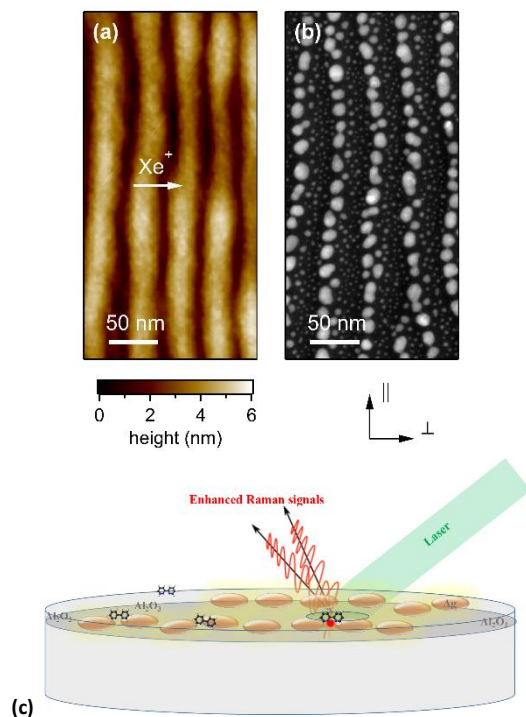


Fig.1 : (a) AFM image of an Al_2O_3 thin film etched with 1 keV- Xe^+ ions. (b) HAADF-STEM plan view image of Al_2O_3 -capped Ag nanoparticles grown on a rippled Al_2O_3 thin film. (c) Sketch of the SERS substrate.

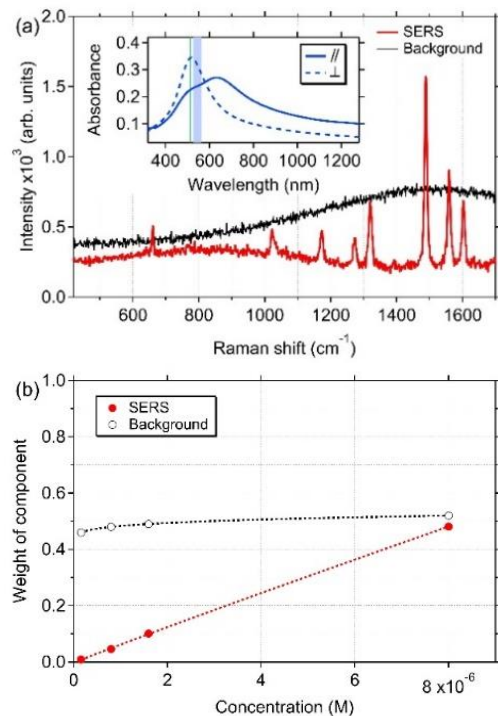


Fig.2 : a) Multivariate analysis of 108 SERS spectra recorded from an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ SERS substrate (5 nm thick capping-layer) at a laser excitation wavelength of 514.53 nm with transverse polarization of the excitation. Inset: Optical absorbance spectra of the trilayer with transverse or longitudinal polarization. (b) Respective weight of the 'background' and 'SERS' spectral components as a function of the bipyridine concentration.

Comparison and optimization of SERS substrates is often challenging because their rigorous characterization is complex and therefore frequently overlooked. Also, maximization of the electric field intensity at the surface of the protective capping layer, which causes enhanced Raman signals of the adsorbed molecules, results from a delicate balance between different parameters (including nature, size, shape, and organization of the metal nanoparticles, nature and thickness of the capping layer, excitation and Raman wavelengths) vs spectral position, amplitude, and width of the Surface Plasmon Resonance, polarization of the incident light, type of molecules, etc. From our previous studies and to go further into the investigation **several issues will be addressed during the PhD thesis**: Identification of alternative dielectric materials, Identification of alternative plasmonic species, Study of the far-field and near-field optical properties, Investigation of the SERS response of targeted species, Footsteps towards chemical sensors.

Thesis Schedule :

- The first year will be spent mainly in Poitiers to produce the first SERS substrates. Short stays at the IMN will be scheduled to perform initial tests and optimize the SERS responses.
- The second year will be spent in Nantes to develop and optimise the SERS measurement protocols with short stays at the Pprime institute to accompany the synthesis of optimised substrates.
- The last year will be dedicated to select the most efficient substrate to propose a basis for a viable sensor. Depending on the progress of the project, the PhD student will stay in Nantes or Poitiers to write his/her thesis manuscript.

Candidate profile

The PhD candidate must be graduated in Physics, in Material and Nano Science. He or she must show a strong motivation to carry out both experimental and numerical simulation works in collaboration with two research teams. An experience in electromagnetic modelling and in plasmonics would be greatly appreciated. The abilities to take initiatives and to work with autonomy are compulsory to properly carry out this thesis. The candidate must be open-minded and curious, able to learn by him(her)self through bibliographic studies.

Application: Send us as soon as possible

- your CV and a motivation letter,
- your Bachelor and Master transcripts,
- assessment letter from the Master2 internship supervisor
- possibly recommendation letters.

Selected candidates will be interviewed by visioconference.

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>)