

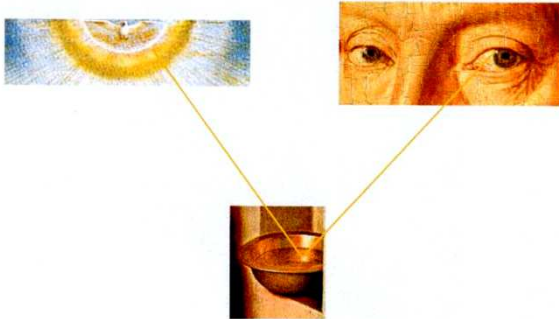
COLORATION PAR DES NANOPARTICULES METALLIQUES

Jacques LAFAIT

Institut des Nanosciences de Paris (INSP)
UMR 7588 - CNRS - Université Pierre et Marie Curie

LA COULEUR





quantification de la couleur

COULEUR
vecteur 3D
système
colorimétrique

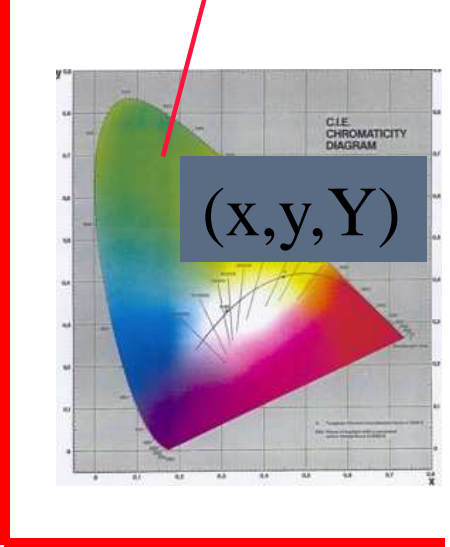
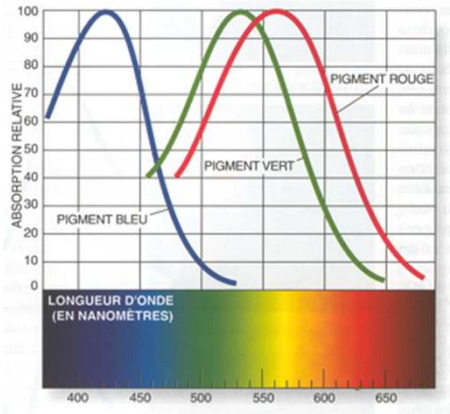
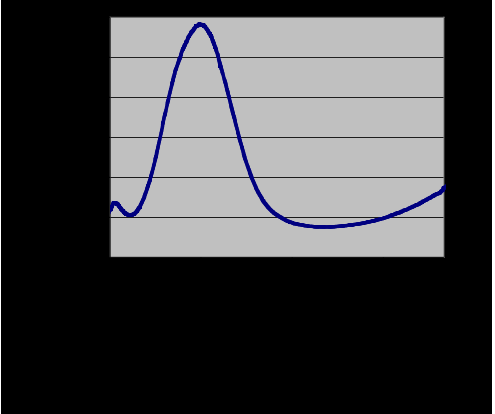
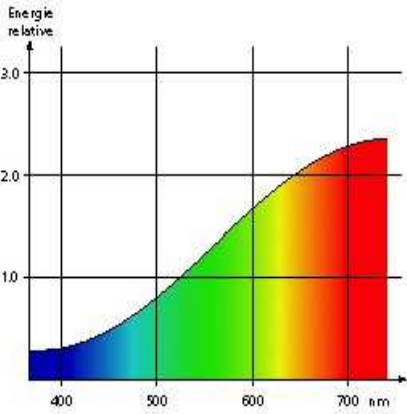
source



objet



observateur





le métal

source

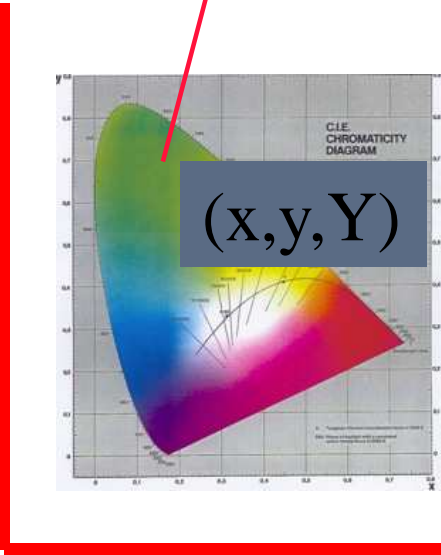
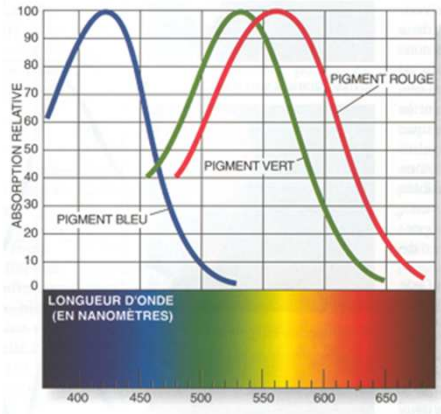
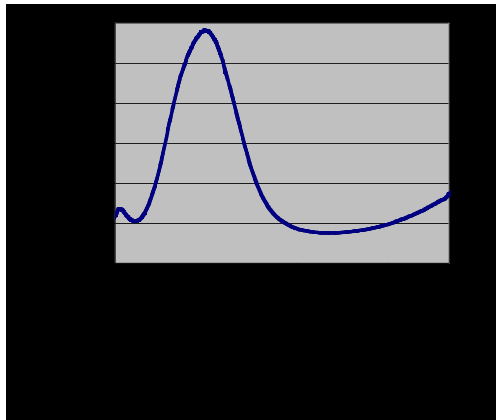
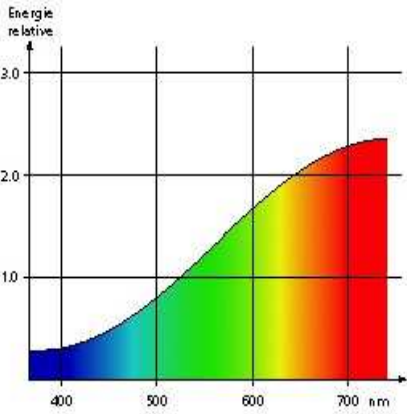


objet



observateur

COULEUR
vecteur 3D
système
colorimétrique



COULEUR DES METAUX

spectre de réflexion

INTERACTION

lumière-matière

inélastique

$$\Delta E \neq 0$$

Effets intrinsèques : LA FONCTION METALLIQUE

l'indice complexe du métal massif $\tilde{n}(\lambda)$

fonction diélectrique $\epsilon(\omega) = \tilde{n}^2$

élastique

$$\Delta E = 0$$

Effets extrinsèques

mise en forme en vue de l'application visée

*"façonnage" des propriétés intrinsèques
en "jouant" avec l'indice complexe*

LA FONCTION METALLIQUE

Propriétés optiques intrinsèques du métal idéal :

- **atomes**
- **organisés en réseau**
- **électrons délocalisés**

CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

- Métaux
- Semi-conducteurs
- Non-métaux
- Gaz nobles
- Lanthanides et actinides

	I																		VIII		
1	H 1	II																		He 2	
2	Li 3	Be 4																			
3	Na 11	Mg 12																			
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36			
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54			
6	Cs 55	Ba 56	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86			
7	Fr 87	Ra 88	Lw 103	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Uuu 110	Uuu 111	Uub 112									

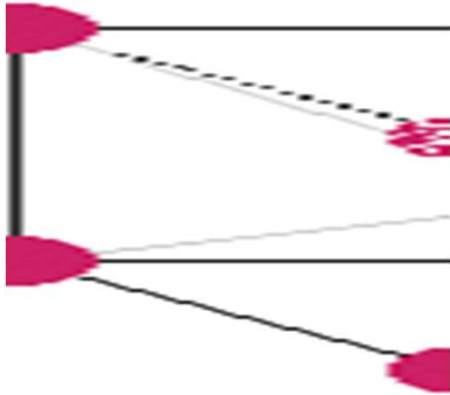
59 métaux sur 112 éléments

Série des Lanthanides

Série des Actinides

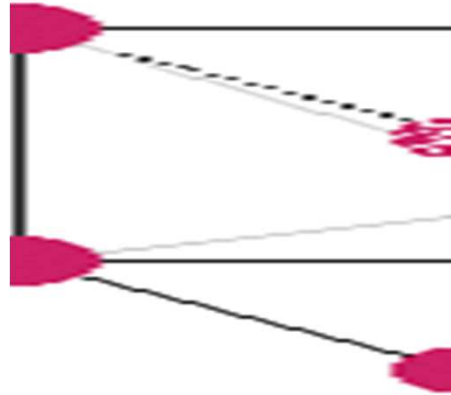
La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70
Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102

RESEAU CUBIQUE



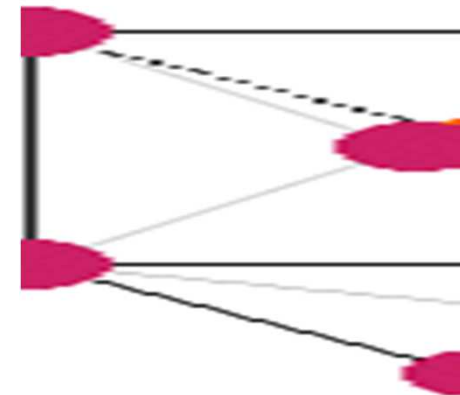
SIMPLE C

Mn



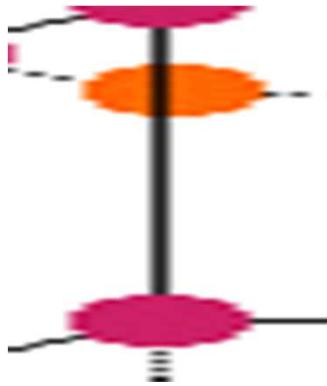
CENTRÉ CC

Na , K ,
V , Cr , Mo , W , Fe



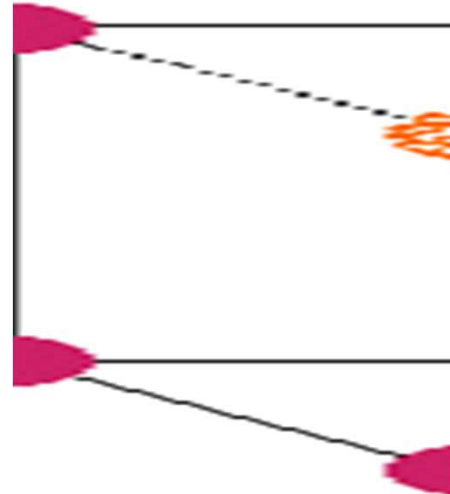
FACES CENTRÉES CFC

Ni , Pd , Pt , Al , Pb
Cu , Ag , Au



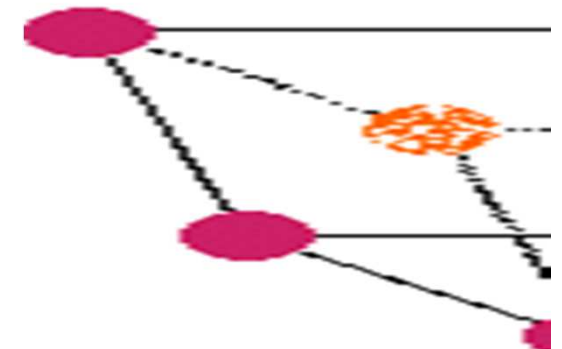
HEXAGONAL COMPACT

Mg , Ti , Zr , Co , Zn , Cd



TETRAGONAL

In , Sn β

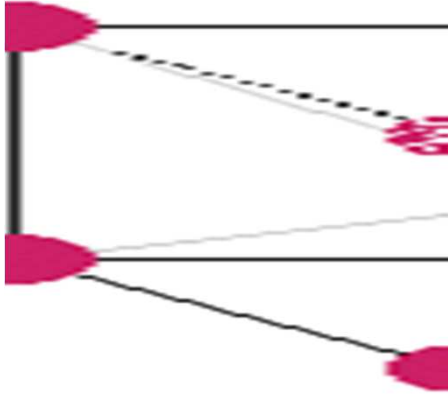


RHOMBOEDRIQUE

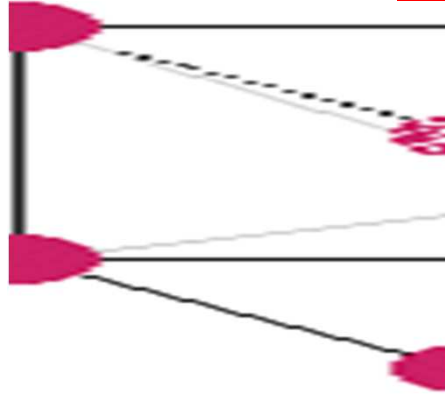
Bi , Hg

RESEAU CUBIQUE

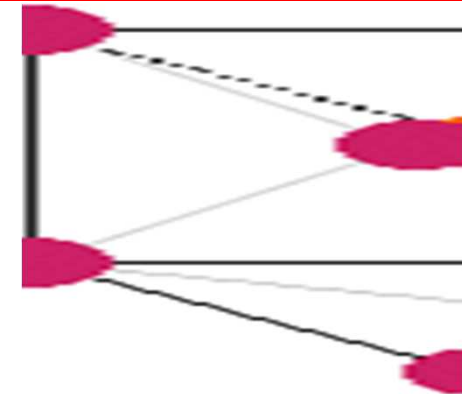
Sn α poudre grise
T < 13,2°C



SIMPLE C

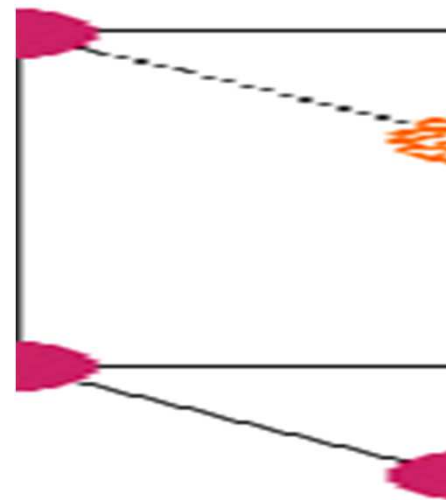


CENTRÉ CC



FACES CENTRÉES CFC

Sn β
T < 13,2°C

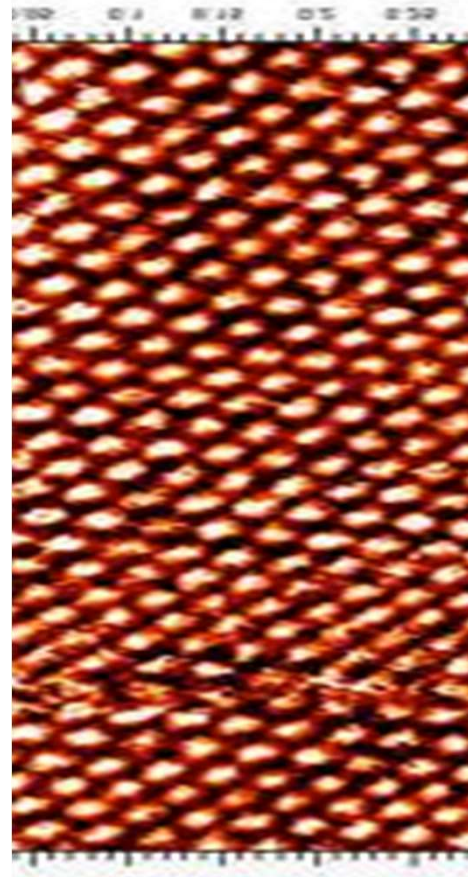


TETRAGONAL

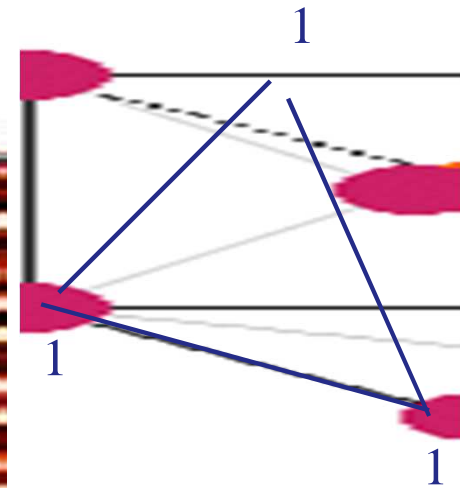


Identification de la structure cristallographique
par **diffraction de rayons X**

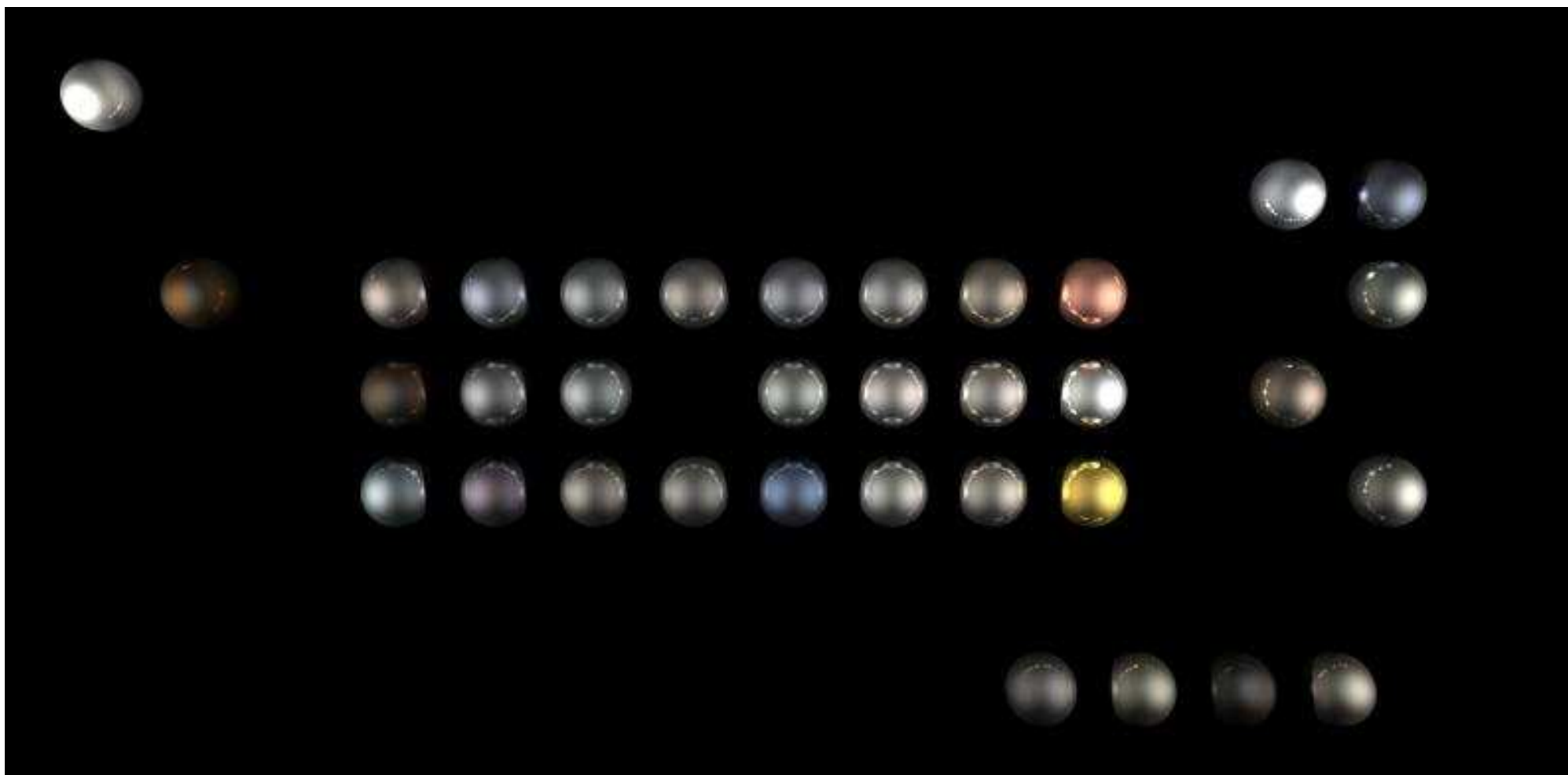
Imagerie de la structure cristallographique
par **microscopie de champ proche**













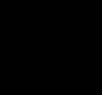


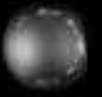

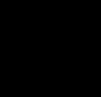




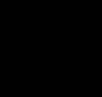

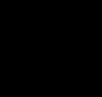








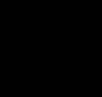



← 2 nm →



**Image de
microscopie à
effet tunnel de la
face 111 d'un
monocristal d'or**



	I												III	IV	V	VI
1	H 1											B 5	C 6	N 7	O 8	
2	Li 3	Be 4											Al 13	Si 14	P 15	S 16
3	Na 11	Mg 12											Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34
																
																
																
																
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52
6	Cs 55	Ba 56	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84

alcalins (monovalents)

alcalino-terreux (divalents)

métaux nobles

éléments de transition (3d)

métaux divalents

éléments de transition (4d)

métaux trivalents

éléments de transitions (5d)

métaux quadrivalents

	I																	VIII	
1	H																		He
2	Li	Be										B	C	N	O	F		Ne	
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl		Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Lw	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uuu	Uuu	Uub							

Série des Lanthanides

Série des Actinides

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102

ATTENTION

passage de l'atome isolé
au réseau ordonné d'atomes



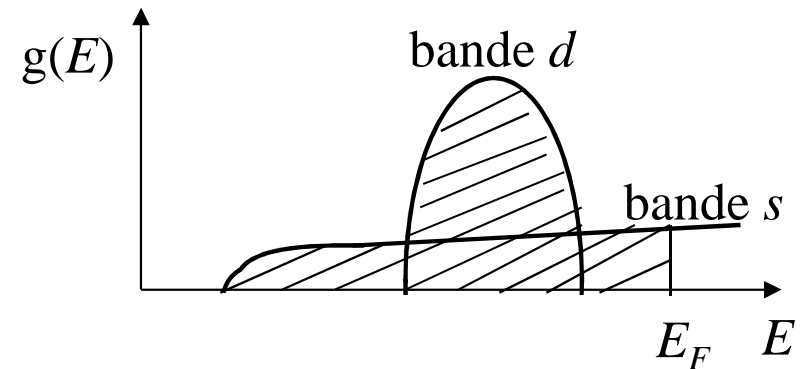
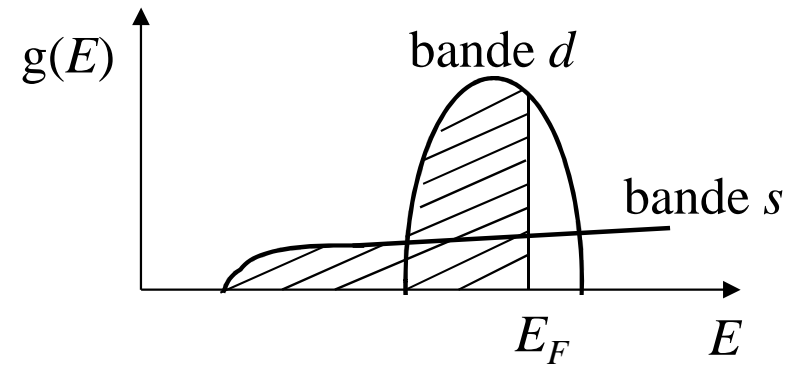
METAUX DE TRANSITION

Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni

$3d^{1 \text{ à } 8}$ = bande d incomplète

$4s^{1 \text{ à } 2}$ = électron(s) délocalisé(s)

- comportement à $E_F \neq$ électrons libres (forte densité d'états d)



METAUX NOBLES

Cu

Ag

Au

$(n-1)d^{10}$ = bande d remplie

ns^1 = électron délocalisé

- comportement à $E_F \approx$ électrons libres





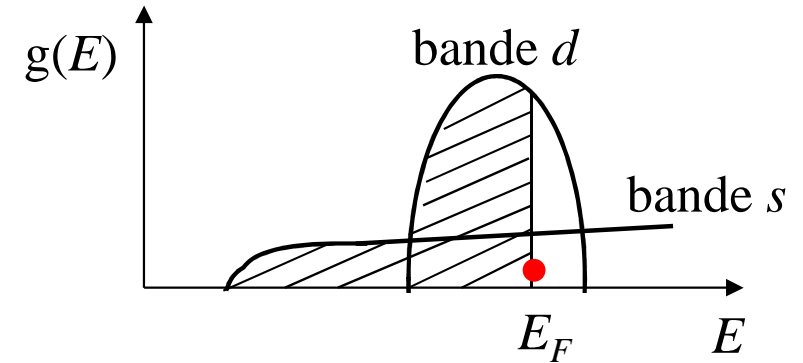
METAUX DE TRANSITION

Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni

$3d^{1 \text{ à } 8}$ = bande d incomplète

$4s^{1 \text{ à } 2}$ = électron(s) délocalisé(s)

- pas de seuil pour les transitions inter-bandes
- comportement à $E_F \neq$ électrons libres (forte densité d'états d)



METAUX NOBLES

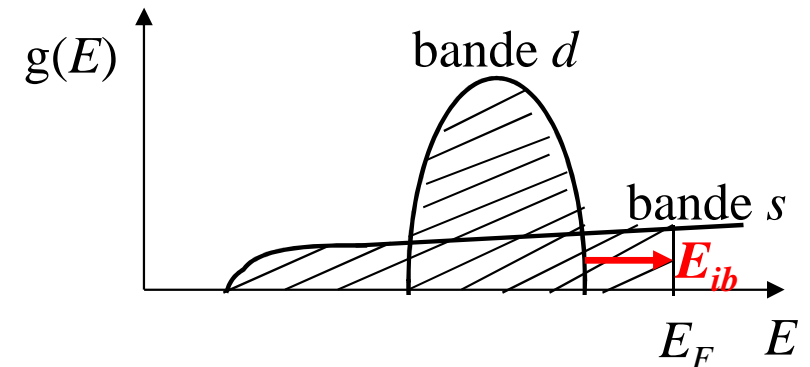
Cu

Ag

Au

$(n-1)d^{10}$ = bande d remplie

ns^1 = électron délocalisé



- seuil minimum E_{ib} pour les transitions inter- bandes
- comportement à $E_F \approx$ électrons libres



METAUX DE TRANSITION

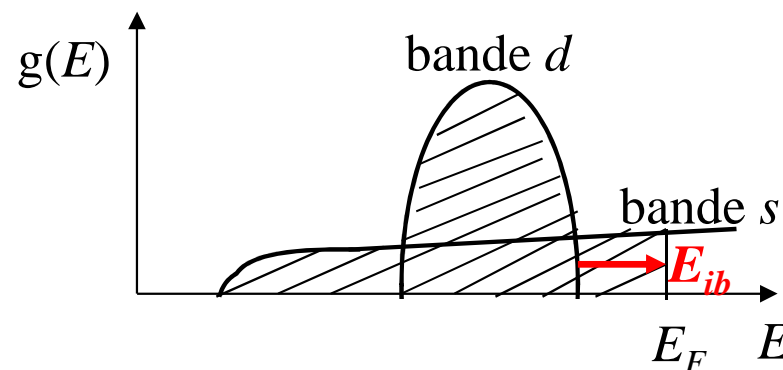
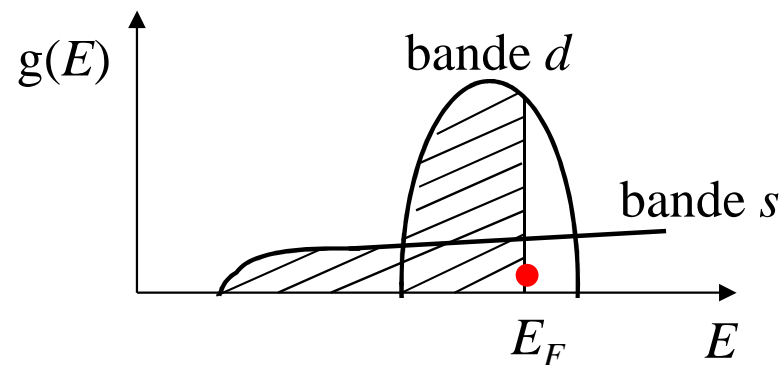
bandes d'absorption à toute énergie (notamment dans le visible) ----> blanc ou gris



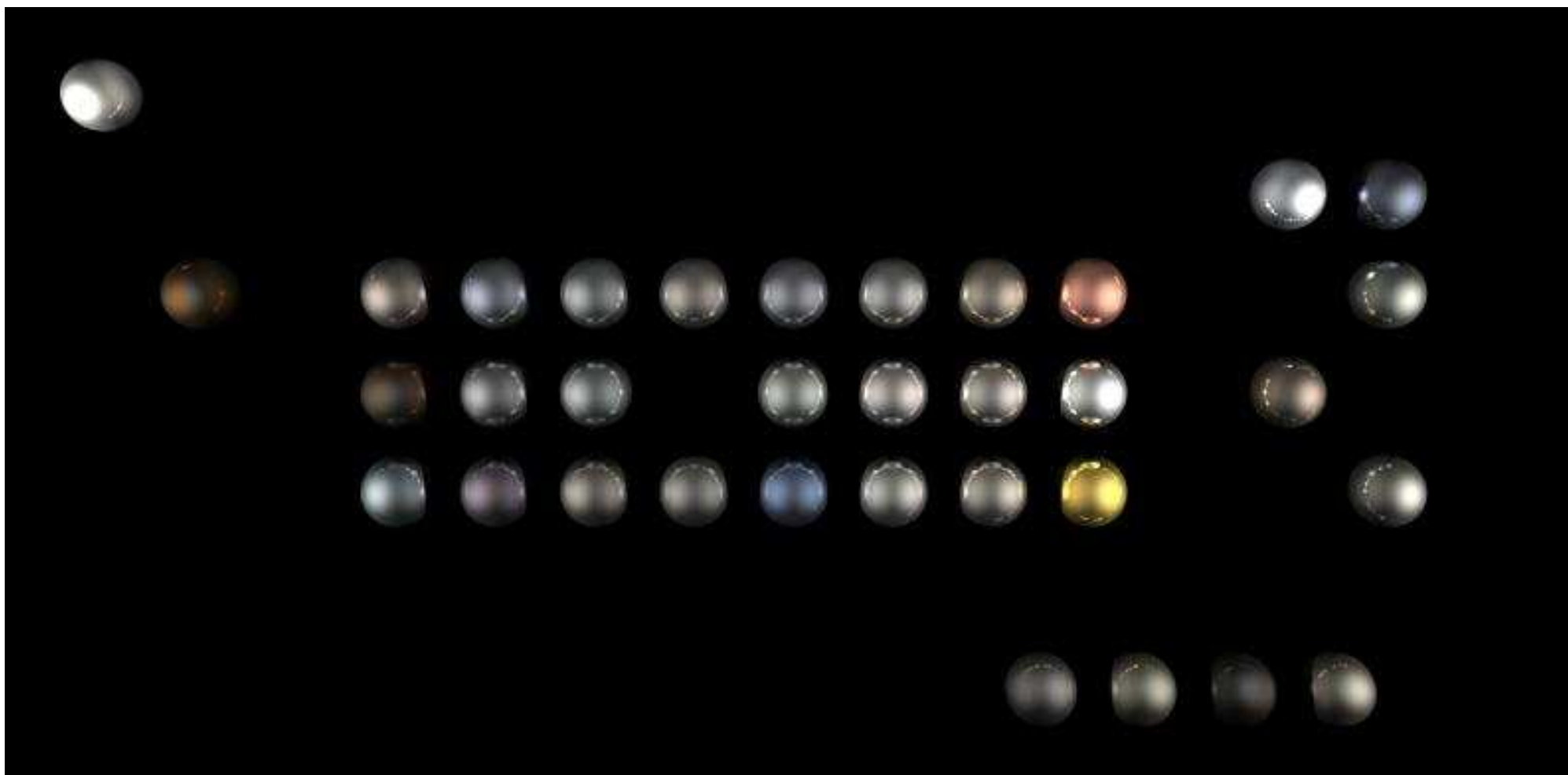
METAUX NOBLES

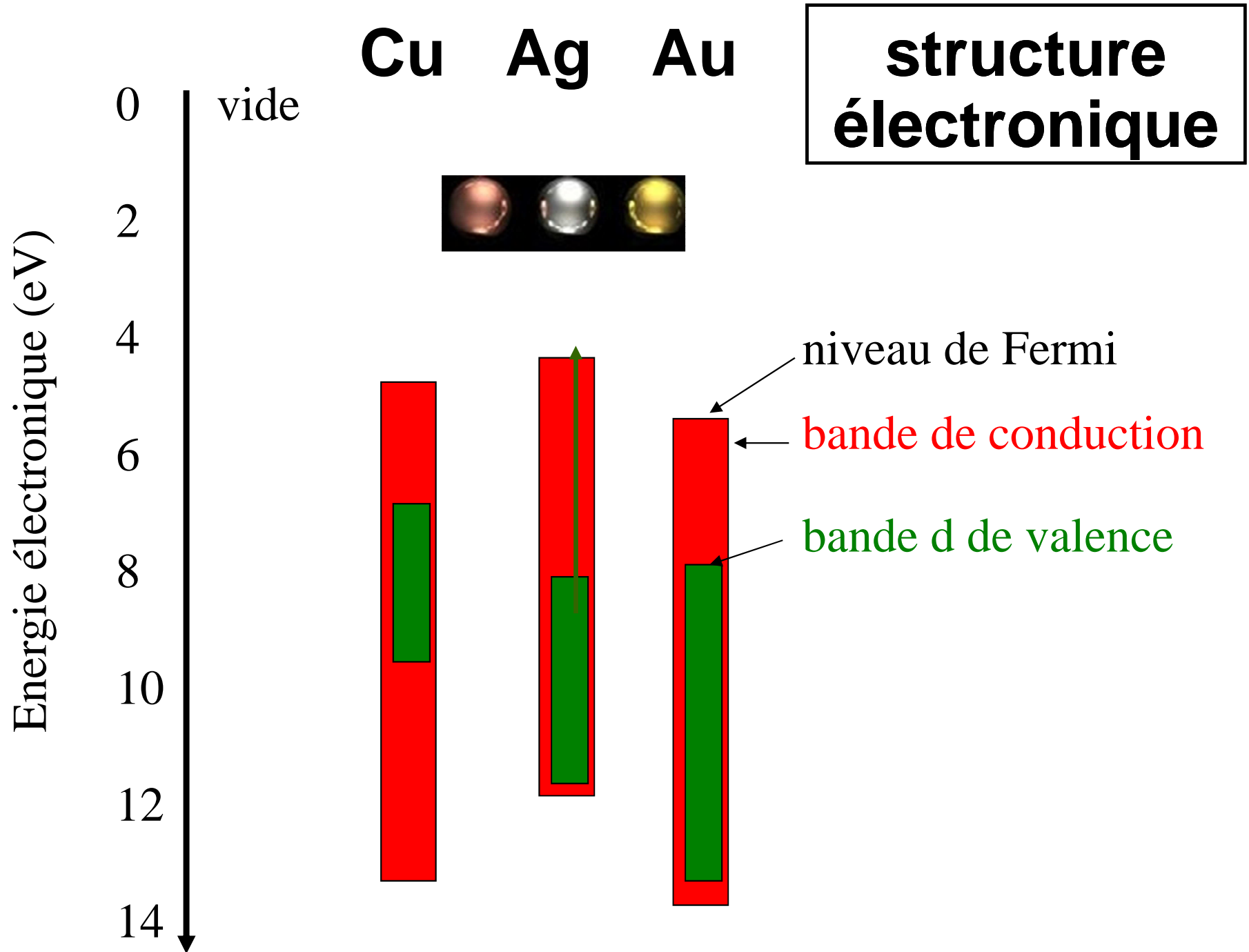
bord d'absorption peut se trouver dans le visible ----> couleur

- pas de seuil pour les transitions inter-bandes
- comportement à $E_F \neq$ électrons libres (forte densité d'états d)



- seuil minimum E_{ib} pour les transitions inter- bandes
- comportement à $E_F \approx$ électrons libres

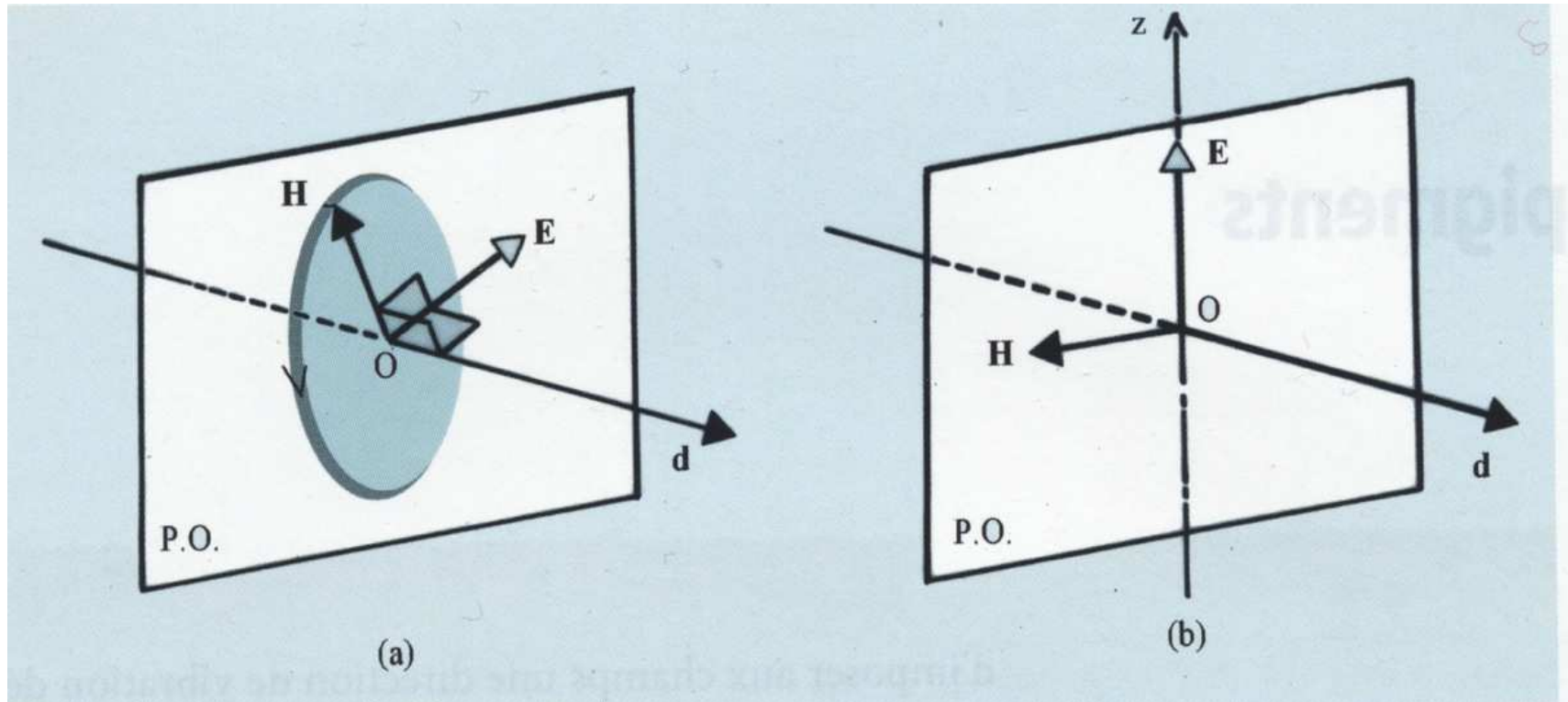




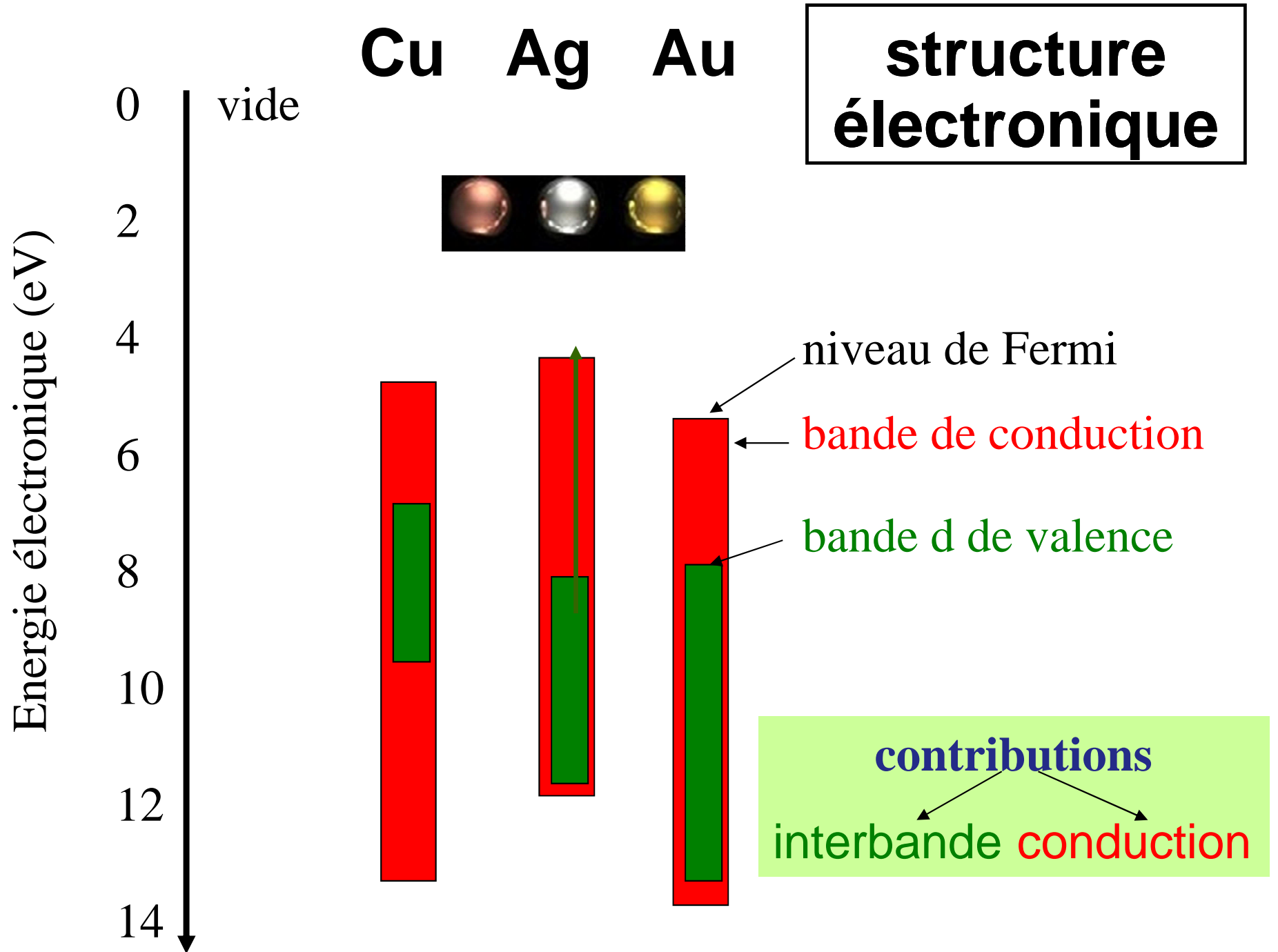
alors,...

et la lumière dans tout ça !

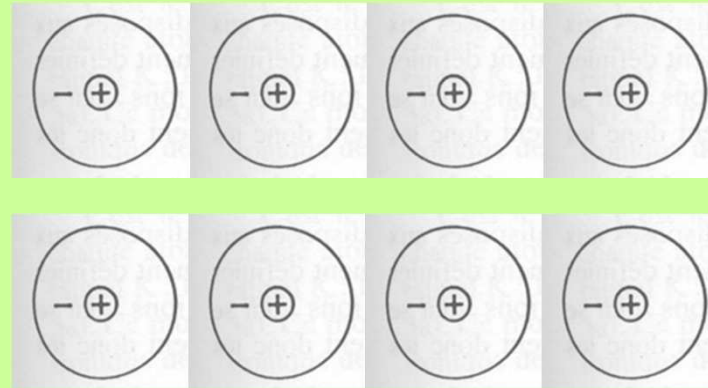
Champ électromagnétique



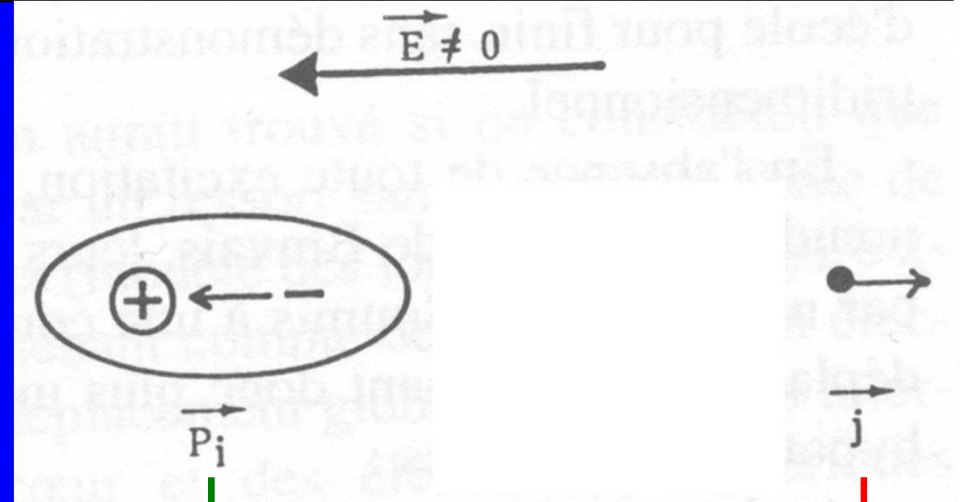
flux lumineux = flux du vecteur de Poynting,
proportionnel au produit vectoriel $E \times H$,
proportionnel au carré du module du champ électrique, $|E|^2$



champ nul



champ constant $\neq 0$
champ périodique $E(\omega)$



polarisation P

courant J

$$P = \epsilon_0 \chi E$$

$$J = \sigma E$$

polarisation

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} = \varepsilon' \mathbf{E}$$

conduction

$$\mathbf{J}_f = \sigma \mathbf{E}$$

$$\varepsilon''(\omega) = i \sigma(\omega) / \omega$$

fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \varepsilon''(\omega)$$

indice complexe $\tilde{n}(\omega)$

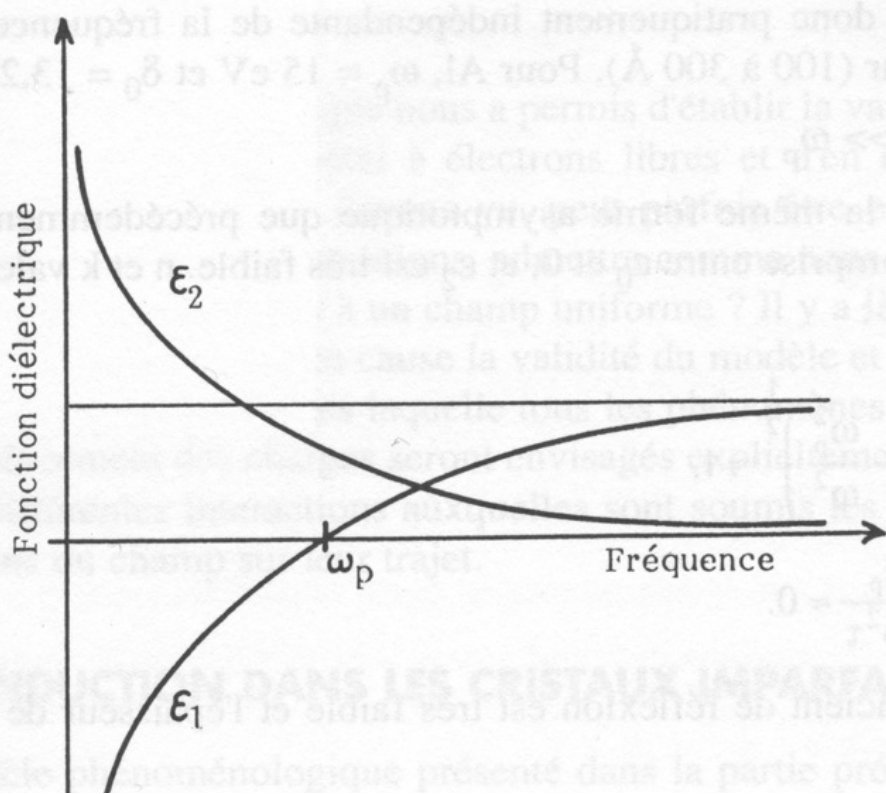
$$\varepsilon(\omega) \mu(\omega) = \tilde{n}(\omega)^2$$

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) - i k(\omega)$$

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) - i k(\lambda)$$

fonction diélectrique complexe d'un métal

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{ib}(\omega) + \varepsilon^c(\omega)$$



$$\epsilon(\omega) = \epsilon^{ib}(\omega) + \epsilon^c(\omega)$$

interbande conduction

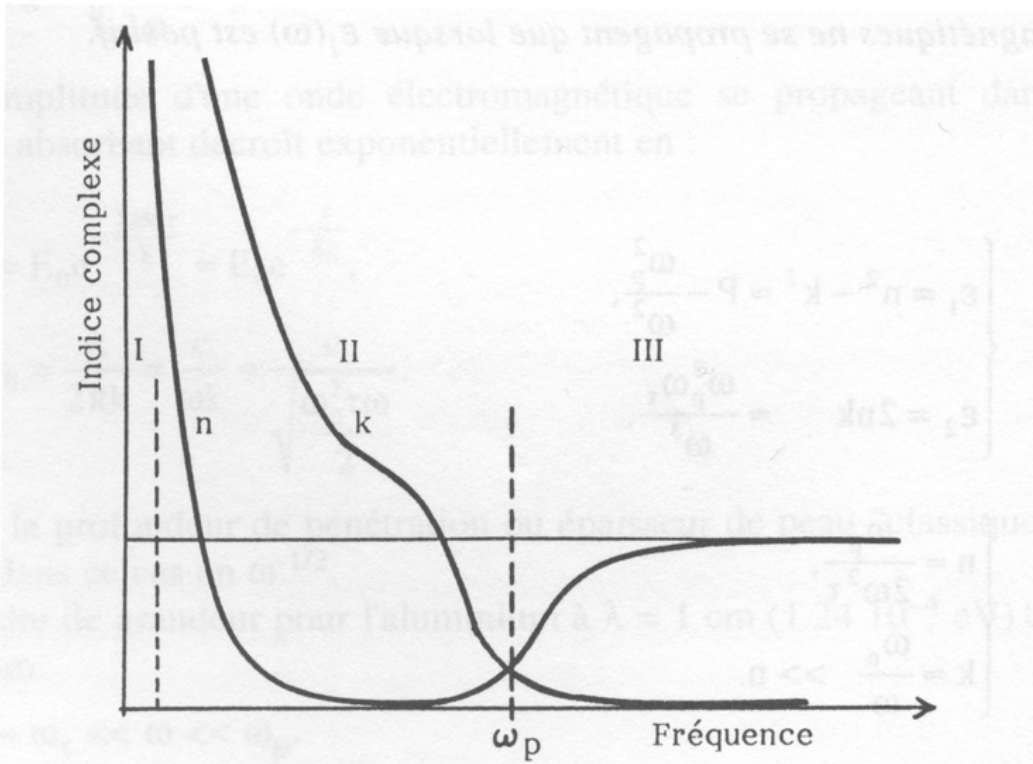
Formule de Drude pour la conduction

$$\epsilon^c(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m_0\epsilon_0}$$

en dehors des transitions
interbandes

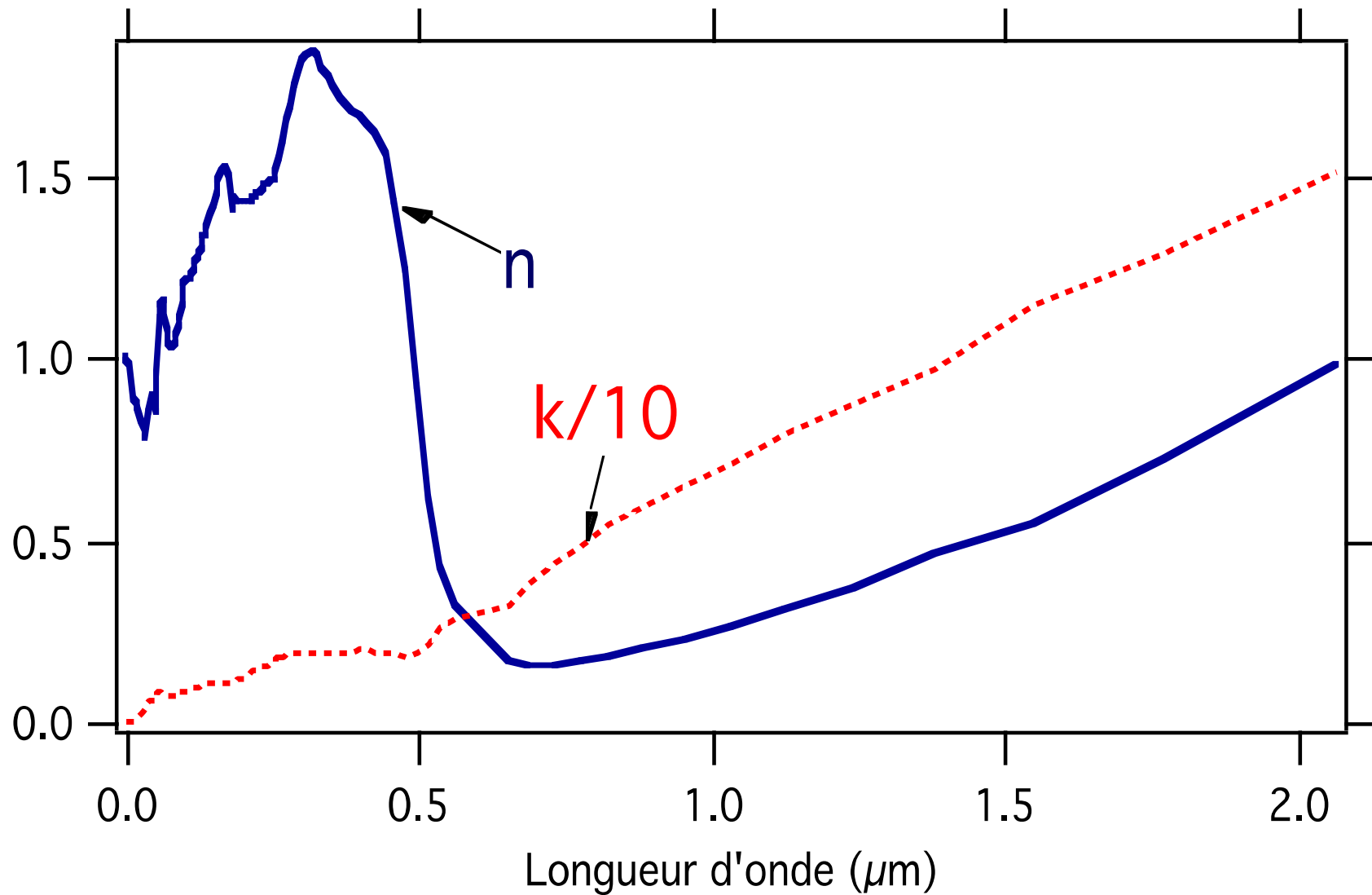
$$\epsilon^{ib}(\omega) = P = Cte$$



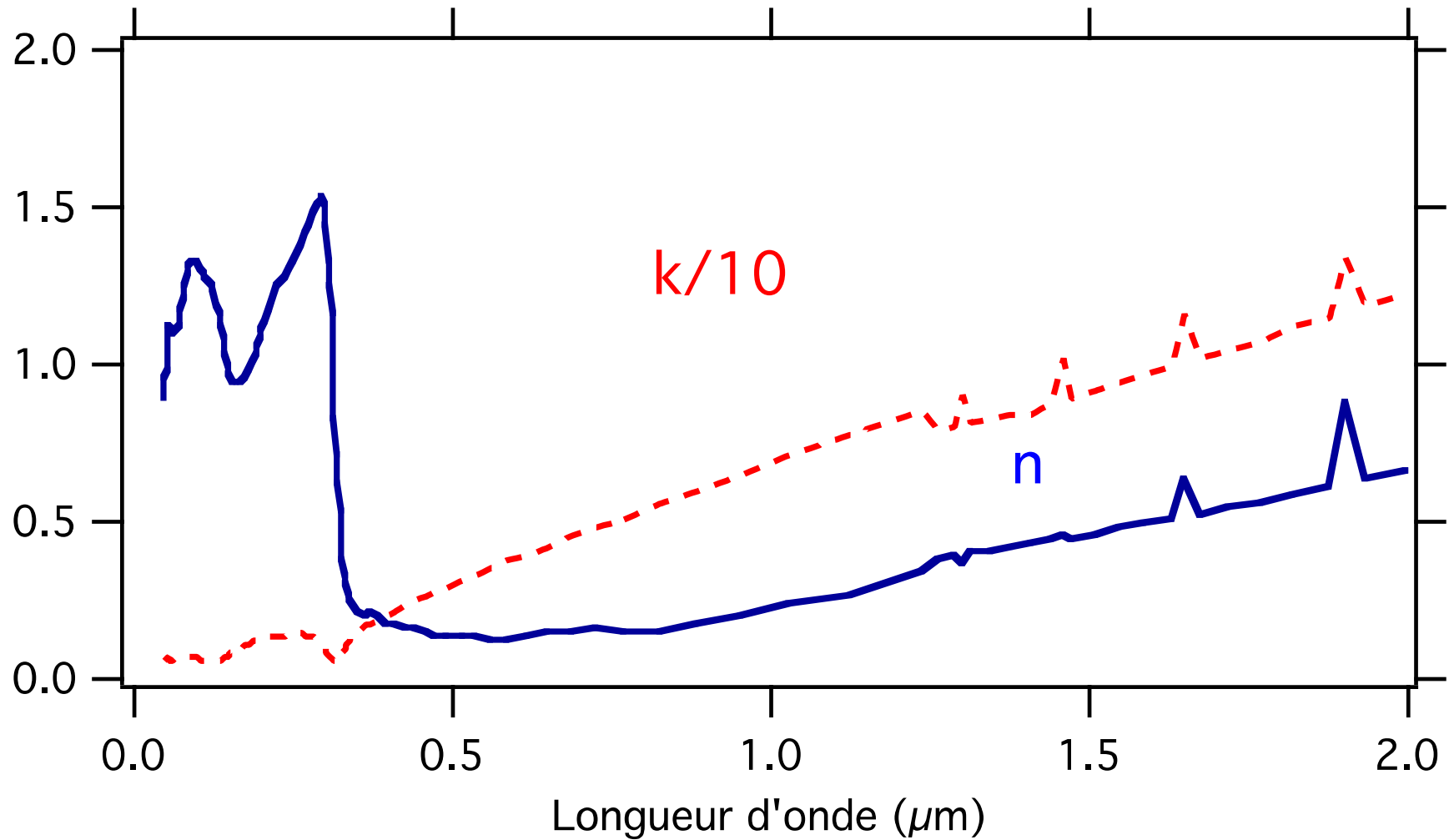
$$\omega = 2\pi c / \lambda$$

$$E = h\omega$$

$$E(\text{eV}) = 1.24 / \lambda_0 (\mu\text{m})$$



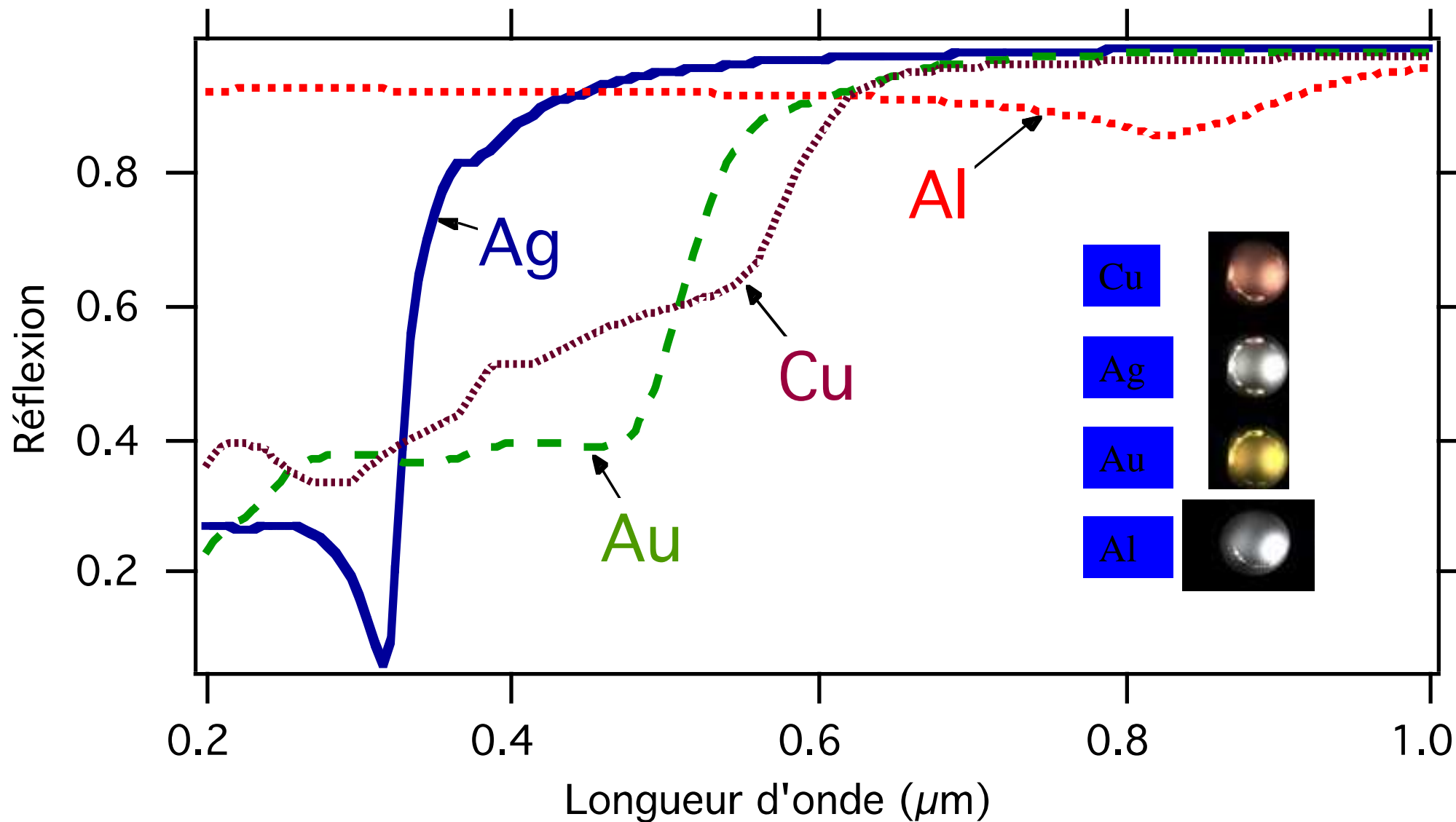
indice complexe de l'or
(valeurs expérimentales)

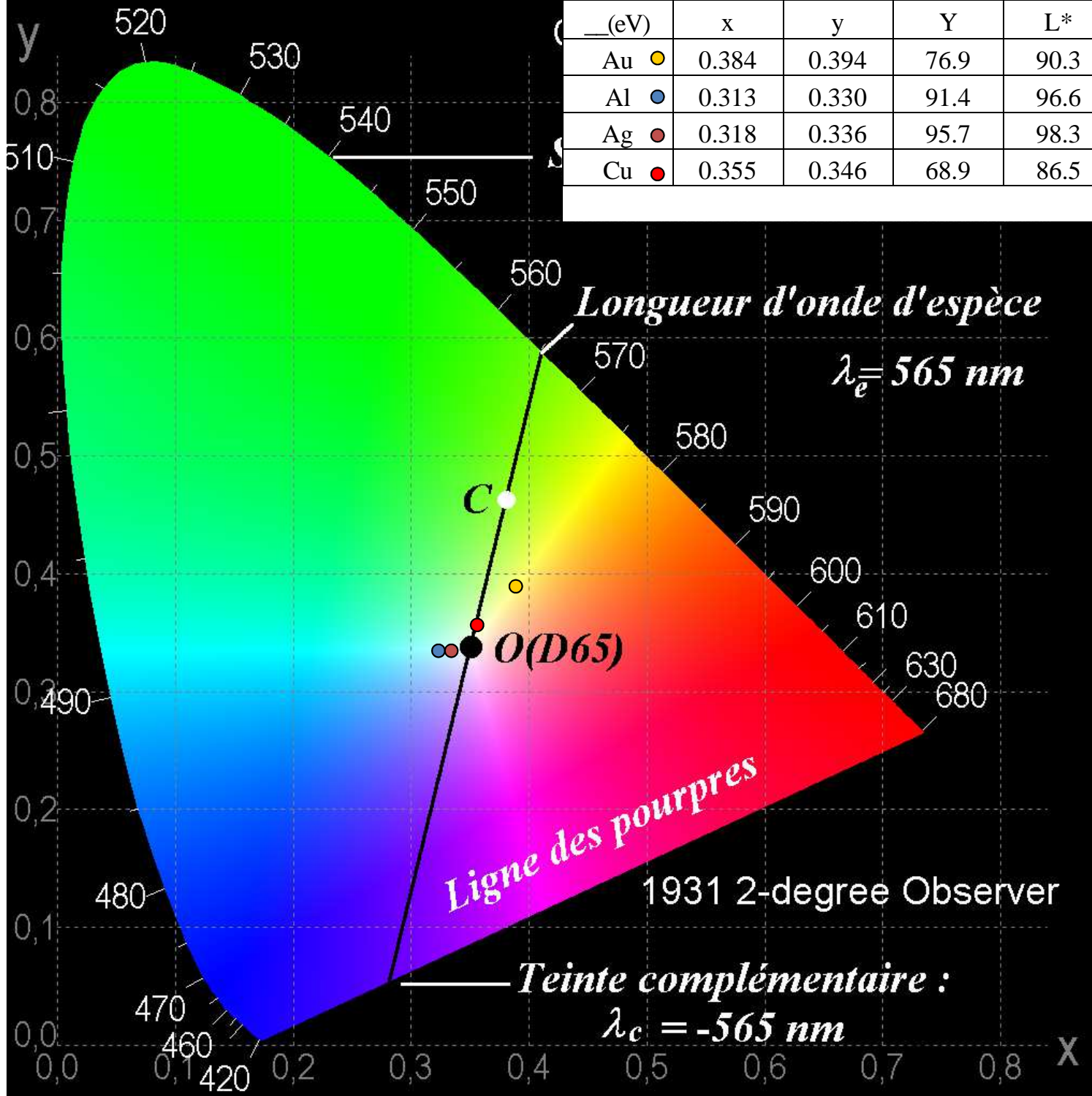


indice complexe de l'argent
(valeurs expérimentales)

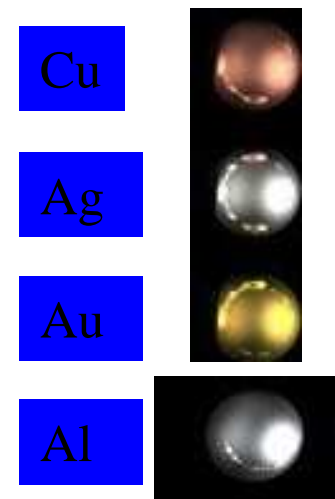
Coefficient de réflexion de Ag , Au , Cu , Al

$$R = \frac{(n_0 - n)^2 + k^2}{(n_0 + n)^2 + k^2}$$





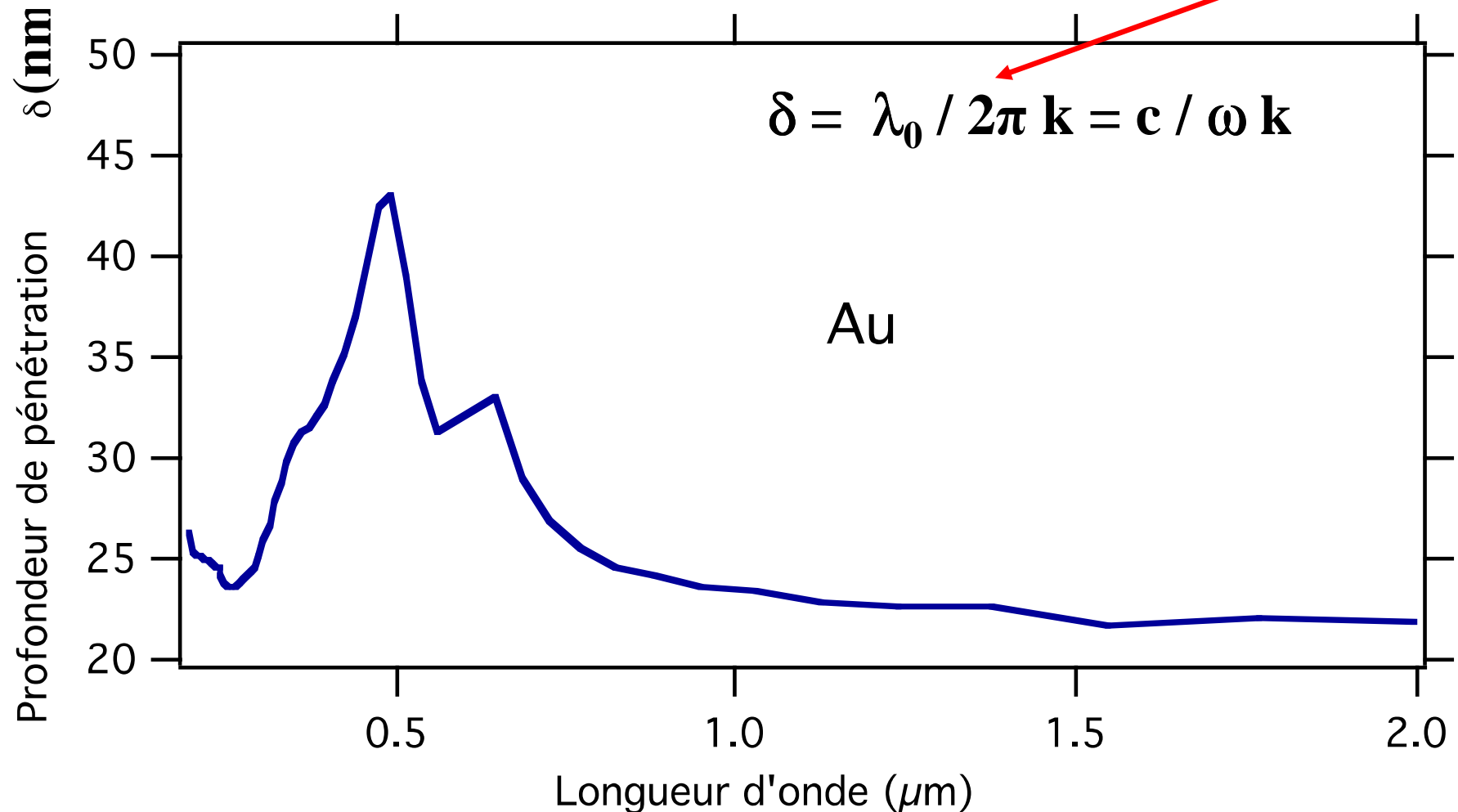
Couleurs couches 100nm Au , Al , Ag , Cu



Profondeur de pénétration de la lumière dans l'or (nm)

$$E = E_0 \exp[i(\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{r})]$$

$$\exp[-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}] = \exp[-i2\pi \hat{n} r / \lambda] = \exp[-i2\pi(n-ik)r / \lambda] = \exp[(-i2\pi nr - 2\pi k r) / \lambda]$$



COULEUR DES METAUX

INTERACTION

lumière-matière

inélastique

$$\Delta E \neq 0$$

Effets intrinsèques : LA FONCTION METALLIQUE

l'indice complexe du métal massif $\tilde{n}(\lambda)$

fonction diélectrique $\epsilon(\omega) = \tilde{n}^2$

élastique

$$\Delta E = 0$$

Effets extrinsèques

mise en forme en vue de l'application visée

"façonnage" des propriétés intrinsèques

en "jouant" avec l'indice complexe

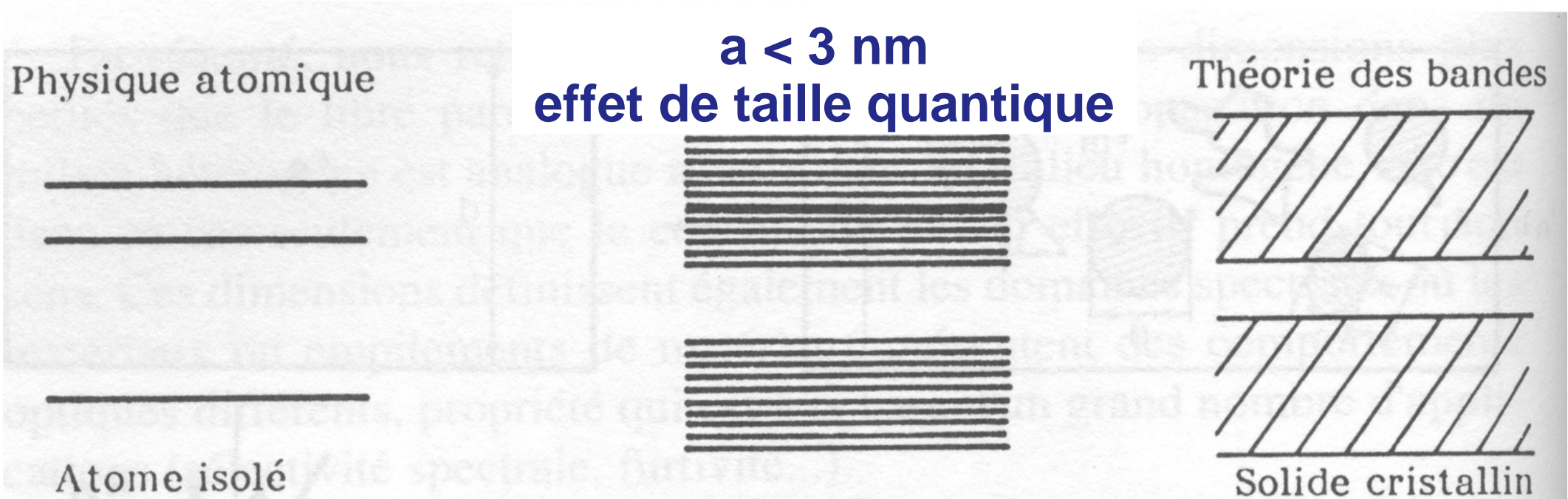
MISE EN FORME DU MÉTAL
effets optiques extrinsèques

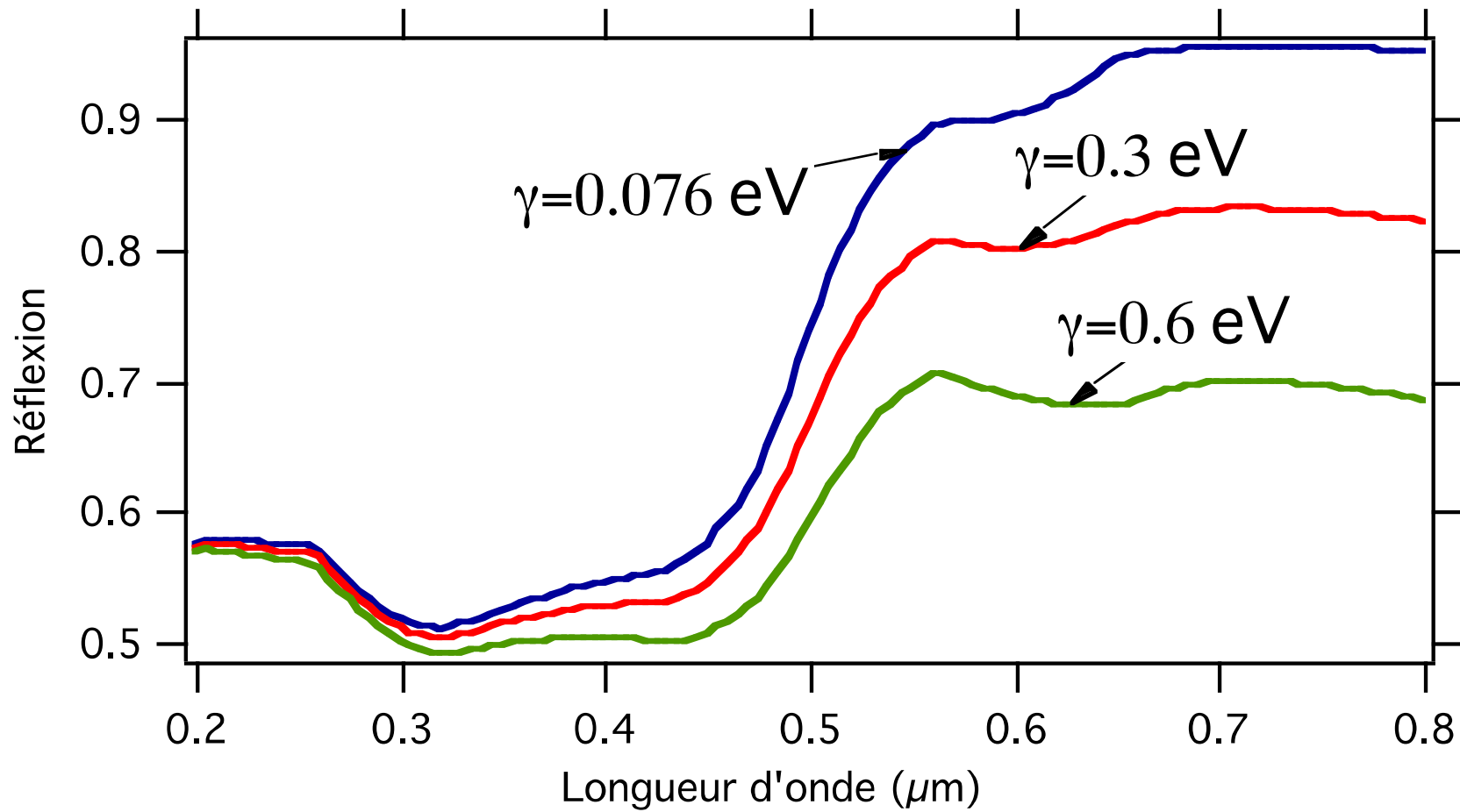
Effets de taille classique et quantique

$$\varepsilon^c(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

$$\gamma = \tau^{-1}$$

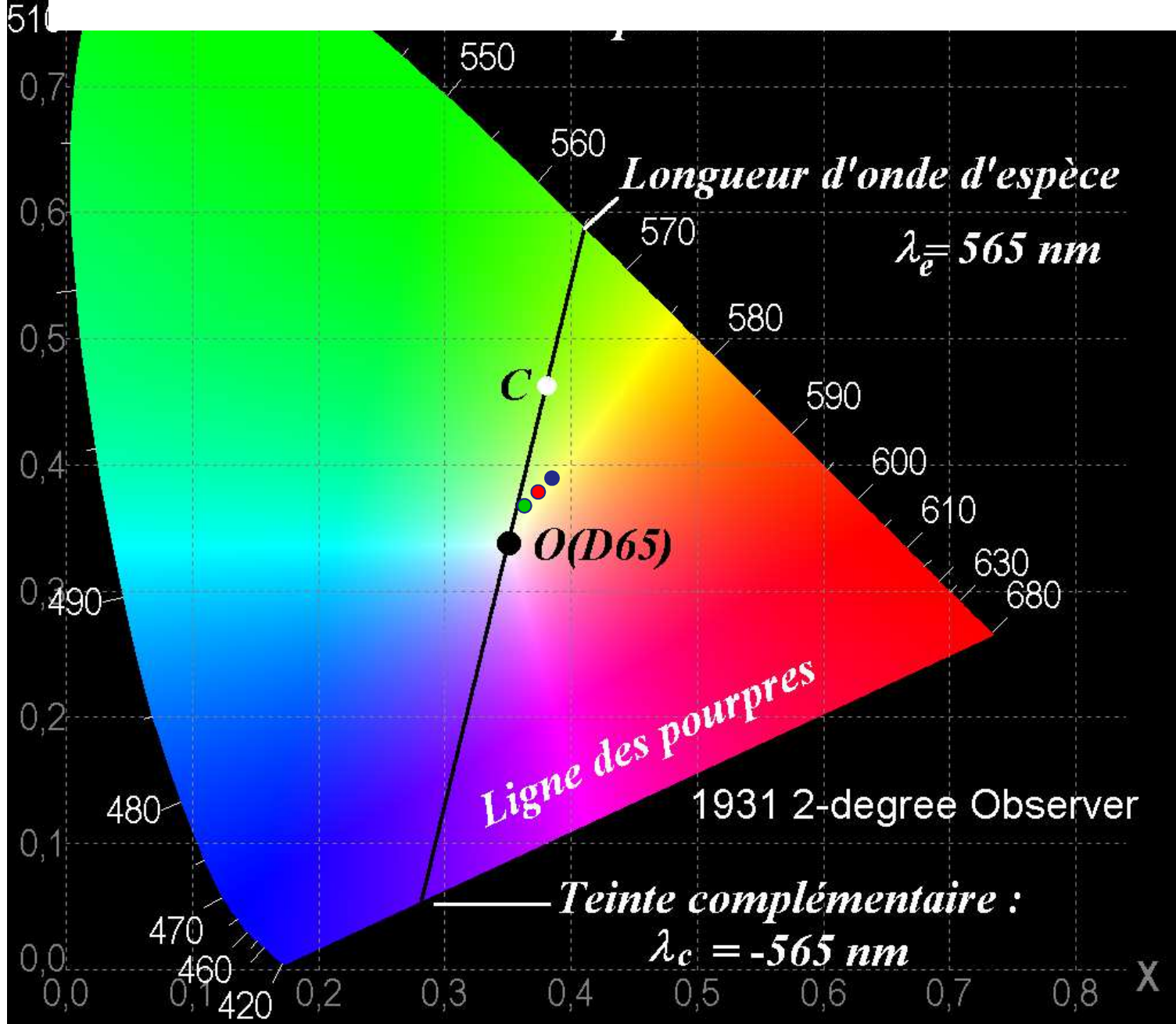
$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{v_F}{a} \mathbf{A}$$





γ (eV)	x	y	Y	L*	a*	b*	L_d (nm)	p(%)
0.076	0.383	0.394	76.3	90.0	3.7	35.0	572	37.2
0.3	0.373	0.382	67.5	85.7	4.4	27.5	573	30.9
0.6	0.360	0.368	58.8	81.2	4.4	19.7	568	23.5

λ_e (eV)	x	y	Y	L*	a*	b*	L_d (nm)	p(%)
0.076	0.383	0.394	76.3	90.0	3.7	35.0	572	37.2
0.3	0.373	0.382	67.5	85.7	4.4	27.5	573	30.9
0.6	0.360	0.368	58.8	81.2	4.4	19.7	568	23.5



MILIEUX NON DIFFUSANTS

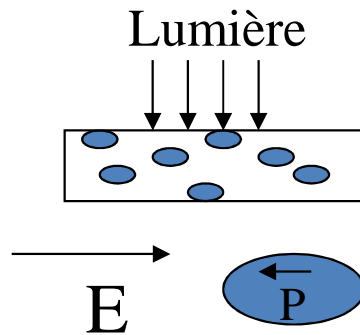
plasmon de surface dans les grains métalliques

Modèles de Milieu Effectif

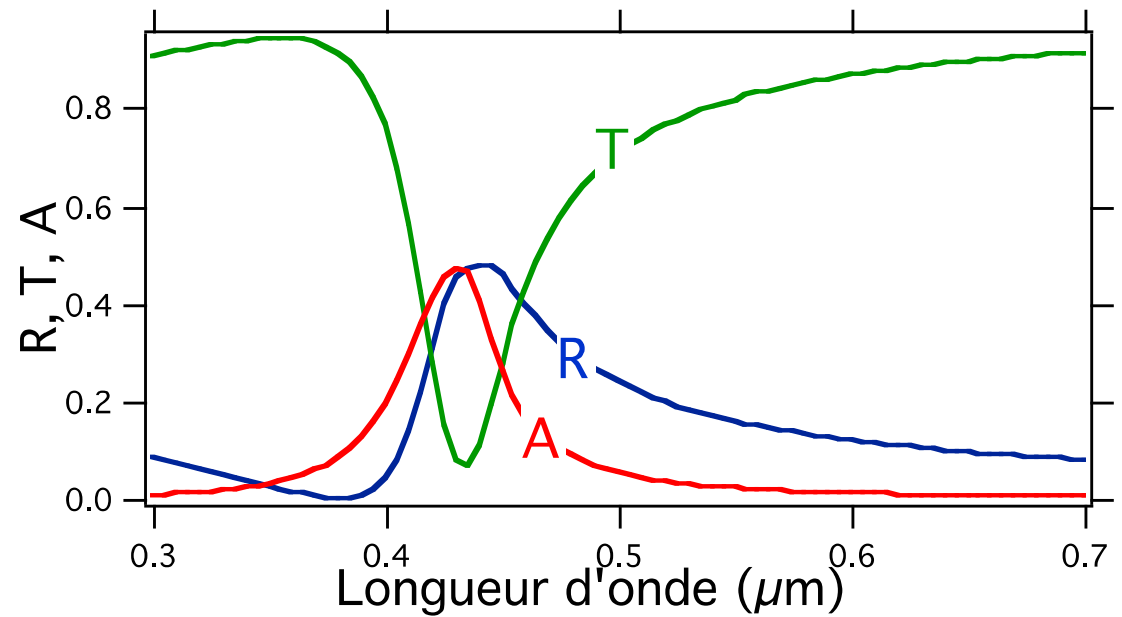
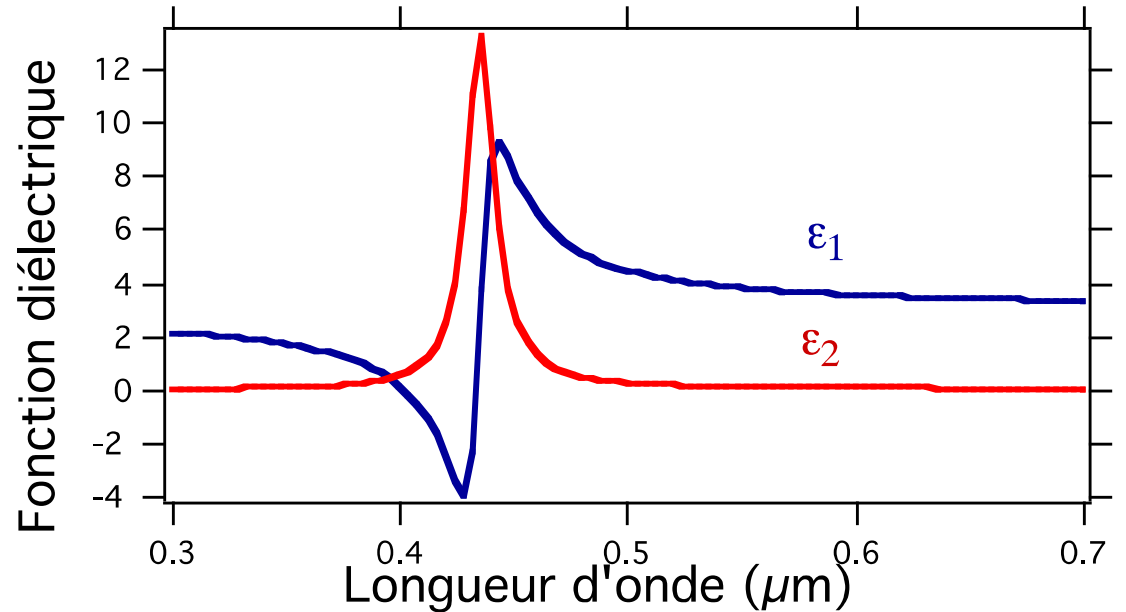
Maxwell-Garnett, Bruggeman

Ping-Sheng,

Berthier (renormalisation)...

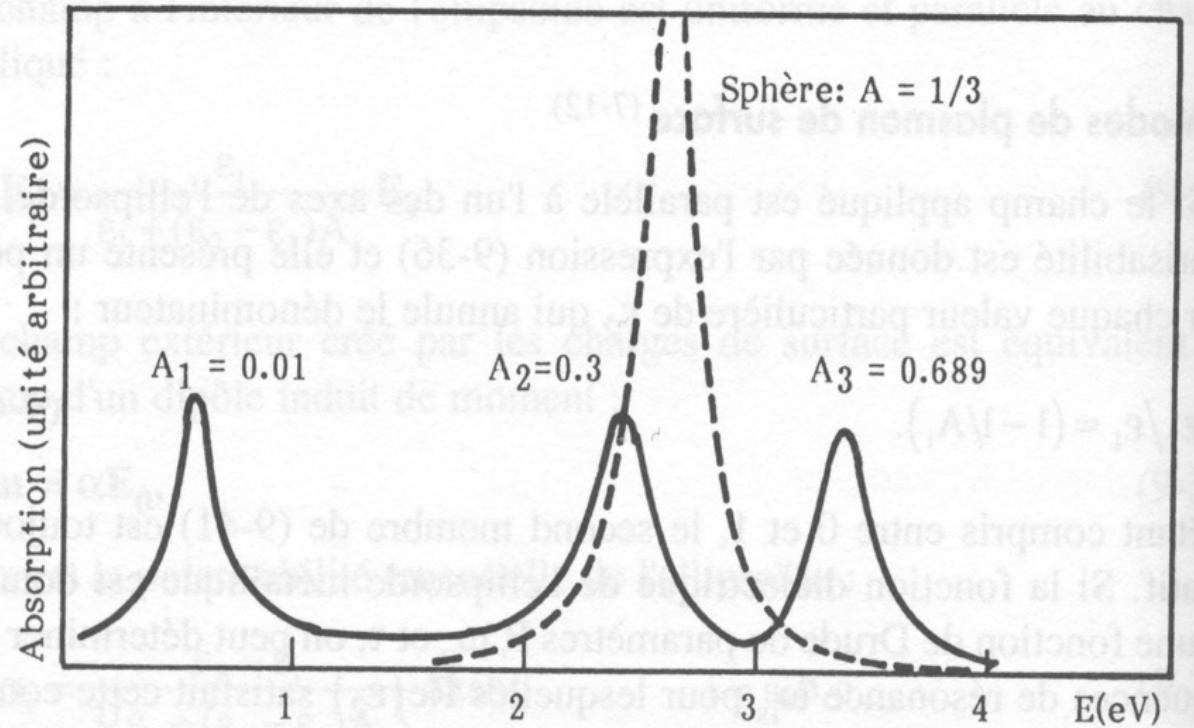
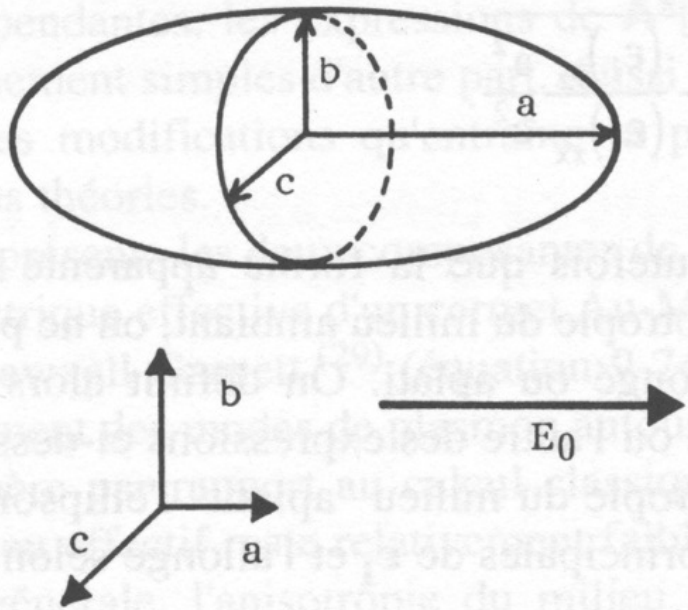


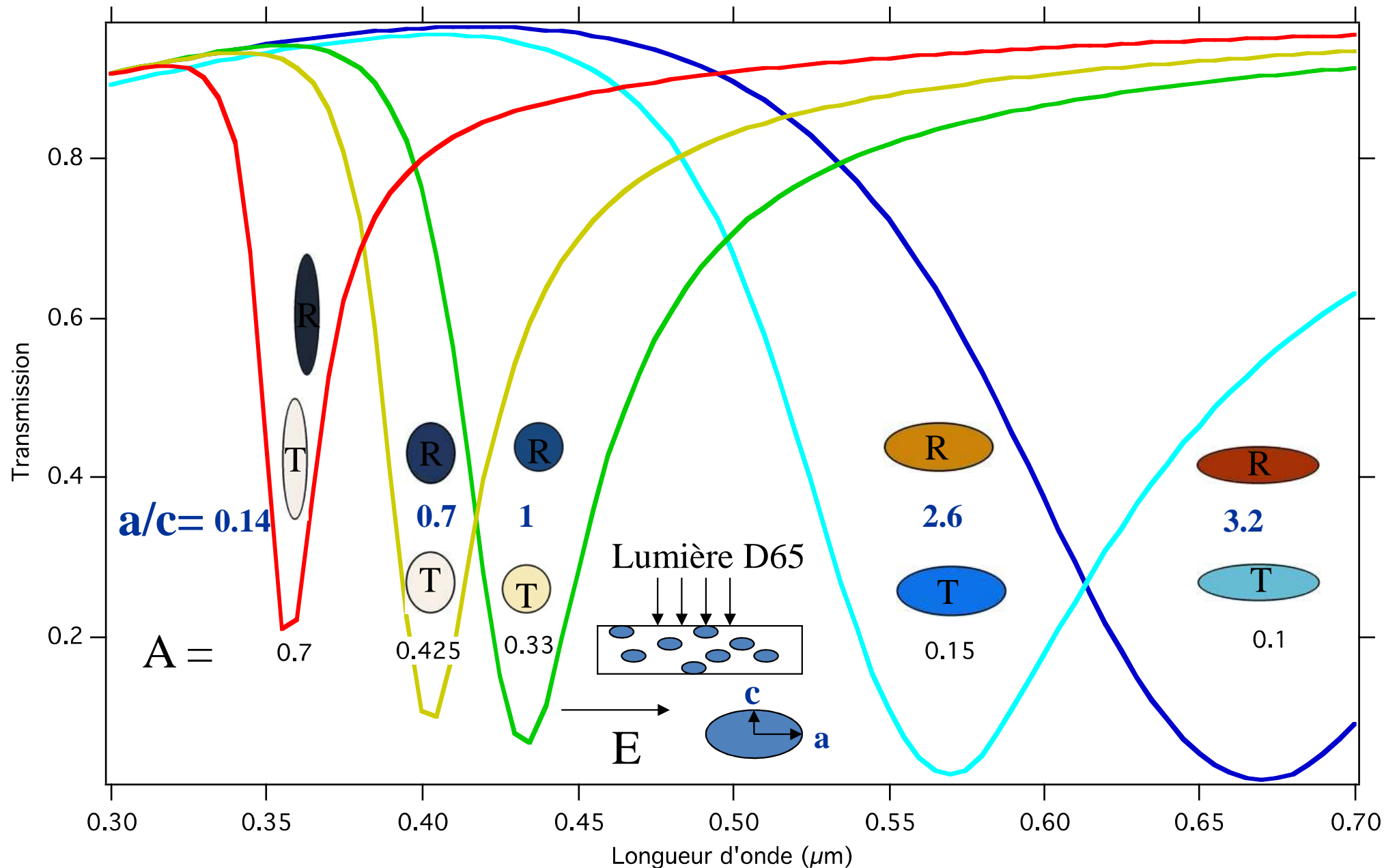
Mode de plasmon de surface
métal noble (électrons libres)



Formes ellipsoïdales

3 résonances de plasmon



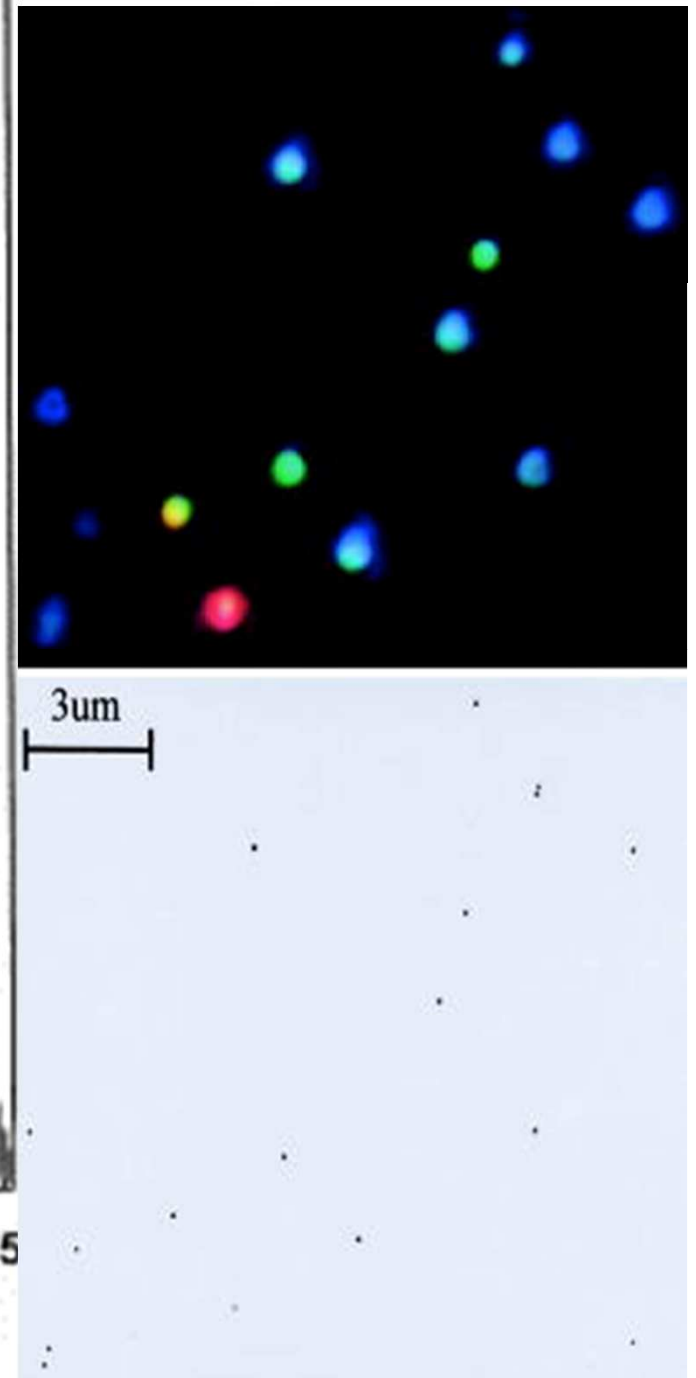
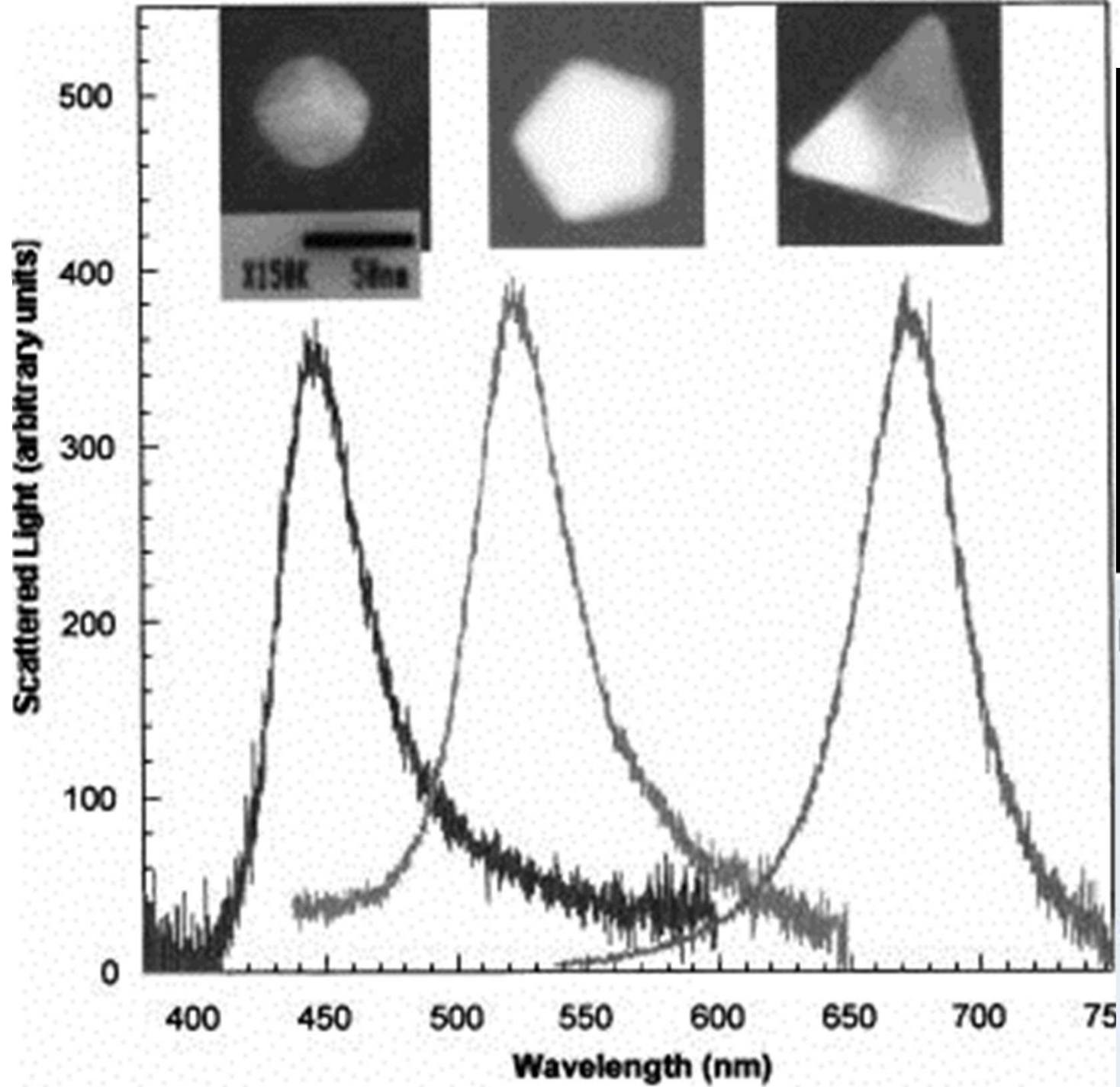


Evolution du plasmon de grains Ag, ellipsoïdes de révolution ($b=c$)

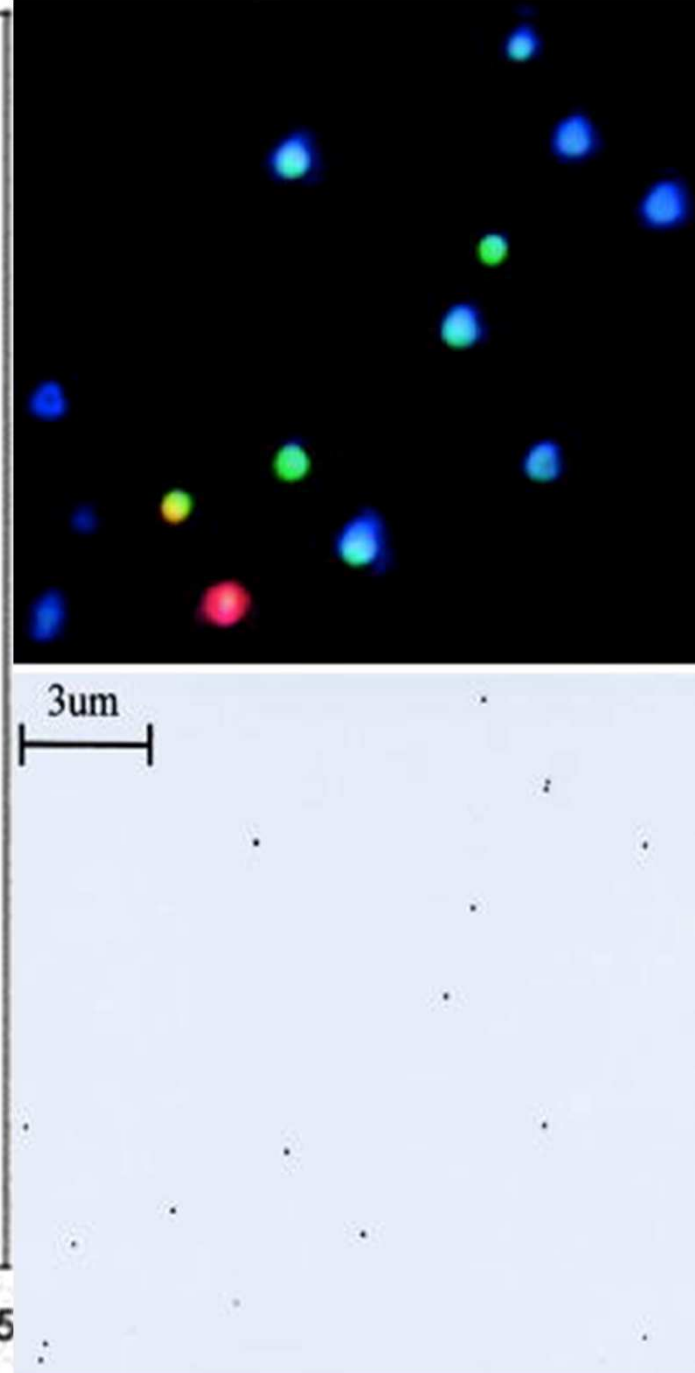
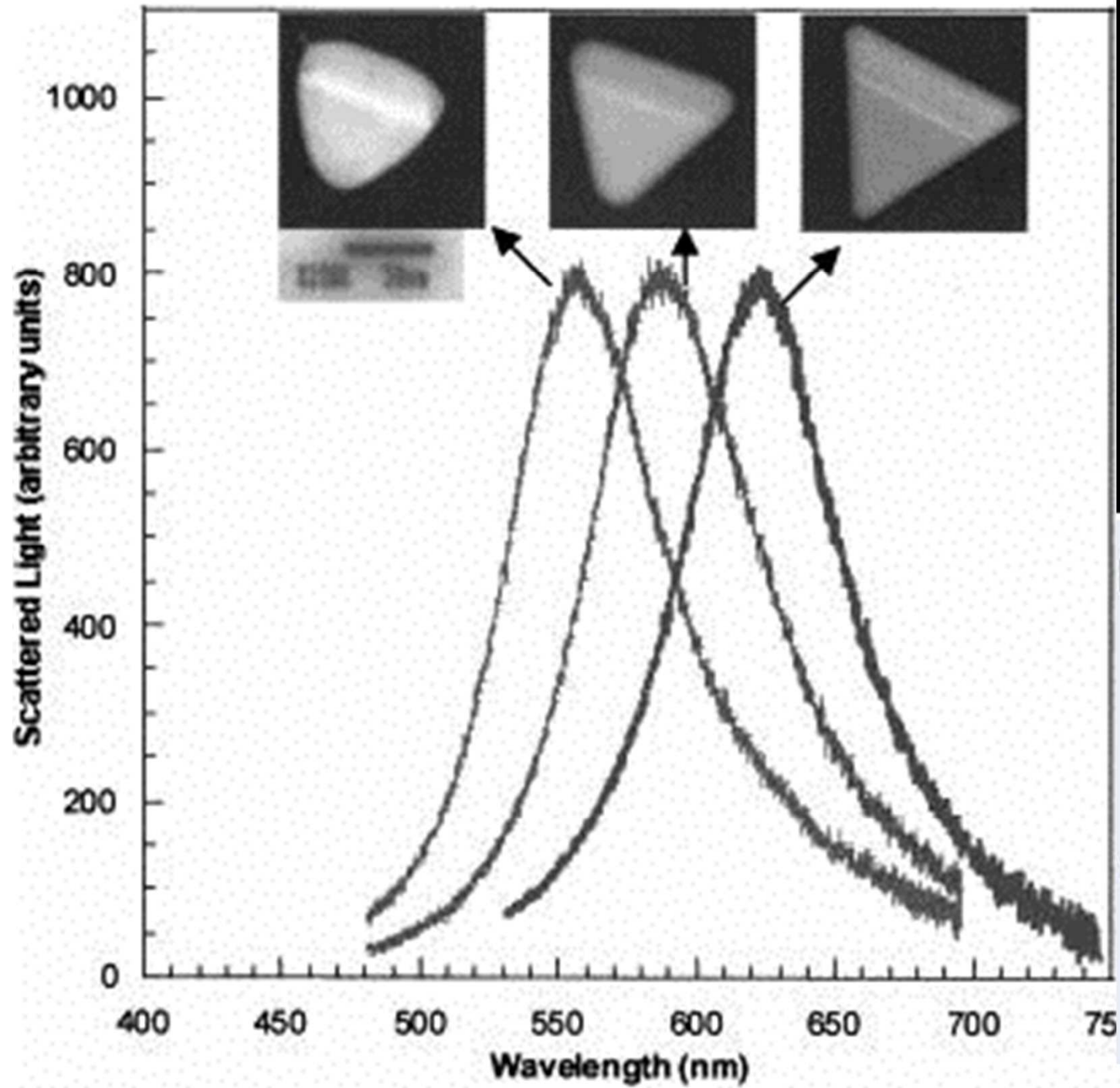
Matrice SiO_2 , fraction volumique : 0.1, épaisseur = 30 nm

Paramètre variable : forme / Effet : couleur (T ou R)

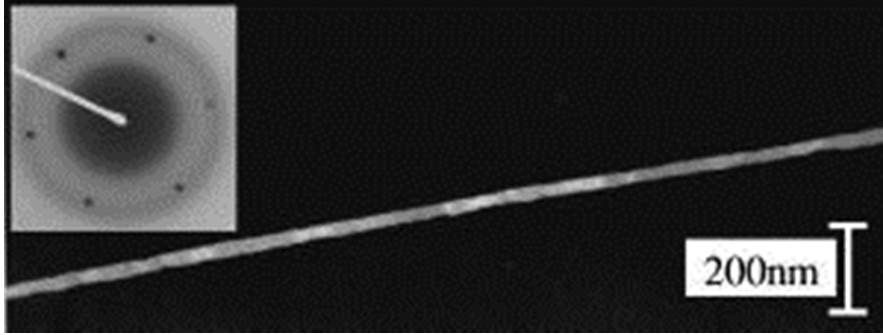
coefficient de dépolarisation (A) ou rapport des axes (a/c)



(Dpt Physics Caltech)



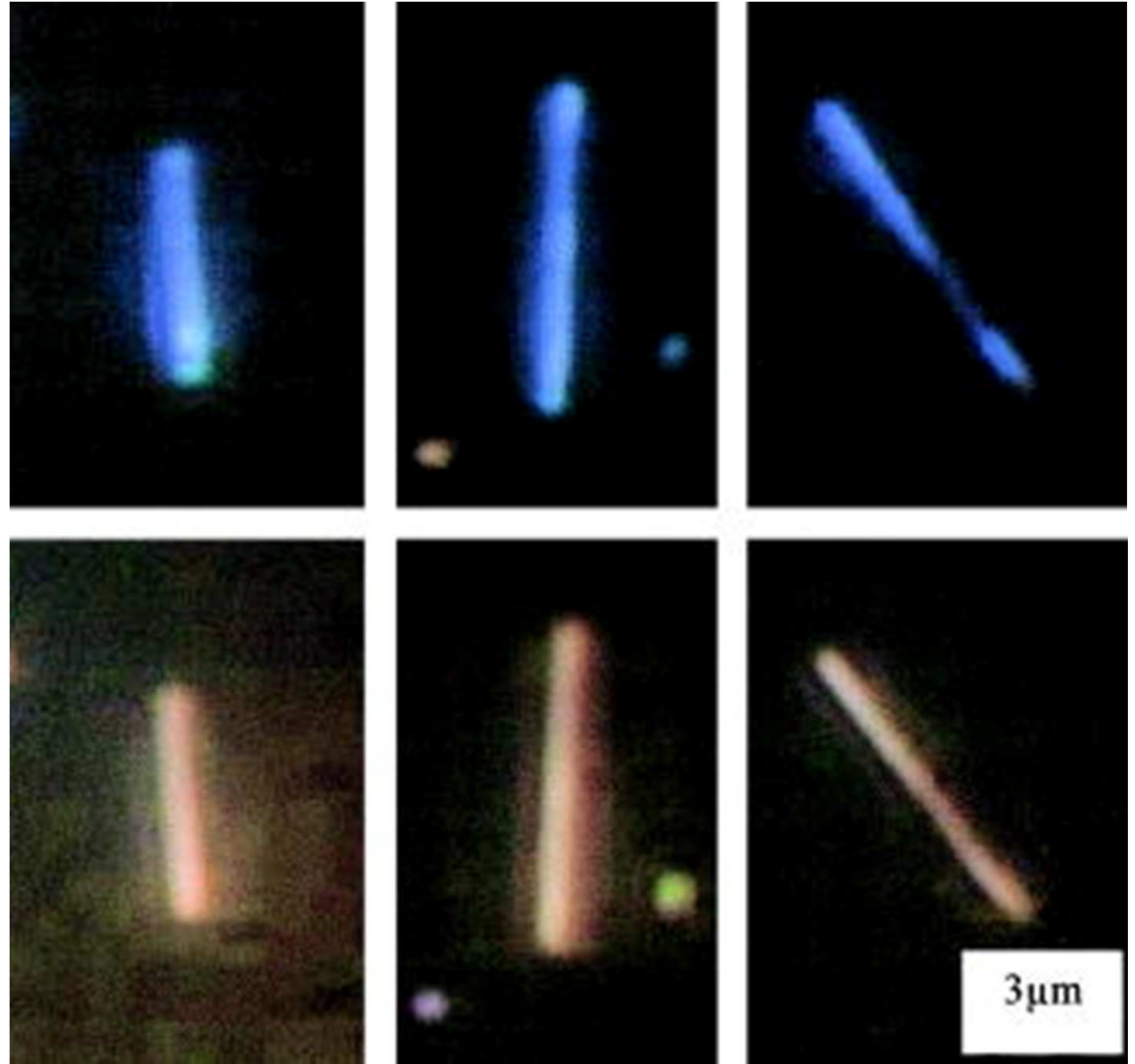
(Dpt Physics Caltech)



Bâtonnets Ag

(Dpt Physics Caltech)

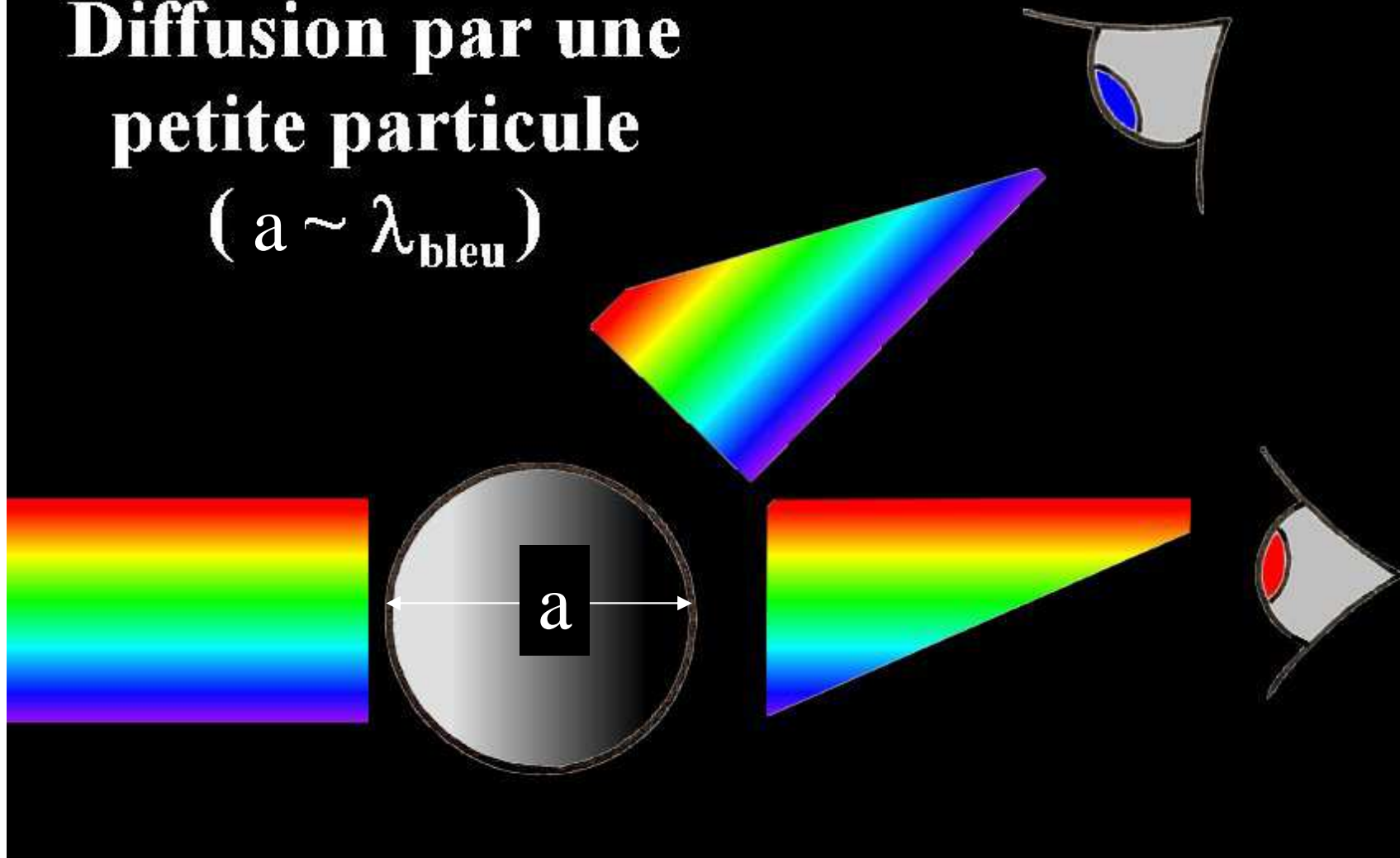
changement de couleur
avec l'orientation de la
polarisation de l'onde
lumineuse incidente



MILIEUX CONTENANT DES GRAINS METALLIQUES DIFFUSANTS

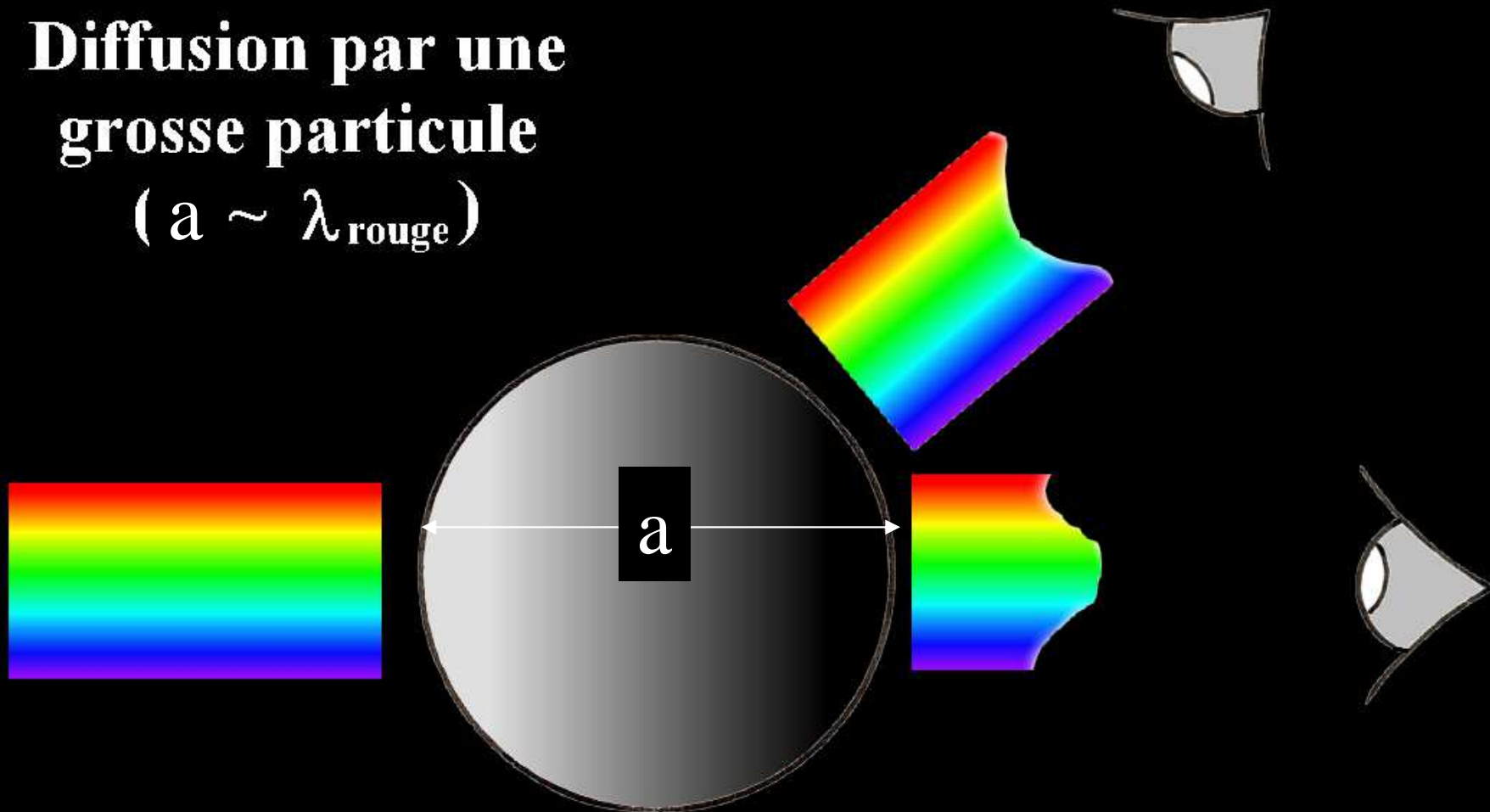
$$K_a \geq 1$$

**Diffusion par une
petite particule
($a \sim \lambda_{\text{bleu}}$)**



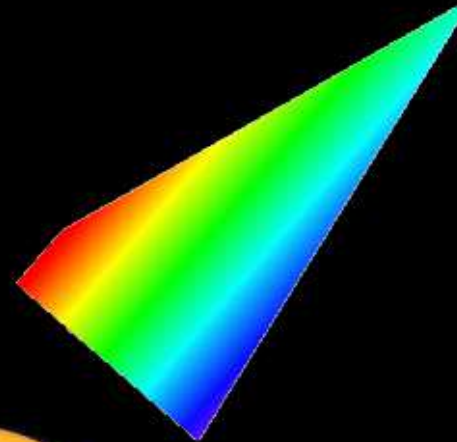
diffusion ("Rayleigh") varie en $1/\lambda^4$

**Diffusion par une
grosse particule
($a \sim \lambda_{\text{rouge}}$)**

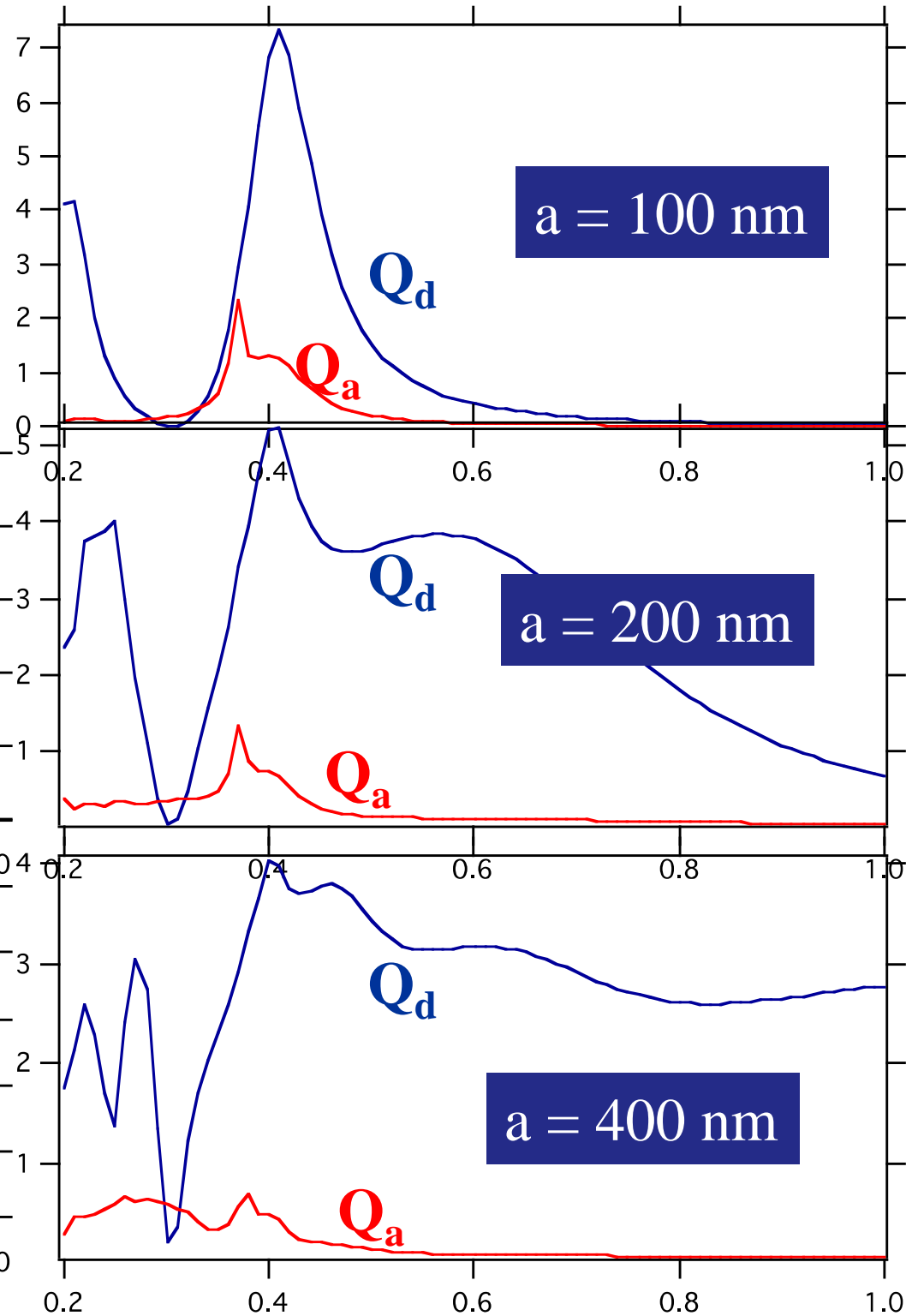
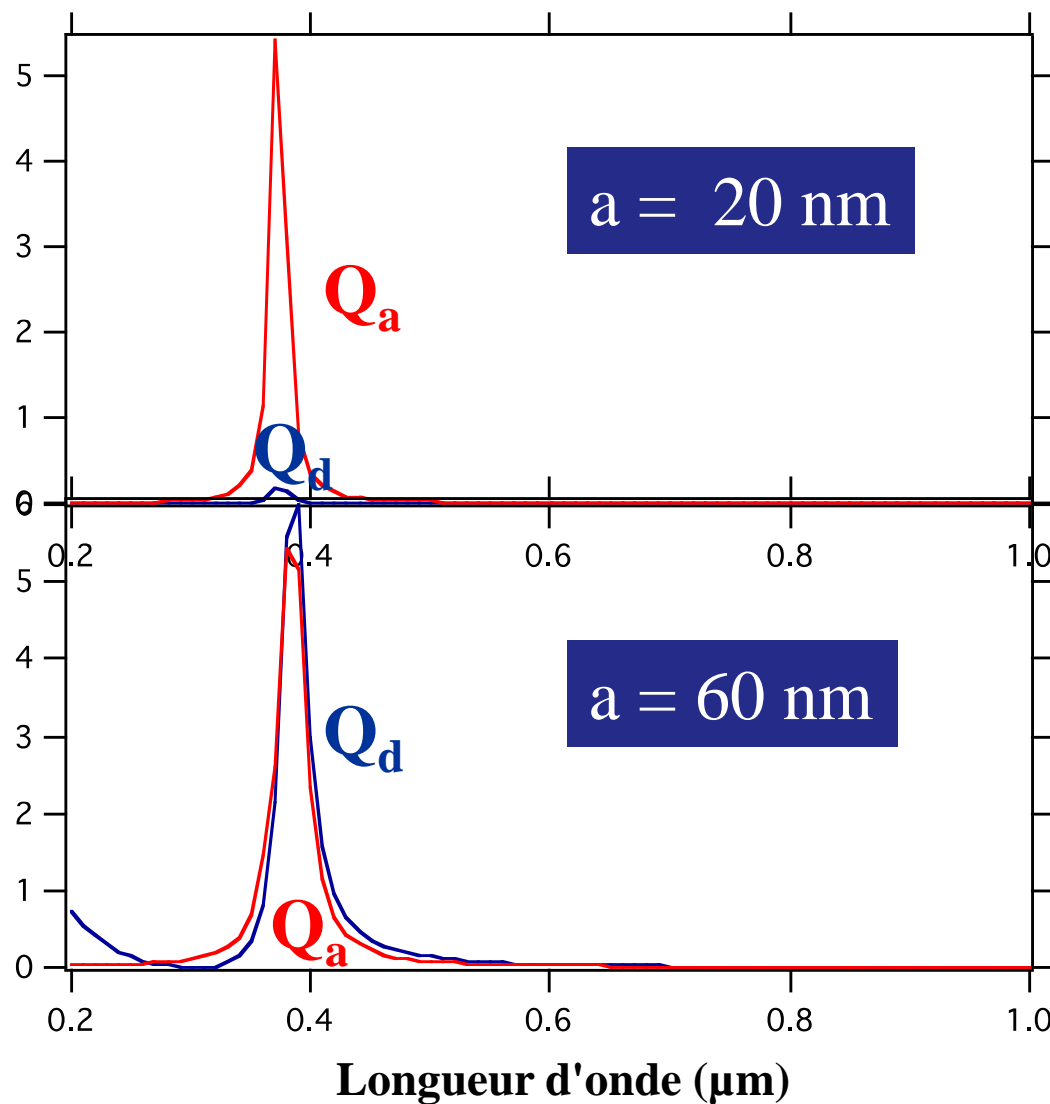


diffusion ("de Mie")

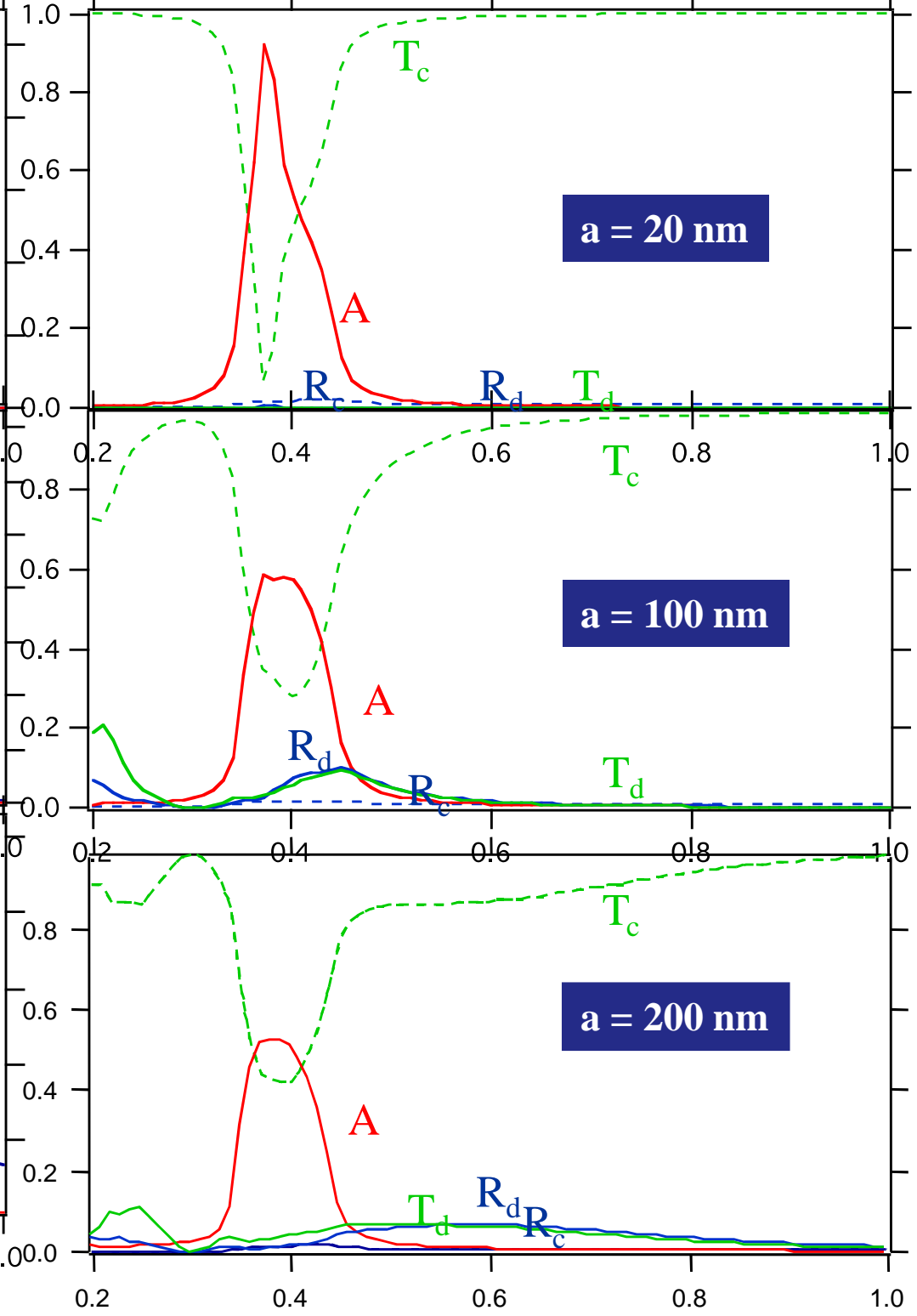
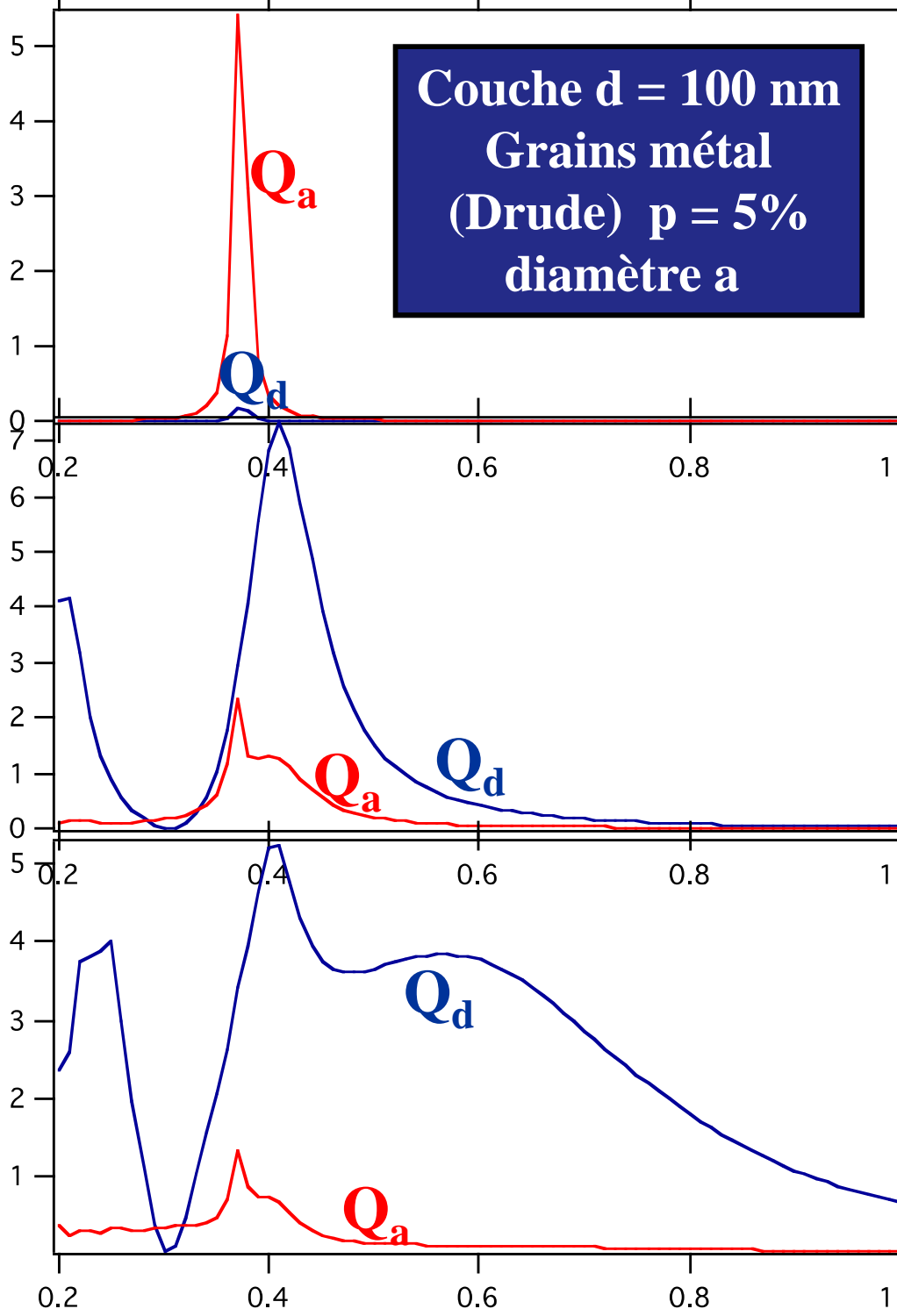
Diffusion avec pigment.



Efficacités de diffusion Q_d et d'absorption Q_a d'un grain de métal noble (Drude) de diamètre a



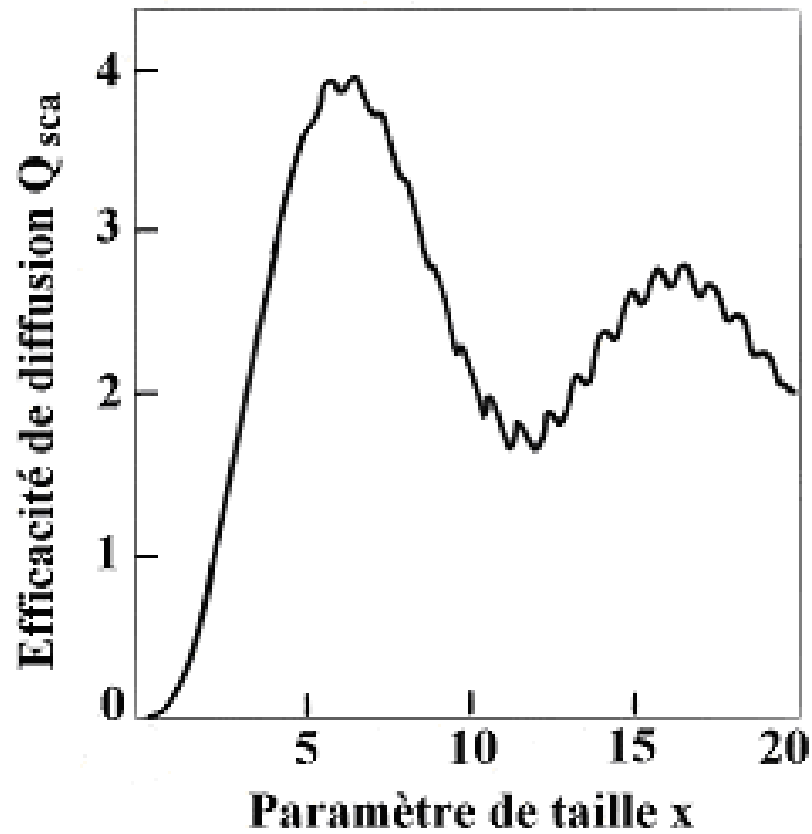
Couche d = 100 nm
Grains métal
(Drude) p = 5%
diamètre a



Longueur d'onde (μm)

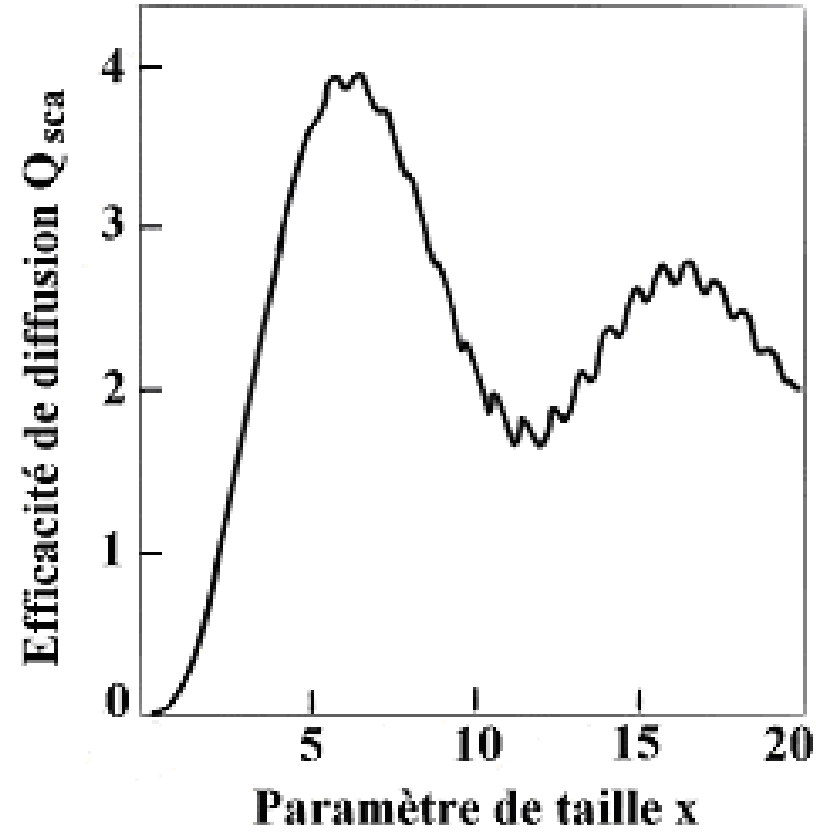
Effet de la taille des grains sur la couleur

$a \approx 400 \text{ nm}$



effet bleu

$a \approx 600 \text{ nm}$



effet peu coloré



Email à base de sels de cuivre

Formation de grains de Cu métallique en
atmosphère réductrice

Effet de plasmon de surface dans la couche

LUSTRES EN CERAMIQUE

(lustres obtenus par reduction)

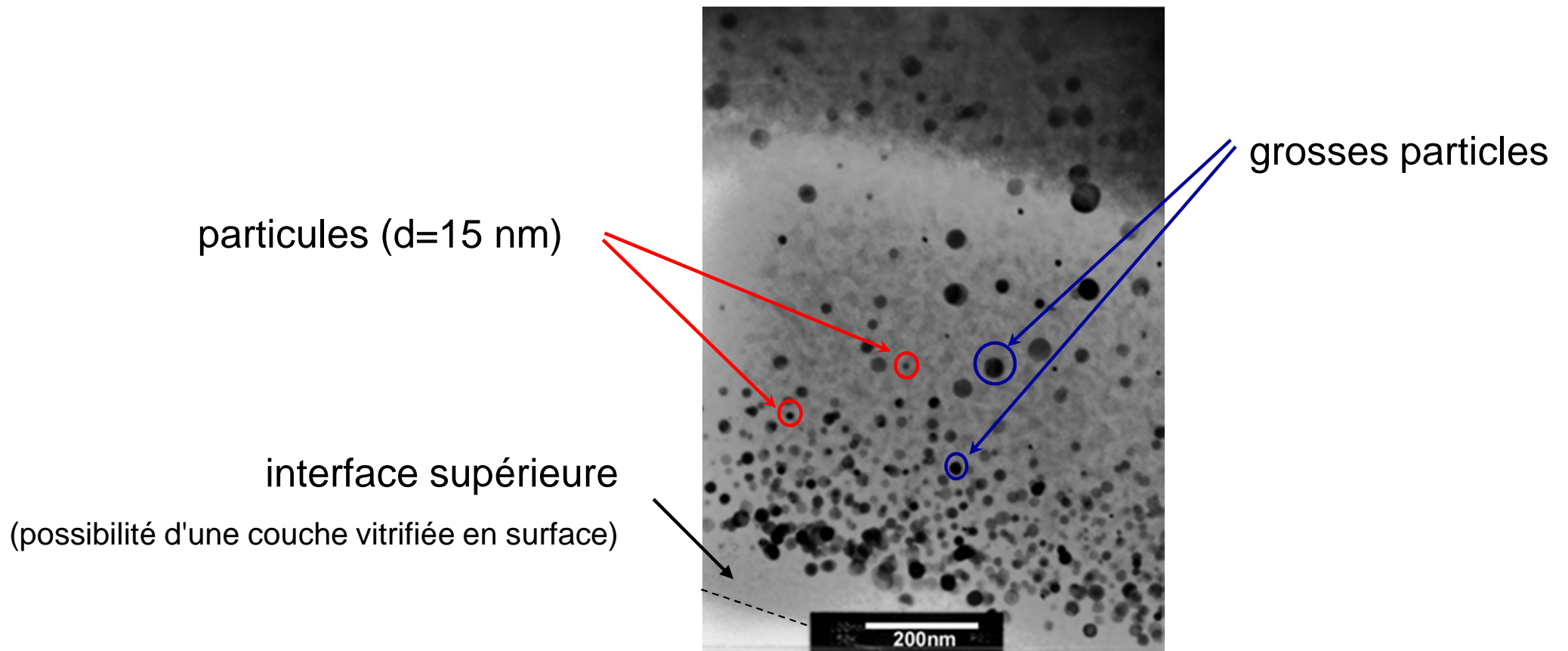
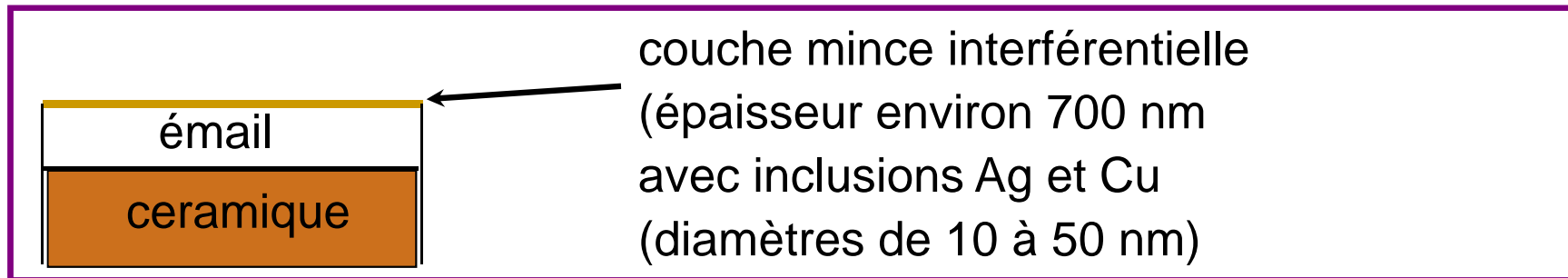
Italian Lustre from Deruta (16 th century)



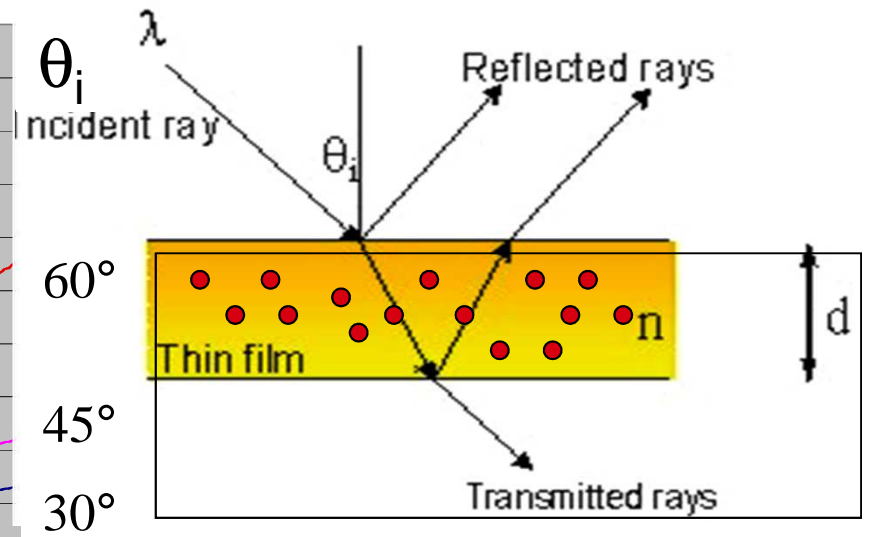
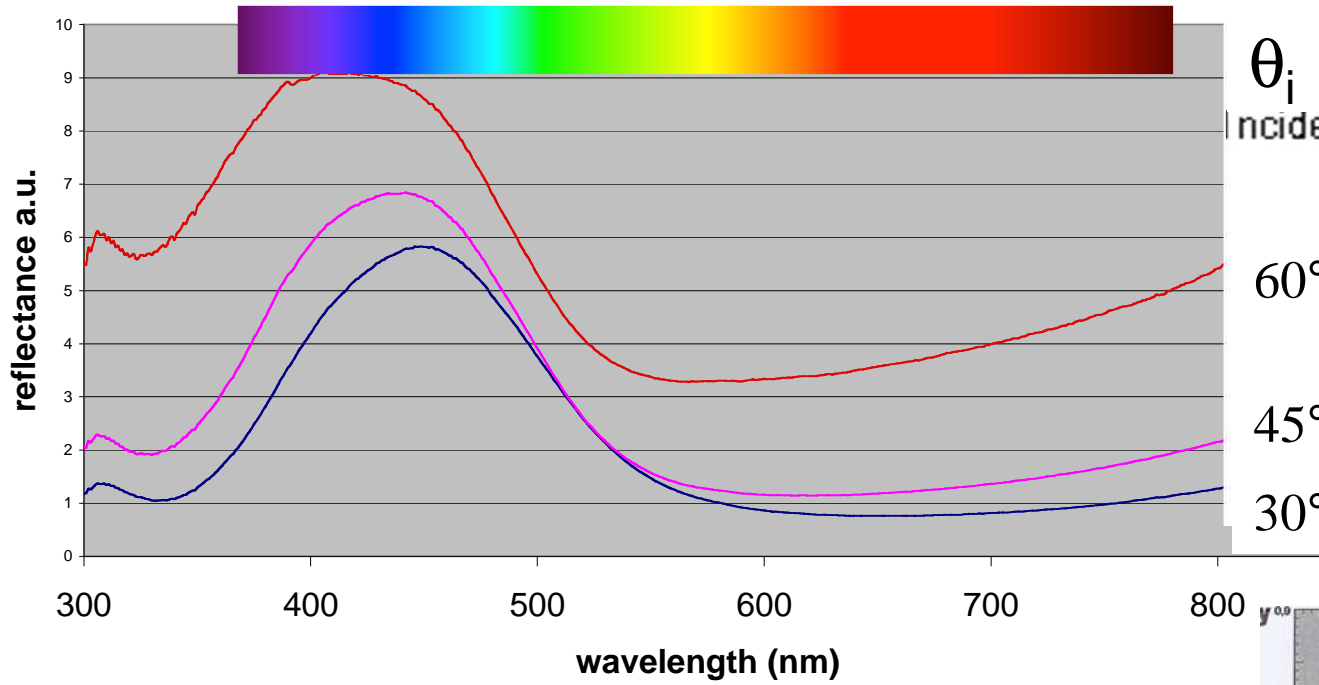
TECHNIQUE

La céramique déjà émaillée (2 cuissons) est enduite d'une fine couche d'un mélange de sels d'Ag et Cu.

Une 3^{ème} cuisson en atmosphère réductrice permet la formation de nano-particules métalliques dans la couche de lustre.



TEM d'un lustre contemporain



mesures de la réflexion spéculaire en fonction de l'angle d'observation

