



## Sujet de Thèse :

# Couplage du transport électronique et des excitations plasmoniques dans des assemblées de nanoparticules déposées sur substrat souple pour dispositifs innovants

## Coupling of electron transport and plasmonic excitations in nanoparticles assemblies on flexible substrate for innovative devices

### Mots clefs:

Transport de charges photo-induit, plasmons de surface, nanoparticules métalliques, capteurs de déformation, patch wireless

Photo-induced charge transport, Surface plasmons, Metallic nanoparticles, Strain sensors, patch wireless

Jérémie Grisolia (LPCNO) et Adnen Mlayah (LAAS/CNRS)  
Contact : [jérémie.grisolia@insa-toulouse.fr](mailto:jérémie.grisolia@insa-toulouse.fr), [amlayah@laas.fr](mailto:amlayah@laas.fr)  
Tél : 05.61.55.96.58 – 96.35

Nous développons actuellement un tout nouveau domaine scientifique à l'interface des propriétés de transport et de la nano-optique des nanosystèmes hybrides, appelé «plasmoélectronique». L'idée principale est d'étudier le couplage entre le transport d'électrons et les excitations de plasmons de surface de nanoparticules de métal colloïdal auto-assemblées sur des substrats souples.

Il a été récemment découvert que les excitations plasmoniques d'un assemblage de nanoparticules (NP) pouvaient influencer les flux de charges macroscopiques et, inversement, que le chargement de nanoparticules métalliques pouvait avoir une incidence sur leur réponse plasmonique. En particulier, une photoconductivité positive et négative, c'est-à-dire une augmentation ou une diminution de la conductivité sous irradiation optique en fonction de la résonance plasmonique de surface des particules, a été mise en évidence sur une nouvelle classe de matériaux à base de nanoparticules. Il a été notamment montré que le temps caractéristique de la commutation du courant diminue linéairement avec une séparation décroissante entre les NP métalliques, la séparation étant déterminée par la longueur des molécules de ligands. De plus, ce temps caractéristique de commutation augmente avec la taille décroissante des NP.

Récemment, nous avons étendu ces recherches à l'étude non seulement de la photoconductance, mais également de la photo-capacité, les deux types de mesures photo-électriques apportant des informations complémentaires sur les propriétés de transport photo-induit. **Nous avons alors prouvé l'impact très important du couplage plasmo-électronique sur l'augmentation des performances des jauges de contrainte photo-capacitive à base de nanoparticules que nous élaborons.**

Le sujet de thèse proposé ici étudie le couplage plasmon/transport électronique dans les assemblages de NP qui seront réalisées en combinant un banc expérimental original avec notre équipement de spectroscopie par impédance. Il permettra d'étudier les mécanismes complexes de relaxation dans ces systèmes hybrides et leur dépendance aux caractéristiques des NP (taille, forme), la charge de ligand, la distance inter-nanoparticule, l'environnement électrostatique et le substrat. Cet équipement permettra d'appliquer, en fonction de la température, des contraintes uniaxiales de traction/compression sur des substrats souples en polyimide afin de suivre l'évolution du couplage plasmonique et du transport d'électrons dans un régime d'écart inférieur à 10 nm. Les expériences d'optique et de transport s'appuieront ensuite donc sur des simulations numériques des propriétés de transport photo-induites. Des simulations sous Scilab/Python seront à réaliser afin de comprendre le lien entre le macro-circuit et nano-circuit électronique équivalent.



De plus, nous développerons des simulations numériques sur station de calcul (CALMIP) basées sur la modélisation des propriétés plasmoniques utilisant la méthode des dipôles discrets DDA et sur la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD).

**Ce sujet convient parfaitement à un étudiant intéressé par une approche expérimentale (assemblage de nanoparticules, mesure du transport électronique et d'optique) et théorique (transport d'électrons et modélisation de la plasmonique). En effet, le candidat participera à un travail expérimental basé sur des assemblages de nanoparticules et le couplage d'expériences de transport d'électrons et nano-optique.**

Ce sujet cible des applications pouvant rapidement conduire au développement de capteurs innovants tels que les jauges de contrainte à nanoparticules basée sur des propriétés de photo-capacité sur substrat souple. Il présente donc de forte potentialité de brevetabilité notamment autour de la fabrication et utilisation de patch d'électronique souple incorporant les jauges de contraintes photo-capacitives fabriquées dans le projet. Un projet de pré-maturation a notamment été récemment mené grâce à l'organisme Toulouse-Tech-Transfert TTT.

### **CALENDRIER DU PROJET DE RECHERCHE ETABLI SUR 3 ANS A TEMPS COMPLET :**

**Le projet de recherche doctoral sera divisé en 4 taches principales qui seront coordonnées sur toute la durée du programme par le Pr J. GRISOLIA (PR-INSA, LPCNO) et le Pr A. MLAYAH (PR-UPS, LAAS) :**

**1 - Tâche 1 (LPCNO):** Fabrication de jauges de contraintes à base de nanoparticules (Au) par voie chimique combinée à la technique de dépôt CSA grâce aux équipements disponibles sur la plateforme NANOTECH du LPCNO (synthèse chimique, lithographie laser et stencil, masquage optique, organisation des colloïdes d'or par CSA ...).

**2 - Tâche 2 (LAAS + LPCNO):** caractérisations optiques (micro-réflexivité/transmission), électriques (imagerie du photo-courant) et thermiques (Raman stokes/anti-stokes) avec déformation appliquée in situ grâce à une expérience fonctionnant à basse et à haute température ainsi que sous excitation laser.

**3 - Tâche 3 (LAAS + LPCNO):** Simulations numériques sur station de calcul (CALMIP) basées sur la modélisation des propriétés plasmoniques utilisant la méthode des dipôles discrets DDA (Discrete Dipole Approximation) et la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD)

Un code SCILAB, déjà existant, permet de simuler les propriétés électriques (variation de R et C en fonction de la déformation) et l'interaction avec la lumière des jauges de contraintes. Il s'agira d'améliorer ce code et d'y intégrer le modèle de nano-circuit tenant compte de l'interaction plasmoelectronique. La modélisation sera utilisée pour optimiser la conception des NPs (forme, taille, distance inter-NP, ligands) et pour soutenir les interprétations des expériences d'optique photo-induite.

**4 - Tâche 4 (LPCNO):** conception d'un prototype de capteur plasmoelectronique utilisant des nanoparticules auto-assemblées et optimisées pour la conversion lumière/courant.

### **2 - Conditions matérielles de réalisation du projet de recherche :**

Ce sujet implique deux équipes de recherche multidisciplinaires (physiciens et chimistes) des laboratoires LPCNO et LAAS partageant des compétences et des équipements complémentaires. Ces dernières années nous avons participé à plusieurs projets ANR, projet ITI (Innovation Triangle Initiative) de l'ESA, et projet de la DGA qui ont permis des innovations disruptives dans l'industrie en partenariat avec des entreprises de la région Occitanie: Nanolike, Nanomade...

L'équipe Nanotech du LPCNO dispose d'une salle blanche permettant de réaliser les dispositifs d'électronique souple grâce à des équipements de photolithographie laser, dépôt de couches minces, tournette spin coating... De plus, elle est équipée d'équipements de transport électronique (résolution de 1fA) à la pointe de la technologie. Elle travaille également avec des chimistes qui se concentrent sur la synthèse des nanoparticules par des approches originales permettant de synthétiser des



nanoparticules métalliques. Les physiciens de l'équipe ont récemment **mis au point un équipement permettant de faire varier la distance inter-particules tout en appliquant un stimulus optique et ce en fonction de la température (10-450K). Cet équipement sera utilisé par l'étudiant pour réaliser ses expériences.**

L'équipe du LAAS dont est membre Adnen Mlayah possède des installations de microscopie et de spectroscopie optique. En particulier, trois systèmes complémentaires de spectroscopies Raman, de photoluminescence, et de micro-réflectance seront utilisés dans le cadre du projet. Les simulations des propriétés plasmoniques, basées sur l'approximation des dipôles discrets, est mise en œuvre sur les moyens de calculs à hautes performances de la plateforme régionale CALMIP.

#### **Résumé FR :**

Ce sujet se propose d'étudier le domaine de la plasmo-electronique, et en particulier la conversion de la lumière en courant électrique dans les assemblées de nanoparticules métalliques. L'absorption de la lumière par les plasmons de surface et leur désintégration en paires électron-trou (courant) puis en phonons (chaleur) est un processus complexe. En effet, les mécanismes d'interactions électrons-plasmons, phonons-plasmons et phonons-phonons nécessitent des investigations expérimentales et théoriques avant de parvenir à une compréhension complète de la physique de ces systèmes hybrides dans lesquels à la fois la particule métallique et son environnement moléculaire jouent un rôle important à travers les phénomènes d'hybridation électronique, de franchissement tunnel, de saut et de piégeage de charges. L'étude du couplage plasmon/transport électronique dans les assemblages de NP sera réalisée en combinant un banc expérimental unique en France avec notre équipement de spectroscopie par impédance permettant d'étudier les mécanismes complexes de relaxation dans ces systèmes hybrides et leur dépendance aux caractéristiques des NP (taille, forme), la charge de ligand, la distance inter-nanoparticule, l'environnement électrostatique et le substrat. Des applications pouvant rapidement conduire au développement de capteurs innovants tels que les jauges de contrainte à nanoparticules basée sur des propriétés de photo-capacité sur substrat souple.

#### **Résumé EN:**

This subject aims to study the field of plasmonelectronics, and in particular the conversion of light into electric current in assemblies of metal nanoparticles. The absorption of light by surface plasmons and their disintegration into electron-hole (current) and then phonon (heat) pairs is a complex process. Indeed, the mechanisms of electron-plasmon, phonon-plasmon and phonon-phonon interactions require experimental and theoretical investigations before reaching a complete understanding of the physics of these hybrid systems in which both the metal particle and its environment molecular molecules play an important role through the phenomena of electronic hybridization, tunnel crossing, hopping and charge trapping. The study of the plasmon coupling / electron transport in the NP assemblies will be realized by combining an experimental bench unique in France with our equipment of impedance spectroscopy allowing to study the complex mechanisms of relaxation in these hybrid systems and their dependence on the characteristics of the NP (size, shape), ligand charge, inter-nanoparticle distance, electrostatic environment and substrate. Applications that can quickly lead to the development of innovative sensors such as nanoparticle strain gages based on photo-capacitance properties on flexible substrate.