Particules d'or : nanoplasmonique et nanoélectronique

Résumé Les nanoparticules d'or possèdent des propriétés physiques remarquables. Elles sont d'une importance majeure dans le domaine des nanosciences et des nanotechnologies, principalement en raison de leurs propriétés optiques. Elles sont également très utiles dans divers domaines connexes, tels que la thermique, la biologie et l'électronique où elles permettent d'envisager des applications très prometteuses. Ceci est illustré dans cet article par plusieurs exemples : les nanosources de chaleur, la détection de protéines individuelles, les jauges de contraintes et l'électronique à un électron.

Mots-clés **Nanoparticule, plasmonique, nanothermique, nanoélectronique.**

Abstract **Gold nanoparticles: nanoplasmonics and nanoelectronics**
Gold nanoparticles have outstanding physical properties. They are of major importance in the field of nanosciences and nanotechnologies, principally because of their optical properties. They are also very useful in several domains, such as thermics, biology and electronics where they may allow the development of very promising applications. This is illustrated with several examples: nanosources of heat, single proteins detection, strain gauges and single electron electronics.

Keywords **Nanoparticle, plasmonics, nanothermics, nanoelectronics.**

Les électrons dans un métal possèdent des propriétés responsables de ses divers atouts. À l'échelle nanométrique, de nouvelles et fascinantes propriétés électroniques apparaissent, en particulier les oscillations collectives des électrons de conduction appelés plasmons de surface. Celles-ci, générées par une onde optique excitant une nanoparticule, ont des propriétés très intéressantes qui font des nanoparticules métalliques un outil de choix pour les études fondamentales dans différents domaines des nanosciences : la nano-optique, la nanothermique et la nanoélectronique. Les applications dérivant de ces domaines sont nombreuses en biologie, en médecine, en catalyse chimique et en imagerie.

Plasmonique : de l'or jaune à l'or rouge

L'or massif brille par sa couleur jaune, une couleur bien singulière pour un métal puisque la quasi-totalité des métaux sont gris sous forme métallique non oxydée. De plus, l'or à l'état massif ne s'oxyde pas à l'air : il est noble. Pour comprendre l'origine de la couleur particulière de l'or, il faut détailler la configuration électronique de l'atome d'or : chaque atome contient 79 électrons dont la majorité constitue des « électrons de cœur », difficiles à perturber par des interactions ordinaires comme des réactions chimiques ou des excitations lumineuses. Les électrons externes sont au nombre de onze et sont appelés « électrons de valence », dix électrons dans la couche 5d et un électron dans la couche 6s. Ce dernier électron 6s peut se déplacer quasi librement au sein d'un solide d'or et c'est lui qui assure à l'or sa propriété de conducteur électrique. La lumière du domaine visible et ultraviolet interagit avec ces onze électrons et perturbe leur mouvement au sein des orbitales 5d et 6s. La lumière peut être décrite comme des photons dont l'énergie dépend de la longueur d'onde. Le photon, s'il est assez énergétique (longueur d'onde courte, située dans le spectre UV) peut exciter les électrons d du métal et provoquer une transition des niveaux 5d vers le niveau 6s. Le photon est alors absorbé et son énergie transférée vers l'atome d'or. Ces transitions sont appelées transitions interbandes. Il se trouve que dans le cas de l'or, cette transition s'échelonne autour de 470 nm, c'est-à-dire que les photons

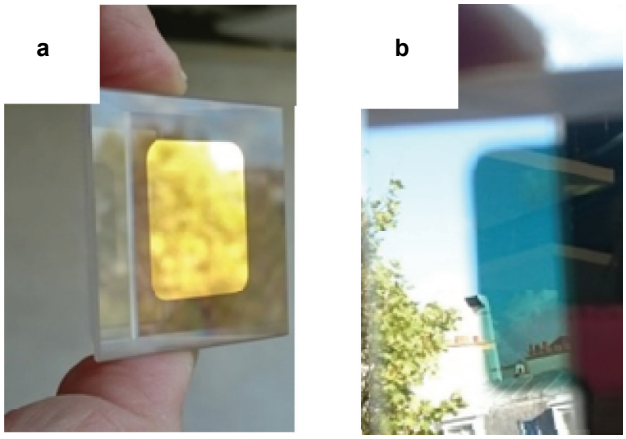
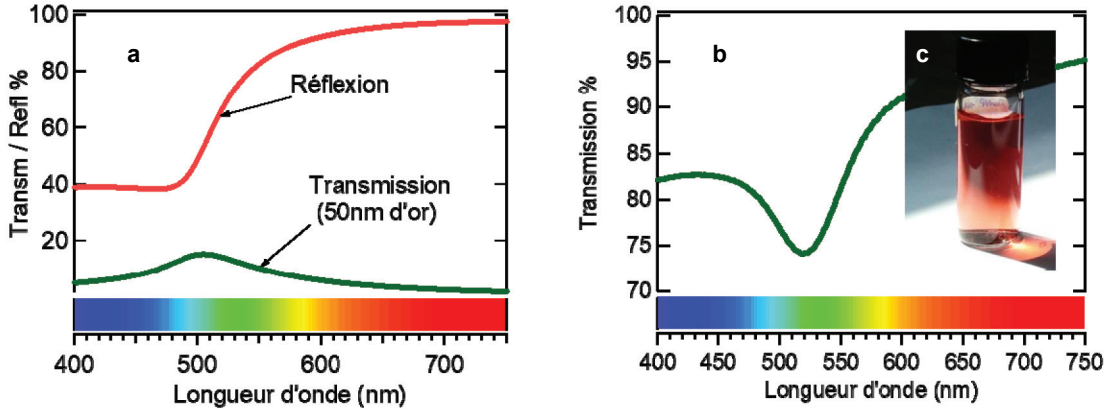


Figure 1 - Un film d'or de 50 nm d'épaisseur placé sur un prisme de verre apparait jaune en réflexion (a) et bleuté par transparence (b).

bleus sont absorbés. Il en résulte que la couleur réfléchie perçue est le complémentaire du bleu, à savoir le jaune (*figure 1*). La réflectivité d'un morceau d'or est représentée dans l'*encadré* où nous voyons que pour les longueurs d'onde inférieures à 470 nm, seulement 40 % de la lumière incidente est réfléchie, contre 97 % à 700 nm. De plus, si l'on considère un film d'or assez mince, il apparaitra bleuté, comme le montre la *figure 1b*. Pour les autres métaux (hormis le cuivre), ces transitions sont situées dans le domaine ultraviolet et ne conduisent pas à des effets colorés visibles. Voilà pourquoi l'or apparait jaune…

Mais si l'or est jaune dans sa forme massive, ce n'est plus le cas dans sa forme nanométrique. Ainsi, une suspension aqueuse de nanoparticules d'or sphériques de 20 nm de diamètre prend une belle couleur rouge rubis. Une analyse spectrale montre une absorption des ondes lumineuses de longueur d'onde 520 nm (voir *encadré*). Une couleur aussi nette est le signe d'un phénomène de résonance. Dans le cas présent, il s'agit de la résonance de plasmon, ou plus précisément du plasmon localisé. Cette résonance résulte d'une oscillation des électrons libres de l'or, c'est-à-dire des électrons 6s de tous les atomes d'or de la nanoparticule, sous les effets combinés de l'onde lumineuse et de la contrainte imposée par la forme

Absorption des ondes lumineuses et phénomène de résonance
L'une des propriétés les plus spectaculaires des nanoparticules d'or est leur capacité à diffuser et absorber la lumière. La longueur d'onde de résonance du plasmon localisé dépend de la taille, de la forme, de la composition et de l'environnement de la nanoparticule. Elles sont un outil très performant pour la photodétection.



(a) Dans le cas de l'or massif, la courbe de réflexion montre que le bleu est beaucoup moins réfléchi que les autres longueurs d'onde. C'est ce qui explique la couleur jaune de l'or. Mais un film d'or de 50 nm d'épaisseur, quant à lui, n'est pas totalement opaque et laisse passer surtout du bleu-vert que l'on peut percevoir par transparence. (b) Sous forme de nanoparticules (photo insérée (c)), l'or présente une absorption marquée à 520 nm et laisse surtout passer les longueurs d'onde rouges. Cette absorption optique est une conséquence directe de la résonance de plasmon localisé des nanoparticules d'or.

sphérique beaucoup plus petite que la longueur d'onde. Ainsi, on ne peut détecter un plasmon localisé que dans des nanoparticules de taille inférieure à 300 nm.
Il faut noter cependant que l'oscillation plasmon n'apparait pas uniquement dans les nanoparticules. L'onde plasmon peut être générée à la surface de films métalliques et l'on parle alors de plasmon propagatif ou de plasmon polariton. Les premières études optiques du plasmon polariton remontent aux années 1970 et ont trouvé des applications dans les biocapteurs et la mise au point d'instruments de laboratoire connus sous le nom de SPR (« surface plasmon resonance »). Mais nous ne détaillerons pas cet aspect-là ici. Ainsi la *plasmonique*, rassemblant l'étude et l'utilisation du plasmon localisé et du plasmon propagatif constitue un domaine scientifique en soi qui irrigue d'autres domaines en plein essor : la *nano-optique*, la *nanothermique* et la *nanoélectronique* que nous illustrons brièvement dans la suite avec trois exemples récents de recherche.

Les nanoparticules d'or, sources de chaleur modulables

Les nanoparticules d'or ne présentent pas seulement des propriétés optiques remarquables, mais leurs propriétés thermiques sont également d'un grand intérêt. En raison de la forte absorption optique de l'or nanométrique, notamment à la résonance de plasmon, les nanoparticules métalliques se comportent comme des nanosources de chaleur [1-2]. En effet, l'énergie des photons absorbée par la particule est convertie en énergie thermique par effet Joule, ce qui engendre une élévation de température ΔT à l'intérieur de la particule. La nanoparticule étant plus chaude que son environnement (à la température initiale T_0), de l'énergie thermique est transférée de la particule vers l'extérieur (phénomène de diffusion thermique). Il se produit alors une élévation de température dans le milieu environnant. Une fois atteint le régime stationnaire, la température peut être considérée comme constante pour une nanoparticule sphérique (*figure 2*). Le profil de température dans l'environnement ne dépend que de la distance à la particule r et vaut $T(r) = \frac{\sigma_{abs} I}{4\pi\kappa r} + T_0$, où σ_{abs} est la section efficace d'absorption, I l'intensité lumineuse incidente, κ la conductivité thermique du milieu environnant. Dans l'eau, une nanoparticule d'or de rayon R = 10 nm illuminée par un laser de puissance 10 mW focalisé sur une zone de 1 μm^2 subit une élévation de température

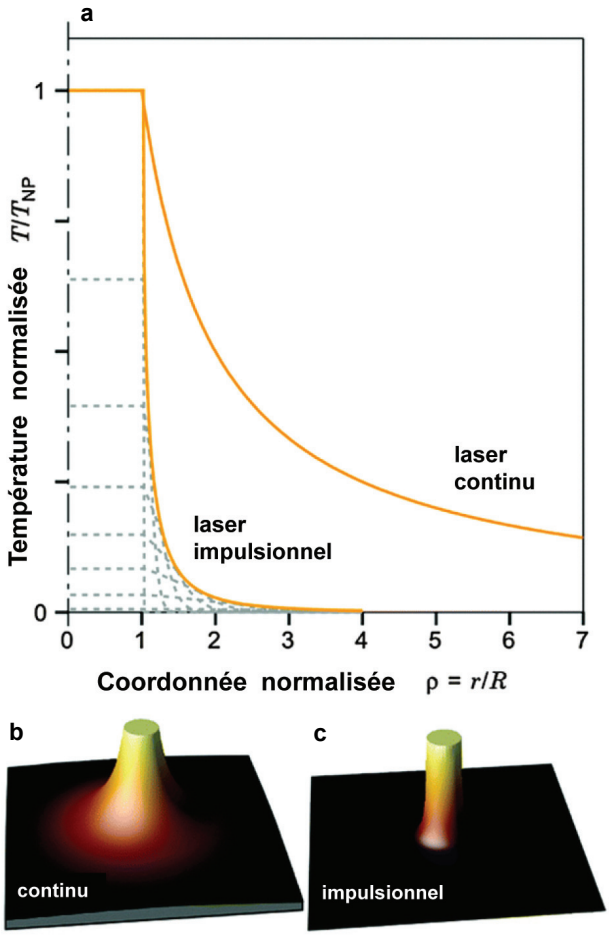


Figure 2 - Profil de température normalisé calculé pour une nanoparticule d'or de rayon R et de température interne T_{NP} et pour deux types d'excitation : un laser continu et un laser impulsionnel (figure adaptée de [2] avec la permission de l'American Physical Society).

Le saviez-vous ?

Section efficace

Lorsqu'une onde lumineuse d'intensité I_0 rencontre une nanoparticule de métal, une partie de l'énergie incidente est absorbée (P_{abs} en watt) et une partie de l'énergie est diffusée dans toutes les directions (P_{diff} en watt). Pour quantifier ces phénomènes, on introduit les notions de section efficace d'absorption $\sigma_{abs} = \frac{P_{abs}}{I_0}$ et de diffusion $\sigma_{diff} = \frac{P_{diff}}{I_0}$. Ces grandeurs en m^2 (ou nm^2) représentent la surface effective de la particule vue par la lumière. Par analogie avec la mécanique, la section efficace d'une boule de billard vaut exactement la surface de sa section la plus grande (πR^2). Pour une nanoparticule d'or sphérique de 20 nm de diamètre, $\sigma_{abs} = 400\ nm^2$, et $\sigma_{diff} \sim 10\ nm^2$ est négligeable car $\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{abs}} \propto \left(\frac{R}{\lambda}\right)^3$.

En revanche, le phénomène de diffusion domine l'absorption pour des diamètres supérieurs à 100 nm. Les sections efficaces des nanoparticules dépendent de la longueur d'onde de la lumière incidente et sont maximales pour la longueur d'onde correspondant à la résonance de plasmon localisé dans le visible.

$\Delta T = T(r = R) - T_0 = 50$ K. Les nanoparticules d'or peuvent donc se comporter comme des nanosources de chaleur, et compte tenu de la décroissance en 1/r de la température, elles peuvent créer des points chauds de température très élevée dans une zone très localisée de l'espace (*figure 2*). Une façon de modifier la forme du profil de température est d'utiliser un laser impulsionnel : dans ce cas, pour une même élévation de température interne à la particule, le profil de température dans le milieu environnant décroit plus rapidement (*figure 2*).

De nombreuses applications avec ces sources nanothermiques sont envisageables, dans différents domaines tels que la santé (thérapie photothermique, délivrance de principes actifs) ou l'imagerie médicale (imagerie photoacoustique et imagerie photothermique) [1-2]. Pour que ces applications soient viables, il est nécessaire de manipuler et de contrôler les profils de température et les flux de chaleur. L'un des grands avantages des nanoparticules métalliques (et de l'or en particulier) est de pouvoir générer et contrôler optiquement la source de chaleur puisqu'en modifiant la forme et la taille des particules, il est possible de moduler la résonance de plasmon localisé et de contrôler les élévations locales de température.

Les nanoparticules d'or, des biocapteurs pour la détection de molécules individuelles

L'enjeu ici est de parvenir à utiliser le plus petit nombre possible de molécules actives dans une thérapie ou un diagnostic, notamment si les molécules ne possèdent pas d'absorption optique intrinsèque. La nanoparticule d'or apparait comme une plateforme sur laquelle il est possible de greffer ces molécules actives, mais il est important de savoir si le greffage a eu lieu ou si la molécule est bien celle attendue. C'est pour répondre à ces questions que des méthodes de spectroscopie ultrasensibles, pouvant aller jusqu'à détecter une seule molécule sur une nanoparticule, ont été développées. Un exemple intéressant est celui des travaux d'Orrit *et coll.* basés sur la technique de microscopie photothermique [3]. Plus précisément, ces auteurs utilisent la grande sensibilité à l'environnement local des nanoparticules d'or sous forme

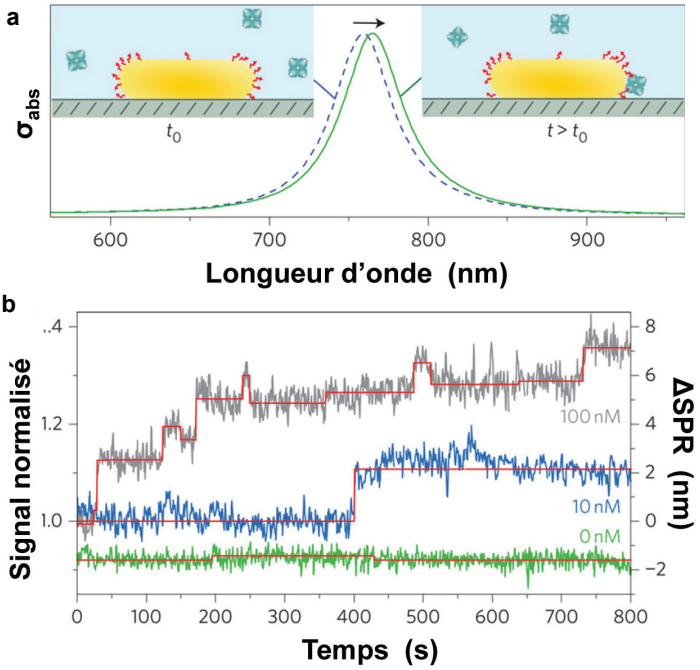


Figure 3 - **Illustration du principe de la détection par photothermie.** (a) Un nanobâtonnet d'or fonctionnalisé avec de la biotine (récepteur) est placé dans un environnement contenant des protéines (streptavidine). L'accrochage d'une streptavidine au récepteur induit un décalage vers le rouge du spectre d'absorption mesuré par la technique de microscopie photothermique. (b) Mesure du signal photothermique en fonction du temps montrant l'accroche de molécules individuelles de streptavidine sur des nanobâtonnets d'or fonctionnalisés par de la biotine. Les signaux ont été enregistrés sur trois bâtonnets différents en présence de trois concentrations de protéines (0, 10 et 100 nM). L'axe de droite correspond à l'estimation du décalage vers le rouge de la résonance plasmon (figure adaptée de [3] avec la permission de Nature Publishing Group).

de nanobâtonnets (« nanorods » en anglais) pour détecter la présence de molécules non absorbantes. En effet, ces molécules ont un indice optique *n* qui diffère de celui de l'environnement aqueux du bâtonnet. La modification de l'environnement de la particule, c'est-à-dire une élévation locale de l'indice optique, a pour effet de décaler la résonance plasmon vers le rouge (*figure 3a*). L'utilisation d'une technique de détection photothermique permet de mesurer la modification de la section efficace d'absorption de la particule de manière très sensible, ce qui permet de détecter la présence de molécules à son voisinage. Cette technique photothermique est basée sur la mesure de l'intensité transmise d'un laser de longueur d'onde proche de la résonance de plasmon localisé de la particule après avoir été focalisé sur une particule métallique. Pour mettre en œuvre expérimentalement cette idée, un couple de protéines ayant une forte affinité (biotine-streptavidine) a été utilisé. Ainsi, de la biotine a été greffée sur un bâtonnet qui a été plongé dans une solution aqueuse contenant de la streptavidine en très faible concentration (10 nM). Les résultats sur le signal optique montrent des sauts associés à l'accroche de la streptavidine sur la biotine du nanobâtonnet (*figure 3b*). Cette expérience illustre la très grande sensibilité de la résonance plasmon à son environnement local à l'échelle du nanomètre et ouvre de nombreuses perspectives en biophysique et biochimie, notamment pour la détection de protéines individuelles.

Les assemblages de nanoparticules d'or pour des jauges de contrainte

L'or est largement utilisé en électronique pour réaliser des contacts stables. Même s'il n'est pas le meilleur conducteur métallique, il présente la qualité de ne pas s'oxyder dans les

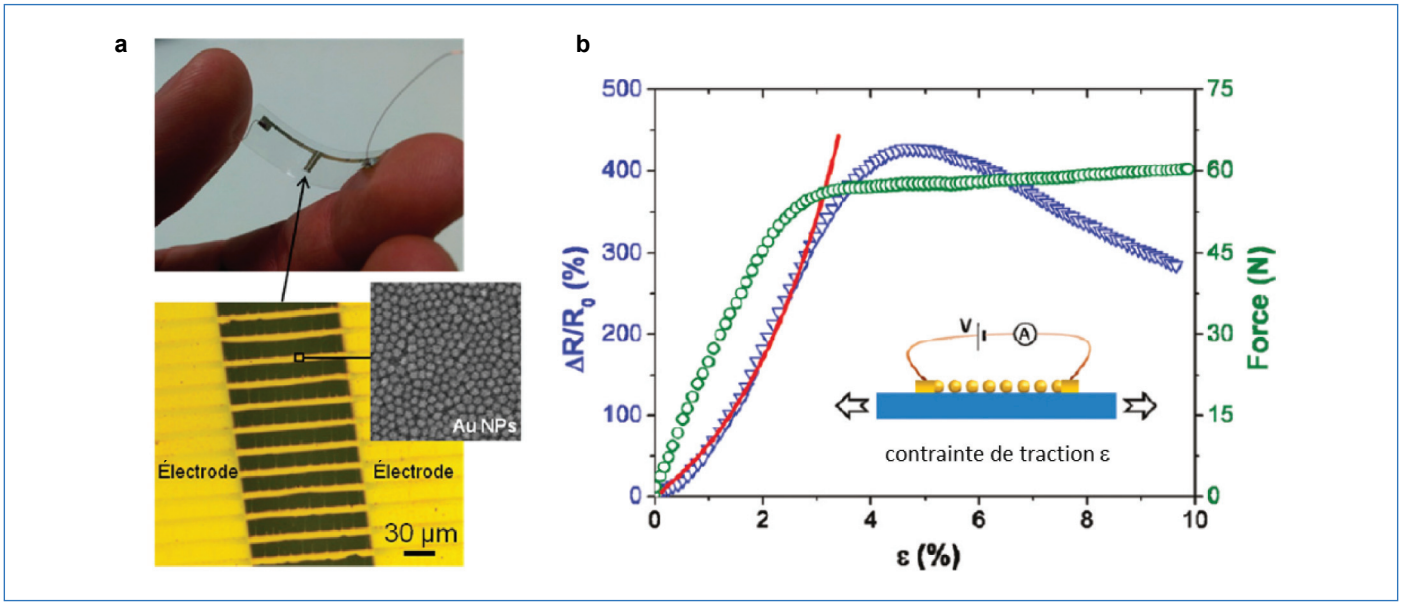


Figure 4 - (a) Exemple de jauge de contrainte fabriquée par la société NanoLike, qui utilise des nanoparticules d'or (AuNPs) connectées entre elles par des ligands organiques. Lorsque la jauge est sous contrainte, la distance inter-particule change légèrement et cela modifie le courant tunnel entre les particules voisines et augmente fortement la résistivité. (b) Le graphe représente l'évolution de la résistance (triangles bleus) des rubans de nanoparticules d'or en fonction de la déformation appliquée à la jauge de contrainte (figures adaptées de [5] et [6] avec l'autorisation de l'ACS, 2013 et 2011).

conditions habituelles, si bien qu'aucune couche isolante (oxyde) ne peut se former à sa surface. Ainsi, la principale utilisation industrielle de l'or se trouve dans la connectique (environ 3,8 % de la production mondiale d'or) [4]. À l'échelle de la nanoparticule, cette propriété de stabilité chimique demeure, si bien qu'une nanoparticule d'or reste un nano-objet conducteur à température ambiante tant que sa taille ne passe pas au-dessous de 10 nm. Néanmoins, la difficulté réside dans le fait de connecter cette nanoparticule d'or à un circuit. Cela donne lieu à de très nombreuses architectures, comme par exemple une nanoparticule unique connectée à deux électrodes par la méthode d'électromigration, ou des nanoparticules connectées entre elles par des assemblages moléculaires pour fabriquer des réseaux bidimensionnels (2D) ou des fils de nanoparticules, ou encore des réseaux de nanoparticules quasi jointives.

Une illustration remarquable d'un assemblage de nanoparticules d'or est proposée par la jeune société NanoLike, issue des recherches de l'INSA de Toulouse au sein de l'équipe de L. Ressier [5-7]. Cette société vend des jauges de contrainte capables de mesurer des déformations de quelques pour cent *via* une modulation de la résistivité. Pour réaliser ces jauges, des nanoparticules d'or de 15 nm sont assemblées sous forme d'une monocouche compacte sur un substrat déformable. Quand une tension est appliquée aux bornes de rubans de nanoparticules (*figure 4a*), le courant peut être mesuré et la résistance est déduite. Connaissant les caractéristiques géométriques des rubans, grâce à des analyses en microscopie électronique et microscopie AFM (*figure 4a*), il a été montré que ces assemblages de nanoparticules présentent une résistivité de 0,2 Ω cm, soit sept ordres de grandeur plus isolant que l'or massif [5]. Cela s'explique par le fait que le courant électrique doit « sauter » de particule en particule, en traversant à chaque fois une barrière tunnel constituée par les molécules isolantes qui entourent chaque nanoparticule [6]. Du fait de cette conduction régie par l'effet tunnel, le courant global est très sensible à toute élongation du ruban de nanoparticules et cette propriété a été exploitée pour fabriquer la jauge de contrainte. Par exemple, la *figure 4b* montre qu'une élongation de 2 % se traduit par une augmentation de la résistance de 160 %. Par rapport aux jauges de contraintes conventionnelles, les jauges NanoLike consomment beaucoup moins d'énergie du fait de leur résistivité au repos plus élevée et peuvent ainsi être intégrées comme capteurs miniatures dans la gamme des « objets connectés » qui commencent à arriver sur le marché [7].

L'électronique « goutte à goutte », ou le transistor à un électron

Les nanoparticules métalliques conductrices présentent un comportement plus inattendu quand leur taille devient inférieure à la dizaine de nanomètres. Elles jouent le rôle de « nanoréservoirs » à électrons, si petits qu'ils permettent de contrôler un courant électrique électron par électron. Ainsi, il peut être envisagé une électronique avec *les plus faibles courants imaginables*, comme une miniaturisation ultime. Ces effets à un seul électron sont basés sur le phénomène de blocage de Coulomb, régi par la physique et qui apparait quand on considère un conducteur électrique suffisamment petit (une seule nanoparticule d'or) pour que l'ajout d'un électron au conducteur ne se fasse pas spontanément sous l'effet de l'agitation thermique et puisse être contrôlé en appliquant une tension. Des travaux récents [8] ont consisté à connecter une nanoparticule d'or par deux jonctions tunnel à deux électrodes et à mesurer les courants traversant ce système avec une précision de l'ordre de quelques picoampères (10^{-12} A) afin de détecter des transferts d'électrons uniques. Les résultats, obtenus grâce à un microscope à effet tunnel sous ultravide à une température de 40 K, ont permis de mettre en évidence ce phénomène de blocage de Coulomb. Ainsi, lorsque l'on mesure le courant en fonction de la tension appliquée, l'évolution n'est pas linéaire mais on distingue les « escaliers de Coulomb », où chaque marche correspond à l'ajout d'un électron supplémentaire dans la nanoparticule. On peut donc constater qu'en appliquant une tension de 0,8 V, on place un seul électron supplémentaire dans la nanoparticule. Le courant est constitué d'une suite d'électrons

uniques traversant le nanoréservoir d'or. Ces résultats permettent d'envisager des architectures plus élaborées, et notamment des transistors à un électron.

L'or nano n'a pas dit son dernier mot…

Les nanoparticules d'or et leur absorption optique liée au plasmon localisé font l'objet d'un grand intérêt scientifique et technologique. La connaissance des propriétés fondamentales des nanoparticules métalliques a permis de réaliser différents tours de force expérimentaux dans de nombreux domaines de recherche. Nous avons vu que la grande sensibilité des plasmons localisés à leur environnement permet de détecter optiquement des événements biologiques faisant intervenir seulement deux protéines. Nous avons également illustré le fait qu'il était désormais possible de contrôler optiquement la température à l'échelle nanométrique. Enfin, nous avons montré qu'en raison de propriétés quantiques, le transport électronique entre nanoparticules permet d'envisager le développement de capteurs ultra-sensibles et que le développement de l'électronique à un électron est une piste prometteuse.

[1] Baffou G., Quidant R., Nanoplasmonics for chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, p. 3898.
[2] Baffou G., Rigneault H., Femtosecond-pulsed optical heating of gold nanoparticles, *Phys. Rev. B*, **2011**, *84*, p. 035415.
[3] Zijlstra P., Paulo P.M.P., Orrit M., Optical detection of single non-absorbing molecules using the surface plasmon resonance of a gold nanorod, *Nature Nanotechnology*, **2012**, *7*, p. 379.
[4] En 2014, 3 900 tonnes d'or ont été utilisées dont 55 % pour la bijouterie, 35 % comme placement financier et 10 % pour le secteur industriel (*Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*, World Scientific, **2017**).
[5] Sangeetha N.M., Decorde N., Viallet B., Viau G., Ressier L., Nanoparticle-based strain gauges fabricated by convective self-assembly: strain sensitivity and hysteresis with respect to nanoparticle sizes, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, p. 1935.
[6] Farcau C., Sangeetha N.M., Moreira H., Viallet B., Grisolia J., Ciuculescu-Pradines D., Ressier L., High-sensitivity strain gauge based on a single wire of gold nanoparticles fabricated by stop-and-go convective self-assembly, *ACS Nano*, **2011**, *5*, p. 7137.
[7] NanoLike, www.nanolike.com
[8] Pluchery O., Gold nanoparticles to drive single-electron currents, *SPIE Newsroom*, **2015**.

Julien BURGIN*,
maitre de conférences à l'Université de Bordeaux, Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA).
Olivier PLUCHERY**,
professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Institut des NanoSciences de Paris (INSP).

* julien.burgin@u-bordeaux.fr
** olivier.pluchery@insp.jussieu.fr

*L'auteur, **Brian Clegg**, est journaliste scientifique anglais. Il est l'auteur de plusieurs ouvrages en vulgarisation scientifique. Il dirige également le site web anglais Popular Science.*

Idée Cadeau - Idée Cadeau - Idée Cadeau

Culture scientifique
Testez vos connaissances !

Révisez votre culture des sciences…

Quand il est 22 heures le soir de Noël à Paris, quelle heure est-il au pôle Nord ?
Newton a été inspiré par l'étude de la gravité lorsqu'une pomme lui est tombée sur la tête. **Vrai ou faux** ?
Pourquoi les caméléons changent-ils de couleur ?
Où a été produite la première animation générée par ordinateur ?

Ce livre est un **quiz** avec des séries de questions aussi **insolites** que pertinentes sur une grande variété de thèmes scientifiques (physique, astronomie, biologie, …). Il vous permet de tester vos connaissances entre **amis** ou en **famille**. Chaque question donne lieu à une réponse qui explore le sujet plus en profondeur… nul besoin d'être ingénieur pour surmonter ce quiz !

Amusez-vous avec la science !

Novembre 2017 / ISBN : 978-2-7598-2106-8 / 248 pages / 13 €

En vente sur laboutique.edpsciences.fr

edp sciences