HAL
open science

# La nanoplasmonique indirecte pour une détection très sensible de l'adsorption/désorption de molécules d'eau sur des suies.

Benjamin Demirdjian, Frédéric Bedu, Alain Ranguis, Igor Ozerov, Artak Karapetyan, Claude R Henry

## To cite this version:

Benjamin Demirdjian, Frédéric Bedu, Alain Ranguis, Igor Ozerov, Artak Karapetyan, et al.. La nanoplasmonique indirecte pour une détection très sensible de l'adsorption/désorption de molécules d'eau sur des suies.. Ecole Thématique "Plasmonique Moléculaire et Spectroscopies Exaltées", Jun 2016, Toulouse, France. hal-03003905

**HAL Id: hal-03003905**

**https://hal.science/hal-03003905v1**

Submitted on 13 Nov 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

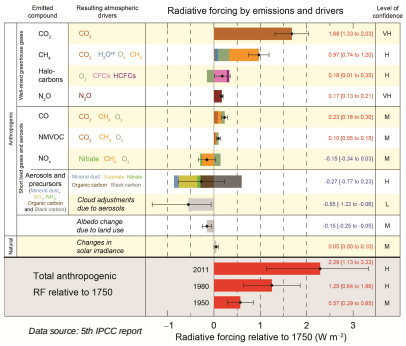
# La nanoplasmonique indirecte pour une détection très sensible de l'adsorption/désorption de molécules d'eau sur des suies.

**B. Demirdjian, F. Bedu, A. Ranguis, I. Ozerov, A. Karapetyan, C. R. Henry**

*Aix-Marseille Université, CNRS, CINaM UMR 7325, 13288 Marseille, France*

## CONTEXTE SCIENTIFIQUE

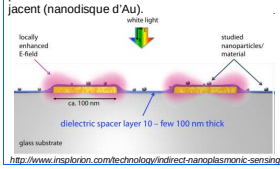
Les suies affectent le bilan radiatif en absorbant le rayonnement solaire, elles influencent le processus de formation des nuages et modifient la fonte de la couche de neige et de glace [1-2]. Parce que le noir de carbone domine l'absorption du rayonnement solaire visible, les suies sont le deuxième plus gros contributeur au réchauffement de la planète, après le dioxyde de carbone en terme de forçage direct dans l'atmosphère [3]. De plus, la comparaison entre les expériences de terrain et les observations de télédétection avec de nombreux modèles de simulation du climat indique que l'absorption atmosphérique attribuable à la suie est trop faible dans de nombreux modèles; ces différences n'ont pas été étudiées en détails et ne sont pas bien comprises [4]. Cette sous-évaluation importante est liée au manque de connaissances sur les propriétés optiques des suies qui dépendent fortement de leur morphologie [5,6]. L'hygroscopicité des suies influence aussi leurs propriétés optiques [7-9]. Compte tenu de l'absence d'informations fiables sur l'effet de l'eau atmosphérique sur les propriétés optiques des suies et l'importance cruciale des aérosols sur le forçage radiatif, cette étude vise à suivre l'interaction de la vapeur d'eau avec des particules de suie en utilisant la nanoplasmonique indirecte.




*Data source: 5th IPCC report*

## LA NANOPLASMONIQUE INDIRECTE

On se propose d'étudier l'adsorption/désorption d'eau sur les suies déposées sur des nanodisques d'Au agissant individuellement comme nanodétecteur [10]. Pour cela il est nécessaire de déposer une couche d'isolant ($SiO_2$) sur les nanostructures d'Au. Les travaux de Larsson [11] ont montré que cette couche rend plus stable la nanostructure de détection à haute température et qu'elle élimine toute interaction entre les particules d'Au et les nanoparticules réactives (interaction électronique). Les nanoparticules de suies peuvent réagir avec les molécules d'eau qui modifient les propriétés diélectriques à la surface de la suie et engendrent un déplacement de la résonance des plasmons de surface localisés du détecteur sous jacent (nanodisque d'Au).




*http://www.insplorion.com/technology/indirect-nanoplasmonic-sensing*

## FABRICATION DES NANODISQUES D'OR: LITHOGRAPHIE + LIFT OFF

Support = disque de verre borosilicate, e = 1 mm, Ø = 25,4 mm
Nettoyage avec acétone sous US, puis isopropanol + US,
puis rinçage EDI, enfin four plasma oxygène 150°C (300 W pendant 10 min)

Etalement d'une résine PMMA par « spin-coating » (résine PMMA 950K à 4 %, vitesse de rotation : 4000 rpm, épaisseur = 270 nm, recuit 10 min à 170°C)

Dépôt d'une couche d'or de 5 nm sur pour évacuer les charges
Evaporateur Edwards 306, bateau de molybdène.

On insole la couche d'or avec un faisceau d'électrons (PIONNEER Raith)
Zones de 90 x 90 $\mu m^2$ répétées 8 fois dans chaque direction (X, Y)
soit au total des zones de 720 x 720 $\mu m^2$ (accord < 50 µm)

Révélation sous acétone (on enlève l'or) :
Puis on révèle l'échantillon sous MIBK/IPA 1 : 3 pendant 45 s
puis sous IPA pendant 45 s (apparition de trous dans la résine)

Evaporation du chrome et de l'or au travers de la résine PMMA
Edwards 306 (bateau de Molybdène), $e_{Cr}$ = 2 nm, $e_{Au}$ = 20 nm
Lift-off (décollement) de la résine par acétone sous US

Dépôt couche 10 nm $SiO_2$ (RF magnetron sputtering)

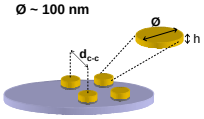
## CARACTERISATION DES NANODISQUES D'OR ET DEPOT DE LA SUIE

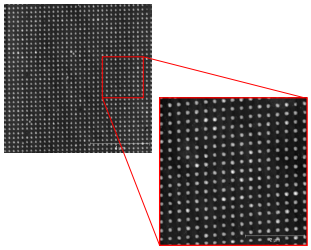
La lithographie électronique permet un contrôle précis de la forme, de la taille et des distances entre les nanodisques d'or

**$<d_{c-c}>$ = 300 nm**

**<h> = 24 nm,**

**Ø ~ 100 nm**



Images AFM (mode tapping) de nanodisques d'or déposés sur une fenêtre de verre borosilicaté
*AFM PSIA XE-100*

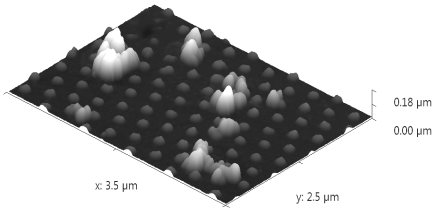
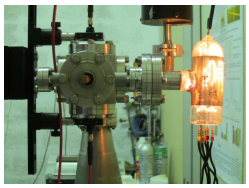



Image AFM (mode tapping) de suies déposées par un dépôt « goutte » sur des nanodisques d'or recouverts d'une couche de $SiO_2$.
*AFM PSIA XE-100*

## DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LA MESURE DES RPSL

Le porte échantillon s'insère dans un réacteur UHV :Cube UHV (CF DN 40) + 2 fenêtres en verre.



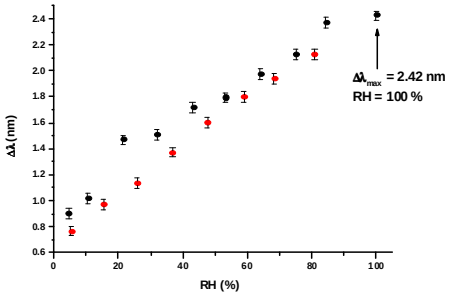
-L'échantillon est éclairé par une fibre optique (Avantes, FC-IR200-2) reliée à une source tungstène-halogène (Avantes, AvaLight-HAL-S). La fibre est montée sur une lentille de collimation (Avantes, COL-UV/VIS) ce qui permet d'avoir sur l'échantillon un faisceau cohérent de lumière parallèle.

-Le signal transmis par l'échantillon est collecté par une fibre montée sur une autre lentille de collimation identique. Il est collecté et analysé par un spectromètre UV-VIS à capteur CCD (Avantes, AvaSpec-ULS3648-USB2) qui est piloté par le logiciel « Avasoft-Full » d'Avantes

## REFERENCE : ADSORPTION/DESORPTION EAU SUR $SiO_2$

Ce shift est quasiment linéaire *vs* RH, à saturation (ie RH = 100%) on mesure un shift $\Delta\lambda_{max}$ = 2.42 nm. D'après l'équation (1) ce shift correspond à une épaisseur de la couche d'eau liquide d = 0.67 nm (environ 2.2 MC d'eau)

*Hypothèses :*
*m = 200 nm / RIU et ld = 40 nm*
*$n_2$-$n_1$ = n ($H_2O_{liq}$) - n (vide) = 1.3330 - 1 = 0.3330*



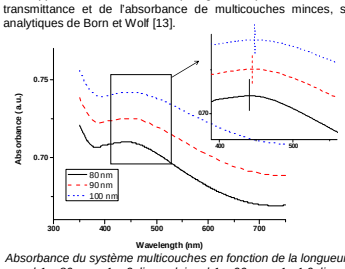

Evolution du shift Δλ de la réponse RPSL en fonction du taux d'humidité du réacteur à température ambiante durant l'adsorption d'eau sur les nanodisques d'or (+ couche $SiO_2$) . Points noirs = adsorption, points rouges = désorption.

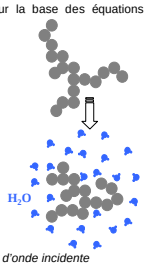
**Grande sensibilité de détection** : on peut mesurer Δλ = 0.04 nm soit **2/100 MC $H_2O$**
**Bonne réversibilité de l'adsorption et de la désorption**

→principalement physisorption de $H_2O$, pas de chimisorption de $H_2O$ sur $SiO_2$.

## MODELISATION

Nous avons brièvement étudié la propagation des ondes électromagnétiques dans un système multicouches qui contient des éléments diélectriques et absorbants. Nous avons développé un modèle numérique général pour le calcul de la réflectance, de la transmittance et de l'absorbance de multicouches minces, sur la base des équations analytiques de Born et Wolf [13].




*Absorbance du système multicouches en fonction de la longueur d'onde incidente pour h1 = 80 nm, n1 = 2: ligne pleine; h1 = 90 nm, n1 =1.9: ligne en tirets; h1 = 100 nm, n1 =1.8: ligne pointillée et k1 = 0.75 pour les 3 épaisseurs.*

*Ecole Thématique*
*« Plasmonique Moléculaire et Spectroscopies Exaltées »*
*Cours, ateliers pratiques, visites, posters, table ronde*

*20-24 juin 2016 Toulouse (France)*

PMSE GDR 3430

## ADSORPTION/DESORPTION EAU SUR LES SUIES

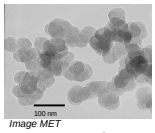
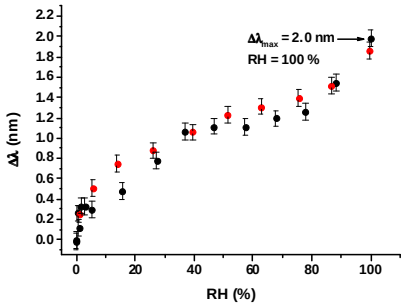



*Image MET*

**Suies hydrophobes**
***(combustion de lampe de laboratoire)***




Evolution du shift Δλ de la réponse RPSL vs RH dans le réacteur à température ambiante durant l'adsorption d'eau sur des particules de suie hydrophobes déposées sur les nanodisques d'or (+ $SiO_2$). Points noirs = adsorption, points rouges = désorption.

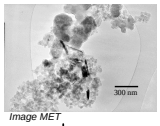
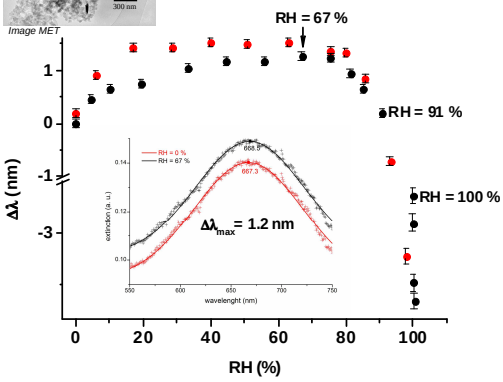



*Image MET*

**Suies hydrophiles**
***(chambre de combustion de réacteur d'avion)***




Evolution du shift Δλ de la réponse RPSL vs RH dans le réacteur à température ambiante durant l'adsorption d'eau sur des particules de suie hydrophiles déposées sur les nanodisques d'or (+ $SiO_2$). Points noirs = adsorption, points rouges = désorption.

**→ Blue-shift singulier et réversible !**

## REPONSE DES NANOCAPTEURS RPSL

La réponse des nanocapteurs RPS et RPSL suit un modèle simple décrit par le groupe de Campbell [12]:

$$\Delta\lambda = m\,(n_2-n_1)\,[1 - \exp(-2d/l_d)] \qquad (1)$$

Δλ: shift de la réponse RPSL
m: sensibilité de l'indice de réfraction
$n_2$ and $n_1$: indices de réfraction du milieu environnant
d: épaisseur effective de la couche adsorbée
$l_d$: longueur caractéristique de la décroissance du champ électrique évanescent

RPSL : m ~ 200 nm RIU ($10^4$ plus petit que pour la RPS → sonde RPSL ne dépend pas de la température ambiante)
$l_d$ ~ 5-40 nm pour RPSL (sonde locale), $l_d$ ~ 200-300 nm pour RPS

## BIBLIOGRAPHIE

*(1) Kärcher, B.; Yu, F. Role of aircraft soot emissions in contrail formation. Geophys. Res. Lett.* ***2009****, 36, L01804.*
*(2) Ramanathan, V.; Carmichael, G. Global and regional climate changes due to black carbon. Nature Geoscience* ***2008****, 1, 221–227.*
*(3) Jacobson, M. Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. Nature* ***2001****, 409, 695–697.*
*(4) Bond, T. C.; Doherty, S. J.; Fahey, D. W.; Forster, P. M.; Berntsen, T.; De Angelo, B. J.; Flanner, M. G.; Ghan, S.; Kärcher, B.; Koch, D. Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment. J. Geophys. Res.* ***2013****, 118, 5380–5552.*
*(5) Kahnert, M. Modelling the optical and radiative properties of freshly emitted light absorbing carbon within an atmospheric chemical transport model. Atmos. Chem. Phys.* ***2010****, 10, 1403–1416.*
*(6) Liu, L.; Mishchenko, M. I. Effects of aggregation on scattering and radiative properties of soot aerosols. J Geophys. Res.* ***2005****, 110, D11211.*
*(7) Carrico, C. M.; Petters, M. D.; Kreidenweis, S. M.; Sullivan, A. P.; McMeeking, G. R.; Levin, E. J. T.; Engling, G.; Malm, W. C.; Collett Jr., J. L. Water uptake and chemical composition of fresh aerosols generated in open burning of biomass. Atmos. Chem. Phys.* ***2010****, 10, 5165–5178.*
*(8) Cheng, T.; Gu, X.; Yu, W.; Hao, C. Effects of atmospheric water on the optical properties of soot aerosols with different mixing states. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* ***2014****, 147, 196-206.*
*(9) Mikhailov, E. F.; Vlasenko, S. S.; Podgorny, I. A.; Ramanathan, V.; Corrigan, C. E. Optical properties of soot–water drop agglomerates: an experimental study. J Geophys. Res.* ***2006****, 111, D07209.*
*(10) Barbillon, G.; Bijeon, J.-L.; Bouillard, J.-S.; Plain, J.; Lamy de la Chapelle, M.; Adam, P.-M.; Royer, P. Detection in near-field domain of biomolecules adsorbed on a single metallic nanoparticle. J. Microsc.* ***2008****, 229, 270–274.*
*(11) Larsson, E. M.; Langhammer, C.; Zoric, I.; Kasemo, B. Nanoplasmonic probes of catalytic reactions. Science* ***2009****, 326, 1091-1094.*
*(12) Jung, L. S.; Campbell, C. T.; Chinowsky, T. M.; Mar, M. N.; Yee, S. S. Quantitative interpretation of the response of surface plasmon resonance sensors to adsorbed films. Langmuir* ***1998****, 14, 5636−5648.*
*(13) Born, M.; Wolf, E. Principles of Optics, 7th Edition; Cambridge University Press: Cambridge, U.K.,* ***1999****.*
*(14) B. Demirdjian, F. Bedu, A. Ranguis, I. Ozerov, A. Karapetyan, C.R. Henry. Indirect Nanoplasmonic Sensing to Probe with a High Sensitivity the Interaction of Water Vapor with Soot Aerosols. The Journal of Physical Chemistry Letters* ***2015****, 6, 4148-4152.*

## RESUME

**La nanoplasmonique indirecte nous permet de sonder l'adsorption/désorption de molécules d'eau sur différentes suies. L'augmentation de l'humidité relative du milieu environnant induit un changement de longueur d'onde de la réponse de la résonance de plasmons de surface localisés de nanodisques d'or sur lesquels les particules de suies sont déposées. Nous observons un « blue-shift » singulier et réversible avec des suies hydrophiles, interprété à partir d'un modèle simple, comme un changement morphologique réversible des agrégats de suie. Cette nouvelle méthode est très sensible et intéressante pour suivre le changement des propriétés optiques des aérosols au cours de leur vieillissement dans l'atmosphère où ils peuvent adsorber et réagir avec différentes molécules.**

## PERSPECTIVES

- ETEM sur suies hydrophiles
- Réactivité de suies avec d'autres gaz d'intérêt environnemental ($NO_2$, $O_3$, … + photochimie)
- Quantification des études de réactivité/catalyse → couplage à la spectrométrie de masse
- Développer les méthodes de calcul FDTD (calcul de différences finies dans le domaine temporel, équations de Maxwell).